



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

**FIBRAS DE CARBONO ACTIVADO Y MICROESFERAS
POROSAS DE CARBUROS MAX COMO BLANCOS PARA LA
PRODUCCIÓN DE ^{99}MO MITIGANDO LA GENERACIÓN DE
RESIDUOS RADIATIVOS**

Tesis presentada para aspirar al título de Doctora en Tecnología Nuclear

Lic. Whitney Carolina Talavera Ramos

Director: Dr. Arturo Miguel Bevilacqua

Co-director: Ing. Jorge Osvaldo Vaccaro

Director asociado: Dr. Vittorio Luca

Buenos Aires, 20 de diciembre de 2023



Comisión Nacional
de Energía Atómica



Universidad
Nacional
de San Martín

RESUMEN

Esta tesis se basó en la propuesta de un proceso alternativo de producción de ^{99}Mo mediante la utilización de materiales carbonosos porosos que permitan una extracción selectiva del ^{99}Mo generado por la fisión de ^{235}U , con la finalidad de minimizar la generación de residuos radiactivos. Se utilizaron polímeros como moldes (templates) de resinas de intercambio iónico Diaion[®] CR11 y Amberlite[®] IRA 900Cl cargados con uranio (U), molibdeno (Mo) o vanadio (V) para sintetizar las microesferas porosas de carburos u óxidos mediante la reducción carbotérmica a diferentes temperaturas y tiempos. Las microesferas sintetizadas se caracterizaron utilizando las técnicas de XRD, SEM-EDX y Adsorción de N_2 . Se obtuvieron microesferas de UO_2 /Carbono a partir de la resina Diaion[®] CR11 con áreas superficiales específicas BET cercanas a $240 \text{ m}^2/\text{g}$. Las microesferas de UO_2 /Carbono se utilizaron en los estudios de sorción y desorción de Mo en presencia de los productos de fisión del ^{235}U simulados, obteniéndose una extracción de 60 % del Mo adsorbido con soluciones acuosas ácidas de pH cercano a 1. Para las microesferas de Mo/Carbono como posibles blancos de producción de ^{99}Mo mediante la reacción $^{98}\text{Mo}(n, \gamma)^{99}\text{Mo}$, sintetizadas a partir de las resinas Diaion[®] CR11 y Amberlite[®] IRA 900Cl, se lograron áreas superficiales de alrededor de 370 y $160 \text{ m}^2/\text{g}$, respetivamente. Las microesferas de Mo/Carbono obtenidas a partir de la resina Amberlite[®] IRA 900Cl serían las más favorables para la extracción selectiva del ^{99}Mo generado pos-irradiación, utilizando una solución acuosa ácida de pH aproximado a 1. Asimismo, se sintetizaron microesferas de carburos de vanadio con áreas superficiales BET cercanas a $500 \text{ m}^2/\text{g}$. En estas, la elución selectiva del ^{99}Mo generado de la fisión del ^{235}U se lograría con una solución acuosa ligeramente alcalina de pH alrededor de 9. También se utilizaron fibras comerciales de carbono activado (FCA) Kynol[®] microporosas (tamaños de poros de $1,3 \text{ nm}$) de alta área superficial ($1.200 \text{ m}^2/\text{g}$) como blancos para la producción de ^{99}Mo mediante la fisión del ^{235}U . De la irradiación de las FCA Kynol[®] cargadas con $0,35$ miligramos de U natural por gramo de material en el reactor de investigación RA-3, se logró un rendimiento de extracción de 88 % del ^{99}Mo utilizando una solución acuosa levemente alcalina de pH cercano a 9, quedando retenidos en las fibras carbonosas el resto de los productos de fisión y activación, salvo algunos isótopos del yodo y otros como ^{76}As , ^{93}Y , ^{97}Nb , ^{103}Ru , ^{132}Te , ^{239}Np y ^{137}Cs . Con esto se logró comprobar la prueba de concepto de extracción líquida selectiva del ^{99}Mo de materiales carbonosos porosos.

PALABRAS CLAVES: Molibdeno-99, fibras de carbono activado, microesferas carbonosas, materiales porosos, extracción líquida, fisión de uranio-235.

ABSTRACT

This thesis was based on the proposal of an alternative process for the ^{99}Mo production using porous carbonaceous materials that enable selective extraction of ^{99}Mo generated by the fission of ^{235}U , aiming to minimize the generation of radioactive waste. Polymers like ion exchange resins Diaion[®] CR11 and Amberlite[®] IRA 900Cl were used as templates loaded with uranium (U), molybdenum (Mo), or vanadium (V) to synthesize porous microspheres of carbides or oxides through carbothermal reduction at different temperatures and times. The synthesized microspheres were characterized using XRD, SEM-EDX, and N_2 Adsorption techniques. $\text{UO}_2/\text{Carbon}$ microspheres were obtained from Diaion[®] CR11 resin with BET specific surface areas close to $240 \text{ m}^2/\text{g}$. $\text{UO}_2/\text{Carbon}$ microspheres were used in sorption and desorption studies of Mo in the presence of simulated ^{235}U fission products, achieving a 60% extraction of adsorbed Mo with acidic aqueous solutions at a pH close to 1. Mo/Carbon microspheres, potential targets for the production of ^{99}Mo through the reaction $^{98}\text{Mo}(n, \gamma)^{99}\text{Mo}$, were synthesized from Diaion[®] CR11 and Amberlite[®] IRA 900Cl resins, achieving specific surface areas of around 370 and $160 \text{ m}^2/\text{g}$, respectively. Mo/Carbon microspheres obtained from Amberlite[®] IRA 900Cl resin were deemed most favorable for the selective extraction of ^{99}Mo generated post-irradiation, using a slightly acidic aqueous solution at a pH around 1. Vanadium carbide microspheres with BET surface areas close to $500 \text{ m}^2/\text{g}$ were also synthesized. For these, selective elution of ^{99}Mo generated from ^{235}U fission could be achieved with a slightly alkaline aqueous solution at a pH around 9. Microporous activated carbon fiber (ACF) Kynol[®] commercial fibers (pore sizes of 1.3 nm) with a high surface area ($1,200 \text{ m}^2/\text{g}$) were also used as targets for the production of ^{99}Mo through ^{235}U fission. From irradiating the Kynol[®] ACF loaded with 0.35 milligrams of natural U per gram of material in the RA-3 research reactor, an 88% extraction yield of ^{99}Mo was achieved using a slightly alkaline aqueous solution at a pH close to 9. The remaining fission and activation products were retained in the carbonaceous fibers, except for some isotopes of iodine and others like ^{76}As , ^{93}Y , ^{97}Nb , ^{103}Ru , ^{132}Te , ^{239}Np , and ^{137}Cs . This successfully demonstrated the proof of concept for the selective liquid extraction of ^{99}Mo from porous carbonaceous materials.

KEYWORDS: Molybdenum-99, activated carbon fibers, carbonaceous microspheres, porous materials, liquid extraction, fission of uranium-235.

Esta tesis de doctorado, está dedicada con mucho cariño a mi familia, Evelyn Ramos, Jessika Talavera, Jorge Mendoza, María Rosas Santaella, Nelly Ramos y Adrian Tellería. Su apoyo durante todos estos años ha sido el combustible nuclear que me ha brindado energía para lograr esta meta, los amo.

AGRADECIMIENTOS

Primeramente, quiero agradecerle a Dios por todas las bendiciones que me ha brindado hasta ahora, en especial salud y fortaleza para poder transitar por este camino que he escogido. A mi madre Evelyn Ramos por su amor y apoyo incondicional, a mi padre de crianza Jorge Mendoza y a mi hermana Jessika Talavera por todo su cariño, así como mi abuela María Rosa Santaella, a mi madrina Nelly Ramos y a mi tío Javier Ramos por apoyarme siempre en cada momento de mi vida. Un agradecimiento muy especial a mi esposo Adrián Tellería, quién me brindó todo su amor, apoyo y ayuda durante toda la ejecución de esta tesis doctoral. Asimismo, quiero agradecer a mis queridos suegros Angelina Narváez, Juan Carlos Tellería, a mi cuñada Luciana Tellería y a mi linda ahijada Luna Calbimonte, por su apoyo en todo este tiempo.

Agradezco a mis directores Dr. Vittorio Luca, Dr. Arturo Bevilacqua e Ing. Jorge Vaccaro por la guía y consejos en toda la transición de la tesis. Gracias Víctor por generar este proyecto, gracias Arturo por todos los cálculos neutrónicos y tasas de dosis realizados y gracias Jorge por el tiempo que nos dedicaste para poder culminar este proyecto. Gracias generales por toda la ayuda brindada.

Un gran agradecimiento al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET) por el financiamiento indispensable para la realización de este trabajo de investigación, a la Comisión Nacional de Energía Atómica (CNEA), en particular a la Gerencia PNGRR por brindarme el espacio y los recursos necesarios para el desarrollo experimental de esta tesis. Al Instituto de Tecnología Nuclear Dan Beninson (IDB) y a la Universidad Nacional de San Martín (UNSAM) por los cursos y capacitaciones impartidos, fundamentales para esta tesis. A mis compañeros de trabajo, Ayelén Manzini, Lucas Dos Santos, Juan José Tejada, Rodrigo Curi, Mariana Spinosa y Juan Pablo Alvarez, con muchos de los cuales desarrollé un vínculo de amistad, por los lindos momentos vividos, así como por su ayuda y apoyo en este largo proceso. Debo agradecer a León Mosquera y Ayelén Manzini por establecer el nexo con el Dr. Vittorio Luca, quién dio origen a este proyecto de tesis.

Un fuerte agradecimiento a la Ing. Maria Jimena Arias de la División de Desarrollo de Procesos Químicos de la Gerencia de Área de Energía, por su gran ayuda en la medición de las muestras líquidas de molibdeno en el equipo de ICP-OES perteneciente a la Gerencia de Química, su ayuda fue indispensable para llevar a cabo esta tesis. Agradezco también al grupo de Fluorescencia de Rayos X de la Gerencia de Química, por permitirme utilizar el equipo de TXRF para cuantificar

algunas muestras de molibdeno. Un gran agradecimiento a la MSc. Ana Marzocca por su ayuda y el tiempo dedicado en las mediciones de mis muestras con el equipo de SEM-EDX de la Gerencia de Materiales. A la Ms. Raquel Jasan, de la Gerencia Química Nuclear y Ciencias de la Salud, por las mediciones realizadas mediante análisis por activación neutrónica, además de toda su ayuda y por el tubo de cuarzo suministrado.

A todas las personas involucradas en el proceso de irradiación de las muestras en el reactor de investigación RA-3: Ing. Ariel Bellino, jefe de turno del Reactor de Investigación RA-3, por toda la ayuda y facilitarnos el acceso para poder irradiar las muestras en el reactor; al Ing. Germán Chetri, jefe de operaciones de la Planta de Producción de Radioisótopos en el CAE, por ayudarnos en el sellado e identificación del dispositivo de irradiación y al personal del taller de vidrio, de la Gerencia de Materiales del CAC por el gran trabajo de corte y sellado de las ampollas de cuarzo. Sin todos ellos no hubiera sido posible realizar la irradiación de las muestras en el reactor. También quiero agradecer al Dr. Alejandro Soba, de la sección de códigos y modelos de la Gerencia Ciclo Del Combustible Nuclear, por su valioso aporte con los cálculos termohidráulicos de mis muestras y a Daniel Cestau, quien me aportó valiosos conocimientos y consejos en esta tesis. Y finalmente, un enorme agradecimiento a Julia Willer de Kynol Europa GmbH por suministrar las muestras de FCA Kynol® tan ampliamente utilizadas en esta tesis.

TABLA DE CONTENIDO

1	INTRODUCCIÓN	1
1.1	Uso del ^{99}Mo en Medicina Nuclear	1
1.2	Aspectos Generales	8
1.2.1	Producción de ^{99}Mo	8
1.2.2	Tipos de Blancos	10
1.2.2.1	Necesidad de Conversión de Blancos de Fisión de HEU a LEU	11
1.2.3	Generador $^{99}\text{Mo}/^{99\text{m}}\text{Tc}$	12
1.3	Producción de ^{99}Mo Basado en Reactores	15
1.3.1	Obtención del ^{99}Mo por Fisión de ^{235}U	16
1.3.1.1	Disolución Ácida	18
1.3.1.1.1	Irradiación de los Blancos	18
1.3.1.1.2	Separación/Recuperación del ^{99}Mo	18
1.3.1.2	Disolución Alcalina	20
1.3.1.2.1	Irradiación de los Blancos	20
1.3.1.2.2	Separación/Recuperación del ^{99}Mo	24
1.3.2	Obtención del ^{99}Mo por Activación Neutrónica	28
1.3.2.1	Irradiación de los Blancos	29
1.3.2.2	Separación/Recuperación de ^{99}Mo	30
1.3.2.2.1	Extracción del $^{99\text{m}}\text{Tc}$ de la Solución de ^{99}Mo con Metiletilcetona	31
1.3.2.2.2	Columna de Extracción de Fase Sólida	31
1.3.2.2.3	Termoseparación de $^{99\text{m}}\text{Tc}$ del $^{99}\text{MoO}_3$ por Sublimación	32
1.3.2.2.4	Generador de Sorbente de Alta Capacidad Basado en Columna	32
1.3.2.2.5	Generador Electroquímico	32
1.4	Producción de ^{99}Mo Basado en Aceleradores	33
1.4.1	Foto-fisión de ^{238}U	33
1.4.2	Foto-Transmutación de ^{100}Mo	34
1.4.3	Producción Directa de $^{99\text{m}}\text{Tc}$	35
1.4.4	Sistema Subcrítico Impulsado por Acelerador	35
1.4.5	Emisor de Neutrones Híbrido Subcrítico Intenso	36

1.5	Estrategia Propuesta Usando Reactores	37
1.5.1	Cerámicos Derivados de Polímeros.....	38
1.5.1.1	Polímeros Preocerámicos.....	39
1.5.1.2	Conversión de Polímero a Cerámico	41
1.5.1.2.1	Efecto de la Atmósfera.....	41
1.5.1.2.2	Efecto de la Temperatura.....	41
1.5.1.3	Cristalización	42
1.5.2	Fibras de Carbono Activado (FCA).....	43
1.5.3	Criterios para los Blancos del Proceso de Producción de ⁹⁹ Mo	44
2	OBJETIVOS	46
3	METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.....	48
3.1	Materiales	48
3.2	Estudios de Sorción	48
3.2.1	Sorción en Función del pH.....	50
3.2.2	Cinética.....	51
3.2.3	Capacidad de Carga.....	52
3.3	Síntesis de los Blancos Propuestos.....	54
3.4	Fundamentos de las Técnicas Instrumentales Empleadas.....	57
3.4.1	Fluorescencia de Rayos X por Reflexión Total (TXRF)	57
3.4.2	Espectrometría de Emisión Óptica o de Masas con Plasma Acoplado Inductivamente (ICP-OES/MS).....	60
3.4.3	Microscopía Electrónica de Barrido con Espectroscopía de Energía Dispersiva de Rayos X (SEM-EDX)	63
3.4.4	Difracción de Rayos X (XRD)	65
3.4.5	Adsorción Gaseosa	68
3.4.6	Análisis Termogravimétrico (TGA) Acoplado a Espectrometría de Masas (MS)	72
3.4.7	Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR).....	76
3.4.8	Espectrometría de Rayos Gamma	78
3.5	Preparación de Muestras para su Irradiación en el Reactor RA-3	81
4	RESULTADOS	85
4.1	BLANCOS DE FIBRAS DE CARBONO ACTIVADO (FCA) KYNOL® CON URANIO Y MOLIBDENO	85

4.1.1	Estudios de Sorción	85
4.1.1.1	Calibración de Uranio en el Equipo de TXRF	85
4.1.1.2	Sorción en Función del pH.....	87
4.1.1.3	Cinética de Sorción de Uranio y Molibdeno en FCA Kynol®	93
4.1.1.3.1	Modelos de Pseudo-Primer Orden (PPO) y Pseudo-Segundo Orden (PSO)....	93
4.1.1.3.2	Modelo de Difusión Intrapartícula	96
4.1.1.4	Capacidad de Carga de U y Mo en las FCA Kynol®	99
4.1.1.5	Efecto del pH en la Adsorción Multielemental	102
4.1.2	Caracterización de las FCA Kynol®	105
4.1.2.1	FCA Kynol®	105
4.1.2.1.1	Propiedades Estructurales	105
4.1.2.1.2	Análisis por Activación Neutrónica	109
4.1.2.2	FCA Kynol® Cargadas con U y Mo.....	110
4.1.2.2.1	Cuantificación de U y Mo incorporados en las FCA Kynol®	110
4.1.2.2.2	Propiedades Estructurales	111
4.1.3	Estudios de Desorción de Mo de las FCA Kynol®	116
4.1.4	Cálculos Pre-irradiación de las FCA Kynol® cargadas con Uranio	121
4.1.4.1	Cálculos Termohidráulicos	121
4.1.4.2	Cálculos de Actividad, Blindaje y Tasa de Dosis	123
4.1.5	Irradiación de Uranio Natural cargado en FCA Kynol® en el Reactor RA-3.....	127
4.1.5.1	Cuantificación del ⁹⁹ Mo Generado en la Fisión del ²³⁵ U	128
4.2	MICROESFERAS COMPUESTAS DE UO ₂ /CARBONO	134
4.2.1	Estudios de Sorción de Uranio en la Resina Diaion® CR11.....	134
4.2.1.1	Sorción de Uranio en la Resina Diaion® CR11 en Función del pH.....	134
4.2.1.2	Cinética de Sorción de Uranio en la Resina Diaion® CR11	137
4.2.1.2.1	Modelos de Pseudo-Primer Orden (PPO) y Pseudo-Segundo Orden (PSO)..	137
4.2.1.2.2	Modelo de Difusión Intrapartícula en la Resina Diaion® CR11 Cargada con Uranio	139
4.2.1.3	Capacidad de Carga de Uranio en la Resina Diaion® CR11	141
4.2.2	Reducción Carbotérmica de Uranio cargado en Resina Diaion® CR11	143
4.2.2.1	Incorporación de Uranio en la Resina Diaion® CR11.....	143

4.2.2.1.1	Análisis mediante TGA-MS de la Resina Diaion® CR11 Cargada con Uranio	143
4.2.2.1.2	Análisis Mediante FTIR de la Resina Diaion® CR11 Cargada con Uranio	147
4.2.2.2	Dependencia de la Temperatura de Reducción Carbotérmica de la Resina Diaion® CR11 Cargada con Uranio.....	149
4.2.2.3	Caracterización de las Microesferas de UO ₂ /Carbono	150
4.2.2.3.1	Difracción de Rayos X.....	150
4.2.2.3.2	Adsorción de N ₂	153
4.2.2.3.3	SEM-EDX.....	157
4.2.2.4	Estudios de Sorción Multielemental en las Microesferas de UO ₂ /Carbono	159
4.2.2.5	Estudios de Desorción del Mo de las Microesferas de UO ₂ /Carbono.....	163
4.2.3	Cálculos Pre-irradiación de las Microesferas de UO ₂ /Carbono.....	166
4.2.3.1	Cálculos Termohidráulicos	166
4.2.3.2	Cálculos de Actividad y Tasa de Emisión de Energía Gamma	171
4.3	MICROESFERAS DE Mo/CARBONO.....	173
4.3.1	Estudios de Sorción de Molibdeno en las Resinas Diaion® CR11 y Amberlite® IRA-900Cl	173
4.3.1.1	Calibración de Molibdeno en el Equipo de TXRF	173
4.3.1.2	Sorción de Mo en función del pH.....	175
4.3.1.3	Cinética de Sorción de Molibdeno en las Resinas Diaion® CR11 y Amberlite® IRA-900Cl	177
4.3.1.3.1	Modelos de Pseudo-Primer Orden (PPO) y Pseudo-Segundo Orden (PSO)..	177
4.3.1.3.2	Modelo de Difusión Intrapartícula	179
4.3.1.4	Capacidad de Carga de Molibdeno en las Resinas Diaion® CR11 y Amberlite® IRA-900Cl	182
4.3.2	Reducción Carbotérmica de Molibdeno Cargado en las Resinas Diaion® CR11 y Amberlite® IRA-900Cl	185
4.3.2.1	Incorporación de Molibdeno en las Resinas Diaion® CR11 y Amberlite® IRA-900Cl	185
4.3.2.1.1	Análisis Mediante TGA-MS de las Resinas Diaion® CR11 y Amberlite® IRA-900Cl Cargadas con Mo.....	185
4.3.2.1.2	Análisis Mediante FTIR de las Resinas Diaion® CR11 y Amberlite® IRA-900Cl Cargadas con Molibdeno.....	193
4.3.2.2	Dependencia de la Temperatura de Reducción Carbotérmica de las Resinas Diaion® CR11 y Amberlite® IRA-900Cl Cargadas con Molibdeno	196

4.3.2.3	Caracterización de los Microesferas de Mo/Carbono Sintetizadas por Reducción Carbotérmica.....	197
4.3.2.3.1	Difracción de Rayos X.....	198
4.3.2.3.2	Adsorción de N ₂	200
4.3.2.3.3	SEM-EDX.....	206
4.3.2.4	Estudios de Desorción del Mo de las Microesferas de Mo/Carbono.....	210
4.4	MICROESFERAS DE CARBUROS DE VANADIO.....	215
4.4.1	Fases MAX	215
4.4.1.1	Caracterización de las Microesferas de V y Al Reducidas Carbotérmicamente..	216
4.4.1.1.1	Difracción de Rayos X.....	217
4.4.1.1.2	SEM-EDX.....	218
4.4.2	Estudios de Sorción de Vanadio en Resinas Diaion® CR11 y Amberlite® IRA-900Cl220	
4.4.2.1	Calibración de V en el Equipo de TXRF.....	220
4.4.2.2	Sorción de V en Resinas Diaion® CR11 y Amberlite® IRA-900Cl en función del pH ..	221
4.4.2.3	Capacidad de Carga de V en la Resina Amberlite® IRA-900Cl.....	224
4.4.2.4	Cinética de sorción de V en la Resina Amberlite® IRA-900Cl.....	227
4.4.2.4.1	Modelos de Pseudo-Primer Orden (PPO) y Pseudo-Segundo Orden (PSO)..	227
4.4.2.4.2	Modelo de Difusión Intrapartícula	228
4.4.3	Reducción Carbotérmica de V incorporado en la Resina Amberlite® IRA-900Cl	230
4.4.3.1	Incorporación de V en la Resina Amberlite® IRA-900Cl	230
4.4.3.1.1	Análisis Mediante FTIR de la Resina Amberlite® IRA-900Cl Cargada con V..	231
4.4.3.2	Dependencia de la Temperatura de Reducción Carbotérmica	232
4.4.3.3	Caracterización de las Microesferas Sintetizadas por Reducción Carbotérmica	233
4.4.3.3.1	Difracción de Rayos X.....	233
4.4.3.3.2	Adsorción de N ₂	236
4.4.3.3.3	SEM-EDX.....	240
4.4.3.4	Estudios de Sorción Multielemental en las Microesferas de Carburos de Vanadio .	242
5	CONCLUSIONES	248
6	BIBLIOGRAFÍA.....	253

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1. Decaimiento de la madre ^{99}Mo al ^{99}Ru estable	2
Figura 1.2 a) Equipo de cámara gamma SPECT y b) Gammagrafía ósea de cuerpo entero con $^{99\text{m}}\text{Tc}$. Las imágenes blancas sobre negro en (i) y negras sobre blanco en (ii) representan lo mismo. Cada una de las regiones blancas en (i) y negras en (ii) indica las áreas en las cuales el paciente tiene metástasis ósea	3
Figura 1.3. Mapa de suministro de ^{99}Mo hasta Julio de 2017.....	4
Figura 1.4. Producción porcentual de ^{99}Mo de los productores actuales de ^{99}Mo [8]	5
Figura 1.5. Mapa especulativo de suministro de ^{99}Mo hasta el 2030.....	6
Figura 1.6. Estructura simplificada de la cadena de suministro del $^{99}\text{Mo}/^{99\text{m}}\text{Tc}$ [2].....	8
Figura 1.7. Principales rutas para la producción de ^{99}Mo a escala industrial: fisión del ^{235}U y activación del ^{98}Mo	8
Figura 1.8. Dibujo esquemático de un generador $^{99}\text{Mo}/^{99\text{m}}\text{Tc}$ [25].....	13
Figura 1.9. Decaimiento radiactivo del ^{99}Mo y acumulación de la actividad del $^{99\text{m}}\text{Tc}$ dentro de 24 h después de la elución, calculada para 7 días	13
Figura 1.10. Esquema del proceso de disolución ácida para la producción de ^{99}Mo usado hasta 2006 en ANSTO	19
Figura 1.11. Configuración de los blancos usados en el proceso de producción de ^{99}Mo de la CNEA	21
Figura 1.12. Diagrama de flujo del proceso de fabricación de blancos dispersados de uranio para el proceso de producción de ^{99}Mo por fisión	22
Figura 1.13. Diagrama de flujo simplificado del proceso de producción de ^{99}Mo usado en CNEA, Argentina. Fuente: OIEA.....	26
Figura 1.14. Cambio en la actividad de las corrientes de residuos radiactivos con la remoción del ^{137}Cs	28
Figura 1.15. Estrategia general propuesta para la obtención selectiva de ^{99}Mo , con el objeto de minimizar las corrientes de residuos	38
Figura 1.16. Proceso de formación de los cerámicos derivados de polímeros.....	38
Figura 1.17. Estructuras del estireno, divinilbenceno y de un monómero del copolímero de estireno divinilbenceno	39

Figura 1.18. Estructura de los grupos funcionales: a) iminodiacetatos para las resinas tipo quelantes Diaion® CR11 y b) amonio cuaternarios para las resinas de intercambio iónico Amberlite® IRA 900 Cl	40
Figura 1.19. Cambios en la estructura de la resina quelante Diaion® CR11 en función del pH.....	40
Figura 3.1. Equipo medidor de pH con electrodo combinado de vidrio	49
Figura 3.2. Esquema del proceso empleado para la síntesis de los blancos porosos de carburos u óxidos de uranio, vanadio o molibdeno.....	54
Figura 3.3. Equipos usados en la preparación de las muestras a) Agitador orbital, b) Bomba de vacío y c) Estufa de vacío.....	55
Figura 3.4. Sistema empleado para el tratamiento térmico de las muestras a) Crisoles de grafito, b) Horno tubular de bajas temperaturas y c) Horno tubular de altas temperaturas.....	56
Figura 3.5. Comparación entre el arreglo instrumental para (a) XRF convencional y (b) TXRF [105]	58
Figura 3.6. Equipos de TXRF empleados para el análisis elemental de las muestras a) S2 PICOFOX y b) S4 T-STAR	59
Figura 3.7. a) Plasma acoplado por inducción. A y B corresponden a la vista radial y axial de la antorcha, respectivamente y H es el campo magnético oscilante. b) Temperaturas en una fuente característica de ICP [108].....	61
Figura 3.8. Equipos de ICP empleados en la cuantificación elemental a) HR-ICPMS y b) ICP-OES ...	63
Figura 3.9. a) Imagen obtenida por SEM de una muestra de sílice mesoporosa [120]. b) Imagen de espectro de rayos X de una aleación de base Ni [121]	64
Figura 3.10. Equipo SEM-EDX usado para la caracterización de los materiales sintetizados	65
Figura 3.11. Patrón de difracción de NaCl en polvo [123]	66
Figura 3.12. Equipo de XRD usado para el estudio cristalográfico de los materiales	68
Figura 3.13. Tipos de Isotermas de adsorción de N ₂ [125,127]	70
Figura 3.14. Equipo de porosimetría utilizado para determinar el área superficial y porosidad de los materiales sintetizados	72
Figura 3.15. a) Ejemplo de curva termogravimétrica: A(1), A(2) y A(3) son mesetas en la curva de descomposición del material supuesto y B es un punto de inflexión. b) Ejemplo de curva termogravimétrica diferencial: las mesetas A(1), A(2) y A(3) de la Figura 3.15a equivalen a $dW/dt = 0$, y el punto B corresponde a un mínimo de dW/dt [135].....	74
Figura 3.16. Representación esquemática de un espectrómetro de masas [140]	75

Figura 3.17. Equipos de: a) espectrometría de masas y b) de análisis termogravimétrico usados en la caracterización de los materiales.....	76
Figura 3.18. Equipo de FTIR usado para el análisis de los grupos funcionales de las muestras	78
Figura 3.19. Posibilidades adicionales de interacción dentro de un detector en la generación del espectro gamma [143]. En donde CS: dispersión de Compton, PE: efecto fotoeléctrico y PP: producción de pares.....	80
Figura 3.20. Equipo de espectrometría gamma utilizado para la cuantificación de los radioisótopos generados en la irradiación de la muestra en el reactor RA-3.....	81
Figura 3.21. Esquema de los componentes del dispositivo de irradiación utilizado	81
Figura 3.22. Sistema de llenado de las muestras en las ampollas con He	82
Figura 3.23. Etapas del proceso de sellado de los contenedores de aluminio antes de ser irradiados en el reactor RA-3.....	83
Figura 4.1. Curva de calibración de uranio en el equipo de FXRT. N_U : Número de cuentas de uranio, N_{Ga} : número de cuentas del estándar interno galio, C_U : concentración de uranio y C_{Ga} : concentración de galio	86
Figura 4.2. Curvas de sorción de uranio y molibdeno en función del pH en las FCA Kynol®, usando una concentración de U y Mo de 20 $\mu\text{g/L}$, un rango de pH de 0 a 11, una relación V/m de 0,1 mL/g y 48 horas de agitación a temperatura ambiente	87
Figura 4.3. Grupos funcionales ácidos y alcalinos de oxígeno propuestos en superficies de carbones activados	88
Figura 4.4. Distribución de especies acuosas de U(VI) para concentraciones de a) 50 mg/L, b) 100 mg/L, c) 2,5 mg/L y d) 0,25 mg/L en solución acuosa [162].....	90
Figura 4.5. Diagrama de predominio para las especies hidrolizadas de Mo(VI) a 25°C [153]	92
Figura 4.6. Estudios de cinética de adsorción de a) Uranio y b) Molibdeno en FCA Kynol®, manteniendo constante la concentración de uranio y molibdeno en 2 y 20 mg/L, respectivamente; la relación V/m en 0,1 L/g para uranio y 0,3 L/g para molibdeno y el pH aproximadamente 3 para ambos casos	94
Figura 4.7. Modelo de difusión intrapartícula para la sorción en FCA Kynol® para a) Uranio y b) Molibdeno, con los parámetros de concentración de uranio y molibdeno igual a 2 y 20 mg/L, respectivamente; relación V/m en 0,1 L/g para uranio y 0,3 L/g para molibdeno y el pH próximo a 3 para ambos casos.....	97

Figura 4.8. Curvas de capacidad de carga de: a) Uranio y b) Molibdeno en las FCA Kynol®, para una concentración de uranio y molibdeno de 2 y 20 mg/L, respectivamente; un pH de aproximadamente 3 para ambos casos y un tiempo de adsorción y agitación de 48 y 24 h para uranio y molibdeno, respectivamente	99
Figura 4.9. Estudios de dependencia del pH de la extracción de simulantes de productos de fisión en las fibras de carbono activado Kynol® para un rango de pH de 1 a 10 y concentraciones de: a) 20 ppb, b) 2 ppm y c) 10 ppm, manteniendo constante la temperatura (25 °C), la relación volumen-masa (0,2 mL/g) y el tiempo de agitación (48 h).....	103
Figura 4.10. Imagen de las fibras de carbono activado Kynol® obtenida por SEM a 30 kV	106
Figura 4.11. Mediciones de las fibras de carbono activado Kynol® mediante adsorción de nitrógeno a 77 K. a) Isoterma de adsorción-desorción de N ₂ a 77 K. b) Distribución de tamaño de poro obtenido mediante DFT	106
Figura 4.12. Difractograma de polvo de las FCA Kynol®. El pico de 24° 2θ corresponde al plano 002 de grafito hexagonal, el pico 43° 2θ está relacionado al plano 101 del grafito romboédrico y el pico 79° 2θ se debe al plano 107 del grafito romboédrico.....	108
Figura 4.13. Espectro de FTIR de las FCA Kynol®	109
Figura 4.14. Mediciones de las FCA Kynol® cargadas con U y/o Mo mediante adsorción de nitrógeno a 77 K. a) Isotermas de adsorción-desorción de N ₂ a 77 K. b) Distribución de tamaño de poro (DFT)	112
Figura 4.15. Imagen de las FCA Kynol® cargadas con 10 ppm de uranio y molibdeno (FCA-U+Mo-10) obtenida por: a) SEM a 30 kV y 800x y b) EDX	114
Figura 4.16. a) Espectro de FTIR de las muestras FCA, FCA-U, FCA-U+Mo y de las regiones amplificadas entre: b) 3.550 – 2.500 cm ⁻¹ y c) 1.500 – 700 cm ⁻¹	115
Figura 4.17. Estudios de desorción del Mo de las FCA Kynol® cargadas con Mo, U-Mo, y Mo, U y 20 productos de fisión del ²³⁵ U simulados utilizando: a) una concentración de 2 ppm por elemento, variando las condiciones de volumen-masa, b) tiempo de contacto de las muestras, c) pH y d) el pH para las muestras tratadas térmicamente a 145 °C en Ar	118
Figura 4.18. Estudios de desorción del Mo de las FCA Kynol® cargadas con Mo, U+Mo, y con Mo, U y 20 productos de fisión de ²³⁵ U simulados utilizando una concentración de 10 ppm por elemento, variando los siguientes parámetros a temperatura ambiente (25 °C): a) la relación volumen-masa, b) el tiempo de contacto, c) el pH y d) el pH para las muestras tratadas a 145 °C en argón.....	120

Figura 4.19. Modelo utilizado para los cálculos termohidráulicos: 1. Muestra de carbono activado Kynol® con uranio natural (0,711 % en peso de ²³⁵ U), 2. Tubo de cuarzo, 3. MgO, 4. Contenedor de aluminio.....	121
Figura 4.20. Resumen de los calculos realizados con el codigo Dionisio para los casos: a) con MgO y b) sin MgO	122
Figura 4.21. Distribución de la tasa de dosis obtenida con la secuencia de cálculo MAVRIC de SCALE 6.2.3 (Monte Carlo utilizando 120 lotes de 2 millones de eventos para cada uno), para un corte longitudinal del dispositivo de geometría cilíndrica	125
Figura 4.22. Etapas del análisis en el LFR de la muestra irradiada de FCA Kynol® cargada con uranio natural en el reactor RA-3	128
Figura 4.23. Espectro gamma de la ampolla de cuarzo cerrada conteniendo la muestra de FCA Kynol® cargada con uranio natural irradiada dividido en tres regiones de energías en keV	130
Figura 4.24. Espectro gamma de los productos extraídos de las FCA Kynol® cargadas con uranio natural irradiadas con la solución acuosa ligeramente alcalina dividido en tres regiones de energías en keV.....	131
Figura 4.25. Curvas de sorción de uranio en función del pH en la resina Diaion® CR11, bajo una concentración de U de 2 mg/L, un rango de pH de 0 a 11, una relación V/m de 0,2 L/g y 24 horas de agitación a temperatura ambiente	135
Figura 4.26. Estructura de la resina Diaion® CR11 de acuerdo a los cambios del pH	136
Figura 4.27. Estudios de cinética de adsorción de uranio en la resina Diaion® CR11, manteniendo constante la concentración de uranio en 100 mg/L, la relación V/m en 0,2 L/g y el pH alrededor de 3.....	137
Figura 4.28. Modelo de difusión intrapartícula del uranio en la resina Diaion® CR11 para 100 mg/L de uranio, 0,2 L/g de relación V/m y pH próximo a 3	139
Figura 4.29. Curva de capacidad de carga uranio en la resina Diaion® CR11, para una concentración de uranio de 100 mg/L, un pH aproximado a 3 y un tiempo de adsorción y agitación de 48 h	141
Figura 4.30. Termogravimetría y termogravimetría derivada de la resina Diaion® CR11 a) Sin carga (CR11) y b) Cargada con uranio (U-CR11), realizados bajo una atmósfera de argón y a una velocidad de calentamiento de 5 °C/min	144
Figura 4.31. Espectrogramas de masas para la resina Diaion® CR11 a) Sin carga y b) Cargada con uranio, realizados en una atmósfera de argón para un número de masas de 300 uma	145

Figura 4.32. Espectro FTIR de la resina Diaion® CR11 sin carga (rojo) y de la resina Diaion® CR11 cargada con uranio (negro), analizado: a) desde 650 hasta 3.900 cm ⁻¹ y b) ampliación en 650 – 1.750 cm ⁻¹	148
Figura 4.33. Difractogramas de las microesferas sintetizadas por reducción carbotérmica de la resina Diaion® CR11 cargada con uranio utilizando temperaturas de 800, 900, 1.200, 1.300 y 1.450 °C con tiempos de reducción carbotérmica a) 2 horas y b) 24 horas	151
Figura 4.34. Efecto de la temperatura de reducción carbotérmica en el tamaño de cristalito de las microesferas de UO ₂ /Carbón para 2 y 24 horas	152
Figura 4.35. Mediciones de adsorción de nitrógeno a 77 K de las microesferas de UO ₂ /Carbón reducidas carbotérmicamente a diferentes temperaturas. a) Isotermas de adsorción-desorción de N ₂ a 77 K. b) Distribuciones de tamaño de poro obtenido mediante DFT. Los números 1 y 2 corresponden a los tiempos de reducción carbotérmica de 2 y 24 horas, respectivamente.....	154
Figura 4.36. Variación del área superficial específica BET (en rojo) y del volumen total de poro V _T (en azul) de las microesferas de UO ₂ /Carbón sintetizadas a diferentes temperaturas para 2 y 24 horas de reducción carbotérmica (líneas continuas y punteadas, respectivamente)	156
Figura 4.37. Micrografías SEM de las microesferas de UO ₂ /Carbón sintetizadas a: 1) 800 °C, 2) 1.200°C y 3) 1.450°C con tiempos de reducción carbotérmica de a) 2 h y b) 24 h.....	157
Figura 4.38. Mapeos mediante SEM-EDX de las microesferas de UO ₂ /Carbón sintetizadas mediante reducción carbotérmica a) UC-1200-24, b) y c) UC-800-24	158
Figura 4.39. Estudios de dependencia del pH en la sorción de productos de fisión del ²³⁵ U simulados en las microesferas de UO ₂ /Carbón sintetizadas mediante reducción carbotérmica durante 2 horas a las temperaturas de a) 800 °C, b) 1.200 °C y c) 1.450 °C.....	160
Figura 4.40. Ensayos de desorción del Mo de las microesferas de UO ₂ /Carbón sintetizadas a 800 °C durante 2 h, cargadas con Mo junto a 20 productos de fisión del ²³⁵ U simulados, utilizando una concentración de 10 ppm por elemento, una relación V/m = 0,250 L/g, un tiempo de agitación de 24 horas a temperatura ambiente y variando el pH de la solución de contacto con las microesferas de UO ₂ /Carbón.....	165
Figura 4.41. Esquema del dispositivo con las microesferas de UO ₂ /Carbón a irradiar.....	167
Figura 4.42. Potencia lineal y temperatura máxima (central) de los casos considerados para la irradiación de las microesferas de UO ₂ /Carbón.....	168
Figura 4.43. Gráfico de la temperatura para una densidad del UO ₂ en el combustible disperso igual a 0,3 g cm ⁻³ y para los valores de flujos a) 2,5x10 ¹³ y b) 10,0x10 ¹³ n·cm ⁻² ·s ⁻¹	169

Figura 4.44. Potencia lineal y temperatura máxima (central) para las microesferas de UO_2 /Carbón (en el combustible disperso) con uranio a) natural (0,711 % en peso de ^{235}U) y b) enriquecido (al 20,0 % en peso de ^{235}U), para valores de porosidades del material de 5, 15 y 30 % en volumen.....	170
Figura 4.45. Gráfico de la curva de calibración de molibdeno en el equipo de FXRT. NMo: Número de cuentas de molibdeno, NY: número de cuentas del estándar interno itrio, CMo: concentración de molibdeno y CY: concentración de itrio	174
Figura 4.46. Curvas de sorción de molibdeno en función del pH en las resinas Diaion® CR11 y Amberlite® IRA-900Cl, bajo una concentración de Mo de 1 mg/L, un rango de pH de 0 a 11, una relación V/m de 0,1 L/g y 48 horas de agitación a temperatura ambiente	175
Figura 4.47. Estudios de cinética de adsorción de molibdeno en las resinas a) Diaion® CR11 y b) Amberlite® IRA-900Cl.....	178
Figura 4.48. Modelo de difusión intrapartícula para la sorción de molibdeno en las resinas a) Diaion® CR11 y b) Amberlite® IRA-900Cl.....	180
Figura 4.49. Curvas de capacidad de carga de molibdeno en las resinas a) Diaion® CR11 y b) Amberlite® IRA-900Cl.....	183
Figura 4.50. Termogravimetría y termogravimetría derivada de la resina Diaion® CR11 a) Sin carga (CR11) y b) Cargada con molibdeno (Mo-CR11), realizados bajo una atmósfera de argón y con una velocidad de calentamiento de 5 °C/min.....	186
Figura 4.51. Espectrogramas de masas para la resina Diaion® CR11 a) Sin carga y b) Cargada con molibdeno, realizados en una atmósfera de argón para un número de masas de 300 uma	187
Figura 4.52. Termogravimetría y termogravimetría derivada de la resina Amberlite® IRA-900Cl a) Sin carga (Amberlite) y b) Cargada con molibdeno (Mo-Amberlite), realizados bajo una atmósfera de argón y con una velocidad de calentamiento de 5 °C/min	190
Figura 4.53. Espectrogramas de masas de la resina Amberlite® IRA-900Cl a) Sin carga y b) Cargada con molibdeno, realizados en una atmósfera de argón hasta 300 uma.....	191
Figura 4.54. Espectro FTIR de la resina Diaion® CR11 sin carga (rojo), muestra CR11, y cargada con molibdeno (azul), muestra Mo-CR11, evaluado: a) desde 650 hasta 3.900 cm^{-1} y b) ampliación en 650 – 1.800 cm^{-1}	194
Figura 4.55. Espectro FTIR de la resina Amberlite® IRA-900Cl sin carga (rojo), muestra Amberlite, y cargada con molibdeno (negro), muestra Mo-Amberlite, evaluado: a) desde 650 hasta 3.900 cm^{-1} y b) ampliación en 650 – 1.700 cm^{-1}	195

Figura 4.56. Difractogramas de las microesferas de Mo/Carbono sintetizadas por la reducción carbotérmica de la resina Diaion® CR11 cargada con molibdeno a 1.100, 1.200, 1.300 y 1.450 °C, con tiempos de tratamiento térmico de a) 2 h y b) 24 horas. Los símbolos: ♠, • y ♦ corresponden a las estructuras de carbón grafitico, Mo ₂ C y MoC, respectivamente.....	198
Figura 4.57. Difractogramas de las microesferas de Mo/Carbono sintetizadas por reducción carbotérmica de la resina Amberlite® IRA-900Cl cargada con molibdeno a 1.100, 1.200, 1.300 y 1.450 °C, con tiempos de tratamiento térmico de a) 2 h y b) 24 horas. Los símbolos• y ♦ corresponden a las estructuras de Mo ₂ C y MoC, respectivamente.....	199
Figura 4.58. Mediciones de adsorción de nitrógeno a 77 K de las microesferas de Mo/Carbono reducidas carbotérmicamente a diferentes temperaturas, usando la resina Diaion® CR11 como molde orgánico (template). a) Isotermas de adsorción-desorción de N ₂ a 77 K. b) Distribuciones de tamaño de poro obtenido mediante DFT. Los números 1 y 2 corresponden a los tiempos de reducción carbotérmica de 2 y 24 horas, respectivamente.....	201
Figura 4.59. Mediciones de adsorción de nitrógeno a 77 K de las microesferas de carburo de molibdeno reducidas carbotérmicamente a diferentes temperaturas, usando la resina Amberlite® IRA-900Cl como molde orgánico. a) Isotermas de adsorción-desorción de N ₂ . b) Distribuciones de tamaño de poro obtenido mediante DFT. Los números 1 y 2 corresponden a los tiempos de tratamiento de 2 y 24 horas, respectivamente.....	202
Figura 4.60. Variación del área superficial específica BET (en rojo) y del volumen total de poro VT (en azul) de las microesferas de Mo/Carbono correspondientes a las resinas a) Diaion® CR11 y b) Amberlite® IRA-900Cl sintetizadas a diferentes temperaturas para 2 y 24 horas de reducción carbotérmica (líneas continuas y punteadas, respectivamente).....	205
Figura 4.61. Micrografías SEM de las microesferas de Mo/Carbono sintetizadas a partir de la resina Diaion® CR11 a: 1) 1.100 °C, 2) 1.300°C y 3) 1.450°C con tiempos de reducción carbotérmica de a) 2 h y b) 24 h.....	206
Figura 4.62. Mapeos mediante SEM-EDX de las microesferas de Mo/Carbono a) MoC-1300-2 y b) MoC-1100-24 sintetizadas mediante la reducción carbotérmica de la resina Diaion® CR11 cargada con Mo	207
Figura 4.63. Micrografías SEM de las microesferas de Mo/Carbono sintetizadas a partir de la resina Amberlite® IRA-900Cl a: 1) 1.100 °C, 2) 1.300°C y 3) 1.450°C con tiempos de reducción carbotérmica de a) 2 h y b) 24 h.....	208

Figura 4.64. Mapeos mediante SEM-EDX de las microesferas de Mo/Carbono a) MoA-1300-2 y b) MoA-1100-24, sintetizadas por la reducción carbotérmica de la resina Amberlite® IRA-900Cl cargada con Mo	209
Figura 4.65. Porcentaje de recuperación del molibdeno en función del pH de las microesferas de Mo/Carbono sintetizadas a a) 1.100 °C, b) 1.300 °C y c) 1.450 °C durante 24 horas por la reducción carbotérmica de la resina Diaion® CR11 cargada con molibdeno	211
Figura 4.66. Porcentaje de recuperación de molibdeno en función del pH de las microesferas de Mo/Carbono sintetizadas mediante la reducción carbotérmica de la resina Amberlite® IRA-900Cl cargada con Mo a: a) 1.100 °C, b) 1.300 °C y c) 1.450 °C durante 24 horas	212
Figura 4.67. Difractogramas de las microesferas de vanadio y aluminio obtenidas por la reducción carbotérmica de la resina a) Diaion® CR11 y b) Amberlite® IRA-900Cl. Los símbolos $\blacklozenge$, $\bullet$ y $\heartsuit$ indican las estructuras de V_8C_7 , AlN y Al_2O_3 , respectivamente	218
Figura 4.68. Micrografías y espectros de EDX de la muestra VAC-7	219
Figura 4.69. Gráfico de la curva de calibración de vanadio en el equipo de FXRT. N_V : Número de cuentas de vanadio, N_{Ga} : número de cuentas del estándar interno galio, C_V : concentración de vanadio y C_{Ga} : concentración de galio.....	221
Figura 4.70. Extracción de vanadio en función del pH usando las resinas a) Diaion® CR11 y b) Amberlite® IRA-900Cl.....	222
Figura 4.71. Diagramas de especiación de V(V) a) En función de la concentración y pH [328] y b) En función del pH para una concentración de vanadio de 0,2 mM [322]	224
Figura 4.72. Curva de capacidad de carga de V en la resina Amberlite® IRA-900Cl	225
Figura 4.73. Estudios de cinética de adsorción de vanadio en la resina Amberlite® IRA-900Cl, manteniendo constante la concentración de vanadio en 100 mg/L, la relación V/m en 0,2 L/g y el pH próximo a 6	227
Figura 4.74. Ajuste de la cinética de sorción de vanadio en Amberlite® IRA-900Cl mediante el modelo de difusión intrapartícula, usando una solución de 100 ppm de vanadio, una relación V/m de 0,2 L/g y un pH próximo a 6	229
Figura 4.75. Espectro FTIR de la resina Amberlite® IRA-900Cl sin carga (rojo), muestra Amberlite, y cargada con vanadio (azul), muestra V-Amberlite, analizado: a) desde 700 hasta 3.900 cm^{-1} y b) ampliación en 700 – 1.700 cm^{-1}	231

Figura 4.76. Difractogramas de las microesferas de carburos de vanadio obtenidos por la reducción carbotérmica de la resina Amberlite® IRA-900Cl cargada con vanadio a 900, 1.100, 1.200, 1.300 y 1.450 °C durante a) 2 h y b) 24 h.....	234
Figura 4.77. Efecto de la temperatura en el tamaño de cristalito de las microesferas de carburos de vanadio para 2 y 24 horas de reducción carbotérmica.....	236
Figura 4.78. Mediciones de adsorción de nitrógeno a 77 K de las microesferas de carburos de vanadio reducidas carbotérmicamente a varias temperaturas. a) Isotermas de adsorción-desorción de N ₂ a 77 K. b) Distribuciones de tamaño de poro obtenido mediante DFT. Los números 1 y 2 corresponden a los tiempos de tratamiento de 2 y 24 horas, respectivamente	237
Figura 4.79. Variación del área superficial específica BET (en rojo) y del volumen total de poro V _T (en azul) de las microesferas de carburos de vanadio reducidas carbotérmicamente a varias temperaturas durante 2 horas (líneas continuas) y 24 horas (líneas punteadas)	239
Figura 4.80. Micrografías SEM de las microesferas de carburos de vanadio sintetizadas a: 1) 1.100 °C, 2) 1.300 °C y 3) 1.450 °C durante a) 2 h y b) 24 h.....	240
Figura 4.81. Mapeos y análisis mediante SEM-EDX de las microesferas de carburos de vanadio a) VA-1300-24, b) VA-1300-2 y c) VA-1450-24.....	241
Figura 4.82. Estudios de dependencia del pH en la sorción de uranio y molibdeno en las microesferas de carburos de vanadio sintetizadas a partir de la resina Amberlite® IRA-900Cl durante 24 horas a 1.475 °C (muestra VA-1475-24)	243
Figura 4.83. Estudios de dependencia del pH en la sorción de productos de fisión del ²³⁵ U simulados en las microesferas de carburos de vanadio sintetizadas a 1.450 °C durante 2 horas (muestra VA-1450-2)	245

LISTA DE TABLAS

Tabla 1.1. Algunos de los radiofármacos más utilizados.....	1
Tabla 1.2. Kits de ^{99m}Tc usados en el diagnóstico por imagen en medicina nuclear.....	3
Tabla 1.3. Principales productores de ^{99}Mo	5
Tabla 1.4. Productores potenciales de ^{99}Mo	7
Tabla 1.5. Estrategias para la producción de ^{99}Mo y de ^{99m}Tc	9
Tabla 1.6. Tipos de blancos usados para la producción de ^{99}Mo por fisión.....	10
Tabla 1.7. Designación del uranio respecto al contenido del isótopo ^{235}U	11
Tabla 1.8. Decaimiento radiactivo de ^{99}Mo de 3,7 GBq (100 mCi).....	14
Tabla 1.9. Decaimiento de ^{99}Mo y acumulación de ^{99m}Tc	14
Tabla 1.10. Comparación de las rutas de producción de ^{99}Mo por fisión de ^{235}U y activación neutrónica de ^{98}Mo	16
Tabla 1.11. Resumen de los dos procesos principales para la disolución de los blancos de uranio en el proceso de producción de ^{99}Mo por fisión.....	17
Tabla 1.12. Densidades teóricas y densidades de uranio de candidatos de compuestos y aleaciones de uranio.....	23
Tabla 1.13. Producción de ^{99}Mo y ^{99m}Tc por aceleradores.....	33
Tabla 3.1. Características de los materiales empleados en la elaboración de los nuevos blancos de irradiación.....	48
Tabla 3.2. Condiciones experimentales de los estudios de sorción de U, Mo y V en función del pH, cinética, capacidad de carga en los distintos materiales y en la preparación de nuevos blancos ...	50
Tabla 3.3. Resumen de las frecuencias de los grupos orgánicos funcionales.....	77
Tabla 4.1. Resultados del ajuste de mínimos cuadrados de la recta de calibración de uranio para la ecuación $y = a + bx$, con a la ordenada en el origen, b la pendiente y R^2 el coeficiente de correlación.....	86
Tabla 4.2. Parámetros cinéticos obtenidos del ajuste de la curva de cinética de sorción de U y Mo en las FCA Kynol [®] con los modelos de pseudo-primer orden (PPO) y pseudo-segundo orden (PSO)...	95
Tabla 4.3. Parámetros obtenidos del ajuste lineal de la curva de cinética de sorción de U y Mo en las FCA Kynol [®] , utilizando el modelo de difusión intrapartícula de Weber y Morris.....	98
Tabla 4.4. Parámetros calculados con los modelos de Langmuir, Freundlich y Dubinin-Radushkevich (D-R) para la descripción de la adsorción de uranio y molibdeno en las FCA Kynol [®]	100

Tabla 4.5. Propiedades texturales de las FCA Kynol® determinadas por adsorción de nitrógeno a 77 K.....	107
Tabla 4.6. Análisis de impurezas de las fibras de carbono activado Kynol® mediante AAN.....	110
Tabla 4.7. Determinación de los elementos incorporados en las FCA Kynol® mediante las técnicas ICP-OES y FXRT	111
Tabla 4.8. Propiedades texturales de las FCA Kynol® cargadas con U y/o Mo determinadas por adsorción de nitrógeno a 77 K	112
Tabla 4.9. Condiciones experimentales usadas en los ensayos de desorción de Mo de las FCA Kynol®	117
Tabla 4.10. Cuantificación del uranio y molibdeno incorporados en las FCA Kynol® mediante las técnicas ICP-OES y FXRT	117
Tabla 4.11. Actividad en MBq y periodo de semidesintegración ($T_{1/2}$) de 5 radioisótopos de un total de 144, generados por la activación de las impurezas del Kynol® al final de las 60 horas de irradiación y luego de un tiempo de decaimiento de 1 día.....	123
Tabla 4.12. Actividad total en GBq de las impurezas presentes en las FCA Kynol®, del contenedor de Al, del MgO, de la ampolla de cuarzo (SiO_2) con impurezas, de los actínidos de captura en ^{238}U y de los productos fisión del ^{235}U generados al finalizar la irradiación de 60 horas y después de 1 día de decaimiento	124
Tabla 4.13. Actividad en Bq y periodo de semidesintegración ($T_{1/2}$) de los radioisótopos generados por la fisión del uranio natural incorporado en FCA Kynol® y encapsulado dentro de la ampolla de cuarzo luego de 4 horas de irradiación y para 1 día de decaimiento	126
Tabla 4.14. Actividades de los nucleidos identificados en la medición de la solución acuosa ligeramente alcalina proveniente de las FCA Kynol® cargadas con uranio natural irradiadas mediante espectrometría gamma.....	131
Tabla 4.15. Porcentajes de recuperación de ^{99}Mo , ^{131}I y Mo nat, obtenidos de la solución acuosa ligeramente alcalina a pH = 9	133
Tabla 4.16. Parámetros cinéticos obtenidos del ajuste de la curva de cinética de sorción de U en la resina Diaion® CR11 con los modelos de pseudo-primer orden (PPO) y pseudo-segundo orden (PSO)	138
Tabla 4.17. Parámetros obtenidos del ajuste lineal de la curva de cinética de sorción de U en la resina Diaion® CR11, usando el modelo de difusión intrapartícula de Weber y Morris	140

Tabla 4.18. Parámetros calculados con los modelos de Langmuir, Freundlich y Dubinin-Radushkevich (D-R) para la descripción de la adsorción de uranio en la resina Diaion® CR11	142
Tabla 4.19. Valores de pérdida de masa porcentual y de temperatura correspondientes a las curvas de TG y DTG de la resina Diaion® CR11 sin carga y cargada con U	145
Tabla 4.20. Masas más importantes observadas en los estudios de termólisis de la resina Diaion® CR11 sin carga (CR11) y cargada con uranio (U-CR11) alrededor de 400 °C, realizados mediante MS	146
Tabla 4.21. Valores de temperaturas y de tiempo utilizados en la reducción carbotérmica de las microesferas de UO ₂ /Carbón	149
Tabla 4.22. Tamaños de cristalito de las microesferas sintetizadas por reducción carbotérmica de la resina Diaion® CR11 cargada con uranio a diferentes temperaturas y tiempos	151
Tabla 4.23. Propiedades texturales de las microesferas UO ₂ /Carbón sintetizadas a distintas temperaturas y tiempos de reducción carbotérmica, resultantes del análisis de adsorción de nitrógeno a 77 K	155
Tabla 4.24. Tamaño de las microesferas de UO ₂ /Carbón sintetizadas mediante reducción carbotérmica determinadas por SEM-EDX	159
Tabla 4.25. Condiciones experimentales utilizadas en los ensayos de desorción de molibdeno de las microesferas de UO ₂ /Carbón para la muestra UC-800-2	164
Tabla 4.26. Cuantificación del molibdeno incorporado en las microesferas de UO ₂ /Carbón para la muestra UC-800-2 mediante ICP-OES	164
Tabla 4.27. Valores de temperatura en puntos destacados del combustible disperso analizado (ampolla de cuazo conteniendo las microesferas de UO ₂ /Carbón)	168
Tabla 4.28. Actividad en Bq y periodo de semidesintegración de los radioisótopos generados por la fisión de las microesferas de ^{nat} UO ₂ /Carbón colocadas dentro de la ampolla de cuarzo, luego de las 4 horas irradiación y de 24 y 48 horas de decaimiento	171
Tabla 4.29. Resultados del ajuste de mínimos cuadrados de la recta de calibración de molibdeno, para la ecuación de la recta $y = a + bx$, con a la ordenada en el origen, b es la pendiente y R ² es el coeficiente de correlación	174
Tabla 4.30. Parámetros cinéticos obtenidos del ajuste de la curva de cinética de sorción de Mo en las resinas Diaion® CR11 y Amberlite® IRA-900Cl con los modelos de pseudo-primer orden (PPO) y pseudo-segundo orden (PSO)	178

Tabla 4.31. Parámetros obtenidos del ajuste lineal de los datos experimentales de la cinética de sorción de Mo en las resinas Diaion® CR11y Amberlite® IRA-900Cl, con el modelo de difusión intrapartícula.....	180
Tabla 4.32. Parámetros calculados con los modelos de Langmuir, Freundlich y Dubinin-Radushkevich (D-R), para la descripción de la adsorción de Mo en las resinas Diaion® CR11 y Amberlite® IRA-900Cl	184
Tabla 4.33. Valores de pérdida de masa porcentual y de temperatura correspondientes a las curvas de TG y DTG de la resina Diaion® CR11 sin carga (CR11) y cargada con Mo (Mo-CR11)	187
Tabla 4.34. Masas más importantes observadas en los estudios de termólisis de la resina Diaion® CR11 sin carga (CR11) y cargada con Mo (Mo-CR11) alrededor de 400 °C, realizados mediante MS	189
Tabla 4.35. Valores de pérdida de masa porcentual y de temperatura correspondientes a las curvas de TG y DTG de la resina Amberlite® IRA-900Cl sin carga (Amberlite) y cargada con Mo (Mo-Amberlite)	190
Tabla 4.36. Masas más relevantes identificadas mediante MS en los estudios de termólisis de la resina Amberlite® IRA-900Cl sin carga (Amberlite) y cargada con Mo (Mo-Amberlite) alrededor de los 400 °C.....	192
Tabla 4.37. Valores de temperaturas y tiempos utilizados en la reducción carbotérmica de las microesferas.....	197
Tabla 4.38. Propiedades texturales de las microesferas sintetizadas a distintas temperaturas y tiempos de reducción carbotérmica de las resinas Diaion® CR11 y Amberlite® IRA-900Cl cargadas con Mo, resultantes del análisis de adsorción de nitrógeno a 77 K.....	203
Tabla 4.39. Tamaño de las microesferas de Mo/Carbono sintetizadas determinadas por SEM	210
Tabla 4.40. Resumen de los parámetros experimentales empleados en la síntesis de los materiales MAX.....	217
Tabla 4.41. Resultados del ajuste de mínimos cuadrados de la curva de calibración de vanadio para la ecuación $y = a + bx$, donde a es la ordenada en el origen, b es la pendiente y R^2 es el coeficiente de correlación.....	221
Tabla 4.42. Parámetros calculados del ajuste de la curva de capacidad de carga de V en la resina Amberlite® IRA-900Cl con los modelos de Langmuir, Freundlich y Dubinin-Radushkevich (D-R) ..	226

Tabla 4.43. Parámetros cinéticos obtenidos del ajuste de los datos de cinética de sorción de V en la resina Amberlite® IRA-900Cl con los modelos de pseudo-primer orden (PPO) y pseudo-segundo orden (PSO)	228
Tabla 4.44. Parámetros derivados del ajuste lineal de la cinética de sorción de V en la resina Amberlite® IRA-900Cl con el modelo de difusión intrapartícula de Weber y Morris	230
Tabla 4.45. Valores de temperaturas y tiempos de la reducción carbotérmica de las microesferas de carburos de vanadio en Amberlite® IRA-900Cl	233
Tabla 4.46. Tamaños de cristalito de las microesferas sintetizadas por la reducción carbotérmica de la resina Amberlite® IRA-900Cl cargada con vanadio a diferentes temperaturas y tiempos	235
Tabla 4.47. Propiedades texturales de las microesferas de carburos de vanadio reducidas carbotérmicamente a distintas temperaturas y tiempos, resultantes del análisis de adsorción de nitrógeno a 77 K	238
Tabla 4.48. Determinación del tamaño de las microesferas de carburos de vanadio por SEM-EDX	242
Tabla 4.49. Condiciones experimentales de los ensayos de sorción en las microesferas de carburos de vanadio	242

LISTA DE ABREVIACIONES

ADS:	Accelerator-Driven System
AM:	Amberlite® IRA-900 Cl
ANN:	Análisis por Activación Neutrónica
ANSTO:	Australian Nuclear Science and Technology Organisation
BET:	Brunauer-Emmet-Teller
CAC:	Centro Atómico Constituyentes
CAE:	Centro Atómico Ezeiza
CNEA:	Comisión Nacional de Energía Atómica
CR:	Diaion® CR11
DFT:	Density Functional Theory
D-R:	Dubinin-Radushkevich
DTG:	Derivative Thermogravimetry
EDX:	Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy
EOB:	End Of Bombardment
EOP:	End Of Target Processing
FCA:	Fibras de Carbono Activado
FCA-Mo:	Fibras de Carbono Activado Kynol® cagada con Molibdeno
FCA-U:	Fibras de Carbono Activado Kynol® cagada con Uranio
FCA-U+Mo:	Fibras de Carbono Activado Kynol® cagada con Uranio y Molibdeno
FTIR:	Fourier Transform Infrared Spectroscopy
HEU:	Highly Enriched Uranium
HR-ICP-MS:	High Resolution-Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry
ICP-MS:	Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry
ICP-OES:	Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometry
ILLW:	Intermediate Level Liquid Waste
LEU:	Low Enriched Uranium
LFR:	Laboratorio Facilidad Radioquímica
LLLW:	Low Level Liquid Waste
MS:	Mass Spectrometry
MTR:	Material Testing Reactor

PNGRR: Programa Nacional de Gestión de Residuos Radiactivos

PPO: Pseudo Primer Orden

PSO: Pseudo Segundo Orden

PZC: Point of Zero Charge

RA-3: Reactor Argentino 3

RA-10: Reactor Argentino 10

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. 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>.
2. 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>.

PRESENTACIONES RELACIONADAS

- i. Jornadas: "Ciclo de Vida de Isótopos para Medicina Nuclear", 14 y 15 de julio de 2022.
- ii. XLVII Reunión Anual de la Asociación Argentina de Tecnología Nuclear (AATN). Tema de presentación: "Fibras de Carbón Activado como Blanco para la Producción de Mo-99 por Fisión", del 27 de noviembre al 1 de diciembre, 2023.

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN

1 INTRODUCCIÓN

1.1 Uso del ⁹⁹Mo en Medicina Nuclear

La medicina nuclear es una especialidad clínica que involucra la administración de isótopos radiactivos enlazados a sustancias farmacológicamente activas conocidas como radiofármacos mediante su inyección en venas (intravenoso), piel (intradérmico), o tejidos (intraparenquimatoso) así como también mediante su inhalación o ingestión para realizar procedimientos tanto de diagnóstico como terapéuticos. En los procedimientos de diagnóstico, los radiofármacos incorporados al organismo se depositan en tejidos específicos del cuerpo (por ejemplo, en los tumores) y mediante el procesamiento de imágenes por técnicas de proyección o de reconstrucción volumétrica computarizadas, se puede determinar la distribución espacial de los radiofármacos y con esto, se puede diagnosticar a los pacientes [1,2].

Entre las modalidades actuales de diagnóstico por imagen se encuentran la tomografía axial computarizada (por su sigla en inglés, CT), el ultrasonido (US), la imagen por resonancia magnética (por su sigla en inglés, MRI), la tomografía computarizada por emisión de fotón único (por su sigla en inglés, SPECT), la tomografía de emisión de positrones (por su sigla en inglés, PET) y PET-CT. Tanto el SPECT como el PET (PET-CT) son metodologías nucleares que permiten obtener información funcional de los órganos mediante la detección de fotones gamma provenientes del decaimiento radiactivo del radioisótopo utilizado en los radiofármacos. En la Tabla 1.1 se presentan algunos de los radiofármacos más utilizados en medicina nuclear [1].

Tabla 1.1. Algunos de los radiofármacos más utilizados

Radiofármaco	Radioisótopo	T _{1/2} *	Modalidad	Aplicación
Fluorodesoxiglucosa	¹⁸ F	2 h	PET	Metabolismo de la glucosa, particularmente en el cerebro
Yoduro de sodio	¹²³ I	13 h	SPECT	Tiroide
Pentetreotida	¹¹¹ In	2,8 d	SPECT	Tumores neuroendocrinos
Cloruro de estroncio	⁸⁹ Sr	50 d	Paliativo	Tumores óseos
Apcitida	^{99m} Tc	6 h	SPECT	Trombosis aguda
Pentetato	^{99m} Tc	6 h	SPECT	Imágenes renales

*T_{1/2} = Período de semidesintegración

El SPECT es la modalidad más utilizada en medicina nuclear y el ^{99m}Tc es el radionucleido más importante, representando más del 80 % de los procedimientos de diagnóstico por imagen en medicina nuclear [3]. Alrededor del 88 % del ^{99m}Tc ($T_{1/2}$ 6 h) se obtiene del decaimiento beta de su nucleido madre, ^{99}Mo ($T_{1/2}$ 66 h), el cual se puede producir de diferentes maneras [4]. En la Figura 1.1 se muestra el esquema de decaimiento radiactivo del ^{99}Mo .

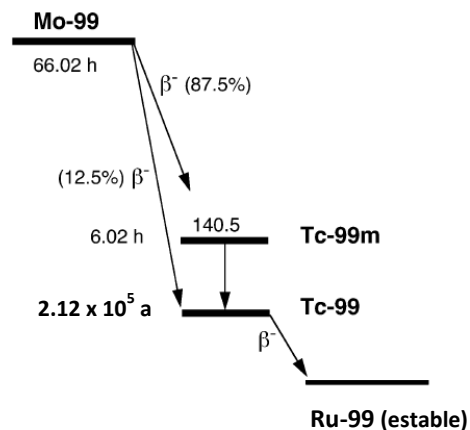


Figura 1.1. Decaimiento de la madre ^{99}Mo al ^{99}Ru estable

Hay tres argumentos principales por los cuales el ^{99m}Tc es el radioisótopo más empleado para procedimientos diagnósticos en el mundo:

Primero, las propiedades de decaimiento radiactivo son ideales, debido a que la energía del fotón (140 keV) del ^{99m}Tc , producido por su decaimiento a ^{99}Tc , es lo suficientemente alta para penetrar el tejido biológico impartiendo dosis de radiación relativamente bajas a los pacientes, y al mismo tiempo absorbida con alta eficiencia en un detector de radiación gamma (yoduro de sodio, NaI) usado en la técnica SPECT [5]. En la Figura 1.2 se muestra una imagen de un equipo de cámara gamma convencional (Figura 1.2a) y una gammagrafía ósea de cuerpo entero con ^{99m}Tc de un paciente con metástasis ósea (Figura 1.2b).

Segundo, debido a los períodos de semidesintegración de 6 h del ^{99m}Tc y de 66 h del ^{99}Mo , el ^{99m}Tc puede ser eluido continuamente en función del decaimiento de su radioisótopo madre, por su mayor período de semidesintegración, usando el principio del generador [6].

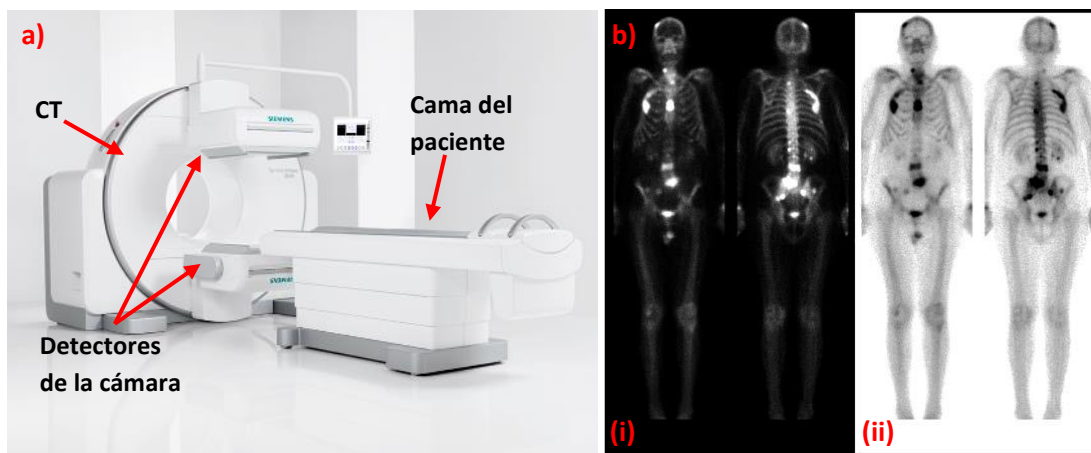


Figura 1.2 a) Equipo de cámara gamma SPECT y **b)** Gammagrafía ósea de cuerpo entero con ^{99m}Tc . Las imágenes blancas sobre negro en (i) y negras sobre blanco en (ii) representan lo mismo. Cada una de las regiones blancas en (i) y negras en (ii) indica las áreas en las cuales el paciente tiene metástasis ósea

El tercer argumento está relacionado con la capacidad del ^{99m}Tc de acomplejarse con diversas moléculas orgánicas para formar radiofármacos, que al ser incorporados al cuerpo transportan el ^{99m}Tc hasta los órganos y tejidos a diagnosticar. La Tabla 1.2 presenta una lista de los kits de radiofármacos de ^{99m}Tc usados para realizar procedimientos diagnósticos en cerebro, riñón, corazón, hueso, hígado y pulmones [7].

Tabla 1.2. Kits de ^{99m}Tc usados en el diagnóstico por imagen en medicina nuclear

Nombre del Kit	Procedimiento de imagen
Medronato de tecnecio ^{99m}Tc	Gammagrafía ósea
Agregado de albúmina de tecnecio ^{99m}Tc	Perfusión pulmonar
Pentetato de tecnecio ^{99m}Tc	Escaneado y función del riñón
Tecnecio ^{99m}Tc azufre coloidal	Escaneado del hígado
Tecnecio ^{99m}Tc sestamibi	Perfusión cardíaca
Exametazima de tecnecio ^{99m}Tc	Perfusión cerebral
Tecnecio ^{99m}Tc mebrofenin	Función de la vesícula biliar
Etidronato de tecnecio ^{99m}Tc	Gammagrafía ósea
Disofenina de tecnecio ^{99m}Tc	Función de la vesícula biliar
Succimer de tecnecio ^{99m}Tc	Escaneado y función del riñón
Tecnecio ^{99m}Tc tetrofosmina	Perfusión cardíaca
Tecnecio ^{99m}Tc bisisato	Perfusión cerebral
Glóbulos rojos con tecnecio ^{99m}Tc	Imágenes de la sangre

Pertecnetato de sodio de tecnecio ^{99m}Tc	Tiroides, glándula salival y escaneo de Meckel
Lidofenina de tecnecio ^{99m}Tc	Función de la vesícula biliar
Tecnecio ^{99m}Tc mertiatida	Escaneado y función del riñón
Oxidronato de tecnecio ^{99m}Tc	Gammagrafía ósea

Los datos publicados hasta Julio de 2017, indican que la mayor parte de la producción de ^{99}Mo proviene de la irradiación de blancos de uranio en reactores de investigación. En la Figura 1.3 se presentan los principales productores de ^{99}Mo hasta esa fecha indicando el enriquecimiento de ^{235}U del combustible del reactor (FUEL) y de los blancos (TARGETS), y la fecha prevista de finalización de la producción [8].

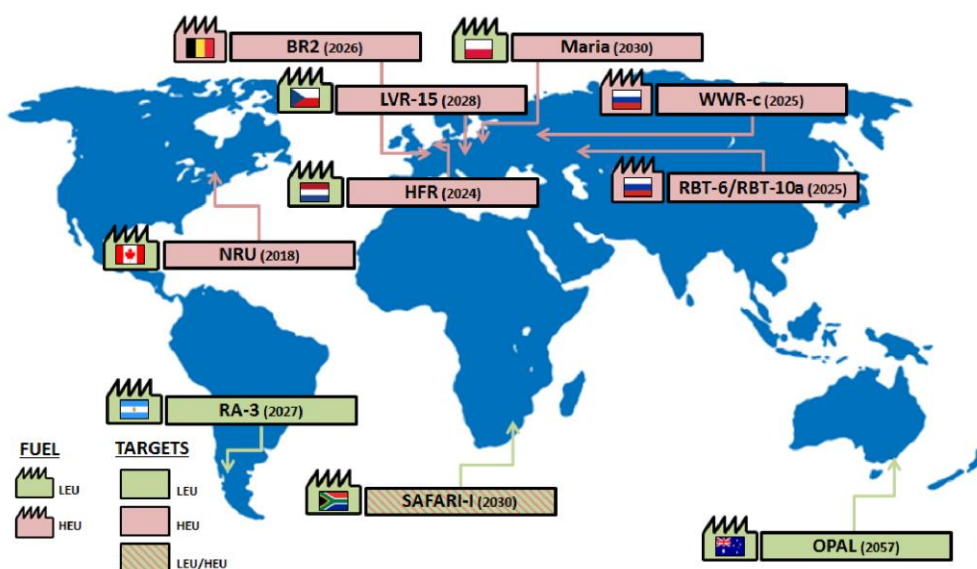


Figura 1.3. Mapa de suministro de ^{99}Mo hasta Julio de 2017

En la Figura 1.3 se observa que todos los reactores, a excepción del OPAL y el RA-3, utilizan blancos de uranio altamente enriquecido HEU (Highly Enriched Uranium) con enriquecimiento de uranio igual o mayor que 20 % en peso de ^{235}U . Cabe mencionar que la mayoría de los productores, salvo Rusia, están convirtiendo su combustible y sus blancos de HEU a uranio de bajo enriquecimiento LEU (Low Enriched Uranium) con enriquecimiento menor que 20 % en peso de ^{235}U [8].

El suministro de ^{99}Mo a nivel mundial está gobernado por seis compañías principales, a saber, IRE (Institut National des Radioéléments) de Bélgica, Curium de los Países Bajos, NRI (Nuclear Research Institute Rež) de República Checa, NTP Radioisotopes de Sudáfrica, NCBJ (National Centre for

Nuclear Research) de Polonia y ANSTO (Australian Nuclear Science and Technology Organisation) de Australia. Otros reactores como el RBT-6, RBT-10a, RA-3 y WWR-c producen pocas cantidades de ^{99}Mo . En la Tabla 1.3 se resumen los principales productores actuales de ^{99}Mo [8].

Tabla 1.3. Principales productores de ^{99}Mo

Reactor	Compañía	País	Capacidad de producción [Ci de 6-días/semana]	Fecha de parada de producción
BR-2	IRE	Bélgica	7800	2026
HFR	Curium	Países Bajos	6200	2024
LVR-15	NRI	República Checa	3000	2028
SAFARI	NTP	Sudáfrica	3000	2030
Maria	NCBJ	Polonia	2700	2030
OPAL	ANSTO	Australia	2150	2057
RBT-6	RIAR	Rusia	1000	2025
RBT-10a	RIAR	Rusia	1000	2025
RA-3	CNEA	Argentina	400	2027
WWR-c	Karpov Institute	Rusia	350	2025

De acuerdo a la capacidad productiva de ^{99}Mo de cada compañía, en la Figura 1.4 se presenta a modo ilustrativo un gráfico de la contribución porcentual de los principales productores [8].

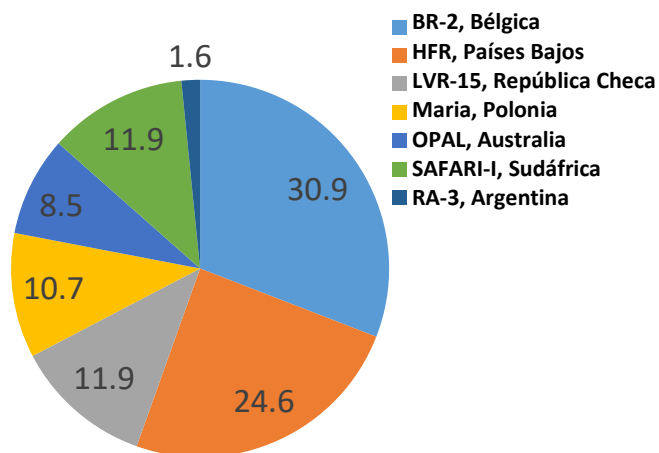


Figura 1.4. Producción porcentual de ^{99}Mo de los productores actuales de ^{99}Mo [8]

Durante décadas, Canadá con el reactor NRU fue el principal productor de ^{99}Mo representando el 60 % de la producción mundial, pero debido al fin de su vida útil, los otros productores tuvieron que aumentar su producción para compensar el suministro mundial.

Es por ello, que se estima un incremento en la producción de ^{99}Mo a nivel mundial para los próximos años. El Dr. Ourania Kosti (de National Academies) presentó un mapa especulativo (Figura 1.5) sobre el panorama mundial de los potenciales productores de ^{99}Mo hasta el año 2030 [8].

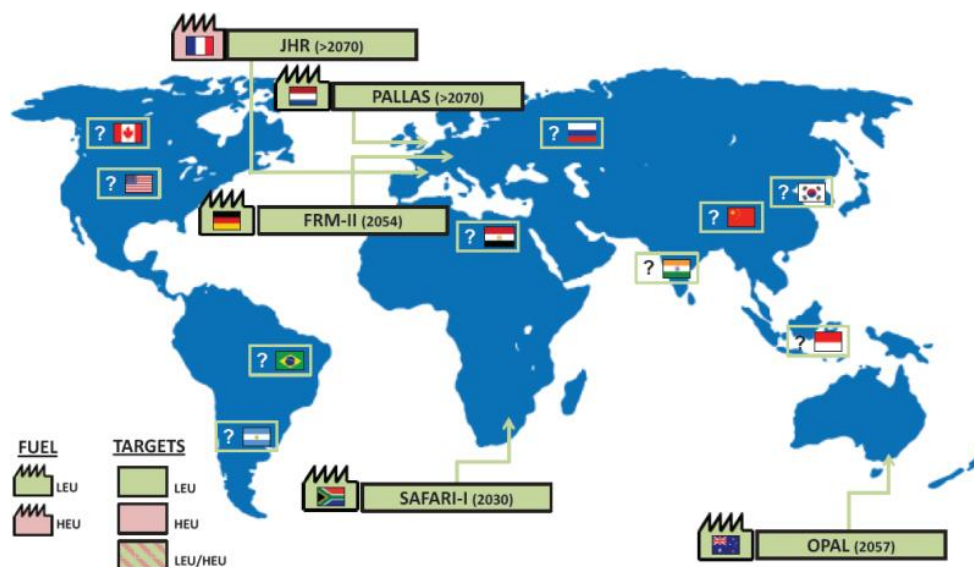


Figura 1.5. Mapa especulativo de suministro de ^{99}Mo hasta el 2030

En la Figura 1.5 se observa que para el 2030 es posible que se produzcan varios cambios comparado con el panorama actual (Figura 1.3). Para esa fecha, muchos reactores como el BR-2 (Bélgica), HFR (Países Bajos), LVR-15 (República Checa) y Maria (Polonia) habrán llegado al final de su licencia de operación, y otros como el JHR (Francia), PALLAS (Países Bajos) y FRM-II (Alemania) comenzarán a producir ^{99}Mo . Algunos otros países como Corea del Sur, Brasil, Egipto, China, India y Estados Unidos comenzarán a producir ^{99}Mo usando blancos LEU y otros como Argentina con el RA-10, Canadá y Rusia aumentarían su capacidad de producción. Los países con incertidumbres en las fechas de inicio de operación o en los planes de producción están marcados con signos de interrogación en el mapa (Figura 1.5) [8].

En la Tabla 1.4 se detallan los productores potenciales de ^{99}Mo [9].

Tabla 1.4. Productores potenciales de ⁹⁹Mo

Fuente de irradiación	País	Blanco/ Tecnología ¹	Capacidad de producción [Ci de 6-días/semana]	Producción potencial anual	Primer año de producción estimado
NORTHSTAR ² / MURR	Estados Unidos	No físil en CRR	750/3.000	36.000/144.000	2013/2016
RIAR ³	Rusia	HEU en CRR	800/2.000	41.700/104.300	2013/2015
B&W MIPS	Estados Unidos	Solución LEU en AHR	4.400	211.200	2015
China ADVANCED RR	China	LEU en CRR	1.000	25.700	2015
INR, Pitesti	Romania	LEU en CRR	900	31.200	2015
NORTHSTAR ²	Estados Unidos	No físil de un LINAC	3.000	14.400	2015
FRM-II	Alemania	LEU en CRR	1.950	65.950	2016
MORGRIDGE/ SHINE	Estados Unidos	Solución LEU con DTA y SAHR	3.000	144.000	2016
OPAL ⁴	Australia	LEU en CRR	3.400	140.850	2016
AMIC	Estados Unidos	Solución LEU con HA-HWS	3.000	144.000	2017
Coqui	Estados Unidos	LEU en CRR	7.000	365.000	2017
Brasil MR	Brasil	LEU en CRR	1.000	41.450	2018
KOREA	Corea del Sur	LEU en CRR	1.000	42.850	2018
JULES HOROWITZ RR	Francia	LEU en CRR	2.400	75.450	2019
RA-10	Argentina	LEU en CRR	2.000	96.000	2028 [10]
PALLAS	Países Bajos	LEU en CRR	7.300	312.000	2023
MYRRHA	Bélgica	LEU en CRR	6.250	212.150	2023
SAFARI-II	Sudáfrica	LEU en CRR	3.000	130.700	2026

1. CRR = Reactor de investigación convencional, AHR = Reactor homogéneo acuoso, LINAC = aceleradores lineales, DTA = Acelerador de deuterio-tritio (D-T), SAHR = Reactor homogéneo acuoso subcrítico, HA-HWS = Acelerador híbrido – Sistema de agua pesada, ADS = Reactor de investigación de sistema accionado por acelerador.

2. Produce ⁹⁹Mo de baja actividad específica que requiere el uso del generador Northstar para producir ^{99m}Tc.

3. El proyecto incluye tres reactores, dos de los cuales se usarán para la producción continua de ⁹⁹Mo y el tercero será un respaldo.

4. Nueva producción como resultado de una nueva capacidad de procesamiento, reemplaza la capacidad actual del OPAL.

Con toda la posible producción de ⁹⁹Mo de cada región (Tabla 1.4) se podría llegar a cubrir alrededor del 300 % de la demanda mundial [9]. Siendo Argentina un país productor de ⁹⁹Mo, y en vista de la futura capacidad de producción mundial, surge la necesidad de entrar al mercado competitivo

internacional, además de ya cubrir el mercado nacional. Por ello, con el RA-10 se proyecta cubrir el 10 % del mercado global.

1.2 Aspectos Generales

1.2.1 Producción de ^{99}Mo

El proceso de producción de $^{99\text{m}}\text{Tc}$ involucra una serie de etapas conocidas como la cadena de suministro, que comienza con la fabricación de los blancos de irradiación de uranio, seguido por la irradiación de los blancos por fisión o por activación neutrónica y posterior procesamiento de dichos blancos para la obtención del ^{99}Mo . El ^{99}Mo se utiliza luego para la fabricación de los generadores de $^{99}\text{Mo}/^{99\text{m}}\text{Tc}$ (Figura 1.8), los cuales se van a distribuir a las diferentes instalaciones médicas para finalmente poder realizar los diversos estudios médicos de diagnóstico por imagen mediante SPECT [2]. En la Figura 1.6 se presentan las distintas etapas en la cadena de suministro del $^{99}\text{Mo}/^{99\text{m}}\text{Tc}$.

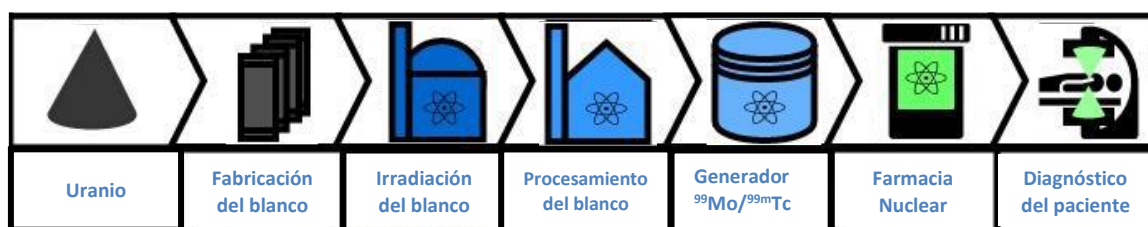


Figura 1.6. Estructura simplificada de la cadena de suministro del $^{99}\text{Mo}/^{99\text{m}}\text{Tc}$ [2]

En principio, las rutas principales para la producción del ^{99}Mo se basaban en reactores (Figura 1.7), la primera implica la fisión del ^{235}U y la segunda la activación neutrónica del ^{98}Mo [11].

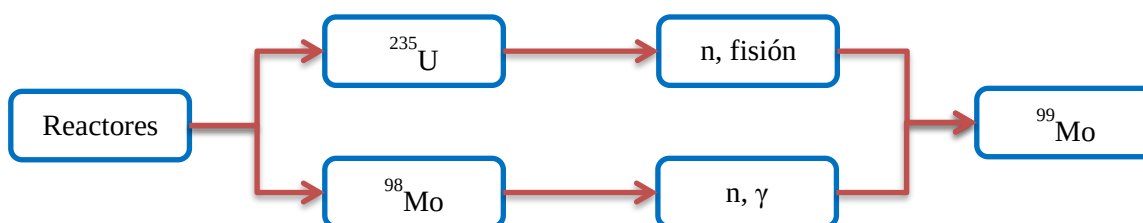


Figura 1.7. Principales rutas para la producción de ^{99}Mo a escala industrial: fisión del ^{235}U y activación del ^{98}Mo

En 1960, el proceso $^{98}\text{Mo}(n, \gamma)^{99}\text{Mo}$ fue la fuente principal usada para satisfacer la demanda relativamente baja de ^{99}Mo . La situación cambió fundamentalmente con la incorporación de la producción de ^{99}Mo basado en la fisión del ^{235}U a escala industrial. Hasta la fecha, el método de producción de ^{99}Mo por fisión de blancos de uranio altamente enriquecido HEU en reactores de investigación y producción es el más utilizado.

Debido a la sustitución de los blancos de irradiación de HEU por LEU, surgen otras opciones para la producción de ^{99}Mo . La Tabla 1.5 presenta las estrategias de producción de ^{99}Mo y de $^{99\text{m}}\text{Tc}$ basadas en reactores y en aceleradores [4,12].

Tabla 1.5. Estrategias para la producción de ^{99}Mo y de $^{99\text{m}}\text{Tc}$

Método de producción		Blanco	Producto	Reacción nuclear
Estrategias basadas en reactores	Fisión de HEU o LEU en reactores de investigación o producción	^{235}U	^{99}Mo	$^{235}\text{U} (n, f) ^{99}\text{Mo}$
	Activación neutrónica de Mo natural o enriquecido en reactores investigación o producción	^{98}Mo	^{99}Mo	$^{98}\text{Mo} (n, \gamma) ^{99}\text{Mo}$
	Activación neutrónica de Mo natural o enriquecido en reactores de potencia	^{98}Mo	^{99}Mo	$^{98}\text{Mo} (n, \gamma) ^{99}\text{Mo}$
	Fisión en reactores homogéneos con HEU o LEU	^{235}U	^{99}Mo	$^{235}\text{U} (n, f) ^{99}\text{Mo}$
Estrategias basadas en aceleradores	Fotofisión	^{238}U	^{99}Mo	$(e, \gamma) \rightarrow ^{238}\text{U}(\gamma, f)^{99}\text{Mo}$
	Fototransmutación del ^{100}Mo	^{100}Mo	^{99}Mo	$(e, \gamma) \rightarrow ^{100}\text{Mo}(\gamma, n)^{99}\text{Mo}$
		^{100}Mo	^{99}Mo	$(p, n) \rightarrow ^{100}\text{Mo}(n, 2n)^{99}\text{Mo}$
	Producción directa de $^{99\text{m}}\text{Tc}$	^{100}Mo	$^{99\text{m}}\text{Tc}$	$^{100}\text{Mo}(p, 2n)^{99\text{m}}\text{Tc}$
	Subcritical hybrid intense neutron emitter (SHINE)	LEU	^{99}Mo	$(D, n) \rightarrow ^{235}\text{U} (n, f) ^{99}\text{Mo}$
	Accelerator-driven system (ADS)	LEU	^{99}Mo	$(p, n) \rightarrow ^{235}\text{U} (n, f) ^{99}\text{Mo}$
^{98}Mo		^{99}Mo	$(p, n) \rightarrow ^{98}\text{Mo} (n, \gamma) ^{99}\text{Mo}$	

Estas tecnologías se describen en detalle en las secciones 1.3 y 1.4.

1.2.2 Tipos de Blancos

En la actualidad, todos los productores de ^{99}Mo usan blancos con una configuración muy cercana a la de los combustibles nucleares, con formas tipo miniplacas de combustibles con revestimiento de aleación de aluminio [13–15], tubos con una película delgada de dióxido de uranio (UO_2) que recubre el interior del cilindro de acero inoxidable [16] o barras que contienen una aleación o una dispersión de uranio-aluminio (U-Al) [17]. Los blancos metálicos son encapsulados en aleaciones de aluminio o acero inoxidable, lo cual se conoce como revestimiento (cladding) en una configuración tipo sándwich en el que el núcleo o relleno (meat) es el uranio y las tapas corresponden al revestimiento; esto para proteger el blanco usado y contener los productos de fisión generados [7]. La Tabla 1.6 presenta los tipos de blancos usados por los distintos productores de ^{99}Mo [7,18].

Tabla 1.6. Tipos de blancos usados para la producción de ^{99}Mo por fisión

Geometría del blanco	Material del blanco	Productores
Placas	Aleación de uranio-aluminio en revestimiento de aleaciones de aluminio	• Mallinckrodt, Países Bajos • CNEA, Argentina • ANSTO, Australia • NTP, Sudáfrica • PINSTECH, Pakistán
Barras	Aleación de uranio-aluminio en revestimiento de aleaciones de aluminio	• Nordion, Canadá • RIAR, Rusia
Tubos	UO_2 depositado en la superficie interior de un cilindro de acero inoxidable	• BATAN, Indonesia • Nordion, Canadá

La necesidad de conversión de blancos LEU conlleva a un rendimiento del 20 % de ^{99}Mo por masa de blanco de uranio en relación al HEU, pero esta pérdida es compensada por el uso de blancos de uranio más densos compatibles con los procesos de disolución ácidos y alcalinos [19,20]. El cambio de la composición isotópica conlleva a una mayor producción, no deseada, de ^{239}Pu por la captura de neutrones del ^{238}U , que está presente en un 80 % de abundancia isotópica. Aunque la cantidad de ^{239}Pu producida de la irradiación de los blancos LEU es relativamente pequeña, su impacto en el procesamiento del ^{99}Mo es un motivo de preocupación. Argentina fue el primer país en iniciar la producción comercial de ^{99}Mo con blancos LEU en 2002 y adquirió experiencia para llevar a cabo contratos de fabricación llave en mano [21].

1.2.2.1 Necesidad de Conversión de Blancos de Fisión de HEU a LEU

Históricamente, la mayor cantidad de ^{99}Mo producido ha sido mediante la fisión de blancos de uranio altamente enriquecido (HEU). La mayoría de los productores de ^{99}Mo usaban alrededor de 50 kg de HEU grado armamento nuclear por año para fabricar los blancos de irradiación, de lo cual se consumía menos del 6 % de HEU, quedando así la mayor parte del HEU sin consumir [11]. Debido a esto, surge la necesidad de la transición del uso de HEU a LEU para minimizar riesgos potenciales de proliferación. La Tabla 1.7 presenta las distintas designaciones del uranio con respecto al contenido del isótopo físil ^{235}U .

Tabla 1.7. Designación del uranio respecto al contenido del isótopo ^{235}U

Grado de Uranio	Contenido de ^{235}U (%)	Designación
NU	0,7	Uranio natural
LEU	≤ 20	Low enriched uranium (uranio pobremente enriquecido)
HEU	≥ 20	Highly enriched uranium (uranio altamente enriquecido)
HEU	≥ 85	Weapons-grade uranium (uranio nivel para armas)

En 2004 se anunció la Iniciativa Global de Reducción de Amenazas (de sus siglas en inglés GTRI: Global Threat Reduction Initiative) en la sede del Organismo Internacional de Energía Atómica en Viena. La iniciativa consistía en minimizar tan rápido como fuera posible la cantidad de material nuclear disponible para el uso de armas. La GTRI también brindaba asistencia a los productores de ^{99}Mo para ayudarlos a establecer una red de suministro de ^{99}Mo sin la necesidad de HEU.

El impacto económico de la conversión de un blanco HEU a LEU es significativo. El costo total para la producción de ^{99}Mo por fisión aumenta significativamente con la conversión de los blancos de fisión de ^{99}Mo de HEU a LEU. No es sólo porque el rendimiento de LEU es solamente el 50 % del HEU, sino también porque la producción de residuos radiactivos incrementa un 200 % [7,11].

Actualmente, se ha vuelto importante el desarrollo a nivel mundial de nuevos blancos LEU y la optimización del proceso de producción de ^{99}Mo para los nuevos blancos. La conversión de blancos de HEU a LEU causó un cambio importante en la producción de ^{99}Mo por fisión. La composición de los blancos, la densidad, y sus características de irradiación también han cambiado. En consecuencia, se busca compensar la pérdida del rendimiento causada por la reducción del

enriquecimiento de ^{235}U (LEU) con el incremento de la densidad de los blancos LEU y que la modificación del proceso reduzca el impacto del incremento significativo de la producción de residuos radiactivos causados por la conversión de los blancos de HEU a LEU [11].

1.2.3 Generador $^{99}\text{Mo}/^{99\text{m}}\text{Tc}$

Los generadores sirven como una fuente conveniente de radionucleidos de corto período de semidesintegración ($T_{1/2}$) para aplicación médica. En principio el radionucleido madre (^{99}Mo) de mayor $T_{1/2}$ genera la hija ($^{99\text{m}}\text{Tc}$) de menor $T_{1/2}$ por decaimiento radiactivo. El tipo de equilibrio depende del $T_{1/2}$ de los radionucleidos madre e hija. El crecimiento del radionucleido hija continua hasta alcanzar un valor máximo (equilibrio secular) y al ser un elemento diferente de su madre, se puede separar por un proceso químico como la elución.

El tiempo de vida del generador depende del $T_{1/2}$ del radionucleido madre, mientras mayor sea el $T_{1/2}$ de la madre mayor será el tiempo en que puede ser eluida la hija [22,23]. La relación de la actividad de la hija respecto de la actividad de la madre permanece constante con el transcurso del tiempo, pero la actividad de ambos disminuye en función del tiempo [22,24]. La secuencia de decaimiento de ^{99}Mo con un periodo de semidesintegración de 66,02 h, se presenta en la Figura 1.1 [24]. Según la figura, el ^{99}Mo decae con una frecuencia del 87,5 % al nucleido metaestable $^{99\text{m}}\text{Tc}$ y con un 12,5 % al ^{99}Tc , por medio de decaimientos β . Luego, el $^{99\text{m}}\text{Tc}$ decae por transición isomérica al ^{99}Tc de $T_{1/2}$ de 6,02 h y una emisión de radiación gamma de 140,5 keV. El ^{99}Tc decae posteriormente con un período de semidesintegración de 212.000 años al ^{99}Ru estable.

El generador $^{99}\text{Mo}/^{99\text{m}}\text{Tc}$ (Figura 1.8) se basa en una separación cromatográfica del pertecnetato (TcO_4^-) de $^{99\text{m}}\text{Tc}$ de una columna de material adsorbente de óxido de aluminio o alúmina (Al_2O_3) en la cual el ^{99}Mo se encuentra fuertemente adsorbido. La elución del TcO_4^- de la columna de alúmina se hace con una solución salina estéril de cloruro de sodio; el eluido es una solución clara, incolora e isotónica de pertecnetato- $^{99\text{m}}\text{Tc}$ (VII) de sodio. La concentración de la actividad del $^{99\text{m}}\text{Tc}$ en el eluido depende de la actividad disponible del ^{99}Mo y del volumen de elución. Cuando el ^{99}Mo es obtenido por fisión de ^{235}U , el generador de 18,5 GBq (500 mCi) de $^{99\text{m}}\text{Tc}$ requiere aproximadamente una masa de alúmina de 1,2 g, la cual es casi 20 veces menor a la requerida cuando el ^{99}Mo es obtenido por activación neutrónica de ^{98}Mo . El volumen de elución del generador de 18,5 GBq (500 mCi) de $^{99\text{m}}\text{Tc}$ de generalmente 5 ml, contiene el 80 % de la actividad teórica disponible. Hasta la

fecha, los generadores disponibles comercialmente son producidos con ^{99}Mo obtenido por fisión [24,25].

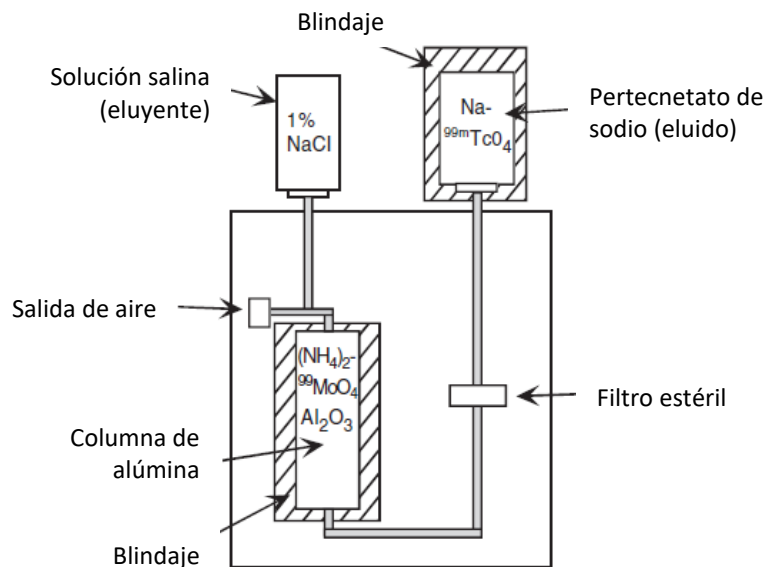


Figura 1.8. Dibujo esquemático de un generador $^{99}\text{Mo}/^{99\text{m}}\text{Tc}$ [25]

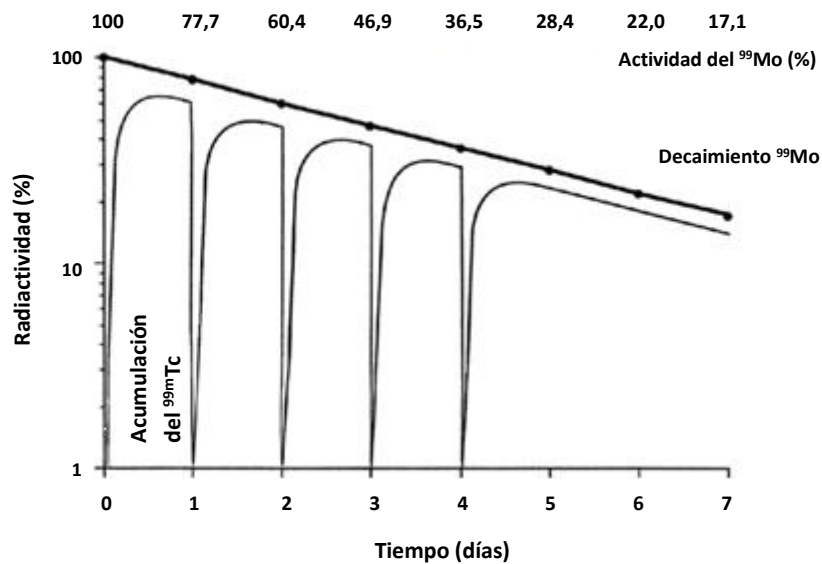


Figura 1.9. Decaimiento radiactivo del ^{99}Mo y acumulación de la actividad del $^{99\text{m}}\text{Tc}$ dentro de 24 h después de la elución, calculada para 7 días

Después de la elución de la columna del generador, la actividad del ^{99m}Tc se acumula hasta alcanzar el máximo valor en aproximadamente $4 T_{1/2}$ (22,89 h). El equilibrio entre la actividad del ^{99}Mo y del ^{99m}Tc se establece luego de 43,9 h. La Figura 1.9 presenta una representación esquemática del crecimiento de la actividad del ^{99m}Tc luego de cada elución diaria en relación con la disminución de la actividad del ^{99}Mo y el estado de equilibrio después de 5 días, cuando ya no se realiza ninguna elución [24].

Un generador $^{99}\text{Mo}/^{99m}\text{Tc}$ de 3,7 GBq (100 mCi) proporciona suficiente actividad de ^{99m}Tc durante 5 días, tal como se muestra en la Tabla 1.8. En la Tabla 1.9 se observa que la actividad diaria disponible de ^{99m}Tc se puede obtener por la extracción de 6,25 % de ^{99}Mo . Después que la actividad del ^{99m}Tc alcanzara su valor máximo en 22,89 h, la actividad disponible está determinada por el decaimiento del ^{99}Mo .

Tabla 1.8. Decaimiento radiactivo de ^{99}Mo de 3,7 GBq (100 mCi)

Tiempo [h]	$e^{-\lambda_1 t}$	A_1 [GBq (mCi)]
24	0,7772	2,88 (77,72)
48	0,6041	2,24 (60,41)
72	0,4695	1,74 (46,95)
96	0,3649	1,35 (36,49)
120	0,2837	1,05 (28,37)
144	0,2205	0,82 (22,05)
168	0,1714	0,63 (17,14)

Tabla 1.9. Decaimiento de ^{99}Mo y acumulación de ^{99m}Tc

Tiempo (h)	$e^{-\lambda_1 t}$	$e^{-\lambda_2 t}$	A_2 (%)
1	0,9896	0,8909	98,96
3	0,9690	0,7072	96,90
6	0,9389	0,5001	93,89
9	0,9098	0,3536	90,98
12	0,8816	0,2501	88,16
18	0,8278	0,1251	82,78
24	0,7772	0,0625	77,72
48	0,6041	0,0039	60,41
72	0,4695	0,0002	46,95
96	0,3649	0,0000	36,49

En realidad, el rendimiento de elución de la actividad del ^{99m}Tc es considerablemente menor que la teórica debido a la retención de ciertas especies de ^{99m}Tc y a otros factores como la disolución de impurezas orgánicas en pequeñas concentraciones en el eluyente [26].

1.3 Producción de ^{99}Mo Basado en Reactores

Los métodos de producción de ^{99}Mo basados en fisión y activación neutrónica se pueden realizar en reactores de investigación, cuyas condiciones de irradiación son más favorables al poder irradiar múltiples blancos a elevadas tasas de flujos de neutrones (por lo general entre 10^{13} y 10^{14} $\text{n}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$) [27].

El ^{99}Mo también se puede producir por activación neutrónica en un reactor de potencia. Debido a la mayor disponibilidad de blancos de irradiación en los reactores de potencia y, en algunos casos, al mayor flujo de neutrones en comparación con el de los reactores de investigación, el ^{99}Mo producido en los reactores de potencia tendría una actividad específica suficiente incluso usando blancos de molibdeno natural. Aunque esta estrategia es técnicamente desafiante comparada con el uso de reactores de investigación, esta opción es valiosa por la buena distribución de los reactores de potencia en todo el mundo y además ya se ha evaluado su potencial [28]. La ventaja más importante en el uso generalizado del método $^{98}\text{Mo}(n, \gamma)^{99}\text{Mo}$ es la baja producción de residuos radiactivos y entre los principales desafíos se encuentran los bajos valores de actividad específica (en comparación al método de fisión de ^{235}U) y la dependencia del flujo y de la composición isotópica del blanco usado para la irradiación. Además los métodos de separación no son tan fáciles de usar como la cromatografía en columna usada para el ^{99}Mo obtenido por fisión [27].

La Tabla 1.10 provee una comparación de la producción de ^{99}Mo por fisión de ^{235}U y por activación neutrónica de ^{98}Mo . La enorme preferencia por la ruta de producción del ^{99}Mo por fisión de ^{235}U resulta de la alta sección eficaz de fisión del ^{235}U (586 barn) y el rendimiento de producción por fisión del 6 %, que conducen a la alta actividad específica de ^{99}Mo al final de la irradiación usando blancos de ^{235}U relativamente pequeños.

Tabla 1.10. Comparación de las rutas de producción de ^{99}Mo por fisión de ^{235}U y activación neutrónica de ^{98}Mo

	Fisión de ^{235}U	$^{98}\text{Mo}(n, \gamma)^{99}\text{Mo}$
Blanco	^{235}U (LEU o HEU); ^{235}U enriquecido en forma de aleación U-Al, lámina o pastillas de UO_2	^{98}Mo (natural o enriquecido) en la forma de polvo o pastillas de MoO_3 o Mo metálico
Reacción nuclear	$n + ^{235}\text{U} \rightarrow ^{99}\text{Mo} + \text{P.F.} + 2,5 n$; $\sigma_{\text{fisión}} = 586 \text{ b}$; Rendimiento de fisión = 6 %	$n + ^{98}\text{Mo} \rightarrow ^{99}\text{Mo}$; $\sigma_{\text{th}} = 0,14 \text{ b}$
Disponibilidad del blanco	Productores/Proveedores limitado	Ampliamente disponible
Actividad específica de ^{99}Mo	Alta (185-370 TBq/g); independiente del flujo de neutrones del reactor	Baja (7,4-130 GBq/g) dependiendo del flujo de neutrones del reactor
Proceso de pos-irradiación	Proceso químico complejo que consiste en una serie de procedimientos de precipitación e intercambio iónico	Disolución simple de los blancos sólidos irradiados
Facilidad del procesamiento	Costoso	Económico
Residuos radiactivos	Cantidades significativas de residuos radiactivos, incluyendo productos de fisión, uranio y transuránicos (neptunio, plutonio americio y curio)	Despreciable
Seguridad y aspectos de no proliferación	Alta	Despreciable
Capacidad de producción	Restringida a pocos países	Ampliamente distribuido
Costo de producción	Alto	Bajo
Calidad del $^{99\text{m}}\text{Tc}$	Sin portador agregado; adecuado para aplicaciones de medicina nuclear	Sin portador agregado; adecuado para aplicaciones de medicina nuclear

1.3.1 Obtención del ^{99}Mo por Fisión de ^{235}U

El proceso de fisión ($^{235}\text{U}(n, f)^{99}\text{Mo}$) es el más utilizado para la obtención de ^{99}Mo debido a la alta sección eficaz de fisión del ^{235}U de alrededor 586 barns ($5,86 \times 10^{-22} \text{ cm}^2$). En este proceso los blancos de uranio son irradiados en reactores de investigación y producción, con flujos neutrónicos aproximadamente de 10^{13} y 10^{14} neutrones térmicos (0,025 eV a temperatura ambiente) por centímetro cuadrado por segundo ($\text{n}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$), con un rendimiento del ^{99}Mo de 6,1 % y con una alta actividad específica del orden de $4,4 \times 10^3 \text{ TBq/g}$ (10^4 Ci/g) [4]. Los blancos más usados en la ruta de fisión son de uranio altamente enriquecido (HEU) con un contenido de ^{235}U de más del 90 % en peso y de bajo enriquecimiento (LEU) con menos del 20 % en peso de ^{235}U [27].

Los dos métodos empleados en la disolución de los blancos mostrados en la Tabla 1.6, son el ácido y el alcalino. El método ácido consta de una solución entre 6 M y 8 M de ácido nítrico y el método alcalino se basa en el empleo de una solución de alrededor 4 M de hidróxido de sodio. La Tabla 1.11 resume estos procesos principales [7].

Tabla 1.11. Resumen de los dos procesos principales para la disolución de los blancos de uranio en el proceso de producción de ^{99}Mo por fisión

Proceso	Productos	Ventajas	Desventajas	Países (Organización)
Ácido: HNO_3 Para disolver sólo el núcleo de blancos de U metálico y UO_2 (sin el revestimiento).	Solución de nitrato (NO_3^-) con U, Mo y productos de fisión, excepto gases y transuránicos (neptunio, plutonio, americio y curio).	- Menor tiempo de procesamiento del blanco. - Menor producción de residuos líquidos. - Rendimiento de ^{99}Mo ligeramente mayor a 85-90%	- Pasos adicionales para separar el ^{99}Mo de la solución del procesamiento. - Proceso adicional de separación de óxidos de nitrógeno gaseosos liberados en el procesamiento del blanco (por la generación de H_2).	- Canadá (Nordion) - Bélgica (IRE) - Rusia (IPPE)
Alcalino: NaOH Para disolver todo el blanco que contiene Al.	- Solución de aluminato de sodio (NaAlO_2) más gases de fisión, metales alcalinos, ioduros, tierras raras. ^{99}Mo como molibdato de sodio (Na_2MoO_4). - Hidrógeno gaseoso. Residuo sólido de uranio más otros productos de fisión y actínidos.	^{99}Mo de alta pureza. - Residuos sólidos adecuados para su almacenamiento. - Gases de fisión que pueden aislarse para su decaimiento.	- Generación de grandes volúmenes de residuos líquidos. - Procesos de seguridad adicional (por la generación de H_2). - Rendimiento de ^{99}Mo menor a 85-90% (puede quedar en el residuo sólido).	- Argentina (CNEA) - Sudáfrica (NTP) - Países Bajos (Mallinckrodt) - Australia (ANSTO)

1.3.1.1 Disolución Ácida

El primer proceso químico para la separación de ^{99}Mo de los productos de fisión fue demostrado por un grupo en el Brookhaven National Laboratory (BNL), Upton, NY, USA. Se usó un elemento combustible de aleación de uranio-aluminio (HEU) revestida de aluminio, el cual, luego de la irradiación en el reactor se disolvió con una solución ácida (ácido nítrico con mercurio) y posteriormente, usaban una columna de alúmina para separar el ^{99}Mo de la solución ácida que contiene los productos de fisión. La misma técnica de separación se usó en muchos otros procesos, entre ellos, el de LITEMOL [4], desarrollado por el Central Institute for Nuclear Research (CINR), Alemania, y el inicialmente usado por ANSTO. En la actualidad ANSTO usa el proceso de disolución alcalina suministrado por la Comisión Nacional de Energía Atómica, CNEA, (basado en la tecnología de Sameh [15]) con la construcción del reactor OPAL provisto por INVAP (Argentina) y puesto en marcha en 2007.

A continuación, se describe el proceso de disolución ácida antiguamente usado por ANSTO.

1.3.1.1.1 Irradiación de los Blancos

El proceso de producción de ^{99}Mo libre de aluminio utilizado anteriormente en ANSTO, derivado del proceso de BNL, usaba pastillas de óxido de uranio (IV) (UO_2) con un enriquecimiento de 1,8 % en peso de ^{235}U (luego incrementado a 2,2 %). Trece de estas pastillas se colocaban en un contenedor de aluminio, conocido como “rocket can” para posteriormente ser irradiadas durante siete días en el reactor HIFAR. En el espacio entre las pastillas y el contenedor de aluminio se introducía óxido de magnesio para poder disipar el calor producido por el proceso de fisión [29]. Este proceso de disolución ácida estuvo en operación desde comienzos de 1980 hasta finales de 2006 [11].

1.3.1.1.2 Separación/Recuperación del ^{99}Mo

El esquema del proceso de disolución ácida, utilizado hasta 2006 en ANSTO, se muestra en la Figura 1.10.

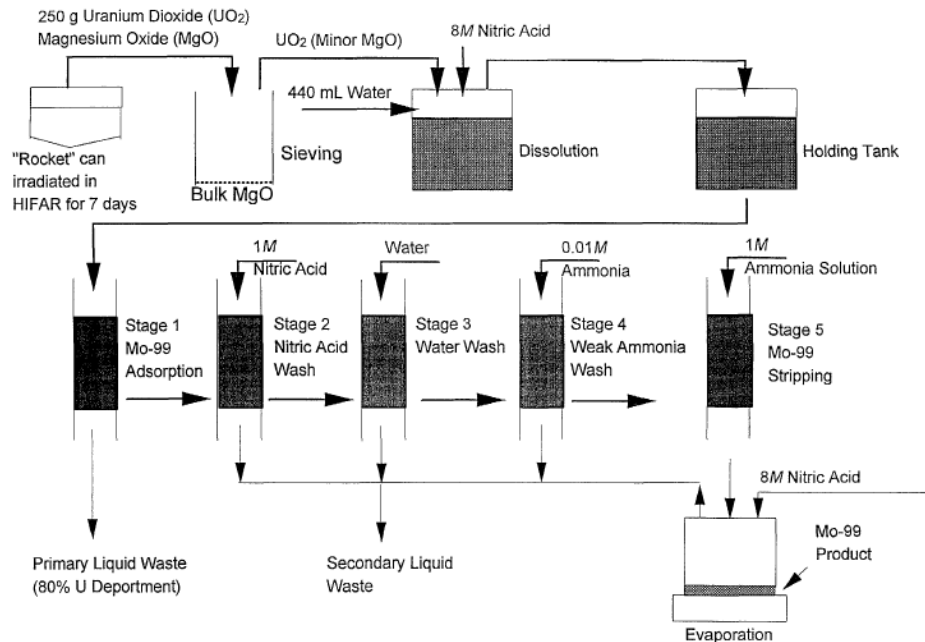


Figura 1.10. Esquema del proceso de disolución ácida para la producción de ^{99}Mo usado hasta 2006 en ANSTO

Una vez irradiadas las pastillas de UO_2 en el reactor se procedía a su disolución en ácido nítrico. La solución resultante se pasaba luego por una columna de alúmina, en la cual se adsorbía el ^{99}Mo y la solución remanente que contenía todo el uranio, los productos de fisión y los transuránicos (neptunio, plutonio, americio y curio) se colectaba como la fracción de residuos líquidos primarios (PLW, de sus siglas en inglés “Primary Liquid Waste”).

Posteriormente la columna de alúmina se lavaba secuencialmente con ácido nítrico, agua y una solución de amoníaco diluida para eliminar las trazas de uranio y de los productos de fisión. Estos lavados se acumulaban como los residuos líquidos secundarios (SLW, de sus siglas en inglés “Secondary Liquid Waste”) cuyo nivel de radiactividad era menor al de los PLW.

Finalmente, se extraía el ^{99}Mo de la columna de alúmina usando una solución de amoníaco concentrada, la cual se llevaba luego a ebullición para eliminar el amoníaco y los radionucleidos residuales (^{131}I y ^{103}Ru). La solución condensada proveniente de la ebullición se juntaba luego con el resto de la fracción SLW.

Anualmente, se producían en promedio 320 litros de corrientes líquidas totales de residuos radiactivos.

1.3.1.2 Disolución Alcalina

A mediados de la década de los '70 Sameh y Ache desarrollaron un proceso de digestión alcalino para tratar las placas de blancos tipo combustibles, de aleaciones uranio-aluminio con uranio altamente enriquecido (UALx, HEU) revestidas con aluminio [7]. Este fue un desarrollo revolucionario en la tecnología de producción de ^{99}Mo , que permitió a los productores satisfacer la demanda global de ^{99}Mo . Sin embargo, este proceso de digestión alcalina no fue aplicado sino hasta 1982, obteniéndose una producción de 100 lotes de ^{99}Mo en Karlsruhe, Alemania, antes de que cerraran las instalaciones de producción en 1983, por razones políticas.

Posteriormente, este método avanzó rápidamente para convertirse en el proceso de producción de ^{99}Mo a escala industrial más eficiente del mundo. Sameh transfirió la tecnología a Mallinckrodt en Petten en 1996. Este se convirtió en el sitio de producción de ^{99}Mo más eficiente y seguro con una cuota de mercado de 30 a 40 %. Además, este proceso fue adoptado por NTP y CNEA; transfiriendo este último dicho proceso a ANSTO y NRC (Inshas, Egipto). El principal paso radioquímico en este proceso es la digestión del blanco de aleación uranio-aluminio en la solución de hidróxido de sodio con la formación de una gran cantidad de hidrógeno gaseoso. Durante este proceso, los precipitados de uranio, elementos transuránicos (neptunio, plutonio, americio y curio), lantánidos, y alcalinotérreos son separados de la solución por filtración. El ^{99}Mo permanece en la digestión alcalina con aluminatos. Finalmente, se separa el ^{99}Mo mediante una serie de intercambiadores aniónicos. Los procesos en operación en CNEA, ANSTO y NTP difieren ligeramente sólo en los pasos de purificación, de acuerdo con la especificación de sus blancos.

En adelante, el proceso de la Comisión Nacional de Energía Atómica (CNEA) se utilizará para describir todo el proceso de producción y obtención del ^{99}Mo , dado que todos los procesos de disolución alcalina tienen como base el proceso de Sameh [15].

1.3.1.2.1 Irradiación de los Blancos

El blanco usado para la producción de ^{99}Mo por fisión es un material que contiene ^{235}U (HEU o LEU) que está diseñado para su irradiación en un reactor nuclear [7]. En la fabricación del blanco de producción de ^{99}Mo se debe considerar tanto la configuración disponible del blanco en el reactor como la generación de calor de fisión. La configuración del blanco y sus dimensiones dependen

mucho del sistema de enfriamiento disponible en la posición de irradiación en el reactor, y respecto al calor de fisión, por lo general la potencia de calentamiento de los blancos de uranio durante la irradiación corresponde a 25 kW aproximadamente, liberando un calor que es comparable con el liberado por los elementos combustibles [6].

El proceso de producción de ^{99}Mo usado en la CNEA, usa blancos dispersados en una configuración de sándwich de 2,9 g/cm³ de uranio (LEU) enriquecido al 19,8 % en peso de ^{235}U y aluminio, tipo miniplacas MTR, en las cuales los recubrimientos son de aluminio y el núcleo (meat) es de una aleación de $\text{UAl}_x(\text{UAl}_3 + \text{UAl}_4)$ (Figura 1.11) [27].

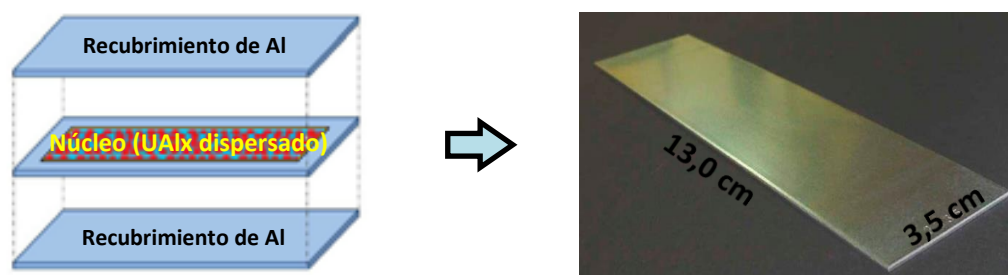


Figura 1.11. Configuración de los blancos usados en el proceso de producción de ^{99}Mo de la CNEA

El proceso de fabricación de blancos dispersados de uranio se muestra de manera esquemática en la Figura 1.12 [13,30,31].

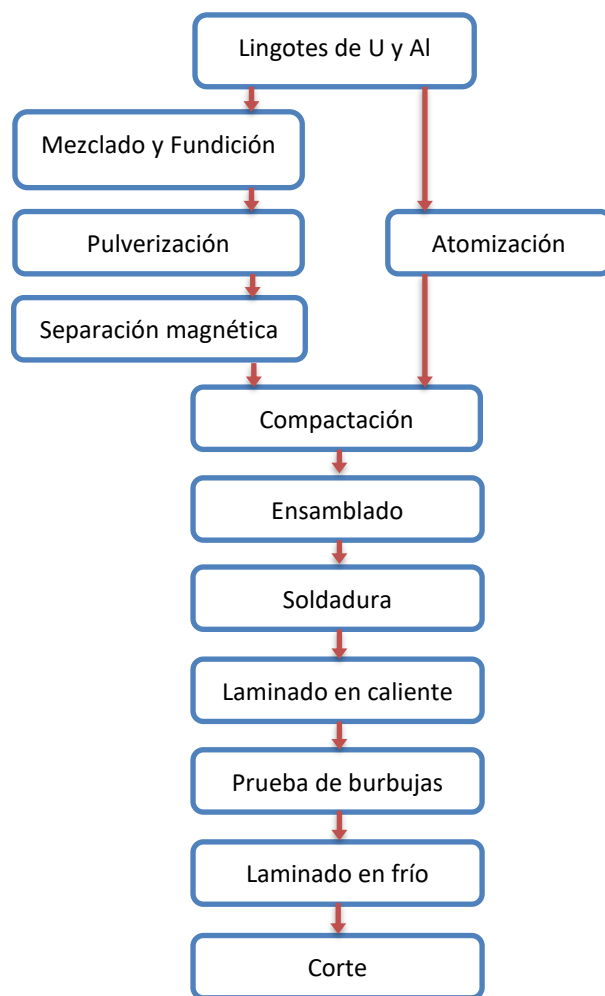


Figura 1.12. Diagrama de flujo del proceso de fabricación de blancos dispersados de uranio para el proceso de producción de ^{99}Mo por fisión

Este proceso de fabricación tiene dos puntos de inicio. El primer punto de inicio, parte de lingotes de uranio y aluminio a los que se les aplica una primera etapa de mezclado y fundición para producir un lingote de UAl_2 . Este lingote se pulveriza hasta convertirlo en polvo, el cual luego se mezcla con polvo de aluminio adicional. Debido a que este proceso de pulverización introduce contaminantes por las herramientas utilizadas, se necesita una separación magnética para remover las impurezas de hierro. El segundo punto de inicio parte del uso de polvos de uranio y aluminio atomizados que simplifica significativamente la fabricación de los blancos de dispersión.

Se pueden usar muchos compuestos o aleaciones de uranio para fabricar los blancos de dispersión para la producción de ^{99}Mo [18]. En la Tabla 1.12 se muestran los posibles candidatos de compuestos y aleaciones de uranio para la fabricación de los blancos.

Tabla 1.12. Densidades teóricas y densidades de uranio de candidatos de compuestos y aleaciones de uranio

Aleaciones o compuestos	Densidad teórica (g/cm ³)	Densidad de U (g U/cm ³)	Densidad de U disperso al 50 % en volumen en el núcleo (g U/cm ³)
UAlx	6,4	4,5	2,3
UAl ₃	6,8	5,1	2,6
UAl ₂	8,1	6,6	3,3
U ₃ O ₈	8,3	7,0	3,5
UO ₂	10,9	9,7	4,8
U ₃ Si ₂	12,2	11,3	5,7
UC	13,6	13,0	6,5
UN	14,3	13,5	6,8
U ₃ Si	15,3	14,7	7,4
U-7,5Zr-2,5Nb	16,5	14,8	7,4
U ₆ Fe	17,4	16,7	8,4
U-0,75Ti	18,6	18,5	9,3
Aleación SiCrAl-U	18,7	18,7	9,4
U	19,0	19,0	9,5

En la Tabla 1.12, el UAlx se refiere a una mezcla de aluminuros de uranio resultantes de la etapa de fundición y mezclado del sistema binario uranio-aluminio. Generalmente, el UAlx consiste principalmente en UAl₃ y UAl₄. Se considera que el 50 % en volumen sea el límite práctico para la dispersión de los núcleos (meats) fabricados por unión por laminación (roll bonding). Dependiendo del tipo de aleación y compuesto de uranio usado en el núcleo, la densidad del uranio de los blancos de dispersión puede variar entre 2,3 a 9,5 g U/cm³.

Siguiendo con el diagrama de flujo de la Figura 1.12, luego del proceso de separación magnética le sigue la compactación del polvo de uranio y aluminio que conforma el núcleo, para el posterior ensamblado de las placas (de aleación de Al 6061) con el marco (de aleación de Al 6061), que va a contener el núcleo, y el sellado de todos los componentes mediante soldadura. Al sándwich ensamblado, se le aplica luego un proceso de laminación en caliente (alrededor de 500 °C), para

reducir el espesor de la placa. Después del proceso de laminación se procura realizar una prueba de burbujas para corroborar que no haya burbujas de aire entre los componentes. A esto le sigue un proceso de laminado en frío para reducir el grosor de la placa al valor especificado. Finalmente, se procede al corte y mecanizado de las placas para lograr el largo y ancho requeridos.

Una vez fabricado los blancos, se procede a su irradiación con un flujo térmico de 10^{14} n·cm⁻²·s⁻¹ en el reactor RA-3. El tiempo óptimo de irradiación de los blancos de uranio para lograr una producción de ⁹⁹Mo cercana a la máxima es de 5 a 7 días. Un tiempo de irradiación mayor a éste puede llegar a comprometer la producción por pérdidas del ⁹⁹Mo como consecuencia de su decaimiento radiactivo [7]. La actividad específica del proceso de CNEA es de 14,8 TBq (400 Ci) de 6 días por semana al EOP (de sus siglas en inglés, End Of Processing). Se estima que con el RA-10 la Argentina genere alrededor de 92,5 TBq (2.500) Ci de 6 días de ⁹⁹Mo por semana al EOP y con esto cubrir el 10 % de la demanda mundial, afianzando la provisión de radioisótopos médicos [3,32].

1.3.1.2.2 Separación/Recuperación del ⁹⁹Mo

El proceso de disolución alcalina de los blancos usados en la CNEA para la obtención de ⁹⁹Mo genera cuatro corrientes de residuos radiactivos, cuya complejidad dificulta su inmovilización y acondicionamiento para su posterior disposición final. Estas corrientes son:

- Corriente de sólidos presentes en los filtros de acero inoxidable que contienen uranio, transuránicos, lantánidos y alcalinotérreos.
- Corriente de gases emitidos: kriptón (⁸⁵Kr) y xenón (^{131m}Xe, ¹³³Xe, ^{133m}Xe y ¹³⁵Xe).
- Corrientes líquidas provenientes de la disolución del blanco.
- Otros residuos sólidos provenientes del procesamiento de los blancos (equipos de procesamiento contaminados con material radiactivo).

Los radioxenones y el ¹³¹I son monitoreados del aire que sale por la chimenea. Los radioisótopos de Xe son químicamente inertes (no reactivos) y de corta duración. Todos los gases generados son capturados durante el procesamiento de los blancos en columnas, que contienen carbón activado, colocadas en el circuito de ventilación de la instalación. Allí son adsorbidos y luego de su decaimiento radiactivo se liberan a la atmósfera [33].

Con relación a los residuos radiactivos de los generadores de ^{99m}Tc , se almacenan para su decaimiento (aproximadamente 60 horas para el ^{99m}Tc y 1 mes para el ^{99}Mo) y posterior eliminación como residuos no radiactivos. Estos generadores se devuelven a los proveedores para su desmantelamiento y reciclado; el blindaje se reutiliza pero el resto de los componentes como las columnas, filtros y tubos internos se eliminan como residuos no radiactivos [33].

En la Figura 1.13 se muestra de manera esquemática el proceso de producción de ^{99}Mo empleado en la CNEA [17]. De manera resumida, este proceso se inicia con la digestión y disolución en caliente del blanco de aluminuro de uranio irradiado, con una solución fuertemente alcalina (4 M de NaOH) en un digestor de acero inoxidable. Esta solución alcalina proveniente de la digestión que contiene el ^{99}Mo y aluminatos junto a los productos de fisión solubles en este medio (como I, Te, cationes alcalinos, Sb y demás) se hace pasar luego por una columna para retener el ^{131}I generado por la fisión. Posteriormente, la solución obtenida libre de ^{131}I , se hace pasar por una columna de intercambio aniónico para adsorber el Mo, Zr y Ru (el resto de los productos de fisión van a pasar a conformar la corriente de ILLW). El Mo (con Zr y Ru) se hace pasar luego, en dos etapas sucesivas, por otra columna de intercambio iónico acomplejante, en la cual se extrae luego sólo ^{99}Mo para finalmente ser adsorbido y eluido de una columna de alúmina.

En todo el proceso se generan 8 corrientes de residuos radiactivos (Figura 1.13) las cuales se detallan brevemente a continuación.

Corriente 1: Gases Nobles

Los gases generados son kriptón: ^{85}Kr ($T_{1/2} = 10,756 \text{ a}$) y xenón: ^{131m}Xe ($T_{1/2} = 11,84 \text{ d}$), ^{133}Xe ($T_{1/2} = 5,247 \text{ d}$), ^{133m}Xe ($T_{1/2} = 2,198 \text{ d}$) y ^{135}Xe ($T_{1/2} = 9,14 \text{ h}$).

Los radioxenones son químicamente inertes (no reactivos) y de corta duración. Todos los gases generados son capturados durante el procesamiento de los blancos en tanques de 1.000 L, que contienen carbón activado. Allí son adsorbidos y luego de su decaimiento radiactivo se liberan a la atmósfera. El ^{85}Kr se mantiene retenido hasta que su contribución a la actividad sea mucho menor [17].

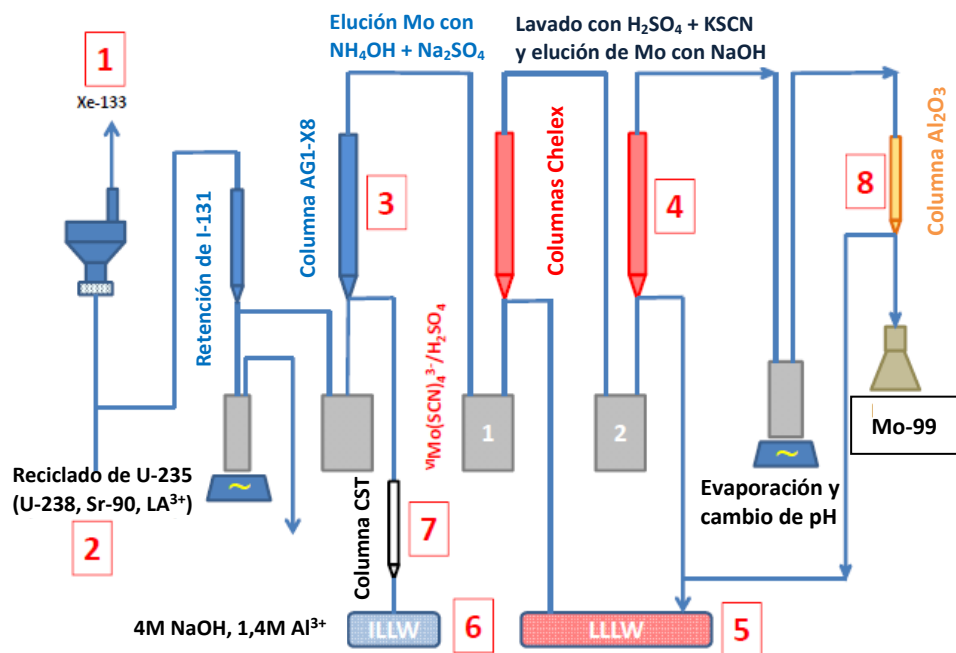


Figura 1.13. Diagrama de flujo simplificado del proceso de producción de ^{99}Mo usado en CNEA, Argentina. Fuente: OIEA

Corriente 2: Filtros de acero inoxidable

El residuo sólido retenido en el filtro de acero inoxidable que proviene de la disolución del blanco irradiado en el medio alcalino contiene uranio como diuranato de sodio y dióxido de uranio (en una proporción aproximada de 90% de UO_2 y 10% de $\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7$, respectivamente). Este uranio puede recuperarse usando procesos como PUREX, UREX o usando procesos de extracción cromatográfica con resinas TBP - XAD o similares. En el filtro de acero inoxidable también quedan retenidos transuránicos, lantánidos y alcalinotérreos [17].

Corriente 3 y 4: Resinas Poliméricas Agotadas

La corriente 3 consta de resinas agotadas de intercambio aniónico AG1-X8, basadas en copolímeros de estireno y divinilbenceno que poseen un grupo funcional de amonio cuaternario iónico, que permite el intercambio aniónico. La función de esta resina es separar el ^{99}Mo del resto de los productos de fisión de la solución alcalina proveniente de la disolución del blanco de uranio irradiado. Al pasar la solución alcalina por la columna AG1-X8, se produce la retención del ^{99}Mo ,

junto al Ru y Zr, y el resto de los productos de fisión fluyen a través de la misma, para conformar las corrientes de residuos líquidos de nivel medio (ILLW, Intermediate Level Liquid Waste) (No. 6 de la Figura 1.13).

La corriente 4 está constituida por dos resinas iguales agotadas tipo quelantes, Chelex-100, que se basan en copolímeros de estireno y divinilbenceno con grupos funcionales complejantes de iminodiacetatos. El ^{99}Mo , junto al Ru y Zr, retenidos en la columna AG1-X8 se eluyen de la misma con una solución de hidróxido de amonio y sulfato de sodio. Luego, a esta solución se le añade tiocianato de potasio (KSCN) en un medio de H_2SO_4 para formar con los iones tiocianatos los complejos $\text{Mo}^{\text{III}}(\text{SCN})_6^{3-}$ y $\text{Mo}^{\text{IV}}(\text{SCN})_6^{2-}$. Al pasar esa solución ácida que contiene los complejos de ^{99}Mo y SCN^- junto con Ru y Zr por la columna Chelex, se produce la retención del ^{99}Mo y la elución del Ru y Zr de la misma, los cuales pasan a formar la corriente de residuos líquidos de nivel bajo (LLLW, Low Level Liquid Waste) (No. 5 de la Figura 1.13). El Mo retenido es eluido luego de la columna Chelex usando una solución alcalina de NaOH. Este proceso de adsorción/elución se hace por duplicado para garantizar un mayor porcentaje de pureza del Mo obtenido [17].

Corriente 5: Residuos Líquidos de Nivel Bajo (LLLW, Low Level Liquid Waste)

Esta corriente líquida consta de una solución ácida que contiene Zr, Ru y SCN^- provenientes de las columnas Chelex-100 [17].

Corriente 6: Residuos Líquidos de Nivel Medio (ILLW, Intermediate Level Liquid Waste)

Esta corriente consiste en una solución fuertemente alcalina (alrededor de 4 M de NaOH) que contiene una alta concentración de aluminio (entre 1 y 1,4 M) y los productos de fisión del uranio irradiado que habían pasado a través de la columna AG1-X8 [17].

Corriente 7: Columna de CST (^{137}Cs -Silicotitanato)

Esta corriente se basa en las columnas de silicotitanato cuya función es retener al ^{137}Cs proveniente de la irradiación del uranio, para así poder disminuir la alta actividad del residuo radiactivo, proporcionada principalmente por este radioisótopo.

La Figura 1.14 muestra la variación de la actividad del residuo radiactivo, que contiene los productos de fisión del uranio, con la remoción del ^{137}Cs . Se observa que, con la remoción del cesio, la actividad del residuo radiactivo disminuye aproximadamente, en dos órdenes de magnitud en un tiempo estimado de 5 años y en 4 órdenes de magnitud en el doble del tiempo. En esto radica la importancia del uso de la columna de silicotitanato.

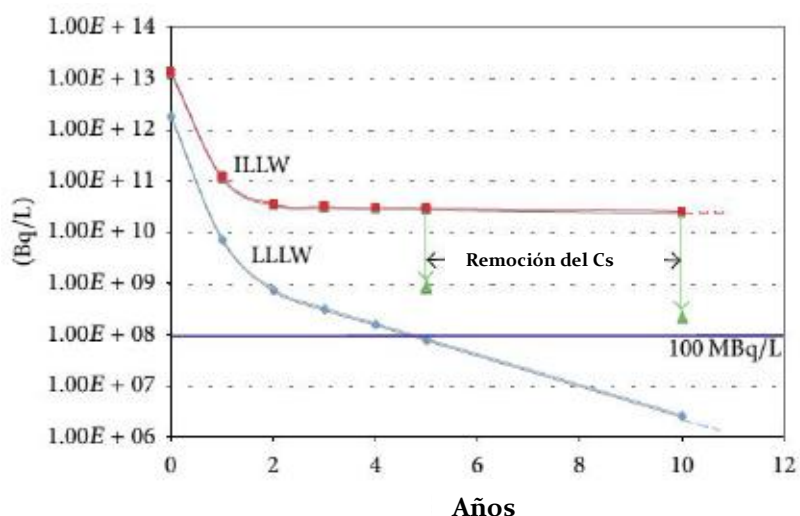


Figura 1.14. Cambio en la actividad de las corrientes de residuos radiactivos con la remoción del ^{137}Cs

Corriente 8: Columna de Alúmina (Al_2O_3)

Esta corriente contiene las columnas de alúmina en las cuales se hizo pasar el ^{99}Mo en su etapa final para la obtención del ^{99}Mo a usar en los generadores de $^{99}\text{Mo}/^{99\text{m}}\text{Tc}$ [17].

Al final de todo el proceso se generan, anualmente, alrededor de 500 litros de residuos ILLW y 400 litros de residuos LLLW, los cuales se almacenan.

1.3.2 Obtención del ^{99}Mo por Activación Neutrónica

Una alternativa a la producción de ^{99}Mo por fisión de ^{235}U en blancos LEU o HEU es la activación neutrónica del molibdeno, referido a la reacción nuclear $^{98}\text{Mo}(n,\gamma)^{99}\text{Mo}$. Esta estrategia tecnológica

establecida inicialmente para la producción de ^{99}Mo fue mayormente abandonada cuando el ^{99}Mo obtenido por fisión ^{235}U estuvo ampliamente disponible [34,35], dado que no se puede obtener ^{99}Mo de alta actividad específica mediante la reacción (n, γ) . Esto se debe a que la sección eficaz para neutrones térmicos de la reacción (n, γ) del ^{98}Mo es relativamente baja (0,13 barn), siendo 300 veces menor que la sección eficaz para la fisión del ^{235}U [36].

Este método se describe a continuación.

1.3.2.1 Irradiación de los Blancos

La producción de ^{99}Mo por activación neutrónica consiste en la irradiación de blancos de molibdeno natural – con un contenido de 24,13 % de ^{98}Mo – o enriquecido en este isótopo, durante ocho días con flujos de neutrones térmicos del orden de 10^{13} a 10^{14} $\text{n}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$. Al final del proceso de irradiación (EOB, End Of Bombardment), la actividad específica evaluada es de aproximadamente 59,2 GBq (1,6 Ci) $^{99}\text{Mo}/\text{g}$ para blancos de molibdeno natural o 222 GBq (6 Ci) $^{99}\text{Mo}/\text{g}$ para blancos enriquecidos con 98 % en peso de ^{98}Mo . Estos valores son 10^4 veces menores a los valores de actividad específica obtenidos mediante el proceso de fisión [36,37].

El tipo de blanco usado para este método es trióxido de molibdeno (MoO_3) en polvo (densidad aprox. $2,5 \text{ g}/\text{cm}^3$) o molibdeno metálico (densidad aprox. $9,75 \text{ g}/\text{cm}^3$) ambos con molibdeno natural o enriquecido. El uso de blancos de molibdeno natural dificulta la posibilidad de obtener ^{99}Mo de alta actividad específica, debido a la gran cantidad de isótopos que tiene el molibdeno (35 en total), de los cuales siete – con masas 92, 94, 95, 96, 97, 98 y 100 – son naturales y tienen abundancias de 14,7%, 9,19%, 15,9%, 16,7%, 9,58%, 24,3% y 9,74%, respectivamente. Adicionalmente, cuatro de esos isótopos tienen secciones eficaces térmicas mayores a la del ^{98}Mo , a saber 0,34; 13,4; 0,5 y 14,4 barn correspondientes a los isótopos 94, 95, 96 y 97 respectivamente, y por lo tanto, provocan una disminución en la probabilidad de captura de neutrones por parte del ^{98}Mo [11].

El uso de ^{98}Mo enriquecido sería un paso positivo porque el enriquecimiento del blanco igual o mayor al 96 % aumenta el rendimiento de producción y la actividad específica del ^{99}Mo en un factor de 4 aproximadamente. Sin embargo, la baja sección eficaz de captura de la reacción para neutrones térmicos (0,13 barn), el alto costo del blanco enriquecido (alrededor de 4.200 USD por gramo) [38]

junto con las grandes cantidades que se requieren anualmente (aproximadamente 460 kg/año) [27] precisa un sistema de recuperación y reciclado de los blancos irradiados de ^{98}Mo [11,36].

1.3.2.2 Separación/Recuperación de ^{99}Mo

La solución de disolución depende del tipo de blanco utilizado en el proceso de producción de ^{99}Mo . El polvo de MoO_3 se puede disolver fácilmente en hidróxido de sodio y para disolver molibdeno metálico se utiliza una solución alcalina de peróxido de hidrógeno o también un proceso electroquímico. El molibdeno metálico tarda más tiempo en disolverse que el polvo de MoO_3 . La pureza del blanco de molibdeno natural debe ser mayor al 95 % y no debe contener trazas detectables de tungsteno, dado que su irradiación produce ^{188}Re por decaimiento radiactivo del ^{188}W , el cual es difícil de separar del $^{99\text{m}}\text{Tc}$ debido a que sus propiedades químicas son similares [11].

La extracción por solvente es el método más apropiado para separar el $^{99\text{m}}\text{Tc}$ del ^{99}Mo de baja actividad específica. Entre las tecnologías desarrolladas, se encuentra la conversión de ^{99}Mo irradiado por activación neutrónica en una forma de gel como molibdato de zirconio y la posterior carga del gel dentro de una columna, seguido por la elución del $^{99\text{m}}\text{Tc}$ [39]. Esta estrategia ampliamente evaluada, involucra diversas etapas, las cuales se mencionan a continuación [4,40]:

- Disolución del blanco irradiado para preparar una solución de molibdato de ^{99}Mo .
- Reacción de la solución de molibdato de ^{99}Mo con una solución de zirconio de pH adecuado para la precipitación de polimolibdato (^{99}Mo) de zirconio.
- Filtración rápida del gel insoluble de polimolibdato (^{99}Mo) de zirconio.
- Deshidratación del filtrado bajo condiciones controladas de temperatura y flujo de aire.
- Fragmentación del filtrado desecado y conversión a gránulos adecuados para su dispersión en columnas individuales.

El aspecto negativo de este tipo de tecnología es la posterior transferencia de los gránulos de molibdato (^{99}Mo) de zirconio a las columnas, para lo cual se necesita definir el tipo de generador, si es portátil (el cual necesita de 6 a 12 gramos de material para su llenado) o centralizado (que requiere mayor contenido de material). Las condiciones de diseño, blindaje y del suministro de la solución salina del $^{99\text{m}}\text{Tc}$ son aspectos que deben planeados y testeados antes del suministro del radionucleido al paciente.

Uno de los puntos más favorables de la activación neutrónica es la escasa cantidad de residuos radiactivos generados durante la irradiación y procesamiento de los blancos. Dado que no se generan productos de fisión, las condiciones de blindaje durante todo el proceso y las tasas de dosis son mucho menores a aquellas del proceso de fisión. Los otros productos de activación generados en el proceso, decaen dentro de un periodo razonable, de tal manera que los residuos sólidos y líquidos pueden ser tratados como residuos de nivel bajo después de aproximadamente seis meses.

A continuación, se resumen otros métodos usados para separar el ^{99m}Tc del ^{99}Mo producido por activación neutrónica de ^{98}Mo .

1.3.2.2.1 Extracción del ^{99m}Tc de la Solución de ^{99}Mo con Metiletilcetona

El método clásico de separación del ^{99m}Tc de la solución de molibdato por extracción con solvente usando metiletilcetona (Methyl Ethyl Ketone, MEK) es simple y capaz de proporcionar una alta pureza radioquímica y una alta concentración radioisotópica de ^{99m}Tc [41]. El método de extracción MEK fue reemplazado por la tecnología de generador de columna de alúmina cuando la producción del ^{99}Mo por fisión de ^{235}U estuvo disponible en el mercado mundial a precios favorables. Este método actualmente se utiliza en Rusia para la producción y distribución de 4,44 TBq (120 Ci) de ^{99m}Tc en, aproximadamente, 21 centros de diagnóstico en San Petersburgo [42]. Usando tecnología similar, la planta Medradiopreparat en Moscú produce regularmente ^{99m}Tc para el suministro de varias clínicas locales y el Centro Atommed en Moscú ha desarrollado un método de entrega semiautomático de ^{99m}Tc controlado por computadoras basado en la extracción MEK del ^{99m}Tc seguido por un paso de purificación por intercambio iónico. El sistema capaz de manejar alrededor de 296 GBq (8 Ci) de ^{99}Mo incluye unidades pequeñas de escala individual que puede ser operado con seguridad en instalaciones de farmacéuticas centralizadas [42].

1.3.2.2.2 Columna de Extracción de Fase Sólida

También se ha explorado la posibilidad de adsorber el ^{99}Mo en una columna cromatográfica que contiene un adsorbente en fase sólida seguido de una elución posterior de ^{99m}Tc con MEK [43,44]. Este concepto como una extensión del procedimiento de extracción MEK, es atractivo ya que usaría

la ruta de producción $^{98}\text{Mo}(n, \gamma)^{99}\text{Mo}$ y al mismo tiempo ofrecería la conveniencia de una separación basada en columna.

1.3.2.2.3 Termoseparación de $^{99\text{m}}\text{Tc}$ del $^{99}\text{MoO}_3$ por Sublimación

Esta estrategia para la obtención de $^{99\text{m}}\text{Tc}$ de masas voluminosas de $^{98}\text{Mo}(n, \gamma)^{99}\text{Mo}$ por sublimación tiene la ventaja de las diferentes propiedades de volatilización de los óxidos de molibdeno y tecnecio [45]. Tales generadores estaban en uso en Australia y podían producir multicuries de actividad de $^{99\text{m}}\text{Tc}$ pero sólo con rendimientos del 20 al 25 %. Los esfuerzos de refinamiento posteriores en Hungría aumentaron los rendimientos de $^{99\text{m}}\text{Tc}$ hasta aproximadamente el 50 % [46].

1.3.2.2.4 Generador de Sorbente de Alta Capacidad Basado en Columna

Se han desarrollado sorbentes capaces de estabilizar cantidades más grandes de molibdeno para su uso en sistemas de cromatografía en columna y se han incluido en compuestos de polizirconio [47] y de oxiclورو de polititanio [48]. Otra estrategia para preparar generadores basados columnas usando $^{98}\text{Mo}(n, \gamma)^{99}\text{Mo}$, era alúmina sintética funcionalizada con sulfato [49]. En los últimos años los sorbentes basados en nanomateriales han llamado la atención debido a su alta área superficial y a su reactividad intrínseca superficial, lo cual les permite tener una mayor capacidad de sorción de los sorbentes convencionales. Tres diferentes sorbentes basados en nanomateriales se han aplicado exitosamente en la preparación de generadores de radionucleidos cromatográficos que usan $^{98}\text{Mo}(n, \gamma)^{99}\text{Mo}$, a saber, óxidos de titanio [50], zirconio [51] y aluminio [52].

1.3.2.2.5 Generador Electroquímico

La separación electroquímica ha sido exitosa para la preparación de ^{90}Y , ^{188}Re y $^{99\text{m}}\text{Tc}$ [53,54]. El uso de la electroquímica para la producción rutinaria de $^{99\text{m}}\text{Tc}$ es atractivo debido a que el proceso electroquímico proporciona la separación y la concentración en un paso. Esta tecnología es adaptable incluso cuando la actividad específica del ^{99}Mo es baja (3,7 GBq/g o 100 mCi/g). Está disponible un sistema completo automatizado para la separación clínicamente útil de ^{90}Y del ^{90}Sr [55], por lo que se espera la adaptación de dicha tecnología al generador $^{99}\text{Mo}/^{99\text{m}}\text{Tc}$.

1.4 Producción de ^{99}Mo Basado en Aceleradores

Como una alternativa tecnológica importante al uso de reactores, el uso de aceleradores representa un enfoque prometedor para la producción de ^{99}Mo sin los requisitos para los blancos por fisión o activación. En la Tabla 1.13 se muestran varias reacciones nucleares basadas en aceleradores que pueden ser útiles para producir ^{99}Mo y $^{99\text{m}}\text{Tc}$, junto a sus correspondientes secciones eficaces de reacción [42].

Tabla 1.13. Producción de ^{99}Mo y $^{99\text{m}}\text{Tc}$ por aceleradores

Proceso	Reacción nuclear	Sección eficaz de fisión, σ (barn)*
Foto-fisión⁺	$\gamma + {}^{238}\text{U} \rightarrow {}^{99}\text{Mo} + \text{productos de fisión y transuránicos} + 2\text{n}$	0,16
Foto-transmutación	$\gamma + {}^{100}\text{Mo} \rightarrow {}^{99}\text{Mo} + \text{n}$	0,16
	$\text{p} + {}^{100}\text{Mo} \rightarrow {}^{99}\text{Mo} + \text{p} + \text{n}$	0,15
Producción directa de $^{99\text{m}}\text{Tc}$	$\text{p} + {}^{100}\text{Mo} \rightarrow {}^{99\text{m}}\text{Tc} + 2\text{n}$	0,20

*1 barn = 10^{-24} cm^2

⁺ Rendimiento de fisión de ^{99}Mo = 6 %

Los avances tecnológicos en el uso de las rutas de aceleradores pueden permitir el éxito de este concepto, aun cuando se necesita una evaluación cuidadosa de varios asuntos relacionados a los límites prácticos de la irradiación de volúmenes y a las bajas secciones eficaces de las rutas de reacción.

A continuación, se describen los métodos de producción de ^{99}Mo mediante aceleradores presentados en la Tabla 1.5.

1.4.1 Foto-fisión de ^{238}U

Se ha realizado un gran esfuerzo en investigar la producción de ^{99}Mo usando blancos de ^{238}U mediante una reacción de foto-fisión $^{238}\text{U}(\gamma, f)^{99}\text{Mo}$ [56]. En este proceso, se hace incidir un haz de electrones de alta intensidad (30 a 50 MeV) en un blanco con Z (número atómico) alto (por ejemplo, tungsteno o tantalio) para producir fotones por radiación de frenado (Bremsstrahlung), los cuales se enfocan luego en un blanco de ^{238}U para provocar su fisión. Después de la irradiación, se procesa el blanco de uranio de la misma manera que la ruta HEU para recuperar el ^{99}Mo .

La ventaja de este método es la gran cantidad de ^{99}Mo que se puede producir, pero el uso de celdas calientes junto al procesamiento y disposición de los residuos radiactivos pueden ser inconvenientes para la comercialización de esta tecnología [27,57,58]. En 2008, un estudio realizado por TRIUMF en Canadá reveló que la técnica de aceleradores de foto-fisión es una aproximación viable para la producción de ^{99}Mo [57]. En 2009, Nordion y TRIUMF firmaron un acuerdo para desarrollar una tecnología denominada ZEUM (siglas en inglés, Zero-Enriched Uranium Mo-99) para producir ^{99}Mo por la ruta de foto-fisión, mediante la construcción de un acelerador de electrones de alta potencia, por parte de TRIUMF y del desarrollo químico de los blancos de parte de Nordion [59]. En 2015 se finalizó la construcción de una planta piloto para la producción preliminar de ^{99}Mo .

1.4.2 Foto-Transmutación de ^{100}Mo

Los métodos de transmutación se pueden categorizar en los basados en protones y los basados en fotones. En la transmutación basada en protones, se usan ciclotrones de protones para producir radioisótopos médicos de cortos períodos de semidesintegración. Sólo algunos ciclotrones son capaces de producir ^{99}Mo usando las reacciones $^{100}\text{Mo}(n, 2n)^{99}\text{Mo}$ y $^{100}\text{Mo}(p, pn)^{99}\text{Mo}$, ninguna de las cuales son adecuadas para producir más que una pequeña fracción de las cantidades requeridas de ^{99}Mo [57]. Además, protones con energías superiores a 19 MeV y menores a 10 MeV pueden provocar un incremento en la dosis de los pacientes debido a la generación de radioisótopos del Tc como consecuencia del incremento de la sección eficaz para las reacciones $^{98}\text{Mo}(p, 3n)^{96m}\text{Tc}$ y $^{98}\text{Mo}(p, 3n)^{96g}\text{Tc}$, en el primer caso, y $^{94}\text{Mo}(p, n)^{94g}\text{Tc}$, $^{95}\text{Mo}(p, n)^{95g}\text{Tc}$ y $^{96}\text{Mo}(p, n)^{96g}\text{Tc}$, en el segundo [60,61].

Las transmutaciones fotonucleares involucran reacciones $^{100}\text{Mo}(\gamma, n)^{99}\text{Mo}$ que usan la sección eficaz de un dipolo de resonancia de aproximadamente 0,1 barn y energías de fotones entre 12 y 17 MeV. La radiación Bremsstrahlung es producida por el bombardeo de blancos (converter) de alto Z con electrones de alta energía. Sin embargo, el espectro Bremsstrahlung es amplio y el rendimiento del fotón en la región de sección eficaz del dipolo de resonancia es baja, razón por la cual la transmutación del ^{100}Mo a ^{99}Mo podría ser ineficiente [62].

Con la finalidad de mejorar la velocidad de conversión de ^{100}Mo a ^{99}Mo usando una reacción fotonuclear (γ, n) se requiere un proceso que genere fotones gammas de mayores intensidades de energías en el rango de energía del dipolo de resonancia. Tal método sería el de dispersión de Compton de fotones por el uso de laser (LCS, Laser-Compton Scattering), en lugar de los fotones de

Bremsstrahlung convencionales. Esta opción ha sido ampliamente estudiada a niveles conceptuales en el pasado [63]. En este método, la elección de los LCS como la fuente de radiación gamma permite la obtención de fotones gamma (γ) cuasi mono energéticos, lo cual permite que los fotones gamma generados coincidan con el rango de energía del dipolo de resonancia y con esto se maximice la reacción fotonuclear y, por ende, la producción de ^{99}Mo [64].

1.4.3 Producción Directa de $^{99\text{m}}\text{Tc}$

La producción directa de $^{99\text{m}}\text{Tc}$ mediante un haz de protones energéticos en un ciclotrón, usando la reacción nuclear $^{100}\text{Mo}(p, 2n)^{99\text{m}}\text{Tc}$ puede hacer posible la distribución local de $^{99\text{m}}\text{Tc}$. Este concepto fue inicialmente estudiado en 1971 [65] y posteriormente corroborado por diversos investigadores [66–69]. Es posible obtener 2,59 TBq (70 Ci) de $^{99\text{m}}\text{Tc}$ en dos bombardeos de 6 horas usando un ciclotrón de energía media y alta corriente (24 MeV y 500 mA) [67,70,71]. La producción directa de $^{99\text{m}}\text{Tc}$ usando ciclotrones es por lo tanto una aproximación prometedora incluso cuando existen asuntos relacionados a la disponibilidad a largo plazo y al costo de ^{100}Mo . El $^{99\text{m}}\text{Tc}$ producido por esta ruta podría satisfacer la demanda local pero sólo podría ser distribuido regionalmente. La separación de $^{99\text{m}}\text{Tc}$ de los blancos de ^{100}Mo irradiados es más compleja que la separación de $^{99\text{m}}\text{Tc}$ del $^{98}\text{Mo}(n, \gamma)^{99}\text{Mo}$ de baja actividad específica. Una vez que la tecnología esté bien desarrollada, se estima que una distribución geográfica de ciclotrones de aproximadamente 200 a 300 podría satisfacer la demanda mundial de $^{99\text{m}}\text{Tc}$ [42].

1.4.4 Sistema Subcrítico Impulsado por Acelerador

Otra estrategia posible para la producción de ^{99}Mo es por ADS (de sus siglas en inglés, Accelerator-Driven Subcritical System), la cual es una combinación única de aceleradores con reactores nucleares sub-críticos. El sistema consiste básicamente en un acelerador de protones que lleva su haz hacia un blanco de espalación (spallation) muy masivo, tal como plomo, tantalio, tungsteno y uranio para producir un flujo de neutrones de espalación (spallation neutron flux), que a su vez está acoplado a un núcleo sub-crítico enfriado con metal líquido. El blanco de espalación está rodeado por un ensamble que consiste en blancos secundarios de ^{235}U (LEU). Dentro de este núcleo sub-crítico se puede adaptar el espectro de neutrones de esos campos de irradiación para la producción de ^{99}Mo . Cada colisión de un protón produce hasta 30 neutrones rápidos con energías entre 1 y 10

MeV, que a su vez son moderados para producir neutrones epitérmicos que son luego capturados por el ^{98}Mo para producir ^{99}Mo [42].

Con este concepto se puede obtener ^{99}Mo por una reacción (n, γ) con una actividad específica relativamente alta debido a que la sección eficaz de los neutrones epitérmicos es 50 veces mayor a la sección eficaz de los neutrones térmicos. Además, se puede obtener el ^{99}Mo del procesamiento químico del ensamble de blancos secundarios de ^{235}U (LEU). Se ha realizado una investigación conjunta sobre este método por el Instituto de Física y Tecnología de Járkov (Kharkiv), en Ucrania, y por el Centro de Investigación Nuclear de Bélgica. El sistema ADS MYRRHA en Bélgica puede ser una alternativa para los reactores nucleares [72].

1.4.5 Emisor de Neutrones Híbrido Subcrítico Intenso

Investigadores del Instituto de Investigación y Laboratorios Nucleares en Fénix (Madison, Wisconsin) desarrollaron un sistema compacto y relativamente económico que consiste en una piscina de solución de nitrato de uranilo (LEU) o sulfato de uranilo (LEU) en un núcleo sub-crítico impulsado por un haz de deuterio-tritio (D-T). En este método conocido como SHINE (“Subcritical Hybrid Intense Neutron Emitter”), el berilio que rodea la piscina proporciona reflexión y multiplicación neutrónica. En este sistema, primero se ioniza el deuterio gas por microondas, luego un acelerador de corriente continua (DC) de baja energía (300 – 350 keV) impulsa los iones a través de la cámara del blanco que contiene tritio gaseoso para producir neutrones de alta energía mediante la reacción D-T. Los neutrones entran luego en una solución acuosa de nitrato o sulfato de uranilo (LEU), en la cual se multiplican sub-críticamente. La concentración de uranio en la solución se debe controlar para mantener una piscina sub-crítica [73].

A diferencia de un reactor, este sistema no alcanza la criticidad y, por lo tanto, no crea una cadena de reacción nuclear auto-sostenida. Se puede recuperar periódicamente o en forma continua el ^{99}Mo producido de la fisión del ^{235}U en la solución. Entre las ventajas cuentan, falta de criticidad nuclear, minimizando la posibilidad de un accidente nuclear, bajo calor, eliminando la posibilidad de que se funda el núcleo (meltdown) y generación reducida de residuos nucleares. El plan conceptual de SHINE incluye un sistema de energía de fisión de 250 kW que puede producir alrededor de 92.500 TBq (2.500 kCi) de ^{99}Mo de 6 días por semana. La separación del ^{99}Mo es idéntica a la de las rutas de fisión de ^{235}U basadas en reactores [73].

1.5 Estrategia Propuesta Usando Reactores

El proceso actual de producción de ^{99}Mo por fisión de ^{235}U mediante disolución alcalina (sección 1.3.1.2) – utilizado en Argentina (CNEA), Sudáfrica (NTP), Países Bajos (Mallinckrodt) y Australia (ANSTO) (Tabla 1.11) – genera una cantidad apreciable de residuos líquidos de nivel medio (ILLW) y bajo (LLLW) en relación a la cantidad de producto obtenido, los cuales deben ser gestionados en forma segura. En Argentina, en la actualidad, estos residuos líquidos permanecen almacenados.

En este contexto, sería muy ventajoso desarrollar un proceso que no genere tal volumen de residuos. Dado que la generación de ILLW y de LLLW proviene de la disolución de todo el blanco, un proceso que permita el uso de nuevos blancos de otros materiales para producir ^{99}Mo ayudaría a reducir estas corrientes problemáticas.

Es por ello que esta tesis propone el concepto de generación de nuevos blancos que permitan una extracción líquida selectiva del ^{99}Mo generado, quedando en el sólido la mayor parte de los restantes productos de fisión y actínidos que posteriormente se pueden inmovilizar convirtiéndolos en un óxido.

Se trata de blancos tipo “sphere-pac fuel” [74–76] constituidos por matrices porosas, transparentes a neutrones, con buenas propiedades de conducción térmica, y resistentes a la radiación. La idea es incorporar ^{235}U o ^{98}Mo a dicho material, y luego del proceso de fisión o activación, extraer selectivamente el ^{99}Mo generado mediante el uso de una solución acuosa, quedando, en el caso de incorporar ^{235}U , el resto de los productos de fisión y los actínidos en el sólido.

Para ello se propone la fabricación de nuevos blancos como carburos u óxidos metálicos, de porosidad jerárquica que permitan la elución selectiva del ^{99}Mo presente en los poros del material (Figura 1.15).

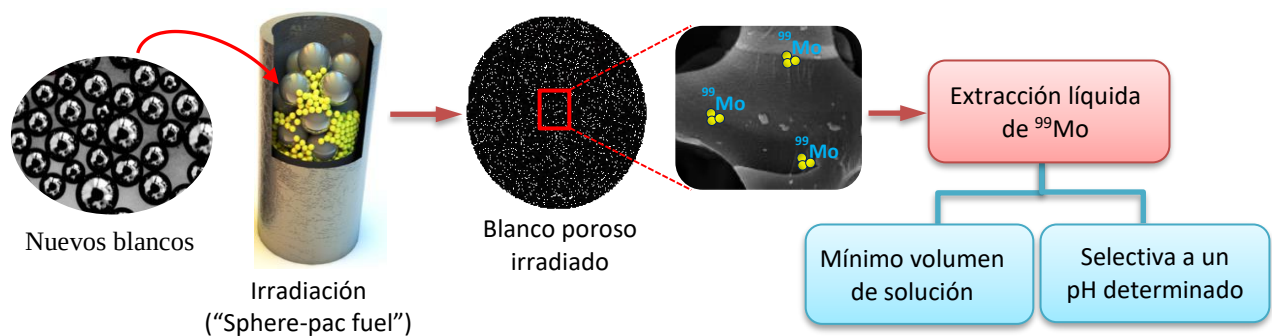


Figura 1.15. Estrategia general propuesta para la obtención selectiva de ^{99}Mo , con el objeto de minimizar las corrientes de residuos

Estos materiales conocidos como cerámicos derivados de polímeros (en inglés, Polymer-Derived Ceramics, PDCs), consisten en compuestos netamente inorgánicos obtenidos de la condensación de los precursores de cerámicos o precerámicos (polímeros) mediante un tratamiento térmico adecuado bajo una atmósfera controlada [77]. Los precursores de cerámicos proporcionan a los cerámicos una composición química adaptada y una organización nanoestructural definida y consolidada mediante un tratamiento térmico bajo la atmósfera controlada [78].

1.5.1 Cerámicos Derivados de Polímeros

El proceso de formación de los PDCs se muestra en la Figura 1.16 [77,78].

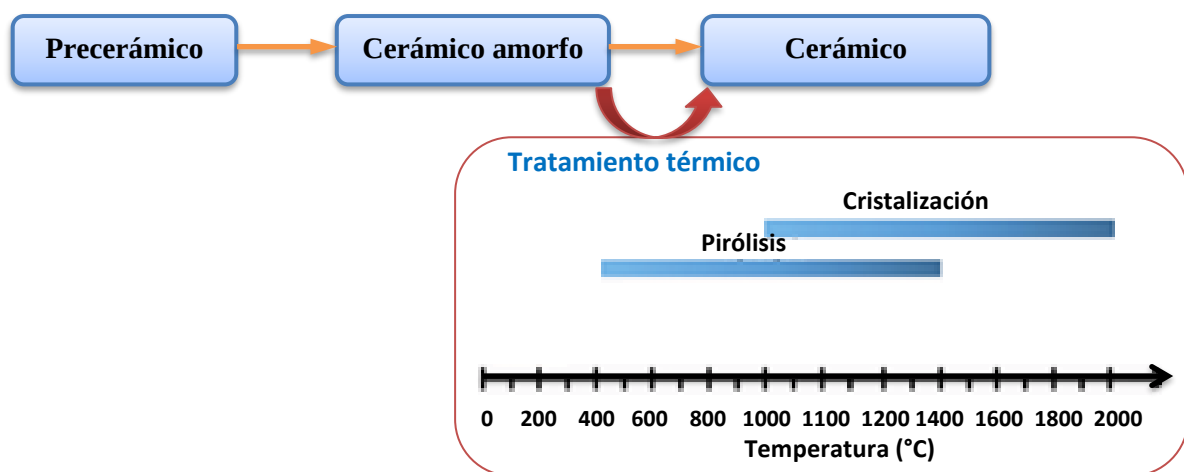


Figura 1.16. Proceso de formación de los cerámicos derivados de polímeros

1.5.1.1 Polímeros Precerámicos

En la presente tesis se usarán como precursores resinas de intercambio iónico, Diaion® CR11 y Amberlite® IRA 900 Cl, en las cuales se adsorberán los metales de interés, a saber, V, Mo y U para la obtención final del material cerámico (carburo u óxido). Las resinas Diaion® CR11 y Amberlite® IRA 900 Cl consisten en la copolimerización de estireno (Figura 1.17) con un agente reticulación, a saber divinilbenceno (Figura 1.17), en una suspensión acuosa [79]. Debido a la insolubilidad del monómero en agua, este precipitará en forma de esferas. La adicción de un agente iniciador a este monómero, en presencia de calor, produce radicales libres que inician una reacción en cadena, en la cual las unidades de monómeros se van uniendo a la cadena polimérica. Debido a que el estireno tiene sólo un doble enlace para la reacción en cadena, los polímeros producidos solamente por el estireno estarán formados de muchas cadenas no conectadas y este polímero hidrofóbico será soluble en solventes orgánicos como el divinilbenceno. Los dos o más dobles enlaces de este agente reticulante, divinilbenceno, son capaces de reaccionar en una cadena de polímero separada, conduciendo a la red de cadena de polímeros única y cuasi infinita. La estructura macroporosa continua de la matriz de la resina se debe a la polimerización de los monómeros en presencia de un diluyente inerte que es miscible con los monómeros pero inmisible con la cadena de polímero en crecimiento [80].

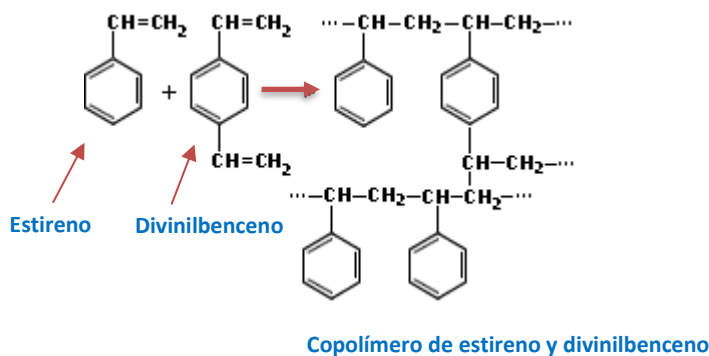


Figura 1.17. Estructuras del estireno, divinilbenceno y de un monómero del copolímero de estireno divinilbenceno

Las resinas Diaion® CR11 y Amberlite® IRA 900 Cl son el resultado de la funcionalización del copolímero de estireno y divinilbenceno con grupos de iminodiacetato que permite la

acomplejación de los elementos de interés, para la primera (Figura 1.18a), y con grupos de amonio cuaternarios que permiten el intercambio aniónico, para la segunda (Figura 1.18b).

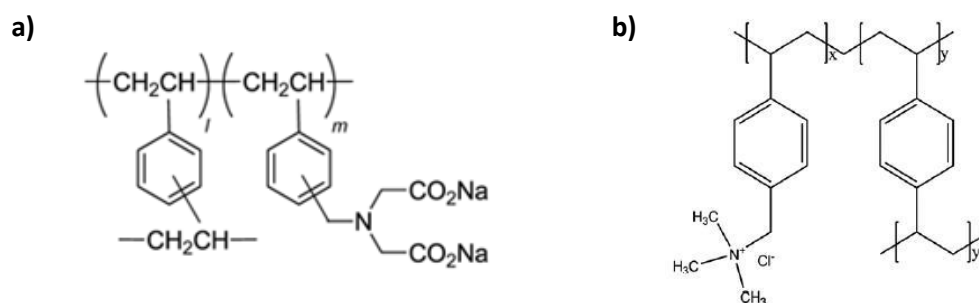


Figura 1.18. Estructura de los grupos funcionales: **a)** iminodiacetatos para las resinas tipo quelantes Diaion® CR11 y **b)** amonio cuaternarios para las resinas de intercambio iónico Amberlite® IRA 900 Cl

La resina quelante Diaion® CR11 presenta diferentes cambios estructurales de acuerdo a la protonación y desprotonación a diferentes valores de pH, lo cual se muestra en la Figura 1.19. Se puede observar que a bajos valores de pH se produce la protonación del nitrógeno del grupo amino, y a medida que se incrementa el pH se va generando la desprotonación de los grupos acetatos y por último del grupo amino. Esta variación estructural le proporciona a esta resina, una excelente capacidad de adsorber diferentes especies iónicas de manera selectiva a un valor de pH determinado.

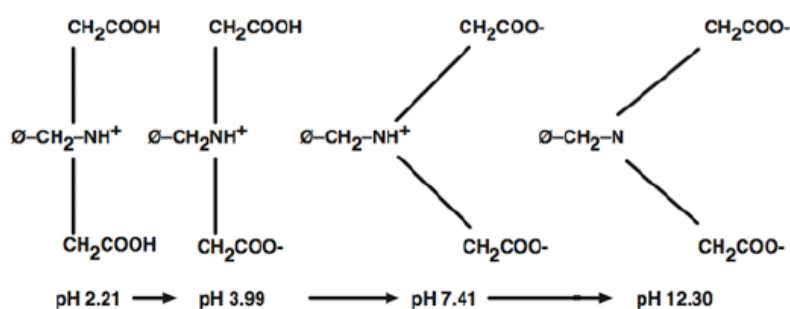


Figura 1.19. Cambios en la estructura de la resina quelante Diaion® CR11 en función del pH

1.5.1.2 Conversión de Polímero a Cerámico

Se pueden distinguir dos parámetros principales que influyen en el proceso de formación de los cerámicos a partir de la transformación del polímero. Estos se resumen a continuación.

1.5.1.2.1 Efecto de la Atmósfera

Los elementos metálicos vanadio, uranio y molibdeno incorporados en las resinas Diaion® CR11 y Amberlite® IRA 900 Cl a través de sus formas iónicas (por ejemplo $\text{VO}_3(\text{OH})^{2-}$, UO_2^{2+} y MoO_4^{2-}) pueden reaccionar con los productos gaseosos generados durante la conversión de polímero a cerámico, así como también con el gas de la atmósfera empleada (por ejemplo, N_2) y con el residuo del cerámico, generando así los carburos, nitruros y óxidos [78,81]. Se ha informado que el tipo de atmósfera puede modificar la composición del cerámico resultante [82]. El empleo de atmósferas inertes y/o reductoras (como Ar, Ar- H_2) favorece la formación de partículas metálicas, así como de carburos debido a las reacciones de reducción con el carbón presente en el polímero precerámico. Por el contrario, la presencia de oxígeno en el gas inerte puede provocar una eliminación no deseada de restos de carbono en el material [83]. Atmósferas de nitrógeno (N_2) pueden provocar la incorporación de nitrógeno en el material, lo cual puede conllevar a la formación de nitruros [78,84]. La presión del gas es también un parámetro importante que influye en la cristalización de los materiales. Asimismo, los tratamientos en vacíos promueven la reducción carbotérmica y promueven la cristalización. Por otra parte, se ha demostrado que el aumento de la presión del gas empleado (como el prensado isostático) dificulta las reacciones de reducción carbotérmica que ocurren a altas temperaturas, lo que conlleva a una supresión de la cristalización [85].

1.5.1.2.2 Efecto de la Temperatura

La ceramización de los polímeros – conversión del polímero al cerámico – se realiza mediante la pirólisis de los materiales bajo atmósferas inertes o reactivas, dependiendo del producto que se quiera obtener e involucra la evaporación de grupos orgánicos y la transformación de los compuestos precerámicos, a través de diferentes intermediarios a cerámicos amorfos y, si se sigue incrementando la temperatura, a cerámicos cristalinos [81]. En la pirólisis de los polímeros precerámicos, se producen reordenamientos y reacciones de radicales por encima de los 400 °C que

resultan en la ruptura de enlaces químicos y en la liberación de grupos funcionales orgánicos (como, por ejemplo, CH_4 , C_6H_6 , CH_3NH_2 , etc.). La transición orgánica a inorgánica, que finaliza entre los 800 y 1.000 °C, está asociada a la pérdida de masa entre el 10 y el 30 %, con la reducción del volumen del material hasta 50 % y con un incremento pronunciado en la densidad del material. Esta transición conduce a la formación de grandes defectos como grietas o poros, que se generan cuando no se pueden disminuir los cambios estructurales en la fase derivada del polímero por el transporte difusional del material [86].

Asimismo, la rampa de calentamiento y el tiempo del tratamiento térmico influyen en la composición y en la microestructura del cerámico, dado que afectan la cristalización y las reacciones de reducción carbotérmica que ocurren en el material. La rampa de calentamiento también afecta la formación de grietas debido a la liberación de gases, por lo que se recomienda trabajar a bajas rampas de calentamiento ($< 2\text{ °C/min}$) especialmente en el rango de temperatura en el que ocurre la transformación del polímero al cerámico [78].

1.5.1.3 Cristalización

La conversión de cerámico amorfo a cerámico cristalino se ve favorecida con el incremento de la temperatura, en general, por encima de los 1.000 °C [78]. La transformación del cerámico amorfo al cerámico cristalino ocurre mediante la formación de intermediarios no cristalinos, el incremento de la temperatura del tratamiento térmico entre 1.000 °C y 1.600 °C resulta en el engrosamiento progresivo (coarsening) de las multifases inhomogéneas del cerámico amorfo obtenido de la termólisis (a temperaturas entre 400 °C y 800 °C), resultando así en la formación de un material cristalino [81,86].

La cristalización de los cerámicos derivados de los polímeros depende de la composición química y elemental, de la estructura atómica y molecular, y de la microestructura de los materiales. La estructura molecular y el tipo de polímero influyen tanto en la composición química, en la microestructura, en la composición de fase, así como también en el tamaño de grano, en la estructura y composición de los límites de grano del cerámico final [77,81]. La cantidad y composición molar de los elementos presentes en el polímero precerámico influyen proporcionalmente en la temperatura de cristalización: a mayor número de elementos y composición molar, mayor temperatura de cristalización. El sistema binario Si-N, por ejemplo,

cristaliza a temperaturas cercanas a los 1.000 °C, pero los sistemas ternarios y cuaternarios como Si-N-C y Si-O-C-N cristalizan a temperaturas de 1.400 °C y 1.500 °C, respectivamente [87].

1.5.2 Fibras de Carbono Activado (FCA)

Otro material propuesto como blanco para la producción de ^{99}Mo por fisión de ^{235}U consiste en una fibra de carbono activado comercializada desde 1969 bajo el nombre de Kynol® [88].

Las fibras de Novoloid Kynol® se fabrican a partir de las resinas novolac, las cuales se obtienen de la reacción entre el fenol y formaldehído catalizada por ácido, en la que la relación formaldehído/fenol es menor a 1 [89–91].

Estas resinas novolac se convierten posteriormente en fibras Novoloid por medio de la tecnología de melt-spinning, que es un proceso en el cual la resina se calienta en un recipiente hasta fundirse y luego al pasar por un orificio en el fondo del mismo, y por un cambio de temperatura, se va solidificando en forma de filamento que al final se va enrollando en un carrete giratorio, obteniéndose de esta manera la fibra [88,92]. A esto le sigue una etapa de curación, que es necesario para hacer infusibles a las resinas antes del proceso de carbonización. Para ello, la fibra novolac se calienta en un medio ácido líquido o gaseoso de formaldehído, lo que provoca la difusión del formaldehído dentro de la fibra y el entrecruzamiento (cross-link) de las moléculas de novolac (por la reacción novolac-formaldehído), formando así las estructuras termoestables [88,93–95].

Finalmente, estas fibras Novoloid Kynol® se convierten en fibras de carbono activado por un proceso combinado de carbonización (a 800 °C bajo una atmósfera de nitrógeno) y activación (con vapor de agua entre 750 °C y 2.000 °C) [96,97] para remover los elementos distintos del carbono como gases volátiles y generar así un material con mayor contenido de carbono (con la carbonización), y para incrementar la porosidad y el área superficial a través de la remoción de los átomos de carbono más reactivos de la estructura (con la activación) [91,93,96,98].

Entre las diversas propiedades de este material microporoso se encuentran, la resistencia a altas temperaturas y ambientes corrosivos, excelentes propiedades mecánicas, bajo coeficiente de expansión térmica, alta conductividad térmica y eléctrica, alta resistencia a la radiación ionizante y buenas capacidades de adsorción, debido a su alta área superficial [89,91,96].

1.5.3 Criterios para los Blancos del Proceso de Producción de ^{99}Mo

Los blancos usados para la producción de ^{99}Mo por fisión deben satisfacer los siguientes requisitos [7].

- Deben tener el tamaño adecuado para poder ser ubicados en la posición de irradiación dentro del reactor.
- Deben tener buenas propiedades de transferencia de calor para prevenir el sobrecalentamiento durante la irradiación, que pudiera dañar el blanco. Este calor es el subproducto de las reacciones nucleares en el blanco que resultan del bombardeo de neutrones.
- Deben ser no explosivos, pirofóricos y volátiles.
- Deben ser estables bajo irradiación.
- No deben descomponerse.
- Deben tener altísima pureza para no producir radioisótopos indeseables.
- Deben tener una forma física y geometría tal que la auto-absorción de neutrones sea minimizada.
- Deben estar disponibles en forma tal que facilite el procesamiento por irradiación.
- Deberían ser no higroscópicos.
- No deberían liberar gases.

La composición y preparación de los blancos propuestos en la presente tesis se detallan en el capítulo 3.

CAPÍTULO 2

OBJETIVOS

2 OBJETIVOS

El objetivo general de esta tesis es el desarrollo de nuevos materiales que puedan producir ^{99}Mo generando menos residuos radiactivos que el proceso actual por fisión de ^{235}U y disolución alcalina.

Los objetivos específicos son:

- I. La preparación de carburos u óxidos de uranio, molibdeno y vanadio, así como de composiciones de fases MAX compuestas por elementos transparentes a neutrones (ej. V_2AlC), en forma de microesferas mecánicamente robustas, con alta porosidad y resistencia a la radiación utilizando polímeros como moldes (templates).
- II. Caracterizar la estructura y microestructura de las microesferas generadas.
- III. Medir las propiedades de adsorción de los materiales más promisorios y determinar los mecanismos de adsorción.
- IV. Cargar los materiales carbonosos con bajas concentraciones de molibdeno natural o uranio natural.
- V. Irradiar los materiales cargados en el reactor RA-3.
- VI. Extraer el ^{99}Mo generado de manera selectiva utilizando procesos acuosos.

CAPÍTULO 3

METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

3 METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

Para el desarrollo de nuevos materiales con la finalidad de obtener un proceso de producción de ^{99}Mo más limpio, se llevaron a cabo estudios de sorción en función del pH, cinética y capacidad de carga para evaluar las condiciones óptimas en la generación de carburos u óxidos de uranio, vanadio y molibdeno como posibles blancos de irradiación. Los ensayos experimentales y las técnicas de caracterización empleadas se describen a continuación.

3.1 Materiales

En la elaboración de nuevos blancos se usaron tres tipos de materiales, a saber, dos resinas de intercambio iónico y fibras de carbono activado. Las resinas utilizadas fueron Diaion[®] CR11 marca SUPELCO y Amberlite[®] IRA-900 Cl marca ALDRICH con grupos funcionales iminodiacetato y amonio cuaternario, respectivamente. Las fibras de carbono activado (FCA) se conocen comercialmente como Kynol[®] y consisten en fibras carbonizadas de fenol-aldehído. Estas se obtuvieron de Kynol Europa GmbH. En la Tabla 3.1 se muestran las características de los materiales empleados.

Tabla 3.1. Características de los materiales empleados en la elaboración de los nuevos blancos de irradiación

Material	Marca	Composición	Función
Diaion [®] CR11	Diaion [®]	Grupos iminodiacetato	Resina quelante
Amberlite [®] IRA-900 Cl	ALDRICH	Grupos amonio cuaternarios	Intercambio aniónico
Fibras de carbono activado (FCA) Kynol [®]	Kynol [®]	Resinas de fenol-formaldehído	Adsorción de compuestos

3.2 Estudios de Sorción

El primer paso en la realización de los diferentes estudios de sorción, consistió en la preparación de las soluciones de vanadio, molibdeno y uranio. Para las soluciones de vanadio y molibdeno se usaron las sales metavanadato de amonio (NH_4VO_3) marca Sigma-Aldrich de pureza $\geq 99,0\%$ y 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 (Fisher Scientific) al 99,0 %,

respectivamente. Las soluciones de uranio se prepararon usando una solución madre de uranio de 2000 mg/L de nitrato de uranilo ($\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$), elaborada a partir de la disolución de polvo de uranio natural proveniente de minería, compuesto mayoritariamente por octaóxido de triuranio (U_3O_8), en ácido nítrico (HNO_3) al 69 % bajo calentamiento entre 60 – 80 °C en una plancha calefactora marca Thermo Scientific modelo Super-Nuova. Todas las soluciones se prepararon usando agua ultrapura tipo 1 (18,2 M Ω ·cm a 25 °C) obtenida del sistema de purificador de agua marca Sartorius Stedim Biotech y todas las regulaciones de pH ácido y alcalino se hicieron con soluciones 1 molar (M) de HNO_3 e hidróxido de amonio (NH_4OH), respectivamente. Para estas soluciones 1 M se usó HNO_3 al 69 % y NH_4OH al 28,0 % marca Anedra llevadas a concentración con agua ultra pura. Las mediciones de pH se hicieron con un equipo marca HANNA Instruments modelo HI 3512 con un electrodo combinado de vidrio modelo LabSen211 (Figura 3.1).



Figura 3.1. Equipo medidor de pH con electrodo combinado de vidrio

La Tabla 3.2 presenta las condiciones experimentales de concentración de las soluciones de uranio, molibdeno y vanadio, relación volumen de solución-masa de las resinas o fibras de carbono activado (V/m), tiempos de contacto (t) y valores de pH empleadas en los ensayos de sorción en función del pH, capacidad de carga, cinética y en la preparación de los nuevos blancos propuestos. Todos los estudios de sorción se hicieron a temperatura ambiente.

Tabla 3.2. Condiciones experimentales de los estudios de sorción de U, Mo y V en función del pH, cinética, capacidad de carga en los distintos materiales y en la preparación de nuevos blancos

Elemento	Concentración [mg/L]	pH	V/m [L/g]	t [h]	Ensayo experimental	Material
Uranio	2	0 – 11	0,2	24	Sorción vs pH	Diaion® CR11
	100	3	-	48	Capacidad de carga	
	100	3	0,2	-	Cinética	
	500	3	0,167	48	Nuevos blancos	
	0,02	0 – 11	0,1	48	Sorción vs pH	FCA Kynol®
	2	3	-	48	Capacidad de carga	
	2	3	0,1	-	Cinética	
	2	3	0,3	48	Nuevos blancos	
Molibdeno	1	0 – 11	0,1	24	Sorción vs pH	Diaion® CR11
	50	2	-	24	Capacidad de carga	
	50	2	0,2	-	Cinética	
	50	2	0,167	24	Nuevos blancos	
	1	0 – 11	0,1	24	Sorción vs pH	Amberlite® IRA-900 Cl
	960	4,7	-	24	Capacidad de carga	
	960	4,7	0,2	-	Cinética	
	960	4,7	0,167	24	Nuevos blancos	
	0,02	0 – 11	0,1	48	Sorción vs pH	FCA Kynol®
	20	3	-	24	Capacidad de carga	
	20	3	0,3	-	Cinética	
	10	3	0,3	24	Nuevos blancos	
Vanadio	10	0 – 11	0,1	24	Sorción vs pH	Diaion® CR11
	10	7	-	24	Capacidad de carga	
	10	0 – 11	0,1	24	Sorción vs pH	Amberlite® IRA-900 Cl
	100	6 (agua)	-	24	Capacidad de carga	
	100	6 (agua)	0,2	-	Cinética	
	500	6,5 (agua)	0,167	48	Nuevos blancos	

3.2.1 Sorción en Función del pH

Los estudios de sorción en función del pH de uranio, molibdeno y vanadio en las resinas Diaion® CR11 y Amberlite® IRA-900 Cl y fibras de carbono activado (FCA) Kynol® se realizaron bajo las condiciones experimentales detalladas en la Tabla 3.2 usando la técnica de contacto por “batch” (por lote, no continuo). Para ello, las soluciones de los respectivos elementos se pusieron en contacto con los materiales, variando los valores de pH y manteniendo constante la concentración

de la solución, la relación volumen de solución-masa del material junto con el tiempo de contacto y agitación. Para las muestras de uranio y molibdeno de bajas concentraciones en contacto con las FCA Kynol® (20 µg/L), se usó la técnica de espectrometría de masas de alta resolución de plasma acoplado inductivamente (de sus siglas en inglés HR-ICP-MS), para las de molibdeno con las resinas Diaion® CR11 y Amberlite® IRA-900 Cl se emplearon las técnicas de emisión óptica con plasma acoplado inductivamente (de sus siglas en inglés ICP-OES) y de fluorescencia de rayos X por reflexión total (TXRF), y para el resto de las soluciones de uranio y vanadio se usó TXRF. Las marcas y modelos de cada equipo se indican en las secciones respectivas de cada técnica.

Se usó la siguiente ecuación para determinar el porcentaje de los elementos adsorbidos en los materiales.

$$\text{Extracción}(\%) = \left(\frac{C_i - C_e}{C_i} \right) \times 100 \quad 3.1$$

En donde C_i es la concentración inicial de la solución en mg/L y C_e es la concentración en equilibrio en mg/L.

3.2.2 Cinética

Los ensayos de cinética de sorción de uranio, molibdeno y vanadio en los materiales se realizaron empleando las condiciones expresadas en la Tabla 3.2, por contacto en “batch” sumergiendo cada material (resinas o fibras de carbono) en la solución de cada elemento (U, Mo o V) en distintos tubos de hemólisis sometidos a agitación y tomando alícuotas cada cierto intervalo de tiempo. Durante la experiencia se mantuvo constante la concentración de la solución, la relación volumen de solución-masa del material y el pH. La cuantificación de las muestras de molibdeno se hizo mediante la técnica ICP-OES y para el resto de las muestras se usó TXRF. La ecuación 3.2 se usó para calcular la cantidad en miligramo (mg) de elemento adsorbido por gramo (g) de material.

$$U = (C_i - C_e) \frac{V}{m} \quad 3.2$$

En donde U es la incorporación (del inglés, Uptake) en mg del elemento por g del material, C_i es la concentración inicial en mg/L , C_e es la concentración en equilibrio en mg/L , V es el volumen de la solución de U, Mo o V en L y m es la masa de CR11 en g , Amberlite o de las fibras de carbono activado.

Para el estudio de los procesos de sorción se emplearon los modelos de pseudo-primer orden, pseudo-segundo orden y de difusión intrapartícula. Para los modelos de pseudo-primer orden y pseudo-segundo orden se usaron las ecuaciones 3.3 y 3.4, respectivamente, correspondientes a los modelos no lineales [99,100].

$$\frac{1}{q_t} = \left(\frac{k_1}{q_e}\right) \frac{1}{t} + \frac{1}{q_e} \quad 3.3$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad 3.4$$

En donde q_e y q_t (mg/g) son las capacidad de sorción en el equilibrio en y al tiempo t (min), respectivamente, y k_1 y k_2 (min^{-1}) son las constantes de velocidad de equilibrio en los modelos de pseudo-primer orden y pseudo-segundo orden, respectivamente.

Adicionalmente, se utilizó el modelo de Weber y Morris para estudiar la difusión intrapartícula en los procesos de sorción mediante la ecuación 3.5 [99,101].

$$q_t = k_i t^{1/2} + C \quad 3.5$$

En donde k_i es la constante de velocidad de la difusión intrapartícula ($mg/g \cdot min^{1/2}$) y C es una constante que da información sobre el espesor de la capa límite (mg/g).

3.2.3 Capacidad de Carga

La carga máxima (Uptake) de uranio, molibdeno y vanadio que pueden adsorber los materiales (resinas Diaion® CR11, Amberlite® IRA-900 Cl y FCA Kynol®) es otra propiedad importante a determinar en la preparación de nuevos blancos. Las isothermas de adsorción se obtuvieron contactando una cantidad invariante de masa de los materiales con valores crecientes del volumen

de solución, variando así la relación V/m, y manteniendo fijos los valores de concentración, pH y tiempo de contacto señalados en la Tabla 3.2 para cada elemento y material. La cantidad de elemento adsorbido en el material se determinó empleando la ecuación 3.2.

Para el ajuste de las curvas de capacidad de carga se usaron los tres métodos más utilizados, a saber, el de Langmuir, Freundlich y el de Dubinin-Radushkevich (D-R) [99,102,103], representados por las ecuaciones 3.6, 3.7 y 3.8, respectivamente.

$$q_e = \frac{q_m b C_e}{1 + b C_e} \quad 3.6$$

$$q_e = K C_e^{1/n} \quad 3.7$$

$$q_e = Q_m \exp(-\beta \varepsilon^2) = Q_m \exp \left[-\beta \left(RT \ln \left(1 + \frac{1}{C_e} \right) \right)^2 \right] \quad 3.8$$

En donde q_e es la cantidad de adsorbato adsorbido en el equilibrio (mg/g); q_m y Q_m son la capacidad de adsorción máxima (mg/g) de Langmuir y D-R, respectivamente, b es la constante de adsorción-desorción de Langmuir (L/mg), C_e es la concentración del elemento en equilibrio (mg/L), K es la constante de Freundlich, n es el factor de heterogeneidad, β es una constante relacionada a la energía de adsorción (mol^2/kJ^2), ε es el potencial de adsorción igual a $RT \ln \left(1 + \frac{1}{C_e} \right)$ (kJ/mol), R es la constante universal de los gases ideales (kJ/K·mol) y T es la temperatura (K).

Para determinar la efectividad del modelo de Langmuir, se emplea el factor adimensional R_L , cuyo valor se obtiene con la siguiente ecuación:

$$R_L = \frac{1}{1 + b C_0} \quad 3.9$$

En donde C_0 es la concentración inicial del elemento en la solución (mg/L).

En el modelo de D-R, La constante β se usa luego para calcular la energía de adsorción (kJ/mol) con la ecuación 3.10, para saber si el proceso de adsorción se debe a un mecanismo de fisorción o quimisorción [99,103,104].

$$E = \frac{1}{\sqrt{2\beta}}$$

3.10

3.3 Síntesis de los Blancos Propuestos

El proceso empleado para la síntesis de los materiales carburos u óxidos porosos se muestra de manera esquemática en la Figura 3.2.

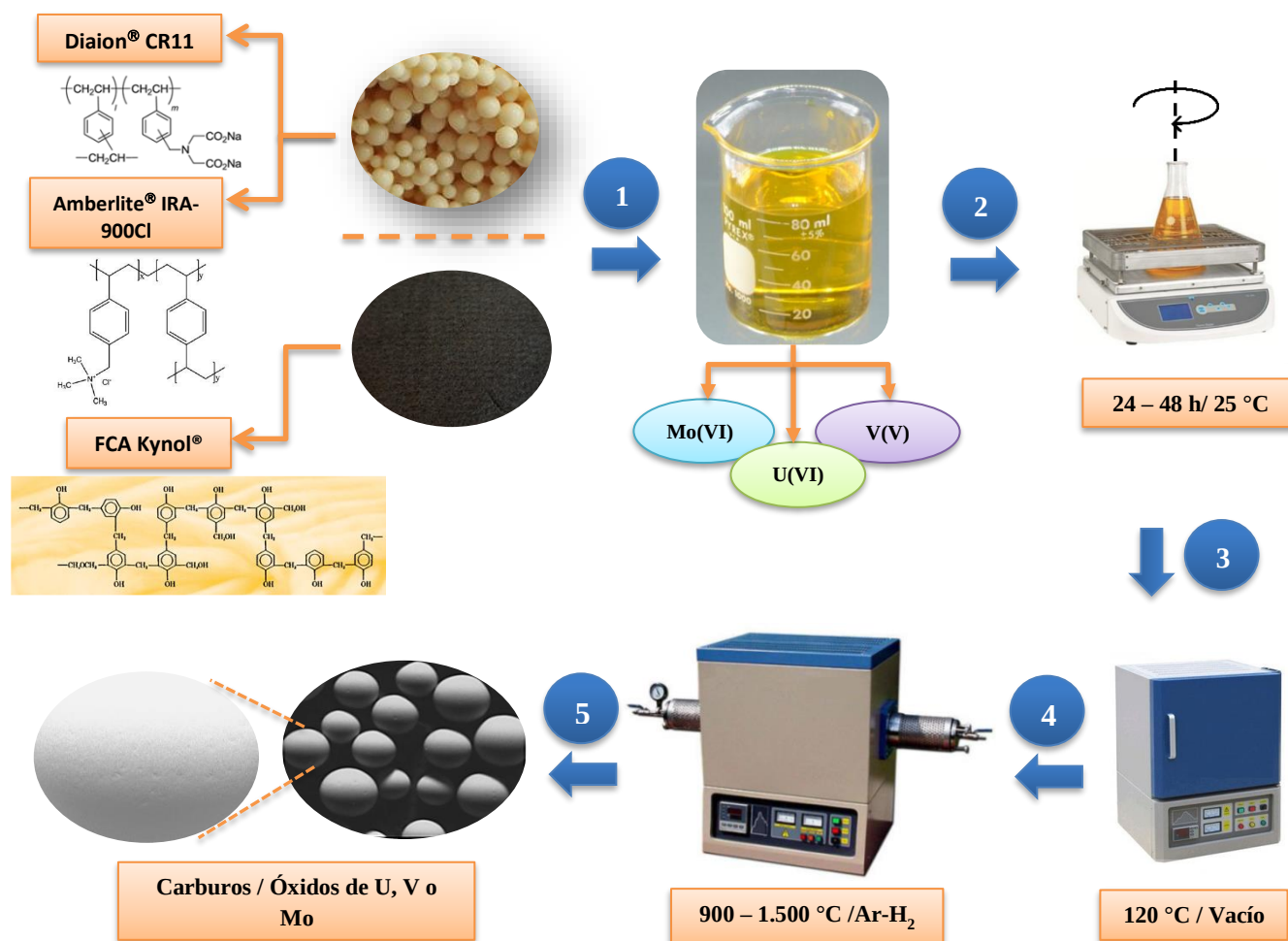


Figura 3.2. Esquema del proceso empleado para la síntesis de los blancos porosos de carburos u óxidos de uranio, vanadio o molibdeno

Luego de la preparación de las soluciones de uranio, vanadio y molibdeno, la siguiente etapa (Paso 1–Figura 3.2) consistía en la incorporación de dichos elementos en las resinas de intercambio iónico

Diaion® CR11 y Amberlite® IRA900 Cl, así como también en las FCA Kynol®. Para ello, se puso en contacto en un recipiente cerrado, una cantidad específica de material con la solución del elemento de interés, para lograr la relación volumen-masa (V/m en L/g) deseada, a un valor de pH y concentración del elemento determinado. Los valores empleados en la preparación de los carburos u óxidos de uranio, molibdeno o vanadio se muestran en la Tabla 3.2.

En el paso 2 (Figura 3.2), las soluciones de los elementos en contacto con los materiales, se sometieron a agitación en un agitador orbital marca Meditry modelo TS-1000, durante 24 horas o 48 horas a temperatura ambiente (Figura 3.3a). El tiempo de contacto y agitación dependía de la cinética de adsorción del elemento de interés (V, U o Mo) en los materiales. Una vez transcurrido el tiempo de agitación, se procedió al filtrado y lavado de los materiales. El lavado se hizo con una solución acuosa del mismo pH que la solución de contacto, para evitar la desorción del analito del material, y el filtrado se hizo empleando una bomba de vacío marca Vacuubrand, modelo PC 3000 series (Figura 3.3b).

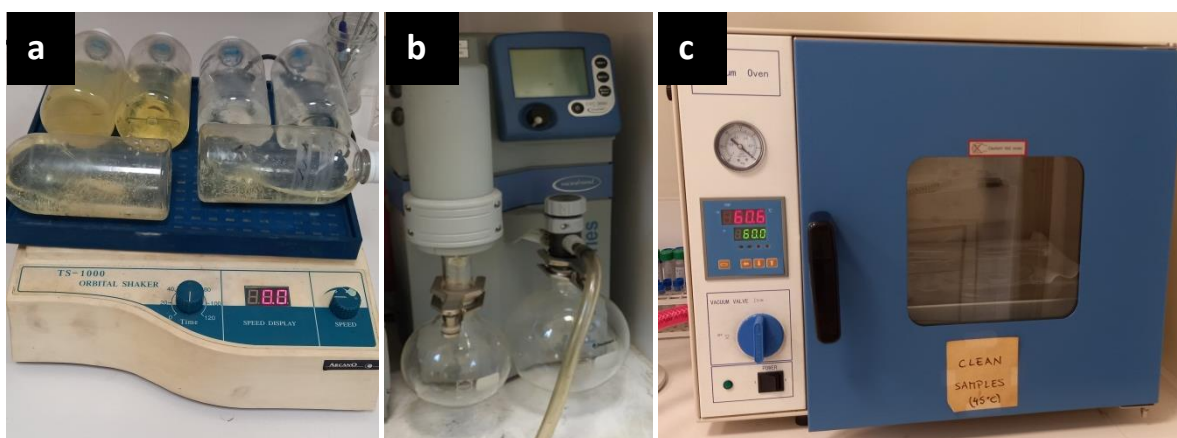


Figura 3.3. Equipos usados en la preparación de las muestras **a)** Agitador orbital, **b)** Bomba de vacío y **c)** Estufa de vacío

En el paso 3, el material filtrado se calentó en una estufa a 120 °C durante 24 horas en vacío, para eliminar la humedad (Figura 3.3c).

El paso posterior al secado del material (paso 4) fue el proceso de tratamiento térmico de los materiales a temperaturas intermedias y altas. Para el tratamiento térmico a valores intermedios (entre 700 y 900 °C) se usó un horno marca indef modelo T-150 empleando un tubo de cuarzo

(Figura 3.4b). Para el tratamiento térmico de altas temperaturas (entre 1.000 °C y 1.500 °C) se usó un horno marca Brother Furnace, modelo XD-1600MT con un tubo de alúmina Al_2O_3 (Figura 3.4c). Todos los tratamientos térmicos se hicieron bajo atmósfera inerte de argón (ultrapuro) o mezcla de argón-hidrógeno (balance al 5% de H_2), marca Linde o Indura, usando flujos de (2 ml/s) durante todo el proceso térmico.

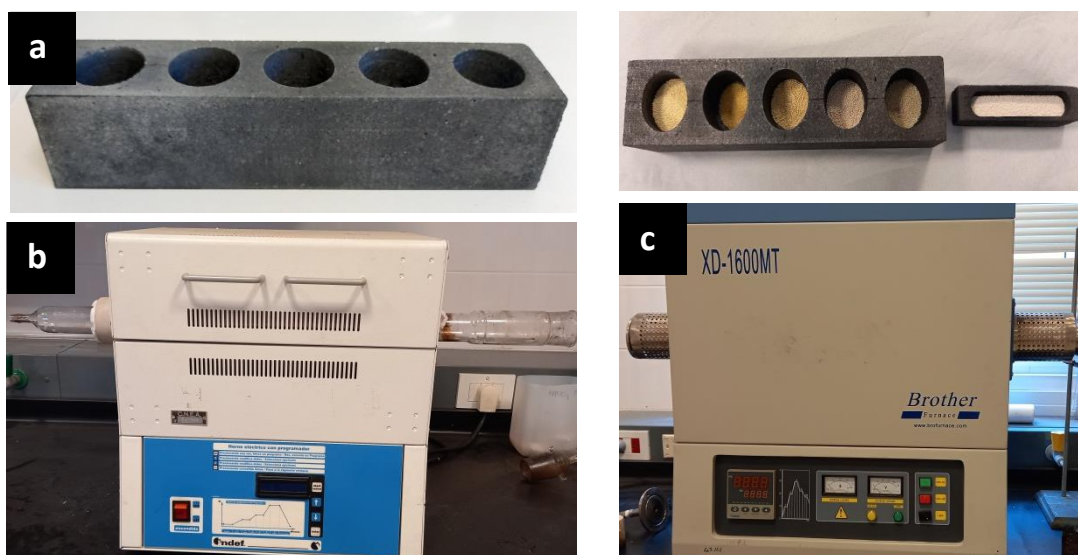


Figura 3.4. Sistema empleado para el tratamiento térmico de las muestras **a)** Crisoles de grafito, **b)** Horno tubular de bajas temperaturas y **c)** Horno tubular de altas temperaturas

Antes de cada proceso térmico se hacía circular el gas (Ar o Ar/H_2) en el tubo del horno durante aproximadamente 20 minutos, para garantizar que el gas inerte desplazara todo al aire presente en el sistema. Luego se realizó el tratamiento térmico del material a la temperatura deseada, usando rampas de calentamiento de 1 °C/min, para evitar la posible formación de grietas y posterior ruptura del material a temperaturas > 2 °C/min (ver sección 1.5.1.2.2) y también para conservar el buen estado tanto del tubo como del horno empleado. El tratamiento térmico se mantuvo durante 24 horas y luego de ese tiempo se usó una rampa, igualmente de 1 °C/min, para llevar el material a temperatura ambiente. En todos los tratamientos térmicos se utilizaron crisoles de grafito (Figura 3.4a) para favorecer la reducción carbotérmica de los materiales.

Una vez carbonizados los materiales se procedió a su caracterización mediante las técnicas descritas a continuación.

3.4 Fundamentos de las Técnicas Instrumentales Empleadas

A continuación se describe brevemente el fundamento de las técnicas empleadas para determinar y cuantificar la composición elemental de las soluciones preparadas (TXRF y ICP-OES/MS) y para caracterizar los materiales en las etapas previas y posterior al tratamiento térmico, con la finalidad de obtener información sobre los grupos funcionales de los materiales (FTIR), la morfología y distribución elemental superficial (SEM-EDX), la cristalinidad (XRD), el área superficial, volumen y tamaño de poro (Adsorción de nitrógeno (N_2)) y la identificación de los productos gaseosos debido a la descomposición térmica de las muestras (TGA-MS).

3.4.1 Fluorescencia de Rayos X por Reflexión Total (TXRF)

La fluorescencia de rayos X (de sus siglas en inglés, Total Reflection X-Ray Fluorescence) se basa en la determinación de la composición elemental de una muestra (sólida o líquida) mediante la detección de los rayos X secundarios, característicos de cada elemento, que son emitidos cuando se irradia la muestra con un haz de rayos X primarios. Esta técnica se puede emplear para el análisis cuantitativo rápido de elementos con número atómico mayor a once ($Z > 11$) [105].

La reflexión total en FRX, se basa en la incidencia de un haz de rayos X primario con un ángulo de $0,1^\circ$ (a diferencia del ángulo generalmente usado de 40°), sobre una película delgada de muestra, que yace sobre la superficie de un plano óptico (reflector de cuarzo o de polimetilmetacrilato - plexiglas) el cual funciona como portamuestras (Figura 3.5). En el proceso, luego de la evaporación del residuo se produce la excitación y emisión de la radiación característica, la cual es luego registrada por un detector de Si (tipo SSD, *Single-Shot Detector*) como un espectro de energía dispersiva. Debido a los bajos ángulos incidentes rasantes y a la alta reflectividad del portamuestras, se produce la reflexión total del haz primario en el portamuestras, lo que permite una significativa reducción del fondo espectral y, por ende, la detección de concentraciones del orden de las centésimas de mg/L (partes por millón, ppm) de varios elementos. La cuantificación elemental se hace mediante el uso de un estándar interno [105].

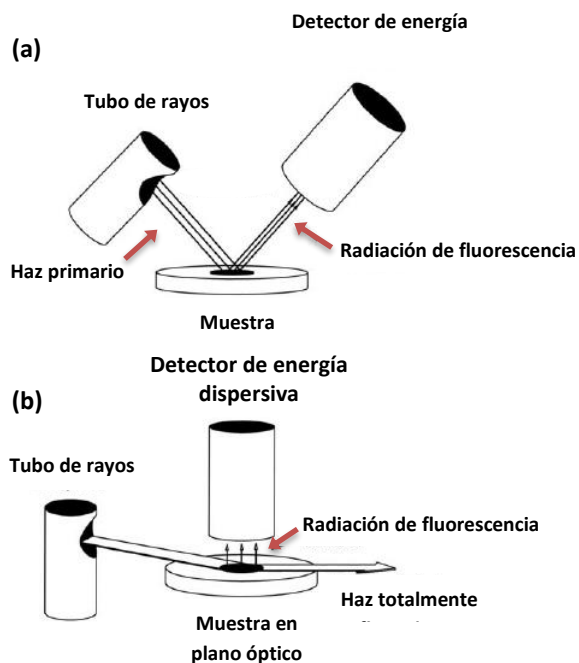


Figura 3.5. Comparación entre el arreglo instrumental para **(a)** XRF convencional y **(b)** TXRF [105]

Se empleó la técnica TXRF para cuantificar los elementos presentes en las soluciones preparadas antes y después del contacto con los materiales empleados. Todo ello para determinar la cantidad de elemento adsorbido en los materiales (resinas o FCA). Para el análisis cuantitativo de todos los elementos (salvo molibdeno) se usó un equipo marca BRUKER modelo S2 PICOFOX, con tubo generador de rayos X de molibdeno (Figura 3.6a) y para el análisis cuantitativo de molibdeno se usó un equipo marca BRUKER modelo S4 T-STAR con tubo generador de rayos X de tungsteno (Figura 3.6b), perteneciente a la Gerencia de Química del Centro Atómico Constituyentes.



Figura 3.6. Equipos de TXRF empelados para el análisis elemental de las muestras **a)** S2 PICOFOX y **b)** S4 T-STAR

Con la finalidad de disminuir los errores sistemáticos en las mediciones, antes de la ejecución de los estudios de sorción, se procedió a la elaboración de una curva de calibración de vanadio y uranio en el equipo de TXRF modelo S2 PICOFOX y de molibdeno en el equipo de FXRT modelo S4 T-STAR, para determinar el valor de sensibilidad de uranio, molibdeno y vanadio y modificar así el que viene por defecto en los equipos [106]. Para ello, se prepararon soluciones por separado de vanadio, uranio y molibdeno de distintas concentraciones y se midieron en los equipos, usando galio como estándar interno del vanadio y uranio e itrio como estándar del molibdeno. En el caso del vanadio, se usaron concentraciones de 1, 5, 10 y 30 mg/L, para el uranio 0,1, 0,5, 1, 2, 5, 10 y 20 mg/L y para el molibdeno 0,5, 1, 5, 10, 20, 30 y 50 mg/L. Las muestras de vanadio y uranio se midieron por triplicado y las de molibdeno por quintuplicado. Para la determinación de la sensibilidad del elemento de interés (S_E) se empleó la ecuación 3.11, graficando el número de cuentas del elemento (N_E) en función del producto del número de cuentas del estándar interno (N_{IS}) por el cociente de la concentración del elemento (C_E) con respecto a la del estándar interno (C_{IS}) [105]. Los valores de sensibilidad de los estándares (S_{IS}) de galio e itrio utilizados fueron 1,00 y 1,72, respectivamente, los cuales se obtuvieron del software de los equipos.

$$S_E = \frac{N_E \times C_{IS}}{N_{IS} \times C_E} S_{IS} \quad 3.11$$

Para el análisis de las muestras líquidas en los equipos de TXRF, se prepararon soluciones para un volumen final de 1 ml en un eppendorf haciendo las diluciones necesarias para los valores de concentraciones deseados, usando Ga e Y como estándar interno en los equipos S2 PICOFOX y S4 T-STAR, respectivamente, de concentración conocida y en el mismo orden de magnitud de la correspondiente al elemento de interés. Luego se sembraron 5 µL de estas soluciones en reflectores de cuarzo, se secaron a 60 °C en una estufa y se midieron en el equipo durante 300 segundos.

3.4.2 Espectrometría de Emisión Óptica o de Masas con Plasma Acoplado Inductivamente (ICP-OES/MS)

Se entiende por plasma una mezcla gaseosa eléctricamente neutra y conductora, con una alta concentración de iones positivos (cationes) y electrones libres. Los plasmas tienen suficiente energía para atomizar, ionizar y excitar todos los elementos de la tabla periódica y aun cuando hay varios tipos de plasmas, el acoplado inductivamente (ICP, de sus siglas en inglés: Inductively Coupled Plasma) ha demostrado ser el más eficiente para el análisis elemental [107].

El plasma acoplado inductivamente es una de las fuentes más utilizadas en la espectrometría analítica atómica. Debido a las muchas ventajas, por las altas temperaturas alcanzadas por el plasma (hasta 1.000 K), como la baja susceptibilidad a las interferencias químicas, la alta resolución espectral, el análisis multielemental, el bajo límite de detección que permite detectar concentraciones bajas de elementos (análisis de trazas del orden de los ppt - partes por trillón), el análisis de compuestos refractarios (resistentes a la descomposición térmica) tales como óxidos de boro, fósforo, tungsteno, uranio, circonio y niobio, y el análisis de no metales como cloro, bromo, yodo y azufre, hace que sea ampliamente utilizada como una fuente de ionización en espectrometría atómica de masas (MS, Mass Spectrometry) y como una fuente de excitación en espectrometría de emisión óptica (OES, Optical Emission Spectrometry) [106]. La Figura 3.7a muestra la sección transversal de un ICP típico, junto a la antorcha y boquilla de inducción.

Los plasmas acoplados por inducción se producen cuando al aplicarle una chispa (mediante una boquilla de Tesla) al argón, se produce la extracción de electrones de algunos de los átomos del gas. El argón fluye a través de una antorcha de cuarzo que está rodeada de una boquilla de inducción, que cuando se le aplica una potencia de radiofrecuencia (entre 750 y 1700 W), genera una corriente alterna cuyas oscilaciones establecen un campo magnético y eléctrico en la antorcha. Los electrones

extraídos quedan atrapados en el campo magnético oscilante (H, Figura 3.7a) y son acelerados en trayectorias cerradas circulares como se muestra en la Figura 3.7a. Posteriormente, esos electrones en movimiento colisionan con otros átomos de argón neutros provocando la extracción de electrones de esos átomos, estableciendo así una reacción en cadena. La función del plasma es transformar la muestra, por lo general líquidas, en iones. Dependiendo de la región del plasma, su temperatura puede variar entre 6.000 y 10.000 K (Figura 3.7b) y con ello la muestra en aerosol es rápidamente desolvatada, vaporizada, atomizada y luego parcialmente ionizada para su análisis elemental [107–109].

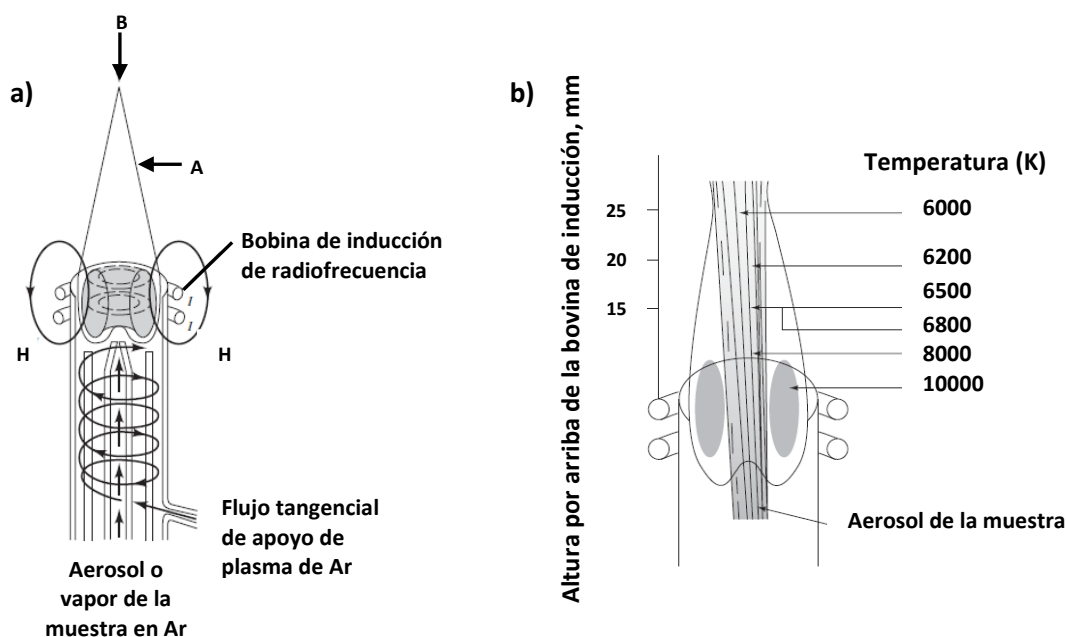


Figura 3.7. a) Plasma acoplado por inducción. A y B corresponden a la vista radial y axial de la antorcha, respectivamente y H es el campo magnético oscilante. **b)** Temperaturas en una fuente característica de ICP [108]

Si bien la espectrometría de masas de plasma acoplado por inducción (ICP-MS) es una técnica poderosa para el análisis elemental de trazas y medidas isotópicas, que permite la detección multi-elemental con límites de detección muy bajos (2-3 órdenes de magnitud menor que ICP-OES), siempre presenta interferencias de masa espectroscópica y no espectroscópica causadas por: a) iones isobáricos [110], tales como ^{58}Ni que puede interferir con ^{58}Fe , b) preparación de muestras tales como iones Cl^- provenientes del proceso de digestión ácida con HCl, c) efectos de matriz

[111,112], efecto de carga espacial [113], entre otros. Existen diversas tecnologías avanzadas como celdas de reacción/colisión, analizador de masa en tándem (ej. Triple cuadrupolo) y alta resolución (ej. Campo del sector magnético y tiempo de vuelo) que pueden mejorar el rendimiento analítico, tal como resolución de masa, menor interferencias y rangos dinámicos lineales amplios. Sin embargo, el elevado costo de la instrumentación de esta técnica limita un poco su uso.

Por otra parte, la técnica ICP-OES tiene menos sensibilidad que ICP-MS pero es más utilizada en análisis de rutina de una gran variedad de tipos de muestras por su detección multi-elemental y por su relativo bajo costo en instrumentación y mantenimiento [114]. Pero al igual que en el sistema MS, en el sistema OES existen interferencias espectrales inevitables debido al gran número de líneas de emisión atómica para muchos elementos, así como también a las líneas iónicas y bandas de emisión moleculares que llegan a solapar a las líneas espectrales elementales disponibles [115,116].

No hay diferencia significativa entre la fuente ICP en OES y en MS, aun cuando la separación y detección elemental en la técnica ICP-MS se basa en la relación masa-carga (m/z) y en ICP-OES el análisis elemental se hace mediante las líneas de emisión óptica características de cada elemento, en ambas técnicas (MS y OES) se puede compartir la misma fuente ICP simultáneamente [117–119].

Para el análisis y cuantificación elemental de las muestras líquidas preparadas pre-contacto y pos-contacto con los materiales utilizados se usó un equipo HR-ICPMS marca Thermo Scientific modelo Element II (Figura 3.8a), así como un equipo ICP-OES marca PerkinElmer y modelo 3100 Dual View (Figura 3.8b) de la Gerencia de Química, para la cuantificación de las muestras de molibdeno.

Antes de realizar las mediciones en los equipos de ICP se realizaron curvas de calibración de los elementos de interés, por lo general de Mo, a distintas concentraciones en soluciones acuosas bajo las mismas condiciones de las muestras a analizar. Por lo general, se realizaron las diluciones de las muestras con HNO_3 sub-boiling al 2 % a un volumen final de 10 mL en tubos falcon. Entre cada tanda de medición se realizaban lavados con agua y con HNO_3 al 5 % en el equipo.

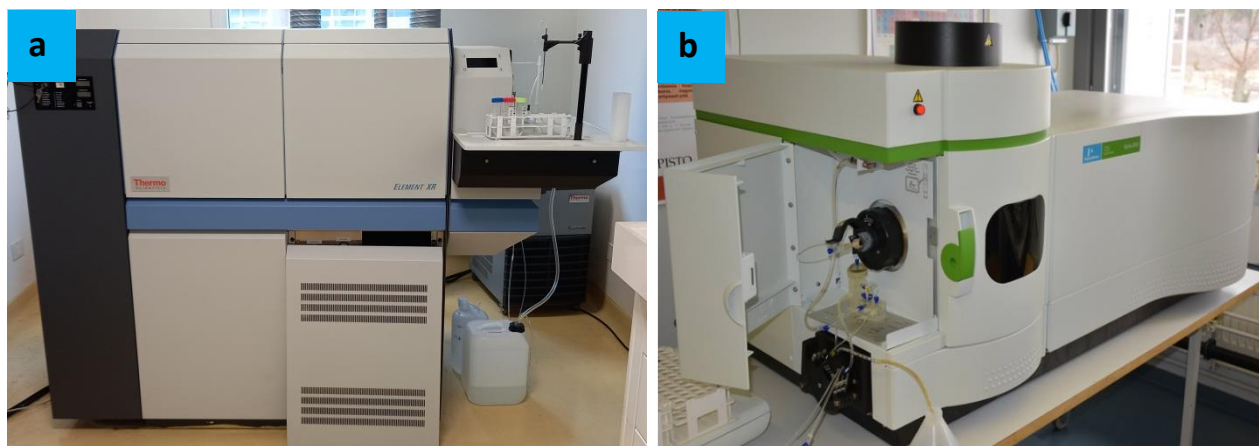


Figura 3.8. Equipos de ICP empleados en la cuantificación elemental **a)** HR-ICPMS y **b)** ICP-OES

3.4.3 Microscopía Electrónica de Barrido con Espectroscopía de Energía Dispersiva de Rayos X (SEM-EDX)

La microscopía electrónica de barrido (SEM, Scanning Electron Microscope) es una técnica que se utiliza para obtener información a escala micrométrica del tamaño, forma, composición, cristalografía (incluyendo límites de grano, defectos cristalinos y efectos de deformación cristalina) y otras propiedades químicas y físicas de la muestra [120].

La microscopía electrónica de barrido se fundamenta en la creación de un haz de electrones energéticos (con energías entre 0,1 a 30 keV) por medio de la emisión de una fuente de electrones. Luego de la emisión de la fuente, el haz de electrones se modifica por medio de la apertura de lentes magnéticas y/o electrostáticas para reducir y enfocar el diámetro del haz sobre la superficie de la muestra y producir así un patrón de escaneo, en la dirección $x - y$, de forma secuencial y en posiciones discretas del material. Como resultado del barrido se obtiene una señal por encima de la superficie, dirección z , la cual se convierte luego en una imagen [106].

De la interacción del haz de electrones con la muestra se producen: electrones retrodispersados, secundarios, así como fotones por la fluorescencia de rayos X [106,120]. Los electrones secundarios provienen de los orbitales de los átomos de la muestra que son expulsados por el haz de electrones de alta energía que sondea la superficie de la muestra [120]. Los electrones retrodispersados se originan del haz de electrones o sonda (son deflectados en la misma dirección luego de acercarse demasiado al núcleo de los átomos o cuando impactan directamente con el), y tienen una mayor

energía que los electrones secundarios. Los rayos X son emitidos de la muestra debido a la generación de electrones secundarios, cuando estos son expulsados de los átomos dejan espacios vacíos dentro de los orbitales atómicos llamados huecos, que por dejar a los átomos en un estado inestable de alta energía provocan la caída de electrones de orbitales de mayor energía para llenar el espacio vacío de los huecos. La caída de esos electrones produce nuevos huecos que genera una caída sucesiva de electrones que caen para llenar esos huecos y en ese proceso se libera energía en forma de rayos X [120,121].

La construcción de la imagen se hace a través de los electrones retrodispersados y secundarios (Figura 3.9 a), mientras que el análisis químico cualitativo y semi-cuantitativo se hace mediante la detección de rayos X característicos (Figura 3.9 b), cuya energía específica de cada elemento (salvo el hidrógeno y el helio que no emiten rayos X) es medida por un espectrómetro de energía dispersiva de rayos X (EDX, Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy) [106,120].

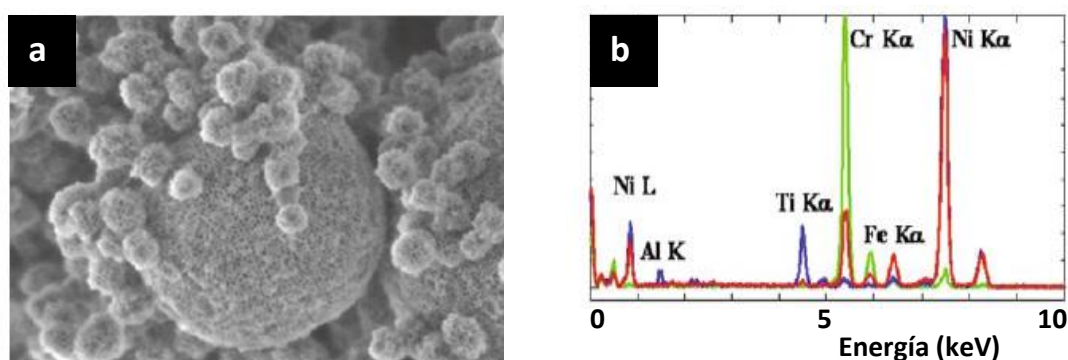


Figura 3.9. a) Imagen obtenida por SEM de una muestra de sílice mesoporosa [120]. **b)** Imagen de espectro de rayos X de una aleación de base Ni [121]

Se empleó la técnica SEM para el análisis superficial de las muestras obtenidas del tratamiento térmico para la determinación semicuantitativa elemental del material, así como también para el análisis del tamaño y morfología de los materiales carbonizados. Se usó inicialmente un equipo SEM marca FEI modelo Inspect F50 y luego otro de la misma marca modelo Quanta 200 (Figura 3.10) perteneciente a la Gerencia de Materiales. Para el análisis, las muestras fueron colocadas en portamuestras de Al usando una cinta adhesiva de carbono.

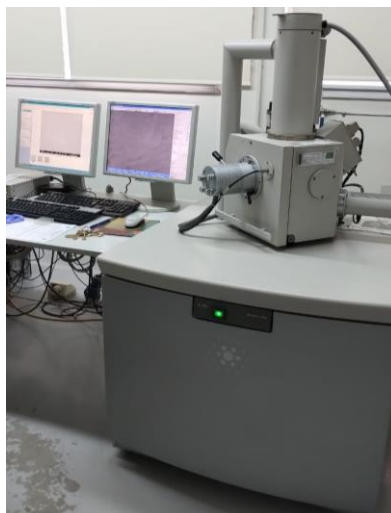


Figura 3.10. Equipo SEM-EDX usado para la caracterización de los materiales sintetizados

3.4.4 Difracción de Rayos X (XRD)

La interacción de la radiación de rayos X (del inglés X-Ray Diffraction) con la materia produce la emisión de un haz de rayos X con longitud de onda igual o muy cercana a la del haz incidente, lo cual es un efecto referido como dispersión. Cuando la dispersión ocurre sin la modificación de la longitud de onda (dispersión coherente) y cuando los centros de dispersión se ubican a distancias no aleatorias entre sí, se verá la interferencia de las ondas dispersadas para dar lugar a ondas difractadas con intensidades mayores. El análisis de la distribución en el espacio de la intensidad difractada hace posible la caracterización de la estructura de los materiales a ser estudiados, dado que todos los materiales producen patrones de difracción característicos. Esto constituye la base de los elementos de difracción de rayos X [122,123].

La difracción de rayos X revela la presencia de una sustancia en su forma existente, pero no en la forma de sus elementos constituyentes, es por ello que mediante la difracción de rayos X se puede diferenciar el grafito del diamante, a pesar de que ambos estén constituidos de carbono. De la misma manera, la difracción de rayos X revela la presencia de cloruro de sodio, NaCl, (ver su patrón cúbico en la Figura 3.11) mientras que un análisis químico típico detectaría sólo la presencia de los elementos Na y Cl [122,123].

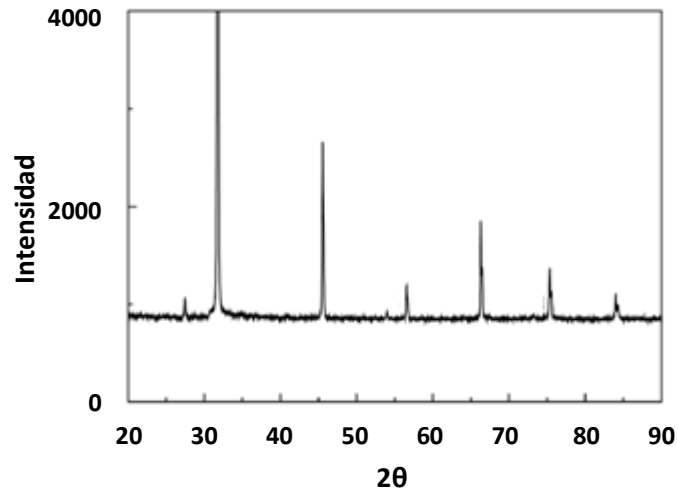


Figura 3.11. Patrón de difracción de NaCl en polvo [123]

La interacción de la materia con la radiación electromagnética de rayos X duros, a saber, de longitud de onda menor a 0,1 – 0,2 nm, permite la obtención de información del material como estructura cristalina, transiciones de fase, orientación, entre otras propiedades. La particularidad de que la longitud de onda de los rayos X sea del orden del tamaño de los átomos es lo que permite que sean difractados por átomos dispuestos periódicamente dentro de la sustancia y es la razón por la cual la técnica de difracción de rayos X es tan utilizada para el análisis del estado interno de materiales cristalinos. El monitoreo de la dirección e intensidad de difracción permite la revelación de la estructura interna de los materiales cristalinos a nivel atómico [123].

William L. Bragg y su padre William H. Bragg encontraron que, para algunos cristales, a ciertas longitudes de onda y ángulos incidentes se producían picos intensos de rayos X reflectados conocidos como picos de Bragg. Ellos explicaron este resultado modelando el cristal como un conjunto de planos paralelos discretos separados por un parámetro constante. Se propuso que los rayos X incidentes producirían un pico de Bragg si sus reflexiones fuera de los distintos planos interfirieran constructivamente, lo cual se cumple cuando la diferencia de fase es un múltiplo de 2π , esta condición puede ser expresada por la ley de Bragg (ecuación 3.12).

$$n\lambda = 2d\sin(\theta) \quad 3.12$$

En donde n es un número entero, λ es la longitud de onda de los rayos X, d es la distancia interplanar y θ es el ángulo formado entre los rayos X y el plano del cristal.

Esta ecuación establece que cuando la diferencia de longitud de trayectoria es igual a un número entero de longitud de onda, los rayos X dispersados por los átomos de planos sucesivos están en fase e interfieren constructivamente para formar un haz difractado en la dirección dada. Las ondas dispersadas en otras direcciones están fuera de fase y se cancelan unas con otras. En la difracción de rayos X el ángulo de incidencia es igual al ángulo de reflexión [123].

Dado que un enésimo orden de reflexión (n) de planos hkl puede ser considerado como un primer orden de reflexión de planos nh nk y nl con una separación de $1/n$ del anterior, se puede simplificar la ley de Bragg (ecuación 3.12) como:

$$\lambda = 2d \sin(\theta) \quad 3.13$$

De esta nueva expresión se pueden generalizar las reflexiones 002, 003 y 004 equivalentes al segundo, tercer y cuarto orden de reflexión de planos (001), como reflexiones de primer orden de planos (002), (003) y (004). La ecuación de Bragg permitió el desarrollo y evolución de la difracción de rayos X como una herramienta poderosa para examinar cristales [123].

La caracterización de las muestras se hizo empleando el método de polvos, que consiste en la reducción de las muestras obtenidas luego del proceso carbotérmico, a un polvo muy fino y su posterior ubicación en un portamuestra adecuado para su irradiación con un haz de rayos X. En esta configuración, el polvo es un conjunto de pequeños cristales orientados aleatoriamente con respecto al haz de rayos X incidente, de tal manera que los distintos planos de cada cristal difractarán de acuerdo a su orientación el haz incidente. Al final, el conjunto de esos cristales es equivalente a un solo cristal rotado sobre todos los ejes posibles [124].

Para la determinación de la estructura de los materiales se empleó un equipo marca Malvern Panalytical modelo Empyrean (Figura 3.12), usando una radiación $\text{Cu K}\alpha$ sobre todo el rango de 2θ desde 5 hasta 90° en la modalidad de polvos.



Figura 3.12. Equipo de XRD usado para el estudio cristalográfico de los materiales

3.4.5 Adsorción Gaseosa

La adsorción gaseosa es una técnica ampliamente utilizada para la determinación del área superficial específica y de la distribución del tamaño de poros de materiales sólidos [125,126]. Se entiende por adsorción como el enriquecimiento de átomos, iones o moléculas en las proximidades de una interfaz, en el caso de sistema gas/sólido la adsorción tiene lugar cerca de la superficie y fuera de la estructura del sólido. Cuando el gas penetra la capa superficial del sólido y entra en la estructura voluminosa interna del sólido se usa el término absorción. Debido a la dificultad de distinguir entre adsorción y absorción conviene el uso del término sorción, que abarca ambos fenómenos [125,127].

La adsorción puede ser física (fisorción) o química (quimisorción), y en ella se pueden distinguir tres términos: el material en fase gaseosa potencialmente capaz de ser adsorbido (adsortivo), el sólido en el cual se va a adsorber el material gaseoso (adsorbente) y el material ya adsorbido por el sólido (adsorbato). La fisorción se produce cuando el adsortivo entra en contacto con la superficie del adsorbente y se producen fuerzas intermoleculares atractivas de dispersión, repulsivas de corto alcance e interacciones moleculares específicas como resultado de las propiedades geométricas y electrónicas del adsorbente y del adsorbato. En la quimisorción las fuerzas intermoleculares involucradas conducen a la formación de enlaces químicos [111,113]. Entre los fluidos empleados

como adsorbtivos para la caracterización de los materiales se encuentran el nitrógeno ($T = 77\text{ K}$), argón ($T = 87\text{ K}$) y dióxido de carbono ($T = 273\text{ K}$), de entre los cuales el nitrógeno es universalmente preeminente [126].

En la fisisorción se pueden distinguir seis (6) tipos de isothermas (Figura 3.13).

Isotermas Tipo I: corresponde a sólidos microporosos (tamaños de poro $< 2\text{ nm}$) que tienen áreas superficiales relativamente pequeñas y se caracteriza por tener un uptake limitado que está gobernado por el volumen de microporo accesible en lugar del área superficial interna. Las isothermas Tipo I(a) se observan en materiales microporosos que tienen principalmente microporos estrechos (ancho $< 1\text{ nm}$) y las isothermas Tipo I(b) están dadas para materiales con distribuciones más amplias de tamaño de poro que incluyen microporos más anchos y posibles mesoporos estrechos ($< 2,5\text{ nm}$) [125,127].

Isotermas Tipo II: se producen en adsorbentes no porosos o macroporosos (tamaños de poro $> 50\text{ nm}$). En estas isothermas, un punto B muy agudo es un indicador de la finalización de la cobertura de la monocapa del adsorbente, mientras que un punto B con una curvatura más gradual es señal de una superposición de la cobertura de la monocapa con el inicio de la adsorción de multicapa [125,127].

Isotermas Tipo III: se caracterizan por interacciones relativamente débiles entre el adsorbente y el adsorbtivo, lo que conlleva a la aglomeración de las moléculas de este sobre los sitios más favorables de la superficie de los sólidos no porosos o macroporosos. En estas isothermas no hay formación de punto B y por ende no hay formación de monocapa identificable [125,127].

Isotermas Tipo IV: están dadas para adsorbentes mesoporosos (tamaños de poro $2 - 50\text{ nm}$). La adsorción está determinada por las interacciones entre el adsorbente y el adsorbtivo y también por las interacciones entre las moléculas en el estado condensado, en éste la adsorción inicial de la monocapa y multicapa en las paredes de los mesoporos es seguido por la condensación de poros (condensación de un gas en una fase líquida en un poro a presión p menor a la presión de saturación p° del *bulk* del líquido) [128,129]. En las isothermas Tipo IV(a), se observa que el fenómeno de condensación capilar viene acompañado de histéresis, la cual se presenta cuando el ancho de poro excede el valor crítico (la histéresis ocurre para poros más anchos que 4 nm para nitrógeno a 77 K y argón a 87 K) [129–131]. Las isothermas Tipo IV(b) se presentan cuando los adsorbentes tienen mesoporos de diámetros menores al valor crítico (4 nm , para Ar 87 K y $\text{N}_2\text{ }77\text{ K}$).

Isotermas Tipo V: se producen cuando las interacciones entre el adsorbente y el adsorbtivo son relativamente débiles (similar a las isotermas Tipo III). En estas isotermas, la aglomeración de las moléculas del adsorbtivo en la superficie del adsorbente viene acompañada por el llenado de los poros [125,127].

Isotermas Tipo VI: se caracterizan por adsorción capa por capa (tipo escalones) en superficies altamente uniformes no porosas. La altura de cada escalón representa la capacidad de monocapa de cada capa adsorbida [125,127].

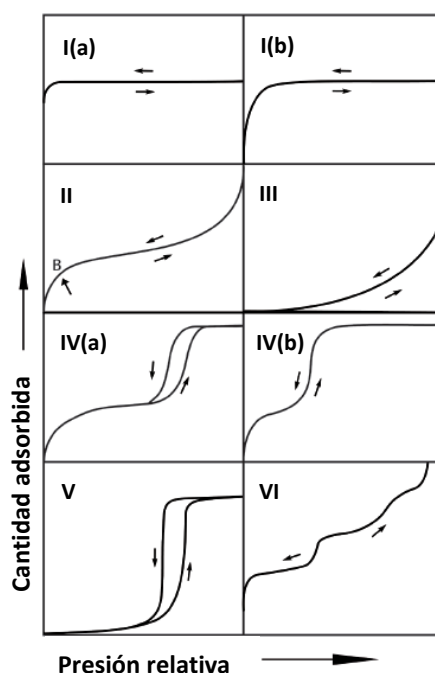


Figura 3.13. Tipos de Isotermas de adsorción de N_2 [125,127]

En la determinación del área superficial por adsorción gaseosa, los primeros trabajos de Langmuir sobre la adsorción de la monocapa dieron lugar al desarrollo de la teoría de Brunauer-Emmet-Teller (BET). En este método BET de adsorción de multicapa se introduce el término “Punto B”, para indicar empíricamente la culminación del llenado de la monocapa y el inicio de la adsorción de la multicapa [132]. Al igual que en la teoría de Langmuir, en el modelo de adsorción de BET la superficie del adsorbente se representa como un arreglo de lugares equivalentes en los cuales se adsorben las moléculas de manera aleatoria e independiente de la ocupación de los sitios vecinos y sin producirse

interacciones laterales con las moléculas adsorbidas. Las interacciones se producen entre las moléculas adsorbidas que actúan como sitios activos para la adsorción de nuevas moléculas en una segunda capa, y éstas a su vez interaccionan con nuevas moléculas para la adsorción en una tercera capa y de este modo se produce la adsorción de multicapas [126].

El área BET de sólidos no porosos, macroporosos o mesoporosos, correspondientes a isothermas Tipo II y Tipo IV(a), se determina mediante la siguiente ecuación:

$$a_s = \frac{n_m \cdot L \cdot \sigma_m}{m} \quad 3.14$$

En donde a_s es el área superficial específica del adsorbente de masa m , n_m es la capacidad de monocapa BET, L es la constante de Avogadro y σ_m es el área molecular transversal ocupada por las moléculas de adsorbato en la monocapa (se asume que para el N_2 a 77 K es $0,162 \text{ nm}^2$) [125].

Por otra parte, para el análisis de tamaño de poros los métodos propuestos para determinar la distribución de tamaño de microporos abiertos (método HK: Horvard and Kawazoe) [133], cilíndricos (Saito y Foley) [131] y esféricos (Cheng y Yang) [128] así como los métodos usados para el análisis de mesoporos como el de Barret, Joyner y Halenda (BJH) y el de Broeckhoff y de Boer [131,133] tienden a subestimar el tamaño de poro (el método BJH subestima el tamaño de poro en un 20-30 %). Es por ello que surgen métodos como teoría funcional de la densidad (DFT, Density Functional Theory) y simulación por Monte Carlo (MC), que aportan una mejor descripción de la adsorción y comportamientos de fase de fluidos confinados en estructuras de poro bien definidas, proporcionando así un enfoque más confiable del análisis del tamaño de poro en el rango completo de nanoporos (microporos, mesoporos y macroporos hasta 100 nm) [128,130].

Para la determinación del área superficial BET, del tamaño y volumen de poro de las muestras sólidas utilizadas se usó el equipo marca MICROMERITICS, modelo ASAP 2420 mediante la adsorción de nitrógeno a 77 K (Figura 3.14). Previo a los análisis, las muestras se desgasaron a 200 °C con rampas de 5 °C/min durante 600 minutos.



Figura 3.14. Equipo de porosimetría utilizado para determinar el área superficial y porosidad de los materiales sintetizados

3.4.6 Análisis Termogravimétrico (TGA) Acoplado a Espectrometría de Masas (MS)

Los métodos térmicos de investigación, generalmente conocidos como de análisis térmico o técnicas termo-analíticas se definen como un grupo de técnicas experimentales para caracterizar un sistema (elemento, compuesto o mezcla) en las cuales se monitorean los cambios en las propiedades físico-químicas de la muestra en función del incremento de la temperatura bajo una atmósfera específica. Entre las ventajas de los análisis térmicos sobre otros métodos analíticos están que las muestras pueden examinarse sobre un amplio rango de temperaturas (hasta 2.000 °C), se requiere muy poca cantidad de muestra para el análisis (desde 0,1 µg hasta 10 mg), la atmósfera sobre la muestra es consistente y puede consistir en diferentes gases, el tiempo de análisis va desde pocos minutos hasta varias horas y el precio de los instrumentos de análisis es razonable [134,135].

El análisis termogravimétrico (TGA, Thermogravimetric Analysis) es uno de los principales métodos térmicos que permite medir los cambios en el peso de un material en función del incremento de la temperatura bajo una atmósfera de nitrógeno, helio, aire, otro gas o en vacío y a una rampa de calentamiento constante [134–139]. El TGA permite la caracterización de los materiales que exhiben cambios de peso debido a procesos como descomposición, oxidación o deshidratación, teniendo como principales aplicaciones los estudios sobre: estabilidad térmica y oxidativa del material, composición de multicomponentes del sistema, tiempo de vida estimado de un producto, efectos

de atmósferas reactivas y corrosivas en los materiales, contenido de humedad y volátiles en los materiales, entre otros [134–136]. La instrumentación del TGA consiste en una cámara de calentamiento radiante, un controlador de temperatura, una balanza de precisión, un sistema de alimentación de gas y un analizador de la información [134–138].

Los gráficos resultantes del análisis por TGA son por lo general de dos tipos [135–137]:

- I. Gráfico de peso de la muestra versus temperatura (curva TGA), que proporciona información de la descomposición térmica de la muestra en función de la temperatura (Figura 3.15a).
- II. Gráfico de la derivada de la curva de TGA (DTG, Derivative Thermogravimetry), que proporciona información de la tasa de pérdida de masa con el incremento de la temperatura (Figura 3.15b).

La Figura 3.15a muestra a modo de ejemplo una curva TGA en la que se pueden distinguir las siguientes características: mesetas A(1), A(2) y A(3) (regiones horizontales de la curva) que señalan que el peso de la muestra se mantiene constante (no hay variación del peso en un rango de temperatura determinado), regiones curvas (escalones) entre las mesetas cuya pendientes indican la tasa de pérdida de peso, una zona de inflexión (punto B de la Figura 3.15a) que implica la formación de un compuesto intermediario. La curva de la Figura 3.15b corresponde a la derivada del peso de la curva de la Figura 3.15a respecto del tiempo: las mesetas (A(1), A(2) y A(3)) equivalen a $\frac{dW}{dt} = 0$, indicando que no hay variación del peso con el tiempo; el máximo de las regiones curvas (escalones) equivalen a un máximo de $\frac{dW}{dt}$; y el punto de inflexión B de la Figura 3.15a equivale a un mínimo de $\frac{dW}{dt}$ (distinto de cero) [135].

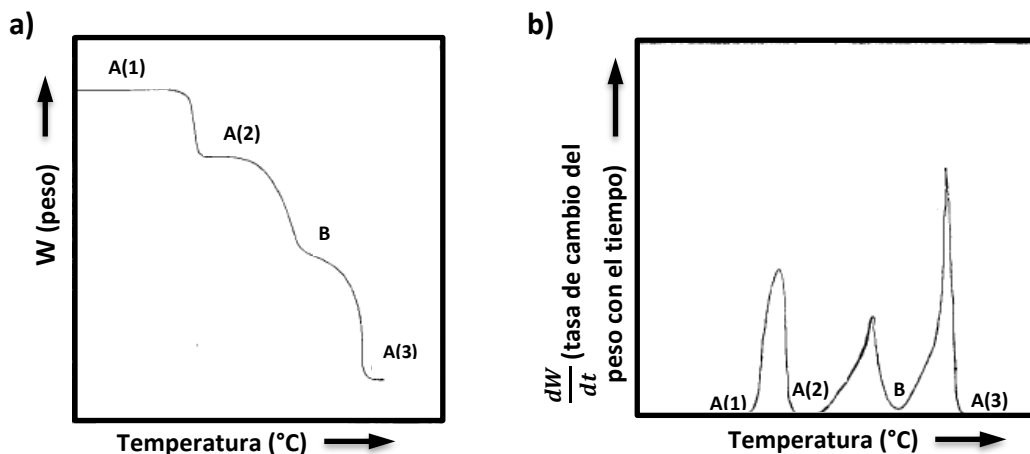


Figura 3.15. a) Ejemplo de curva termogravimétrica: A(1), A(2) y A(3) son mesetas en la curva de descomposición del material supuesto y B es un punto de inflexión. **b)** Ejemplo de curva termogravimétrica diferencial: las mesetas A(1), A(2) y A(3) de la Figura 3.15a equivalen a $\frac{dW}{dt} = 0$, y el punto B corresponde a un mínimo de $\frac{dW}{dt}$ [135]

La espectrometría de masas, de sus siglas en inglés MS (mass spectrometry), es una técnica cuantitativa que se usa para estudiar la estructura de compuestos orgánicos, mediante la identificación de los fragmentos de la muestra degradada [138].

La Figura 3.16 muestra esquemáticamente el principio de la espectrometría de masas. Básicamente consta de cuatro unidades funcionales, a saber, el sistema de introducción de muestras, la generación de iones, la separación y detección de iones y el procesamiento de los datos [140].

En este caso, las muestras vaporizadas en el horno del equipo de TGA son introducidas a través de una capilar, a la cámara de ionización, en donde son convertidas a cationes o aniones por métodos de ionización tales como ionización de electrón o química. Las muestras ionizadas son transferidas luego a la sección de análisis del equipo en donde la separación y detección de los fragmentos de acuerdo a su relación masa–carga (m/z) dada en unidades de masas atómicas (uma), se produce bajo un alto vacío (10^{-8} Pa) para evitar colisiones no deseadas de iones, moléculas y átomos. La separación de los iones se produce por la aplicación de un campo magnético fuerte que produce la deflexión de los iones de acuerdo a sus masas, las cuales son detectadas luego y representadas en

un espectro de masas, que muestra el valor de las intensidades de los iones medidos en función de la relación m/z [140].

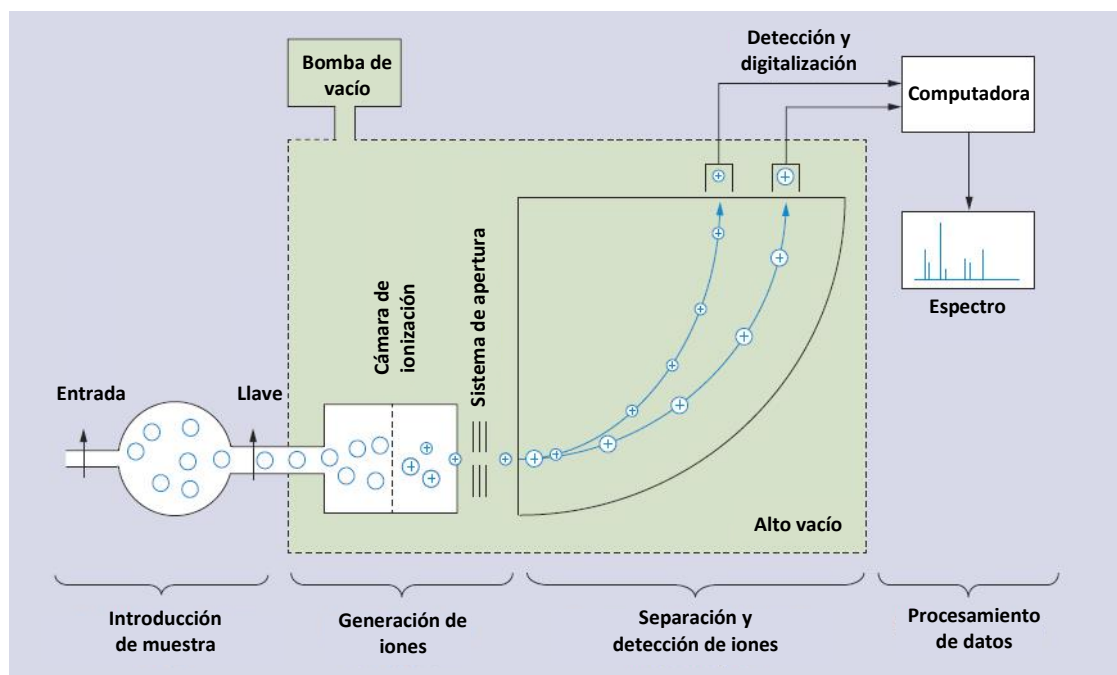


Figura 3.16. Representación esquemática de un espectrómetro de masas [140]

Se empleó la técnica TGA usando un equipo marca TA Instruments modelo SDT Q600 (Figura 3.17b), con rampas de calentamiento de 10 °C/min y rangos de temperatura de 25 – 1000 °C, bajo un flujo constante de 100 mL/min de N₂, Ar y aire, colocando las muestras en crisoles de alúmina, acoplado a un equipo de MS marca PFEIFFER modelo OmniStar™ (Figura 3.17a) con capilar de acero, para estudiar los procesos de descomposición térmica de las muestras y analizar los productos generados en ella.

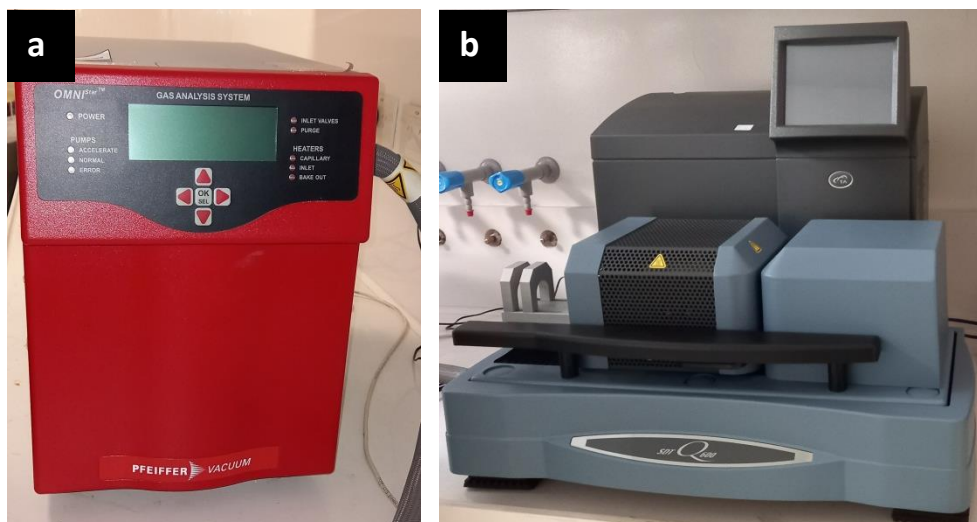


Figura 3.17. Equipos de: **a)** espectrometría de masas y **b)** de análisis termogravimétrico usados en la caracterización de los materiales

3.4.7 Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR)

Esta técnica se usa para la caracterización de los grupos funcionales presentes en los materiales, mediante la irradiación de las muestras con radiación infrarroja, la cual posteriormente es absorbida por las moléculas si la frecuencia de la radiación coincide con la frecuencia de vibración natural de las mismas. La aparición de estas bandas de absorción en una región característica del espectro, por lo general el perteneciente a la región del infrarrojo medio ($4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$), se usa para determinar si un grupo funcional específico existe dentro de una molécula. La absorbancia se define mediante la ecuación 3.15, variando de 0 a infinito cuando el porcentaje de transmitancia (T) varía de 100 a 0, respectivamente [106,138].

$$A = -\log\left(\frac{\%T}{100}\right) \quad 3.15$$

Entre los instrumentos de infrarrojo, el más usado en la actualidad es el de transformada de Fourier por las ventajas que ofrece, como un alto rendimiento que permite una alta relación señal-ruido, excelente potencia de resolución y capacidad de reproducción de la longitud de onda que facilita el análisis de las características espectrales individuales en espectros complejos y por último, que

permite la detección simultanea de todos los elementos que disminuye el tiempo de obtención de datos a un segundo o menos [106].

En la Tabla 3.3 se presentan las frecuencias más comunes de los principales grupos orgánicos funcionales.

Tabla 3.3. Resumen de las frecuencias de los grupos orgánicos funcionales

Enlace	Compuesto	Frecuencias (cm^{-1})
C – H	Alcanos	2850 –2970 1340 –1470
C – H	Alquenos	3010 –3095 675–995
C – H	Alquinos	3300
C – H	Anillos aromáticos	3010 –3100 690 –900
O – H	Alcoholes monoméricos, fenoles	3590 –3650
	Alcoholes con puentes de hidrógeno, fenoles	3200 –3600
	Ácidos carboxílicos monoméricos	3500 –3650
	Ácidos carboxílicos con puentes de hidrógeno	2500 –2700
N – H	Aminas, amidas	3300 –3500
C = C	Alquenos	1610 –1680
C = C	Anillos aromáticos	1500 –1600
C $\equiv$ C	Alquinos	2100 –2260
C – N	Aminas, amidas	1180 –1360
C $\equiv$ N	Nitrilos	2210 –2280
C – O	Alcoholes, éteres, ácidos carboxílicos, ésteres	1050 –1300
C = O	Aldehídos, cetonas, ácidos carboxílicos, ésteres	1690 –1760
NO ₂	Compuestos nitro	1500 –1570
		1300 –1370

Se usó un equipo FTIR marca Thermo Scientific modelo Nicolet 8700 (Figura 3.18) de la Gerencia de Química, dentro de un rango de números de onda de 4000 – 600 cm^{-1} para el análisis de las muestras preparadas en forma de pastillas homogéneas compactadas con KBr desecado, bajo una relación 1:100 de muestra:KBr.

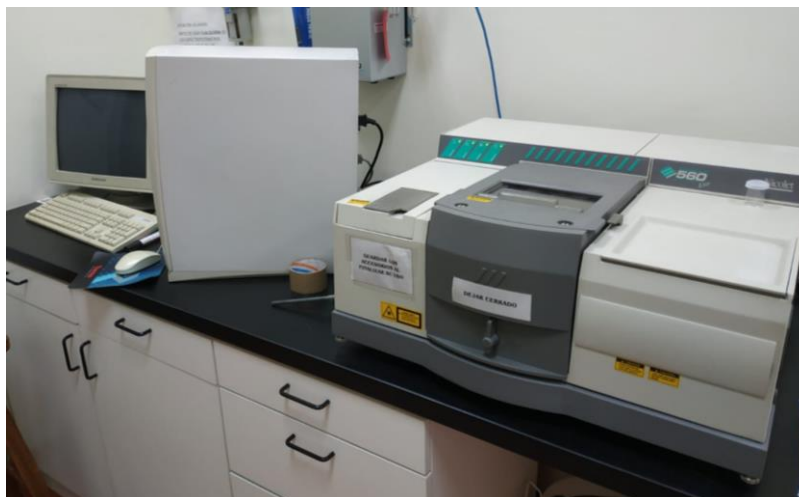


Figura 3.18. Equipo de FTIR usado para el análisis de los grupos funcionales de las muestras

3.4.8 Espectrometría de Rayos Gamma

La espectrometría gamma es la técnica más utilizada para la determinación cualitativa y cuantitativa de los radionucleidos, basada en la detección de la radiación gamma (γ) emitida por los radionucleidos en el proceso de transformación a productos de decaimiento estables [141]. La radiación γ de un radionucleido produce un pico espectral en lugar de una línea aguda, debido a la interacción estadística de las interacciones de los rayos γ con la materia [142]. Los principales tipos de interacción de rayos gamma con la materia son el efecto fotoeléctrico, dispersión de Compton y la producción de pares [141]. Las interacciones fotoeléctricas son dominantes a bajas energías, la producción de pares a altas energías y la dispersión de Compton se produce en el rango de energías intermedias [143].

En el efecto fotoeléctrico, el electrón expulsado de la capa más interna de un átomo por la transferencia total de la energía del fotón gamma, puede producir luego eventos en el material del detector. Para llenar la vacancia del electrón expulsado, se produce la transición de un electrón en un estado energético más alto al nivel de la vacancia, y en esta transición se emite un fotón de rayos X característico que puede escapar luego del detector, dando lugar a la generación de un pico definido conocido como pico de energía total [141,143]. El efecto fotoeléctrico es más probable para materiales absorbentes de la radiación con alto número atómico y para fotones gamma de bajas energías [141].

La dispersión de Compton se produce por la interacción del fotón gamma con un electrón de un átomo [141]. En este proceso el fotón incidente pierde parte de su energía inicial al ser transferida al electrón en retroceso, y este valor (E_e) depende del ángulo de dispersión (θ). Cuando el fotón gamma interactúa con el electrón y no es dispersado en el proceso ($\theta = 0$), es decir, luego del choque continua con la misma trayectoria que tenía inicialmente, la energía del electrón E_e es cero, por lo tanto, no hay transferencia de energía al detector. Por lo contrario, cuando el fotón γ es retrodispersado ($\theta = 180^\circ$), transfiere parte de su energía al electrón en retroceso, el cual será el valor máximo de transferencia [143]. Debido a los distintos valores que puede tomar θ , entre los extremos de 0 y 180° , se produce una distribución de energías sobre un amplio rango, dando lugar así al continuo de Compton [141]. Esta dispersión es proporcional al número atómico de los materiales y se produce para fotones gamma con energías de $0,6$ a $4,0$ MeV [141].

En la producción de pares, la interacción de rayos gamma de alta energía con el átomo como un todo, produce un par electrón-positrón con energía de 511 keV cada uno (para un total de $1,02$ MeV), correspondiente a la energía mínima que tiene que tener el fotón gamma para producir dicho par, dado que ese valor energético es el de la masa en reposo del electrón [141,143]. El exceso de energía gamma es transferido al par electrón-positrón como energía cinética. El proceso inverso también se produce, en el cual un positrón se aniquilará con un electrón para dar lugar a dos fotones gamma (como mínimo) de energía 511 keV cada uno [141].

Por todo lo antes dicho, en un espectro gamma se puede esperar la producción de picos debido a posibles eventos de dispersión de Compton y de la producción de pares, además de los fotopicos (picos de energía total), pero también se pueden producir otras posibilidades (Figura 3.19), como la generación de eventos Compton múltiples. Esta se produce cuando un evento Compton es seguido de una o más de estas interacciones, dando lugar a otros eventos, antes de que el fotón gamma escape del detector [143]. Si la energía gamma es mayor que $1,022$ MeV aparecerá un pico debido a la producción de pares en el espectro gamma, y si en la aniquilación del par generado un fotón escapa del detector, mientras el otro es absorbido, se verá un pico correspondiente a $E_p - 0,511$ MeV (con E_p , pico de energía total) conocido como pico de escape simple y si los dos fotones de aniquilación escapan del detector se producirá entonces el pico de escape doble, $E_p - 1,022$ MeV [141].

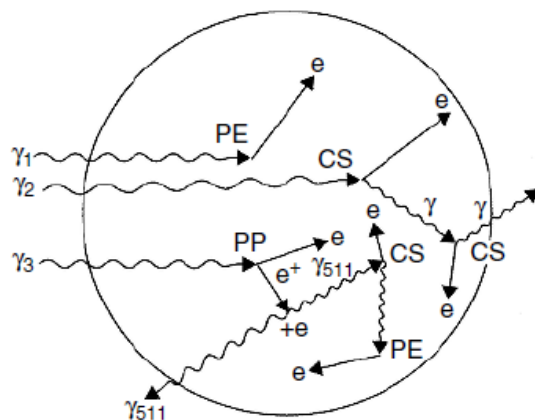


Figura 3.19. Posibilidades adicionales de interacción dentro de un detector en la generación del espectro gamma [143]. En donde CS: dispersión de Compton, PE: efecto fotoeléctrico y PP: producción de pares

Para el análisis de las muestras irradiadas en el reactor RA-3 se usó un equipo de espectrometría gamma marca Camberra modelo GC 2018, con un detector de HPGe de 20 % de eficiencia relativa a un detector de NaI del mismo tamaño, con 1,8 keV de resolución para un pico de ^{60}Co y con un multicanal DSA 1000 marca Camberra (Figura 3.20), perteneciente al Laboratorio Facilidad Radioquímica (LFR) a la Gerencia de Área del Ciclo de Combustible Nuclear en el Centro Atómico Ezeiza. Para la identificación y cuantificación de los nucleidos se usó el software Genie 2000 de Camberra. Estos análisis se hicieron para un volumen de geometría de 100 mL a una distancia de 5 cm del detector.



Figura 3.20. Equipo de espectrometría gamma utilizado para la cuantificación de los radioisótopos generados en la irradiación de la muestra en el reactor RA-3

3.5 Preparación de Muestras para su Irradiación en el Reactor RA-3

El dispositivo de irradiación empleado se muestra en la Figura 3.21. Este consta de una ampolla de cuarzo que contiene la muestra cargada con uranio natural, con un factor de ocupación del 62 % (en volumen), en presencia de un backfill de He, ubicada dentro de un contenedor de aluminio que tiene polvo de MgO o lana de cuarzo.

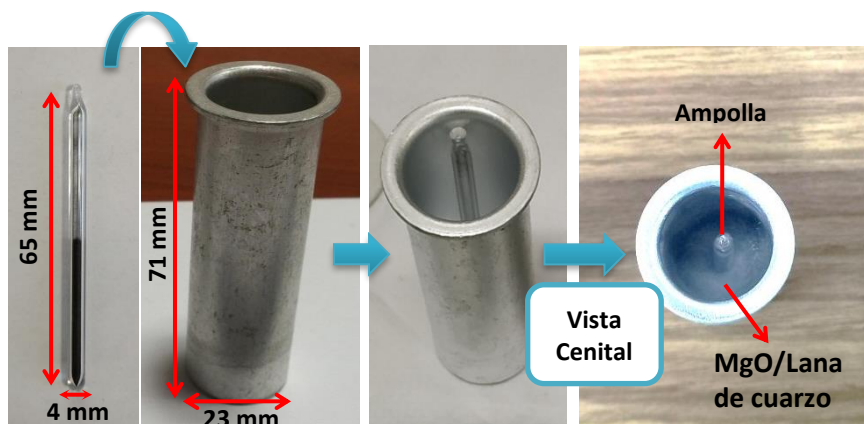


Figura 3.21. Esquema de los componentes del dispositivo de irradiación utilizado

La preparación de la ampolla se hizo con la ayuda del personal del taller de vidrio de la Gerencia de Materiales del CAC. Para ello, se cortó un trozo de tubo de cuarzo, se selló en un extremo, se incorporó la muestra y esta ampolla se soldó al sistema mostrado en la Figura 3.22, mediante el acople vidrio-cuarzo. Luego se conectó este sistema a uno de los puertos del equipo de porosimetría para realizar, inicialmente un vacío parcial de 10 mmHg y luego el backfill con He a una presión de 250 mmHg (aproximadamente 1/3 de a la presión atmosférica). Estos valores de vacío y de He para evitar en el primero, la succión del material dentro del tubo y en el segundo, la ruptura del cuarzo. Una vez realizado el backfill, se cerró la conexión del trozo de cuarzo con la muestra, usando la válvula de cierre a rosca, y se llevó al taller de vidrio para el corte y sellado de la ampolla.

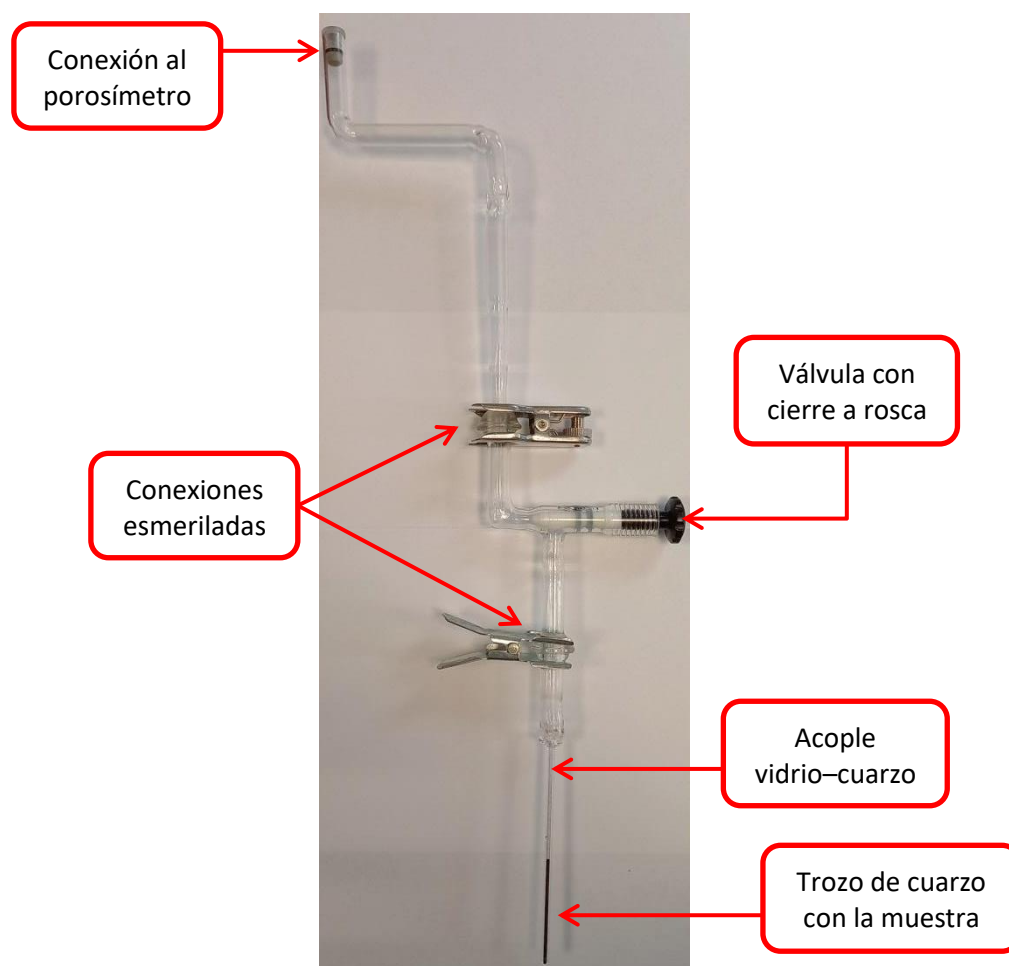


Figura 3.22. Sistema de llenado de las muestras en las ampollas con He

Una vez obtenida la ampolla con la muestra sellada, se llevó el contenedor de aluminio, suministrado por el personal del reactor RA-3, a la Planta de Producción de Radioisótopos en CAE para realizar su sellado, conformado por cuatro pasos fundamentales (Figura 3.23):

- El primero (Figura 3.23a), consistía en el pulido tanto de la tapa como la base del contenedor sobre la que se va sellar para generar una superficie uniforme y libre de grasas e impurezas que pudieran afectar el sellado de las mismas.
- El segundo, luego de la incorporación de la ampolla dentro del contenedor de aluminio, junto a una cierta cantidad de lana de vidrio para evitar movimientos no deseados de la ampolla dentro del contenedor y evitar su posible ruptura, se procede al sellado del contenedor con su tapa mediante soldadura en frío bajo presión en una prensa hidráulica como la mostrada en la Figura 3.23b.
- El tercero (Figura 3.23c), se trataba de una prueba de estanqueidad, para detectar mediante el sumergimiento del contenedor en agua muy caliente, la formación de burbujas relacionadas a posibles fugas generadas por un fallo en la soldadura del mismo.
- Y por último (Figura 3.23d), se utilizó un equipo de estampado por electroerosión para realizar la identificación del contenedor antes de ser llevado al reactor RA-3 para su irradiación. La Figura 3.23e muestra el contenedor de aluminio con la muestra, sellado y debidamente identificado para ser irradiado.

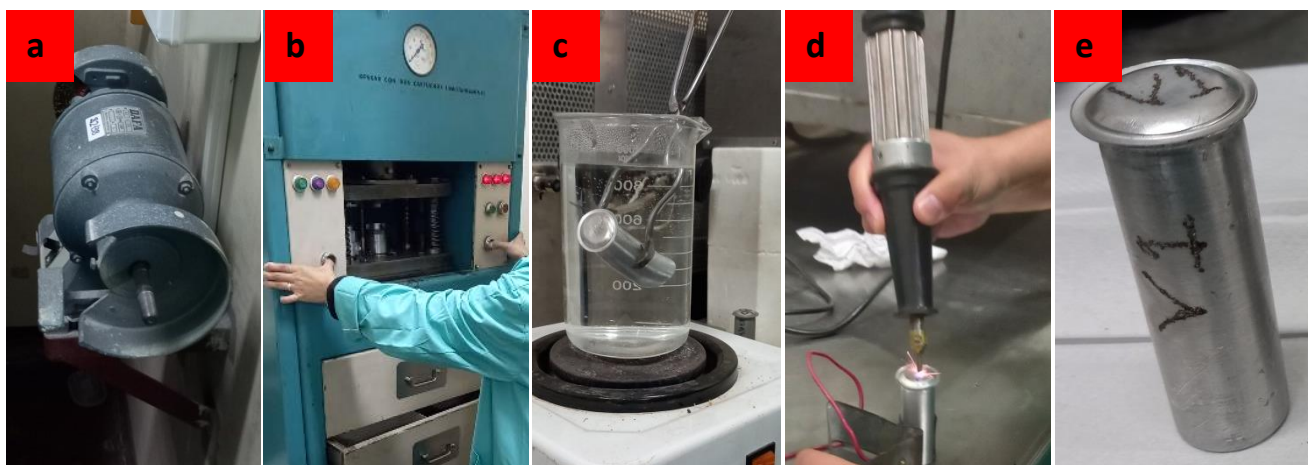


Figura 3.23. Etapas del proceso de sellado de los contenedores de aluminio antes de ser irradiados en el reactor RA-3

CAPÍTULO 4

RESULTADOS EXPERIMENTALES

4 RESULTADOS

4.1 BLANCOS DE FIBRAS DE CARBONO ACTIVADO (FCA) KYNOL® CON URANIO Y MOLIBDENO

Se usaron fibras de carbono activado (FCA) comerciales conocidas como Kynol® como material carbonoso de referencia en la propuesta de nuevos blancos de irradiación. La elección de las FCA Kynol®, dentro de la gama de posibles materiales carbonosos, se debe a sus excelentes propiedades químicas y mecánicas (ya mencionadas en la sección 1.5.2) que lo convierten en un carbón grafitico ideal para aplicaciones nucleares [144–147]. Además, su manufactura comercial asegura una buena repetibilidad en sus propiedades.

Para poder utilizar dichos materiales como blancos también es necesario cargarlos de manera eficiente con una cantidad apreciable de uranio y/o molibdeno. A continuación, se presentan los resultados obtenidos en la propuesta de la FCA Kynol® cargada con uranio (FCA-U) como blanco para la producción de ^{99}Mo por fisión de ^{235}U . La incorporación de molibdeno a estos estudios se hizo para evaluar el comportamiento en frío de este elemento en dichos ensayos. Todos los resultados mostrados se refieren a los estados hexavalentes (VI) del uranio y molibdeno.

4.1.1 Estudios de Sorción

Es necesario conocer las condiciones óptimas para la incorporación de uranio y molibdeno en las fibras de carbono activado (FAC), de ahí la importancia de los estudios de dependencia del pH, cinética y capacidad de carga. A continuación, se presentan las curvas de los ensayos de sorción de uranio y molibdeno en las FCA Kynol®.

4.1.1.1 Calibración de Uranio en el Equipo de TXRF

Con la finalidad de cuantificar las soluciones de uranio de cada experiencia se realizó la calibración de este elemento en el equipo de TXRF. La curva de calibración obtenida se presenta en la Figura 4.1.

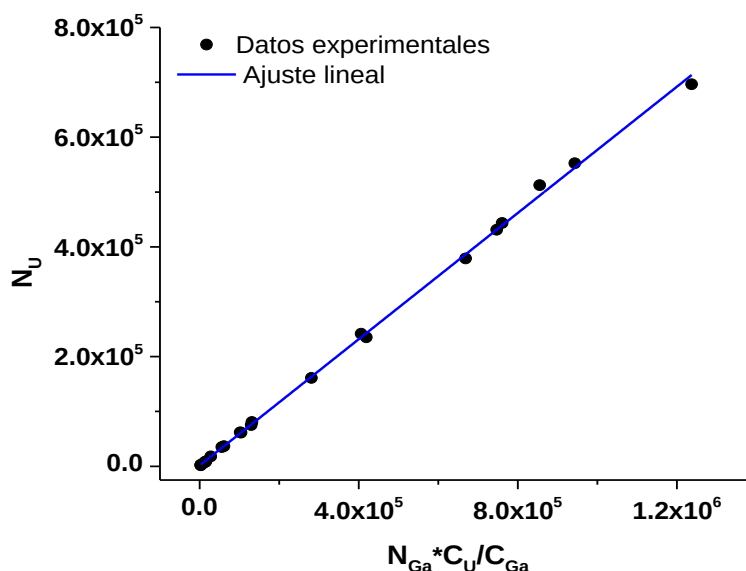


Figura 4.1. Curva de calibración de uranio en el equipo de FXRT. N_U : Número de cuentas de uranio, N_{Ga} : número de cuentas del estándar interno galio, C_U : concentración de uranio y C_{Ga} : concentración de galio

Del análisis de mínimos cuadrados de la recta de calibración se obtuvo el valor de la pendiente, que corresponde al nuevo valor de sensibilidad del uranio agregado en el equipo. En la Tabla 4.1 se presentan los resultados del ajuste lineal con la ecuación $y = a + bx$.

Tabla 4.1. Resultados del ajuste de mínimos cuadrados de la recta de calibración de uranio para la ecuación $y = a + bx$, con a la ordenada en el origen, b la pendiente y R^2 el coeficiente de correlación

Parámetros	Resultado
R^2	0,999
a	1.710
b	0,575

La nueva sensibilidad encontrada ($S = 0,575$) se usó en la cuantificación del uranio, mediante la determinación del valor de C_U en la ecuación 3.11 (ver sección 3.4.1), con los números de cuentas de uranio y galio y la concentración conocida de galio.

4.1.1.2 Sorción en Función del pH

Un ensayo importante en la determinación de las propiedades de sorción de un material es el de la dependencia con el pH. Las condiciones experimentales de estos estudios se detallaron en la Tabla 3.2 (ver sección 3.2). La Figura 4.2 presenta las curvas de extracción de uranio y molibdeno en función del pH en FCA Kynol®. Es importante mencionar que los errores experimentales derivados de la cuantificación del U y Mo mediante HR-ICP-MS fueron menores al 5 %.

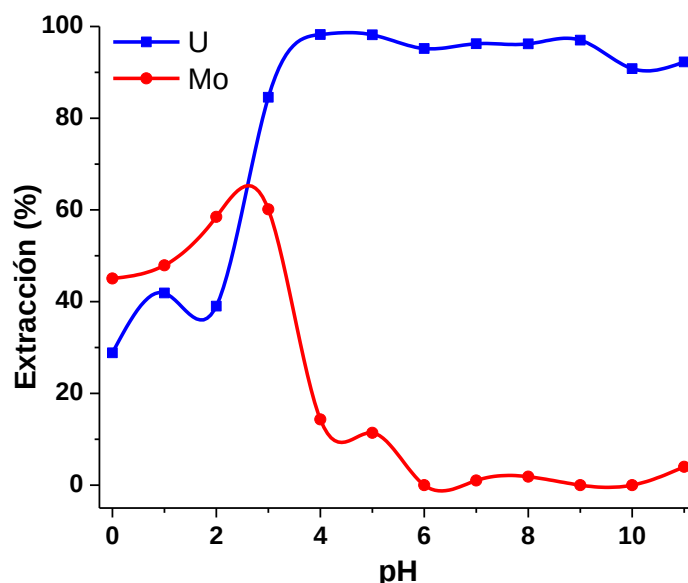


Figura 4.2. Curvas de sorción de uranio y molibdeno en función del pH en las FCA Kynol®, usando una concentración de U y Mo de 20 $\mu\text{g/L}$, un rango de pH de 0 a 11, una relación V/m de 0,1 mL/g y 48 horas de agitación a temperatura ambiente

Para el caso del uranio se puede observar en la Figura 4.2 que la sorción se favorece a valores de pH superiores a 3, siendo máxima la extracción en el rango de pH de 4 a 9 bajo las condiciones experimentales empleadas. En el caso del molibdeno, la sorción máxima se logra a los valores de pH 2 y 3, siendo ligeramente mayor en 3. La poca afinidad del Mo en las fibras a valores de pH superiores a 6 sugiere una posible extracción del Mo a valores de pH neutros, con la posible retención del uranio en la FCA Kynol®.

La afinidad de la FCA Kynol® por el uranio y molibdeno a ciertos valores de pH depende de los grupos funcionales superficiales del material y de la especiación de los elementos en solución, la cual, a su vez, depende de la concentración del elemento. Las FCA Kynol® es un material carbonoso turbostrático con una alta área superficial, que consiste en átomos de carbono con hibridación sp^2 . La superficie de este material carbonoso activado puede tener propiedades ácidas y básicas debido a la presencia de grupos funcionales superficiales tales como carboxilos, fenoles, lactonas, lactoles, cetonas y pironas (Figura 4.3). La presencia de esos grupos funcionales y su densidad depende del estado de oxidación superficial [148,149]. Algunos investigadores han informado que la FCA Kynol® tiene una mayor concentración de sitios ácidos que alcalinos (alrededor de 2 veces mayor), indicando que la superficie de este material es ácida [150–152]. Además, mediciones del punto de carga cero (PZC, Point of Zero Charge), que es el valor del pH de la solución al cual la superficie de una material carbonoso es neutro, confirmaron las propiedades ácidas de la superficie de la FCA Kynol® (PZC alrededor de 4). Esto significa que la superficie de este material tiene una carga neta positiva cuando el pH es menor a 4 y una neta negativa cuando el pH es mayor a 4 [152]. Por lo tanto, los sitios ácidos de la superficie de las fibras de carbono activado (FCA) Kynol® participan fuertemente en la adsorción de los iones de uranio y molibdeno presentes en la solución.

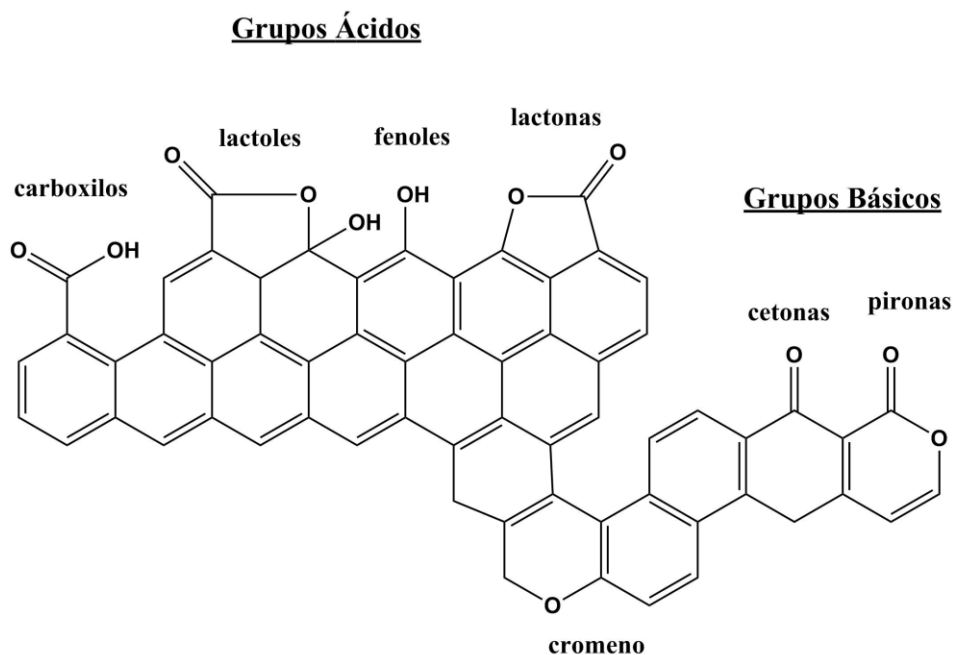
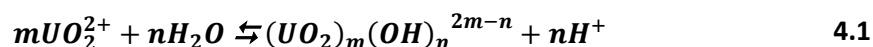


Figura 4.3. Grupos funcionales ácidos y alcalinos de oxígeno propuestos en superficies de carbones activados

Por otro lado, dependiendo del pH, el ion uranilo (UO_2^{2+}) es capaz de participar en equilibrios iónicos con sus formas hidrolizadas [153]. Este equilibrio de hidrólisis se representa mediante la siguiente ecuación general [154–157]:



Los hidroxocomplejos se distinguen con el par (m, n) de los coeficientes estequiométricos. Por ejemplo, el ion uranilo se asocia con el par $(1,0)$ por considerarse no acomplejado en agua. En soluciones ácidas, se postula la existencia de tres especies principales, a saber, UO_2^{2+} , $(\text{UO}_2)_2(\text{OH})_2^{2+}$ y $(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_5^+$, por simplicidad referidas más adelante como $(1,0)$, $(2,2)$ y $(3,5)$, respectivamente [154–162]. El ión UO_2^{2+} predomina a bajos valores de pH, mientras que las especies $(2,2)$ y $(3,5)$ comienzan a gobernar a partir de $\text{pH} = 3$.

Algunos autores sugieren adicionalmente la presencia en cantidades minoritarias de las especies $(1,1)$ y $(3,4)$ ($(\text{UO}_2(\text{OH})^+)$ y $(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_4^{2+}$), respectivamente, en soluciones ligeramente ácidas ($3 < \text{pH} < 6$, aproximadamente) para bajas concentraciones de uranio (del orden milimolar) [153,154,160,161,163,164]. Además, en soluciones de pH entre 5 y 8, se referencian los complejos $(3,7)$ ($(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_7^-$) [154,156,160,163,165] y $(4,7)$ ($(\text{UO}_2)_4(\text{OH})_7^+$) [156,161,162,164], en soluciones moderadamente alcalinas ($\text{pH} < 12$) los compuestos $(3,8)$ ($(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_8^{2-}$) y $(3,11)$ ($(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_{11}^{5-}$) [154,165,166] y para aquellas fuertemente alcalinas ($\text{pH} > 13$) las especies $(1,4)$, $(1,5)$ y $(1,6)$, es decir, $\text{UO}_2(\text{OH})_4^{2-}$, $\text{UO}_2(\text{OH})_5^{3-}$ y $\text{UO}_2(\text{OH})_6^{4-}$, respectivamente [165,166].

La Figura 4.4 presenta el diagrama de especiación del uranio (VI) en soluciones acuosas para diferentes concentraciones, a saber, 0,25; 2,5; 50 y 100 mg/L [162].

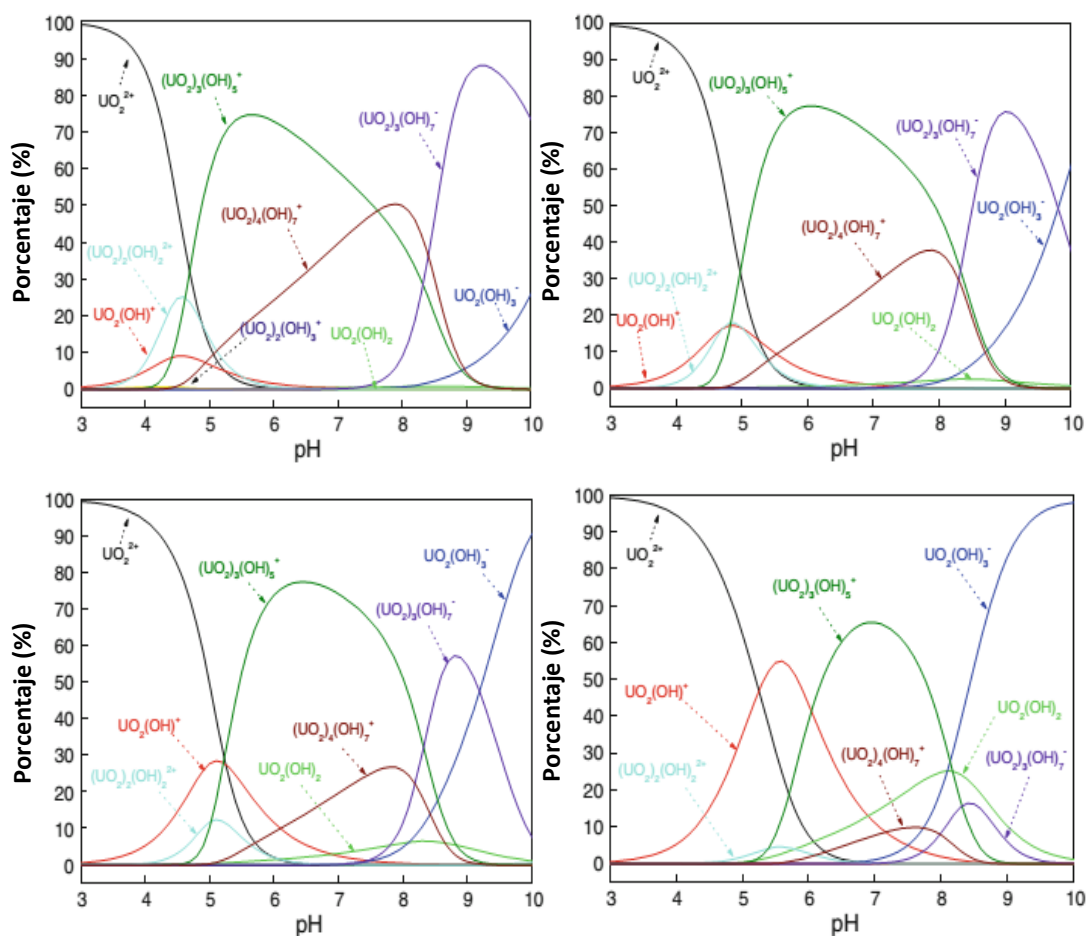
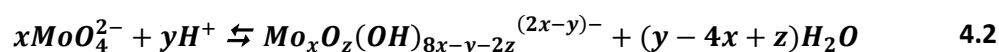


Figura 4.4. Distribución de especies acuosas de U(VI) para concentraciones de **a)** 50 mg/L, **b)** 100 mg/L, **c)** 2,5 mg/L y **d)** 0,25 mg/L en solución acuosa [162]

Cabe mencionar que hay mucha dispersión entre las especies hidrolizadas informadas por diferentes autores, lo cual se debe a las diferentes condiciones experimentales (rangos de pH, concentraciones de uranio y del medio iónico) y técnicas de análisis (potenciométricas, RMN y espectroscopias Raman, IR y EXAFS, entre otras) empleadas en los trabajos referenciados. Además de la dificultad de la detección de las especies hidrolizadas del uranio, debido a su dependencia por los factores experimentales antes mencionados, la formación de fases sólidas pocos solubles en el medio junto con la posible producción de complejos como carbonatos (por la contaminación con CO_2), sulfatos, fosfatos y poliuranatos, entre otros dependiendo del medio electrolítico [155,167,168], hace que sea más complicado el estudio de la formación de especies de U(VI) en soluciones neutras y alcalinas.

La máxima sorción del uranio observada en el rango de pH de 4–9 (Figura 4.2), se debe probablemente a la presencia de las especies catiónicas hidrolizadas del ion uranilo informadas para esos valores de pH, a saber, los complejos (1,1), (2,2), (3,4), (3,5) y (4,7) en mayor proporción y los aniónicos (3,7), (3,8) y (3,11) en menor proporción (por posibles repulsiones electrostáticas con la superficie del material), que incrementan el número de complejos presentes en la solución que pueden participar en los mecanismos de sorción, así como también a la carga negativa en la superficie del material causada por la desprotonación de los grupos ácidos en ese rango de pH. Por otra parte, la baja retención observada a bajos valores de pH se debe posiblemente a la competición entre los iones uranilo e hidronio (H_3O^+) por los sitios activos del material. Esta tendencia de sorción observada para el uranio es consistente con otra informada en la literatura para carbones activados, salvo por la extensión de la meseta de sorción del uranio en FCA Kynol[®] hacia valores más alcalinos [159].

Con respecto al molibdeno, la afinidad por los sitios activos de la FCA Kynol[®] se debe a las especies hidrolizadas, cuya formación está representada por la ecuación general 4.2 [153].



En la Figura 4.5 se presenta el diagrama de especiación de las especies hidrolizadas del Mo(VI) según la ecuación 4.2 [153]. En ella, se observa que el predominio de las distintas especies del molibdeno es altamente dependiente tanto de su concentración como del pH. Los compuestos monoméricos solubles de molibdeno, como el ácido molíbdico $H_2MoO_4^0$ junto a sus oxoaniones $HMoO_4^-$ y MoO_4^{2-} , están presentes a valores de concentraciones menores a 10^{-4} M (mol/L). A mayores concentraciones comienzan a formarse los complejos polinucleares conocidos como paramolibdatos, como el ácido polimolíbdico $H_3Mo_7O_{24}^{3-}$ y sus tres bases conjugadas $H_2Mo_7O_{24}^{4-}$, $HMo_7O_{24}^{5-}$ y $Mo_7O_{24}^{6-}$. El trióxido de molibdeno cristalino MoO_3 existe a valores de pH muy ácidos y a elevadas concentraciones de molibdeno [153,169,170]. Adicionalmente, se ha informado la existencia de otras especies catiónicas y aniónicas presentes en soluciones fuertemente y levemente ácidas, respectivamente [171–174].

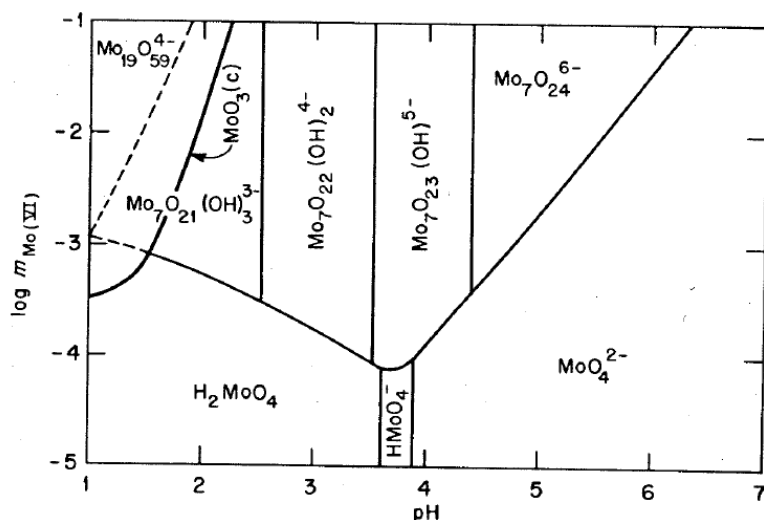


Figura 4.5. Diagrama de predominio para las especies hidrolizadas de Mo(VI) a 25°C [153]

La tendencia de sorción del molibdeno en el material a valores de pH menores a 4 es consistente con algunos trabajos publicados [175–179]. Sin embargo, en algunos de estos trabajos la sorción del Mo es independiente del pH, para valores menores a 3, mientras que en esta tesis se observa una disminución en la sorción de Mo cuando $\text{pH} < 2$ (Figura 4.2). Esta menor retención se debe probablemente a la poca interacción o a las repulsiones electrostáticas entre las especies de Mo presentes a esos valores de pH, como el H_2MoO_4^0 o su monómero protonado $\text{Mo}(\text{OH})_5(\text{H}_2\text{O})^+$ [174,180] con los grupos catiónicos superficiales de la FCA Kynol®. De igual manera, las repulsiones entre el ion MoO_4^{2-} y los grupos aniónicos superficiales de las fibras de carbono activado (FCA) Kynol® pueden provocar la baja extracción del Mo producida a valores de pH superiores a 4. Además, es probable que la máxima retención del molibdeno observada en los pH 2 y 3 ocurra por las atracciones Coulombianas entre los grupos protonados superficiales de la FCA Kynol® con los complejos aniónicos del Mo, tales como los monómeros y dímeros HMoO_4^- , HMo_2O_7^- [180] o los menos probables heptametalatos $\text{Mo}_7\text{O}_{22}(\text{OH})_2^{4-}$, $\text{Mo}_7\text{O}_{23}(\text{OH})^{5-}$ [181] por las bajas concentraciones empleadas en esta tesis (20 ppb).

Por los resultados obtenidos en las curvas de sorción en función del pH, se decidió trabajar con valores de pH aproximado a 3 para preparar las soluciones de Mo, U y de U con Mo.

4.1.1.3 Cinética de Sorción de Uranio y Molibdeno en FCA Kynol®

Luego de evaluar las propiedades de adsorción de las FCA Kynol® en función del pH se determinó, por separado, la cinética de adsorción de uranio y molibdeno. Este estudio se realizó para examinar los posibles mecanismos involucrados en los procesos de sorción del uranio y molibdeno en las fibras de carbono activado Kynol®. Para ello se emplearon los modelos más utilizados y encontrados en la bibliografía, a saber, pseudo-primer orden, pseudo-segundo orden y el de difusión intrapartícula, cuyos resultados se presentan a continuación.

4.1.1.3.1 Modelos de Pseudo-Primer Orden (PPO) y Pseudo-Segundo Orden (PSO)

Los resultados del ajuste de ambos modelos en las curvas de sorción de uranio y molibdeno en las FCA Kynol® se presentan en la Figura 4.6.

Se ha informado que hay cuatro factores que pueden limitar la velocidad de sorción [182,183]:

1. Transferencia de masa del adsorbato desde el seno de la solución hacia la capa líquida que rodea el adsorbente sólido.
2. Difusión externa, que corresponde a la difusión del adsorbato a través de la capa líquida.
3. Difusión intrapartícula (interna) del adsorbato desde la capa líquida hacia el material sólido. Esto se presenta a través de dos mecanismos: a) Difusión de poros y b) Difusión superficial.
4. Sorción del adsorbato en los sitios activos superficiales del material mediante fisisorción o quimisorción.

La velocidad total del proceso de sorción es controlada por el paso más lento de los cuatro mencionados arriba. Algunos autores han concluido que sólo los pasos 2 y 3 limitan la velocidad porque se asume que el paso 4 es un proceso rápido y que el paso 1 es función de la agitación, con lo cual, en esta tesis se puede descartar debido a los agitadores orbitales empleados [184–186]. Los pasos 2 y 3, limitantes de la velocidad de sorción, se ven afectados por el tamaño de la molécula del ion metálico y su concentración, el coeficiente de difusión del ion metálico, la distribución de tamaño y volumen de poro del material adsorbente y el pH [184,187,188].

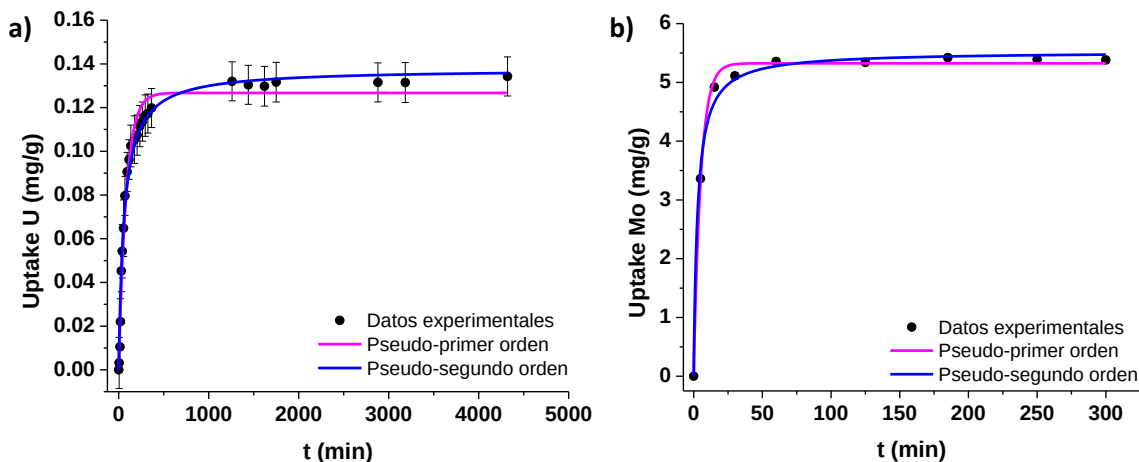


Figura 4.6. Estudios de cinética de adsorción de **a)** Uranio y **b)** Molibdeno en FCA Kynol®, manteniendo constante la concentración de uranio y molibdeno en 2 y 20 mg/L, respectivamente; la relación V/m en 0,1 L/g para uranio y 0,3 L/g para molibdeno y el pH aproximadamente 3 para ambos casos

En la Figura 4.6 se observa que la cinética de adsorción del uranio en las fibras de carbono activado Kynol® es lenta, produciéndose la máxima adsorción alrededor de los 1.440 minutos (24 horas), mientras que para el molibdeno se logra alcanzar el equilibrio de sorción dentro de aproximadamente 60 minutos, todo ello bajo las condiciones experimentales utilizadas. En dicha figura se presentan los ajustes correspondientes a los modelos de pseudo-primer orden (PPO) y pseudo-segundo orden (PSO) descritos por las ecuaciones 3.3 y 3.4, respectivamente. La Tabla 4.2 presenta los parámetros obtenidos en el ajuste de las curvas con los modelos.

Dichos modelos se emplearon para identificar el tipo de interacción producida entre las especies del uranio y molibdeno con los sitios activos superficiales de las fibras de carbono activado Kynol®, para determinar si esto ocurre a través de un proceso de fisisorción o quimisorción. El modelo de pseudo-primer orden o ecuación de Lagergren, se basa en el supuesto de que la fisisorción es el mecanismo que limita la velocidad de sorción de los adsorbatos en el material, mientras que el modelo de pseudo-segundo orden asume que el paso limitante de la velocidad de sorción es la quimisorción [189,190]. Estos dos tipos de interacciones entre adsorbatos y adsorbentes se diferencian en que la fisisorción involucra fuerzas electrostáticas o de Van der Waals y la quimisorción incluye la formación de enlaces mediante la transferencia, intercambio o donación de electrones [191].

Tabla 4.2. Parámetros cinéticos obtenidos del ajuste de la curva de cinética de sorción de U y Mo en las FCA Kynol® con los modelos de pseudo-primer orden (PPO) y pseudo-segundo orden (PSO)

Parámetro	Uranio		Molibdeno	
	PPO	PSO	PPO	PSO
q_e (mg/g)	0,127	0,138	5,32	5,52
k_1 (min ⁻¹)	0,005	-	0,084	-
k_2 (min ⁻¹)	-	0,002	-	1,97
R^2	0,981	0,984	0,997	0,994

En la Tabla 4.2 se observa para el uranio, que tanto el modelo de pseudo-primer orden como el de pseudo-segundo orden se ajustan bien a los datos experimentales, siendo ligeramente mayor el coeficiente de correlación (R^2) del PSO (0,984 vs 0,981). A su vez, las capacidades de carga en equilibrio (q_e) obtenidas con ambos modelos (0,127 y 0,138 mg/g, para PPO y PSO, respectivamente) son muy cercanas al valor experimental obtenido (0,132 mg/g). Esto quiere decir que probablemente la contribución y control de los mecanismos de sorción de uranio en las fibras de carbono activado Kynol® mediante las interacciones químicas (con los grupos funcionales superficiales del material, ver Figura 4.3) sea levemente mayor que con las físicas (a través de atracciones electrostáticas).

La lenta cinética de sorción del uranio en las FCA Kynol® (alrededor de 24 horas) puede ser consecuencia de efectos estéricos, es decir, de orientación que pueden provocar una resistencia en el transporte de las especies hidrolizadas del uranio hacia los microporos de las FCA Kynol® [192]. Como se dijo en la sección 4.1.1.2, en el valor de pH empleado (alrededor de 3) se tiene como especie mayoritaria en solución el ion UO_2^{2+} , con cierta presencia de sus formas hidrolizadas (1,1), (2,2) y (3,5) [154–161]. Según la referencia [185], para que la adsorción sea efectiva el tamaño de poro del material debe ser entre 1,2 y 1,7 veces el tamaño de la molécula del adsorbato, y si bien el tamaño de los microporos de las FCA Kynol® (1,3 nm) es 2,2 veces más grande que el tamaño de los iones UO_2^{2+} , UO_2OH^+ (0,6 nm para ambos [193]) y 1,4 veces más grande que $(UO_2)_2(OH)_2^{2+}$ (0,9 nm [193]), la presencia del complejo $(UO_2)_3(OH)_5^+$ cuyo tamaño es 1,2 nm puede generar algún efecto estérico (de orientación) por ser muy cercano al tamaño de los poros del material. Sin embargo, dado que el tiempo de carga de uranio en el material no es un factor crítico en la aplicación

desarrollada en esta tesis, la lenta cinética de sorción del uranio no es tan relevante. Por lo tanto, si la carga de uranio tarda minutos, horas o días no es un factor importante.

Para el caso del molibdeno, se observa en la Tabla 4.2 que ambos modelos se ajustan bien a los resultados experimentales, siendo ligeramente mayor el coeficiente de correlación del PPO (0,997) al de PSO (0,994). Al comparar los valores de capacidad de carga en equilibrio de ambos modelos (5,324 mg/g para el de PPO y 5,524 mg/g para el de PSO) con la obtenida experimentalmente (5,346 mg/g), se llega a una conclusión similar a la anterior, dado que el módulo de las diferencias es un poco menor para el PPO que para el PSO (0,021 vs 0,178, respectivamente). Esto sugiere la posibilidad de una cierta mayor influencia de la fisisorción en los mecanismos de sorción del molibdeno en las FCA. Por lo tanto, es probable que las fuerzas de atracción electrostáticas entre los complejos hidrolizados del molibdeno, como HMoO_4^- o HMo_2O_7^- , con los grupos funcionales superficiales de las FCA Kynol® (Figura 4.3) controlen la cinética del proceso de sorción del molibdeno en las FCA Kynol®. El hecho de que se haya alcanzado rápidamente la capacidad de carga en equilibrio del molibdeno en las FCA Kynol® (en aproximadamente una hora) confirma lo antes dicho, dado que la velocidad intrínseca a los procesos de sorción física es muy rápida [192].

4.1.1.3.2 Modelo de Difusión Intrapartícula

Además de los modelos de pseudo-primer orden y pseudo-segundo orden, se empleó el de difusión intrapartícula de Weber y Morris [99,101] descrito por la ecuación 3.5 (ver sección 3.2.2), para identificar los mecanismos de difusión que influyen en la sorción de uranio y molibdeno en las FCA Kynol®. Este modelo asume que el proceso de transporte del adsorbato desde la capa líquida de la solución hacia el material adsorbente es el paso limitante del mecanismo de adsorción. Los ajustes de las curvas de cinéticas de sorción de uranio y molibdeno se presentan en la Figura 4.7 y los parámetros obtenidos de la regresión lineal se presentan en la Tabla 4.3.

El modelo de Weber y Morris establece que si el gráfico de q_t vs $t^{1/2}$ resulta en una línea recta que intersecta el origen ($C = 0$, en la ecuación 3.5), entonces el proceso de difusión intrapartícula es el único mecanismo que controla el proceso de sorción [99,101]. Sin embargo, en el caso de las FCA Kynol® se observan tres segmentos lineales diferentes para el uranio y dos para el molibdeno.

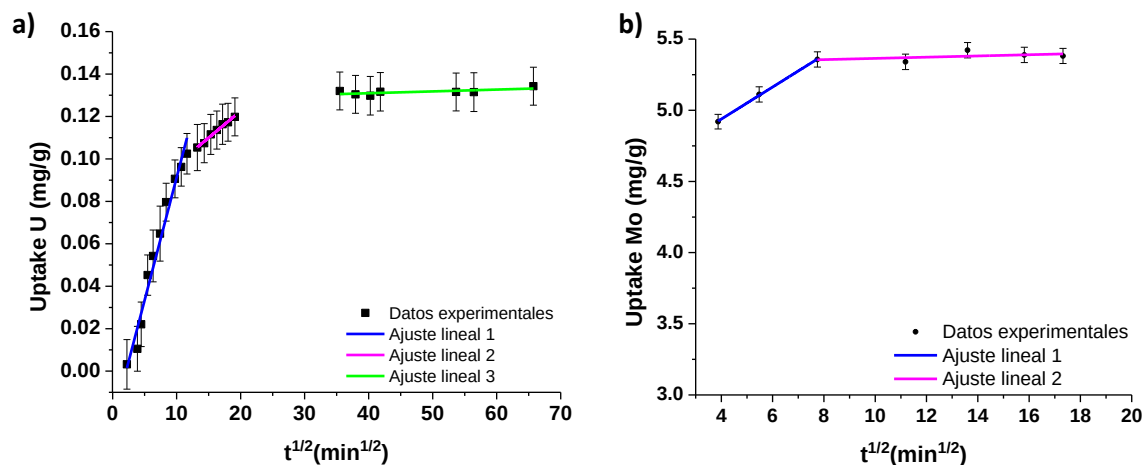


Figura 4.7. Modelo de difusión intrapartícula para la sorción en FCA Kynol® para **a)** Uranio y **b)** Molibdeno, con los parámetros de concentración de uranio y molibdeno igual a 2 y 20 mg/L, respectivamente; relación V/m en 0,1 L/g para uranio y 0,3 L/g para molibdeno y el pH próximo a 3 para ambos casos

Este resultado multilineal obtenido para ambos casos, indica que más de un mecanismo limita el proceso de sorción de uranio y molibdeno en las FCA Kynol®. La pendiente de cada tramo lineal indica la velocidad de adsorción; a menor pendiente, más lento es dicho proceso. En el primer tramo, se produce la rápida difusión del adsorbato a través de la capa líquida hacia la superficie del material (difusión externa), en el segundo ocurre la adsorción gradual del adsorbato en el material, controlado por la difusión intrapartícula, y el tercer tramo corresponde al equilibrio, en donde comienza a disminuir el efecto de la difusión intrapartícula debido a la baja concentración de soluto en solución ocasionando una lenta velocidad de sorción. La pendiente del segundo tramo corresponde a la difusión intrapartícula y la ordenada en el origen (C) proporciona información sobre el grosor de la capa límite; a mayor valor de C mayor es el efecto de dicha capa y por ende es menor la transferencia de masa interna [189,194,195].

Para el caso del uranio se observa en la Tabla 4.3 que la pendiente de la recta (k_i) del primer tramo es cuatro veces mayor que la del segundo. Esto significa que en el primer intervalo de tiempo (alrededor de 135 minutos) es muy baja la resistencia de la difusión del uranio a través de la capa límite, con lo cual, la velocidad de este primer proceso es muy alta [103,184,189]. El valor negativo de la intersección (C) de este primer tramo reafirma lo antes dicho, sobre el pequeño efecto de la

capa límite en la parte inicial de la adsorción de uranio en las FCA Kynol®. En el segundo tramo (con un intervalo de 190 minutos) se observa una disminución de la pendiente de la recta, indicando el control de la difusión intrapartícula en la adsorción del uranio en este periodo. El valor positivo de C en este tramo, reitera que la difusión intrapartícula no es el único mecanismo que controla el proceso de adsorción y también que a este mecanismo le precede uno más rápido (difusión externa), responsable del rápido incremento observado en la región inicial de la isoterma [196]. El coeficiente de correlación (R^2) obtenido para el segundo tramo es alto (mayor a 0,9), indicando que los mecanismos involucrados se ajustan bien al modelo de difusión intrapartícula descrito por la ecuación 3.5). Por último, el tercer tramo indica que la difusión intrapartícula disminuye (confirmado por su pendiente) y la adsorción del uranio alcanza el equilibrio en aproximadamente 24 horas [184,194].

Tabla 4.3. Parámetros obtenidos del ajuste lineal de la curva de cinética de sorción de U y Mo en las FCA Kynol®, utilizando el modelo de difusión intrapartícula de Weber y Morris

Parámetro	Uranio			Molibdeno	
	Línea 1	Línea 2	Línea 3	Línea 1	Línea 2
k_i (mg/g)	0,012	0,003	8,61E-5	0,113	0,004
C (min ⁻¹)	-0,024	0,072	0,128	4,49	5,32
R^2	0,967	0,981	0,367	0,999	0,497

Con respecto al molibdeno, sólo se observan dos tramos, probablemente correspondientes a la difusión intrapartícula y al equilibrio de adsorción. La velocidad del proceso de difusión a través de la capa límite es muy alta, por lo cual se alcanzó en muy poco tiempo (aproximadamente 5 minutos) la difusión intrapartícula. Es por esto, que el tramo correspondiente a la capa límite no está incluido en la Figura 4.7 b. En este caso se observa que se alcanza rápidamente el equilibrio (en una hora), con un tiempo de duración de la difusión intrapartícula de aproximadamente 25 minutos. Nuevamente se pueden apreciar los bajos valores de las velocidades correspondientes a la difusión intrapartícula y al del sistema en equilibrio (denotados por las pendientes) y el valor de la intersección del primer tramo positivo, con lo cual se reafirma que el proceso de difusión a través de la capa límite es el responsable de la rápida adsorción de molibdeno observada inicialmente [196]. Al igual que para el uranio, el menor valor de la pendiente del sistema en equilibrio se asocia

a la disminución de las especies del molibdeno presentes en la solución [184,194]. Estos resultados de multilinealidad observados en el ajuste del modelo de Weber y Morris tanto para el uranio como para el molibdeno, coinciden con los obtenidos en otros trabajos [184,197,198].

4.1.1.4 Capacidad de Carga de U y Mo en las FCA Kynol®

El estudio de las isothermas de adsorción es muy importante para poder describir cómo es la interacción de las moléculas del adsorbato con la superficie del adsorbente y también para saber cómo es el fenómeno de adsorción y cuál sería la carga máxima de uranio y molibdeno en las fibras de carbono activado Kynol®, bajo las condiciones experimentales de temperatura y pH empleadas en esta tesis.

Al igual que la cinética, la capacidad de carga depende principalmente de parámetros físico-químicos tanto de la solución como del material, tales como el pH, la presencia de iones competidores, la concentración del adsorbato, la porosidad y la distribución de tamaño y volumen de poro del material [184,187,188]. En la Figura 4.8 se presentan los resultados de la capacidad de carga de uranio y molibdeno en las FCA Kynol®.

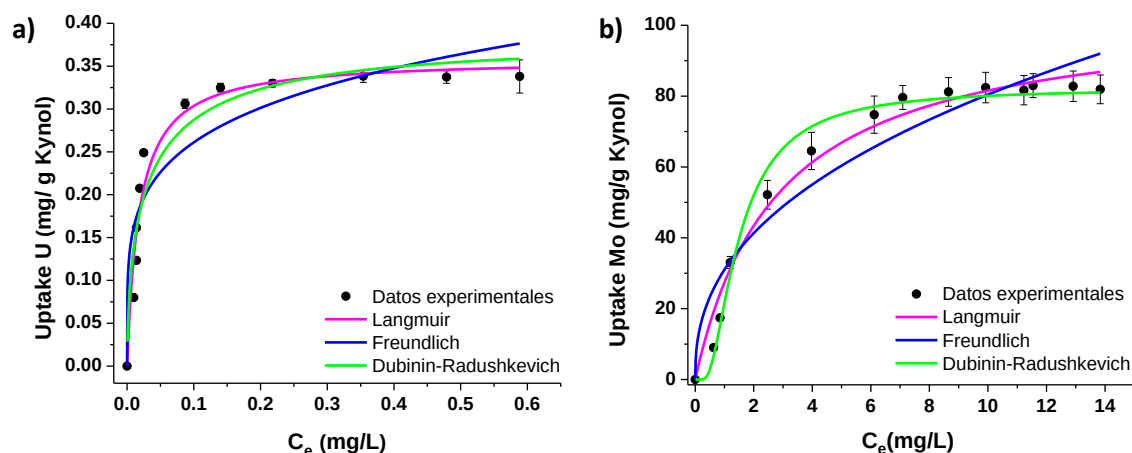


Figura 4.8. Curvas de capacidad de carga de: **a)** Uranio y **b)** Molibdeno en las FCA Kynol®, para una concentración de uranio y molibdeno de 2 y 20 mg/L, respectivamente; un pH de aproximadamente 3 para ambos casos y un tiempo de adsorción y agitación de 48 y 24 h para uranio y molibdeno, respectivamente

El ajuste de las curvas de capacidad de carga de uranio y molibdeno, se realizaron con los métodos más utilizados, a saber, Langmuir, Freundlich y Dubinin-Radushkevich (ecuaciones 3.6, 3.7 y 3.8, respectivamente). Los ajustes de las curvas de adsorción de uranio y molibdeno con dichos modelos se presentan en la Figura 4.8 y los parámetros obtenidos en la Tabla 4.4.

Tabla 4.4. Parámetros calculados con los modelos de Langmuir, Freundlich y Dubinin-Radushkevich (D-R) para la descripción de la adsorción de uranio y molibdeno en las FCA Kynol®

Elemento	Langmuir			Freundlich			Dubinin-Radushkevich		
	q_m	b	R^2	K	n	R^2	Q_m	β	R^2
U	0,359	54,9	0,957	0,420	4,84	0,854	0,375	0,0076	0,927
Mo	109,1	0,295	0,968	31,01	2,42	0,919	82,1	0,453	0,987

La ecuación de Langmuir se basa en un proceso de adsorción en monocapa, adsorbiendo sólo una molécula de adsorbato por sitio de adsorción, sin que exista interacción mutua entre las moléculas adsorbidas y bajo la suposición de un material adsorbente estructuralmente homogéneo en el cual los sitios de adsorción son todos iguales y energéticamente equivalentes [99,199]. En este ajuste, la constante adimensional, R_L , obtenida con la ecuación 3.9 se usó para determinar si el proceso de adsorción resulta favorable. Si $0 < R_L < 1$, la adsorción es favorable; si $R_L > 1$ es desfavorable; si $R_L = 1$ la adsorción es lineal y si $R_L = 0$ es irreversible [103,185]. El modelo de Freundlich supone una adsorción reversible en superficies heterogéneas, producida en multicapas [102,199]. El factor n de Freundlich está relacionado con la intensidad del proceso de adsorción, la cual varía con la heterogeneidad de la superficie. Si $1 < n < 10$, entonces la adsorción es favorable [103]. El modelo de D-R se utilizó para determinar la energía libre de la porosidad aparente y las características de la adsorción. Se usó la constante β para calcular la energía de adsorción E (con la ec. 3.10) y así establecer si la sorción es física o química. Cuando $E < 8$ kJ/mol, la fisisorción es el mecanismo dominante y si el valor de E se encuentra entre 8 y 16 kJ/mol, entonces, la adsorción en las FCA Kynol® se produce por quimisorción [99,103].

En base a lo dicho, se observa en la Tabla 4.4, que el proceso de adsorción del uranio se produce a través del llenado de la monocapa de la superficie de las FCA Kynol®, por ser el coeficiente R^2 del modelo de Langmuir mayor que el de Freundlich y D-R. Del cálculo de R_L con la ecuación 3.9 (para $T = 298$ K y $C_0 = 2$ mg/L) se obtuvo un valor igual a 0,009, lo cual quiere decir que la adsorción fue

adecuada por ser R_L menor a uno y mayor a cero [103,185]. Esto se afianza con el valor de $n = 4,84$ obtenido de Freundlich, que indica una sorción favorable por estar dentro del rango aceptable (1 – 10) [103]. Al observar el valor de la carga máxima, q_m , tenemos que el resultante de Langmuir (0,359 mg/g) se aproxima mucho mejor al valor experimental (0,347 mg/g) que el Q_m derivado del modelo de D-R (0,375 mg/g). Por otro lado, del cálculo de la energía de adsorción usando la constante β del ajuste de D-R, se obtuvo que $E = 8,11 \text{ kJ/mol}$. Esto significa que es probable que el uranio se haya adsorbido en las fibras de carbono activado Kynol® a través de un mecanismo de quimisorción (E es mayor a 8 kJ/mol) [99,103], lo cual coincide con los resultados obtenidos de los ajustes de las curvas de cinética, en los que el coeficiente R^2 del modelo de pseudo-segundo orden resultó ser ligeramente mayor al de pseudo-primero orden (Tabla 4.2).

Con respecto al molibdeno, la Tabla 4.4 indica que el R^2 del modelo de D-R es mayor que el de Langmuir y Freundlich, señalando que probablemente la sorción del molibdeno en las FCA Kynol® ocurre inicialmente en los sitios más energéticamente favorables y luego a través de la formación de multicapas [200]. Los valores de $R_L = 0,145$ (con $T = 298 \text{ K}$ y $C_0 = 20 \text{ mg/L}$) y $n = 2,42$ permiten concluir que el proceso de adsorción de molibdeno en el material es favorable (R_L está entre 0 y 1 y n entre 1 y 10) [103,185]. Con respecto a la carga máxima, se observa que el valor Q_m proveniente del modelo D-R (82,1 mg/g) es casi igual que el obtenido experimentalmente (82,2 mg/g), mientras que el q_m procedente de Langmuir es mucho mayor (109,1 mg/g). Usando la constante β del modelo de D-R para calcular el valor de la energía de adsorción, se obtuvo que $E = 1,05 \text{ kJ/mol}$, lo que sugiere que el proceso de adsorción de molibdeno en las FCA Kynol® se produce por fisisorción ($E < 8 \text{ kJ/mol}$) [99,103]. Este resultado coincide con la ligera superioridad del factor R^2 del modelo de PPO con respecto al de PSO (0,997 vs 0,994), de las curvas de cinética del molibdeno (Tabla 4.2); reiterando que probablemente la adsorción del Mo ocurra a través de un mecanismo de sorción física.

Por lo tanto, de acuerdo a los resultados obtenidos puede decirse que, bajo las condiciones de concentración y pH empleadas, es más probable la quimisorción del ion UO_2^{2+} , con algunas de sus formas hidrolizadas (1,1), (2,2) y (3,5) sobre la superficie de las FCA Kynol®, a través de un proceso de llenado en monocapa. En cambio, para el molibdeno es más probable la fisisorción de las especies $HMoO_4^-$, $HMoO_2O_7^-$, $Mo_7O_{22}(OH)_2^{4-}$ o $Mo_7O_{23}(OH)^{5-}$ en la superficie de las fibras de carbono activado Kynol®, mediante la formación de multicapas. La baja capacidad de carga de uranio en las FCA Kynol®, comparada con la del molibdeno, se puede atribuir probablemente a las diferencias en

el mecanismo de sorción. La adsorción de las primeras especies iónicas del molibdeno, permite la incorporación sucesiva del mismo tipo de especies por las interacciones de Van der Waals producidas entre ellas, con lo cual se obtiene una mayor carga del elemento en las fibras de carbono activado Kynol[®], mientras que, para el uranio la adsorción restringida a la monocapa incorpora menor cantidad de elemento por gramo de FCA Kynol[®]. Sin embargo, la baja carga del uranio en el material no es un problema, ya que, para probar el concepto de nuevos blancos en primer lugar, no es necesario cargar las FCA Kynol[®] con cantidades altas de uranio. Bajas cargas dan lugar a bajos valores de actividades, lo cual hace que sea más manejable en la etapa de desarrollo del concepto.

4.1.1.5 Efecto del pH en la Adsorción Multielemental

Dado que es importante evaluar la afinidad que tienen las especies metálicas con la superficie de las fibras de carbono activado Kynol[®], se estudió la sorción de los elementos en función del pH. Se utilizaron bajos valores de concentración (20 ppb, 2 ppm y 10 ppm por elemento) para garantizar la solubilidad de las especies iónicas de los metales en la solución (evitando así su precipitación) y de esta manera poder determinar con precisión la variación de la concentración de los metales debido al proceso de sorción en las FCA Kynol[®]. Para la detección de las muestras de 20 ppb se usó la técnica HR-ICPMS y para las de 2 y 10 ppm se usó FXRT, excepto para la cuantificación del Mo para la cual se utilizó ICP-OES.

La Figura 4.9 presenta los resultados de la sorción de los productos de fisión de ²³⁵U simulados, para concentraciones bajas e intermedias. El cambio de la técnica en la medición de las muestras se debe a la falta de disponibilidad del equipo de HR-ICP-MS luego de que se midieran las muestras de 20 ppb. Por esto, para poder evaluar y cuantificar la sorción multielemental en las fibras de carbono activado Kynol[®] mediante TXRF, se aumentó la concentración y a su vez se incorporaron otros elementos de interés en este estudio. Es importante mencionar el error de las mediciones realizadas con las técnicas ICP-OES y HR-ICP-MS es menor al 5 % y el correspondiente a TXRF es de alrededor del 7 %. Las cotas de error se excluyeron de los gráficos para facilitar su lectura.

Se observa en la Figura 4.9 que, por lo general, a bajos valores de pH (entre 0 y 2) hay una baja retención de la mayoría de los elementos metálicos, lo que significa que a esos valores de pH se podrían extraer los metales provenientes del proceso de fisión; a excepción del renio (Re) para el

primer caso (Figura 4.9a para 20 ppb) y del molibdeno (Mo) para el segundo (Figura 4.9b para 2 ppm). El Re se utilizó para los ensayos a bajas concentraciones como sustituto no radiactivo del tecnecio-99 (^{99}Tc) [201,202], para evaluar cómo sería el proceso de adsorción de este elemento en frío en las fibras de carbono activado Kynol[®], pero para las soluciones de concentraciones intermedias (2 y 10 ppm) no se pudo emplear por la interferencia entre las líneas espectrales del Mo con las del Re en el equipo de ICP-OES empleado.

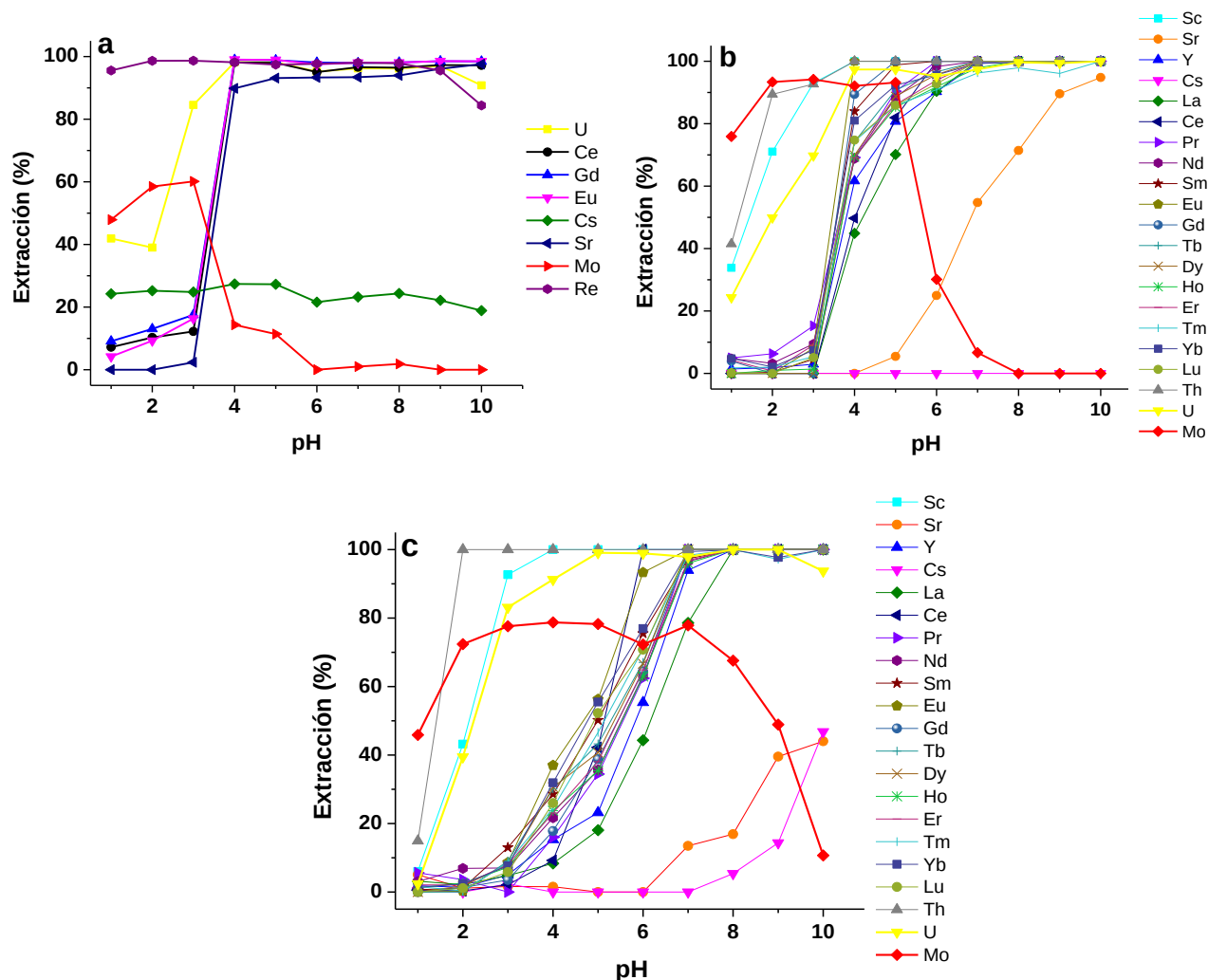


Figura 4.9. Estudios de dependencia del pH de la extracción de simulantes de productos de fisión en las fibras de carbono activado Kynol[®] para un rango de pH de 1 a 10 y concentraciones de: a) 20 ppb, b) 2 ppm y c) 10 ppm, manteniendo constante la temperatura (25 °C), la relación volumen-masa (0,2 mL/g) y el tiempo de agitación (48 h)

Para las muestras de bajas concentraciones (Figura 4.9a) se aprecia la alta retención del Re en las FCA, para todo el rango de pH empleado, indicando que probablemente el ^{99m}Tc generado por el decaimiento radiactivo del ^{99}Mo obtenido de la fisión del uranio podría quedar totalmente adsorbido en las fibras de carbono activado Kynol[®] a esos valores de pH. Sin embargo, el interés de esta tesis es la extracción selectiva del ^{99}Mo y no la separación de éste y el ^{99m}Tc , dado que para ello se puede utilizar posteriormente una columna de alúmina como en los procesos actuales de producción de ^{99}Mo por fisión de ^{235}U [11]. En este mismo gráfico, es muy notable la baja sorción del molibdeno (casi cero) en el rango de pH de 6 a 9, con la alta retención de los otros elementos, salvo el cesio (Cs), en las FCA Kynol[®]. Este resultado es importante, ya que sugiere que es posible la elución selectiva del ^{99}Mo a valores de pH neutros, con la probable retención de los otros elementos provenientes de la fisión en las fibras de carbono activado Kynol[®] (excepto por el Cs).

Para las soluciones de mayor concentración, se nota un cambio en la tendencia de sorción de los elementos. En las soluciones de 2 ppm, se observa que el Mo se podría eluir selectivamente para valores de pH ligeramente alcalinos ($\text{pH} \geq 8$), junto con el Cs y un bajo porcentaje de Sr, mientras que para las de 10 ppm sería posible extraer el molibdeno sólo para valores de $\text{pH} \geq 9$, en compañía de aproximadamente el 50 % de Sr y Cs. Es probable que el incremento de la adsorción del Mo observado con el aumento de la concentración, se deba quizás a la interacción electrostática entre las especies aniónicas del Mo, tales como HMoO_4^- y MoO_4^{2-} , con las de los otros metales, como por ejemplo las catiónicas $(\text{UO}_2)_2(\text{OH})_2^{2+}$ y $(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_5^+$ del U, lo cual genere un efecto sinérgico de adsorción mutua en las fibras de carbono activado Kynol[®]. Con respecto al resto de los metales, se observa que la mayor parte de su adsorción se produce a valores de pH neutros, con su posible extracción a valores de pH ácidos (menores a 2); salvo los casos del Th y del Sc, cuya retención comienza a valores de pH más bajos (alrededor de 3) y se mantiene hasta pH 10, que fue el máximo valor alcalino empleado.

Al comparar todos estos resultados, se nota que el caso más favorable para la extracción selectiva del Mo es el que corresponde a bajas concentraciones (en el orden de los ppb), que aunque los elementos evaluados en este caso no son los mismos que para los estudiados a mayor concentración, es posible hacer una extrapolación del comportamiento del Eu para el resto de los lantánidos por tener propiedades químicas similares, lo cual se verifica en la tendencia de adsorción de estos elementos en las FCA Kynol[®] para las soluciones de mayor concentración. Una posible solución para el Cs que es removido junto al molibdeno durante el proceso de extracción, es usar

una columna de silicotitanato para su separación, tal como se ha informado en otros trabajos [203,204] y como se usa en el proceso actual de producción de ^{99}Mo en Argentina (CNEA). Por lo tanto, se podría considerar la posibilidad de generar un proceso más limpio de producción de ^{99}Mo por fisión de ^{235}U utilizando las fibras de carbono activado Kynol® como blanco.

4.1.2 Caracterización de las FCA Kynol®

La caracterización de las FCA Kynol® sin carga y luego de la incorporación de uranio (FCA-U), molibdeno (FCA-Mo) y uranio con molibdeno (FCA-U+Mo) mediante las técnicas de XRD, adsorción de nitrógeno (N_2), ANN y SEM-EDX se realizó para conocer las propiedades texturales, superficiales, cristalográficas y elementales de las fibras de carbono activado Kynol®. Estos resultados se describen en las siguientes secciones.

4.1.2.1 FCA Kynol®

4.1.2.1.1 Propiedades Estructurales

Las FCA Kynol® se caracterizan por tener fibras homogéneas, bien definidas y estructuradas de aproximadamente 10 μm de diámetro, tal como se observa en la imagen obtenida por SEM de la Figura 4.10. Asimismo, se nota la ausencia de macroporos (del orden de 100 micrómetros de diámetro) en su estructura, como era de esperarse por ser consideradas las FCA Kynol® como un material microporoso [205].

Debido a que las impurezas presentes en las fibras de carbono activado Kynol® se encuentran en el orden de las trazas, fue imposible detectarlas utilizando EDX.

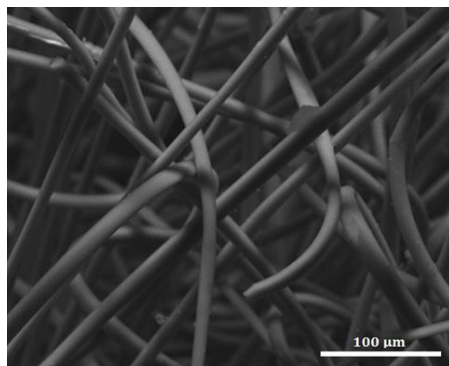


Figura 4.10. Imagen de las fibras de carbono activado Kynol® obtenida por SEM a 30 kV

El análisis de las propiedades superficiales mediante adsorción de nitrógeno a 77 K dio como resultado una isoterma de adsorción-desorción Tipo I de acuerdo a la clasificación de la IUPAC [125], la cual es característica de sólidos microporosos (Figura 4.11a). El área superficial específica BET obtenida de la fisisorción de N_2 fue de $1.202 \text{ m}^2/\text{g}$ y del análisis por DFT (Density Functional Theory) se obtuvo una distribución de tamaño de poro alrededor de 1,3 nm (Figura 4.11b), correspondiente a microporos de acuerdo a la clasificación de tamaño de poros de la IUPAC [125]. Los resultados resumidos en la Tabla 4.5 están en acuerdo con las propiedades microporosas características de las FCA Kynol® informadas por otros autores [151,152].

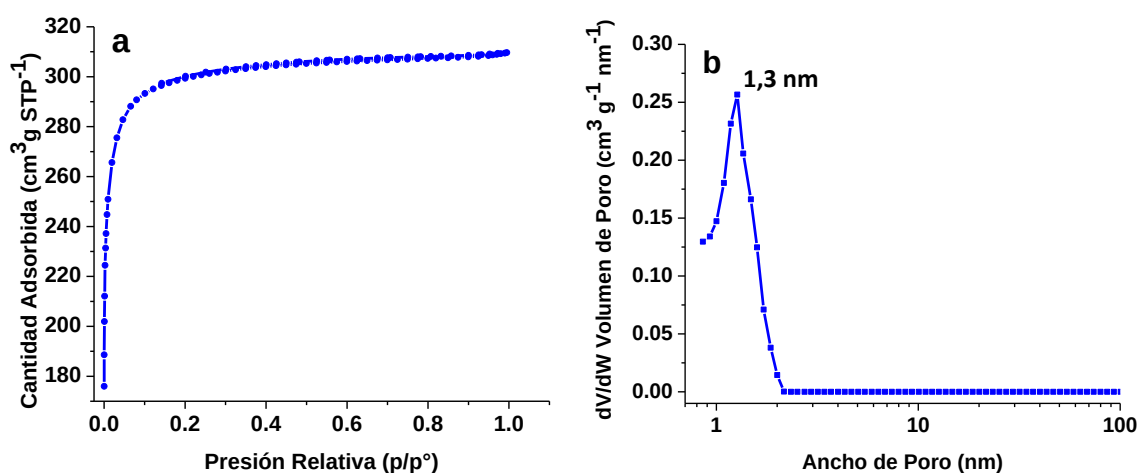


Figura 4.11. Mediciones de las fibras de carbono activado Kynol® mediante adsorción de nitrógeno a 77 K. **a)** Isotherma de adsorción-desorción de N_2 a 77 K. **b)** Distribución de tamaño de poro obtenido mediante DFT

Tabla 4.5. Propiedades texturales de las FCA Kynol® determinadas por adsorción de nitrógeno a 77

K

S_{BET} (m^2/g)	V_{T} (cm^3/g)	d_{poro} (nm)	t-plot		
			S_{micro} (m^2/g)	S_{ext} (m^2/g)	V_{micro} (cm^3/g)
1.203	0,396	1,30	1.066	137	0,403

 S_{BET} : Área superficial específica determinada por el método de Brunauer-Emmet-Teller V_{T} : Volumen total de poro determinado por DFT d_{poro} : Diámetro promedio de poro obtenido por DFT S_{micro} : Área superficial de microporos obtenido del método t-plot S_{ext} : Área superficial externa derivada del método t-plot V_{micro} : Volumen de microporos calculados por t-plot

El desarrollo de la porosidad de las fibras de carbono activado Kynol® se ve fuertemente influenciado por el orden estructural previo del material. Los carbones derivados de resinas fenólicas son considerados no grafitizables porque tratamientos térmicos superiores a 2.000 °C no resultan en la formación de la estructura bien ordenada y conocida del grafito [90,206]. Si bien la FCA Kynol® es un material no grafitizable, no es totalmente amorfo dado que su estructura se basa en un grafito turbostrático, es decir, formada por láminas de grafeno similares a las del grafito pero organizadas de una manera irregular y aleatoria [207,208]. En la Figura 4.12 se aprecia el patrón de difracción de rayos X de las FCA Kynol®. En ella se identifican los picos característicos del grafito, el pico observado a 24° 2 θ está relacionado con el plano de difracción 002 del grafito hexagonal, el pico de 43° 2 θ corresponde al plano 101 del grafito romboédrico y el pico de 79° 2 θ se debe al plano 107 del grafito romboédrico [209]. La amplitud de los picos antes mencionados es indicativa de su estructura de grafito turbostrático.

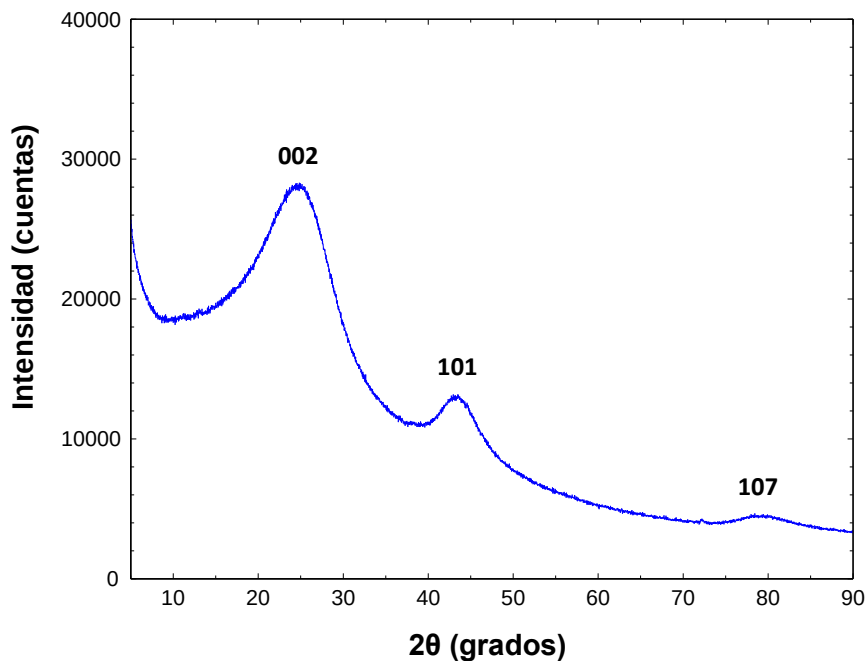


Figura 4.12. Difractograma de polvo de las FCA Kynol®. El pico de 24° 2θ corresponde al plano 002 de grafito hexagonal, el pico 43° 2θ está relacionado al plano 101 del grafito romboédrico y el pico 79° 2θ se debe al plano 107 del grafito romboédrico

Se ha informado en diversos estudios de las propiedades fisicoquímicas de las FCA Kynol® que la superficie de estas fibras está constituida principalmente por grupos funcionales ácidos, tales como fenoles, lactonas y ácidos carboxílicos [150–152]. La Figura 4.13 presenta el espectro obtenido del análisis de las fibras de carbono activado Kynol® mediante FTIR junto con los valores de números de onda más relevantes.

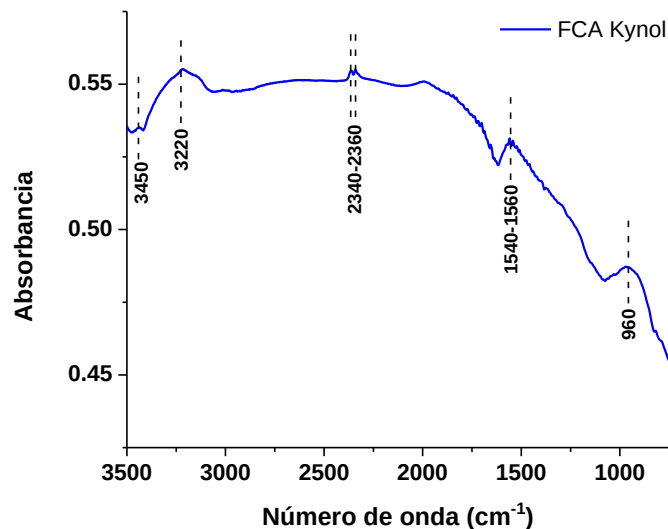


Figura 4.13. Espectro de FTIR de las FCA Kynol®

El pico observado 3.220 cm^{-1} corresponde a la vibración de estiramiento de los grupos oxidrilos (OH) pertenecientes a los grupos carboxílicos y fenólicos [210,211], los detectados en el rango de $1.540\text{--}1.560\text{ cm}^{-1}$ se atribuyen al estiramiento asimétrico del CO_2^- relativo a los grupos carboxilatos y el pico en 960 cm^{-1} se debe a la deformación fuera del plano del O–H de los ácidos carboxílicos [212]. El pico de 3.450 se debe probablemente a enlaces de hidrógeno intramoleculares y el de 2.350 cm^{-1} (región entre $2.340\text{--}2.360\text{ cm}^{-1}$) [213] se asocia al CO_2 atmosférico [212].

4.1.2.1.2 Análisis por Activación Neutrónica

Se estudió la presencia de impurezas en las fibras de carbono activado Kynol® mediante análisis por activación neutrónica (AAN). Este análisis es importante porque la presencia de algunas trazas de impurezas puede dificultar el uso de las FCA Kynol® en la aplicación deseada. Los resultados se presentan en la Tabla 4.6. Para el AAN las muestras se irradiaron con neutrones en el reactor de investigación RA-3, ubicado en el Centro Atómico Ezeiza (CAE), Buenos Aires Argentina.

Tabla 4.6. Análisis de impurezas de las fibras de carbono activado Kynol® mediante AAN

Elemento	Concentración (µg/g)	Incertidumbre (µg/g)	LD (µg/g)
Cr	1,9	0,4	0,2
Cs	0,62	0,08	0,14
Hf	0,36	0,06	0,08
La	0,13	0,02	0,05
Na	83	12	24
Sb	0,05	0,01	0,01
Sc	0,029	0,004	0,008
Br	0,54	0,10	0,19

Las impurezas que pueden contribuir significativamente en la actividad total post irradiación, son el Na y el Hf. En la Tabla 4.6 se observa que el valor de concentración de Hf es relativamente bajo, sin embargo, el contenido de Na es aproximadamente dos órdenes de magnitud mayor que las demás impurezas que contienen las FCA Kynol®.

4.1.2.2 FCA Kynol® Cargadas con U y Mo

Siguiendo con el concepto para la utilización de las FCA Kynol® con una baja carga de uranio como posible blanco para la producción de ⁹⁹Mo mediante fisión de ²³⁵U, se realizaron estudios para determinar los posibles cambios producidos en las FCA Kynol® luego de la incorporación del uranio (muestras FCA-U). De igual manera se analizaron en frío – es decir, antes de la irradiación con neutrones – las propiedades de la FCA y FCA-U en presencia del Mo (muestras FCA-Mo y FCA-U+Mo, respectivamente), para inferir su comportamiento luego de la irradiación con neutrones de las muestras FCA-U para producir ⁹⁹Mo por fisión de ²³⁵U.

4.1.2.2.1 Cuantificación de U y Mo incorporados en las FCA Kynol®

La cuantificación de los elementos adsorbidos en las fibras de carbono activado Kynol® se realizó mediante ICP-OES para las muestras de molibdeno y con TXRF para las de uranio. Los resultados de la carga del elemento en las FCA Kynol® calculadas con la ecuación 3.2, junto con los parámetros de

concentración inicial de cada analito (C_0), pH, tiempo de adsorción (t_{ads}) y relación volumen masa (V/m) se presentan en la Tabla 4.7.

Tabla 4.7. Determinación de los elementos incorporados en las FCA Kynol® mediante las técnicas ICP-OES y FXRT

Material	C_0 (mg/L)	pH	t_{ads} (h)	V/m (L/g)	Uptake (mg/g)	
					U	Mo
FCA-U	2	3	48	0,5	0,355	-
FCA-Mo	2	3	48	0,5	-	0,935
FCA-U+Mo-2	2	3	48	0,5	0,335	0,952
FCA-U+Mo-10	10	3	48	0,5	2,949	5,306

FCA: fibras Kynol® sin carga

FCA-U: fibras Kynol® cargadas con uranio

FCA-Mo: fibras Kynol® cargadas con molibdeno

FCA-U+Mo-X: fibras Kynol® cargadas con uranio y molibdeno, en donde X es 2 o 10 ppm.

Inicialmente se incorporó uranio y molibdeno por separado en el material y luego de manera conjunta, para evaluar la influencia de estos elementos en las propiedades de las FCA Kynol®. En la Tabla 4.7 se observa que la carga de molibdeno es mayor a la del uranio en las FCA, lo cual era de esperarse (ver sección 4.1.1.4), y que el aumento de la concentración inicial del uranio, produce un incremento de la carga en las FCA Kynol® superior al observado para las condiciones iniciales de 2 ppm. Es necesario recordar que la carga de 0,35 mg/g de U en las fibras de carbono activado Kynol® de la sección 4.1.1.4 se obtuvo para las condiciones experimentales allí empleadas.

La caracterización de las FCA Kynol® cargadas con uranio y molibdeno se presenta a continuación.

4.1.2.2.2 Propiedades Estructurales

La caracterización de las muestras de FCA Kynol® con uranio y/o molibdeno incorporado – FCA, FCA-U, FCA-Mo y FCA-U+Mo – se realizó para evaluar los cambios producidos en las propiedades y características de las FCA Kynol® como consecuencia de la incorporación de los elementos.

El estudio mediante XRD no arrojó ningún cambio en la estructura de grafito turbostrático del FCA-U, FCA-Mo y FCA-U+Mo, como era de esperarse, porque la incorporación de estos elementos sin ningún tratamiento térmico posterior no tendría que generar la formación de fases cristalográficas en las FCA Kynol[®], además sus concentraciones son muy bajas como para poder detectar un efecto apreciable.

Los resultados obtenidos del análisis mediante adsorción de nitrógeno a 77 K se presentan en la Figura 4.14 y en la Tabla 4.8. Se observa que las isothermas obtenidas (Figura 4.14a) para todas las muestras corresponden al Tipo I, característica de sólidos microporosos [125], reafirmando este hecho la presencia de poros de 1,3 nm en todas las muestras (Figura 4.14b).

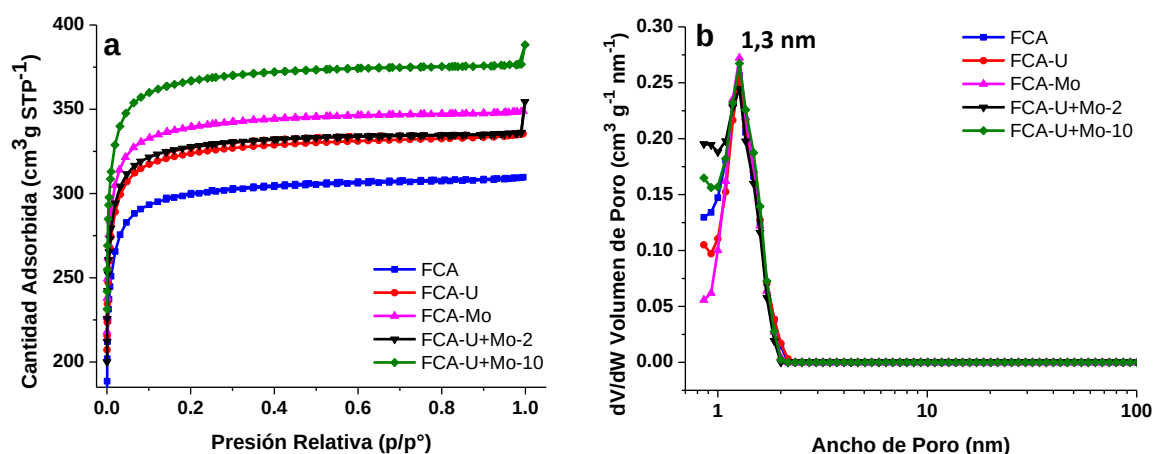


Figura 4.14. Mediciones de las FCA Kynol[®] cargadas con U y/o Mo mediante adsorción de nitrógeno a 77 K. **a)** Isothermas de adsorción-desorción de N₂ a 77 K. **b)** Distribución de tamaño de poro (DFT)

Tabla 4.8. Propiedades texturales de las FCA Kynol[®] cargadas con U y/o Mo determinadas por adsorción de nitrógeno a 77 K

Muestra	C ₀ (mg/L)	S _{BET} (m ² /g)	V _T (cm ³ /g)	d _{poro} (nm)	t-plot		
					S _{micro} (m ² /g)	S _{ext} (m ² /g)	V _{micro} (cm ³ /g)
FCA	-	1.203	0,396	1,30	1.066	137	0,403
FCA-U	2	1.291	0,430	1,30	1.148	144	0,438
FCA-Mo	2	1.357	0,448	1,30	1.215	142	0,463
FCA-U+Mo-2	2	1.311	0,451	1,30	1.175	136	0,447
FCA-U+Mo-10	10	1.468	0,494	1,30	1.313	154	0,500

La incorporación de uranio y molibdeno generó un incremento en el área superficial específica de las FCA Kynol[®] proporcional al aumento en el volumen total de poro (Tabla 4.8); siendo esta proporcionalidad característica de este tipo de fibras de carbono activado adsorbentes [150]. Este incremento es más acentuado para el molibdeno, en particular para la muestra de mayor concentración (FCA-U+Mo-10). Dado que el diámetro de los poros es el mismo para todas las muestras, el incremento en el volumen total de poro no se debe a la formación de nuevos tamaños de poros (información que brinda de igual manera el tipo de isoterma de adsorción obtenida) sino al incremento del volumen y área superficial de los microporos. Es probable que el aumento de ambos parámetros se deba al desbloqueo o apertura de los microporos, como consecuencia de la interacción entre las especies del uranio y del molibdeno adsorbidas con los grupos funcionales superficiales de la FCA Kynol[®], que podrían estar bloqueando la entrada de los microporos de las fibras de carbono activado Kynol[®], dificultando así el acceso hacia ellos [152,210]. Asimismo, esta obstrucción inicial quizás, es la causante de la menor área superficial específica detectada en las FCA Kynol[®] (sin carga) comparada con el resto de las muestras. Por otro lado, la diferencia observada entre las áreas de las muestras cargadas con uranio y molibdeno se debe probablemente, a la mayor interacción del molibdeno con los grupos carboxílicos y fenólicos de la FCA Kynol[®] que a las generadas con el uranio (lo cual se observa en los resultados obtenidos por FTIR), siendo consecuencia, también, de la mayor carga de molibdeno en las FCA Kynol[®].

Con respecto al análisis por SEM-EDS, las imágenes obtenidas no indican ningún cambio aparente producido en la morfología de las fibras de carbono activado Kynol[®] debido a la incorporación de uranio y molibdeno. Tampoco se logró detectar el pico de energía de estos elementos por estar por debajo de los límites de detección del EDX, excepto para la muestra con mayor carga de U y Mo (FCA-U+Mo-10). Por lo tanto, en la Figura 4.15 sólo se presenta la imagen y el espectro de energía obtenidos por SEM-EDX de la muestra FCA-U+Mo-10, por ser la única con picos de uranio y molibdeno detectados.

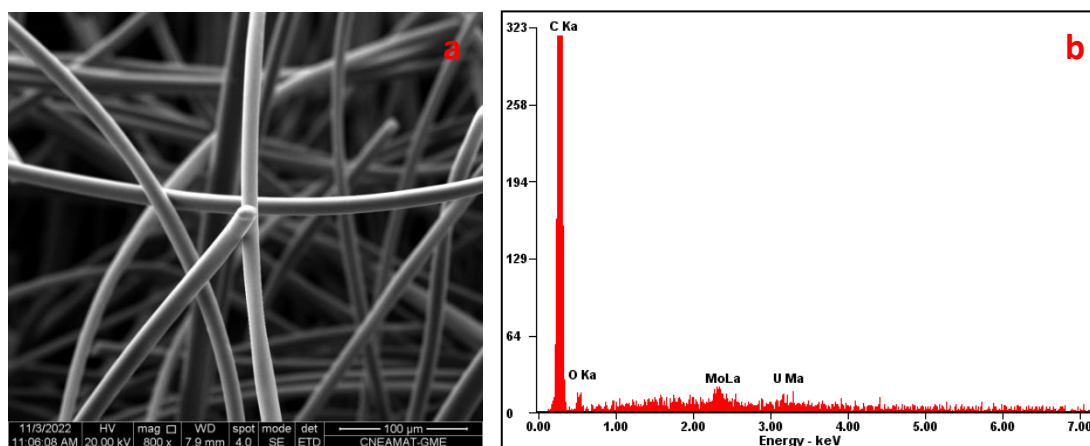


Figura 4.15. Imagen de las FCA Kynol[®] cargadas con 10 ppm de uranio y molibdeno (FCA-U+Mo-10) obtenida por: **a)** SEM a 30 kV y 800x y **b)** EDX

En el análisis de las muestras mediante FTIR se observaron leves cambios en algunas de las bandas características de la FCA Kynol[®]. La Figura 4.16 muestra el espectro FTIR de las muestras de la FCA Kynol[®] cargadas con uranio y con la mezcla uranio-molibdeno. Para poder apreciar mejor las diferencias entre las tres curvas, se realizó una ampliación en las regiones $3.550 - 2.500 \text{ cm}^{-1}$ (Figura 4.16b) y $1.500 - 700 \text{ cm}^{-1}$ (Figura 4.16c).

Las bandas correspondientes al estiramiento del grupo O–H de las muestras FCA Kynol[®] sin carga (FCA) y con carga de uranio (FCA-U) son muy similares (Figura 4.16b), indicando que la incorporación de éste no produce ningún cambio mensurable en los modos vibracionales del grupo OH de los fenoles y ácidos carboxílicos. Con la posterior carga de la mezcla uranio-molibdeno en las fibras de carbono activado Kynol[®] (FCA-U+Mo) se aprecia un leve corrimiento al rojo de dicha banda característica del OH, debido probablemente a la interacción de las especies iónicas del molibdeno (como HMoO_4^- y HMo_2O_7^-) con los grupos OH de la FCA Kynol[®], dado que no se observaron cambios en esta banda con la incorporación del uranio (FCA-U).

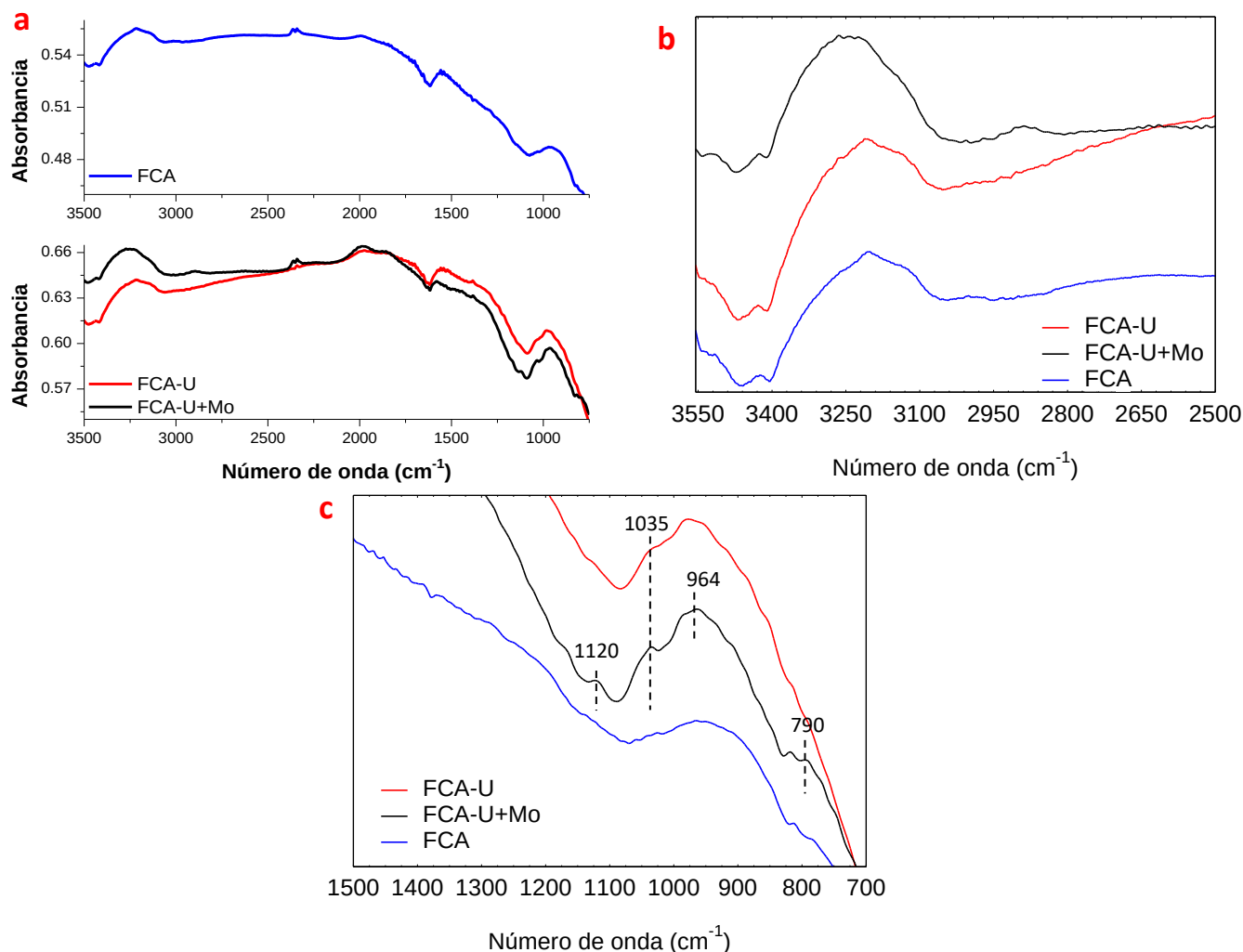


Figura 4.16. a) Espectro de FTIR de las muestras FCA, FCA-U, FCA-U+Mo y de las regiones amplificadas entre: b) 3.550 – 2.500 cm^{-1} y c) 1.500 – 700 cm^{-1}

En la Figura 4.16c se observa en la curva de FCA-U+Mo la aparición de tres picos en 790, 964 y 1120 cm^{-1} y un leve incremento de la intensidad del situado en 1.035 cm^{-1} , con respecto a las curvas de las muestras FCA y FCA-U. Los picos en 790 y 964 cm^{-1} se deben a los modos vibraciones de Mo–O y Mo–O–Mo [214]. La aparición del pico ubicado en 1.120 cm^{-1} , asignado al estiramiento C–O de grupos carboxilos o fenoles [215,216], se debe a la posible interacción de los iones molibdato con los grupos C–O de los ácidos carboxílicos o fenoles; este pico no se observó en la curva de la muestra FCA-U. El pico correspondiente a 1.035 cm^{-1} se atribuye probablemente a la vibración de estiramiento simétrico de los grupos nitratos (NO_3^-) [157], provenientes de la solución de nitrato de

uranilo y del ácido nítrico empleado para llevar las soluciones al pH requerido. El incremento en la concentración de los iones nitratos como consecuencia de la combinación de los dos efectos anteriores podría explicar el ligero aumento observado en este pico en la curva de la muestra FCA-U+Mo. Por último el pico de vibración antisimétrica de la molécula $O=U=O$ en aprox. 925 cm^{-1} [217] no se pudo observar seguramente por la baja carga de uranio en la muestra FCA-U.

4.1.3 Estudios de Desorción de Mo de las FCA Kynol®

Con la finalidad de evaluar las condiciones más favorables para la extracción del molibdeno luego de la irradiación de las FCA Kynol® cargadas con uranio, para calcular el rendimiento del proceso, se realizaron ensayos de desorción de Mo cargado en las fibras de carbono activado Kynol®, en ausencia y en presencia de uranio y de productos de fisión del ^{235}U simulados para valores de concentraciones de cada elemento de 2 y 10 ppm. Estos valores se eligieron para evaluar el proceso a concentraciones intermedias detectables en los equipos de ICP-OES y de TXRF empleados para cuantificar el Mo y el resto de los elementos, respectivamente.

Los ensayos en “batch” se realizaron variando la relación volumen de solución-masa de los materiales (V/m), el pH y tiempo de agitación de las muestras con las soluciones acuosas bajo condiciones de temperatura ambiente. Dado que según los cálculos termohidráulicos (mostrados más adelante en la sección 4.1.4.1) se podría llegar a alcanzar una temperatura menor a los $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante la irradiación de las muestras, se decidió evaluar el efecto del pH en muestras de FCA Kynol® cargadas con 2 y 10 ppm de Mo, Mo y U, y con Mo, U y 20 productos de fisión del ^{235}U simulados (cuantificados mediante TXRF), todas tratadas térmicamente a $145\text{ }^{\circ}\text{C}$ en atmósfera de argón, bajo las condiciones más favorables de relación V/m y tiempos de contacto estudiadas en los ensayos anteriores. Se usó la notación FCA-Z-X para las fibras de carbono activado Kynol® con carga y sin tratamiento térmico y FCA-Z-X(145) para las fibras de carbono activado Kynol® cargadas y tratadas térmicamente a $145\text{ }^{\circ}\text{C}$ en argón; Z corresponde a la carga con Mo, Mo y U y Mo, U y 20 productos de fisión de ^{235}U simulados (entre ellos el Mo) y X se usó para indicar la concentración de cada elemento, 2 o 10 ppm. Para la preparación de las soluciones alcalinas se utilizó NH_4OH 1 M. En la Tabla 4.9 se presentan las condiciones experimentales usadas en los ensayos de desorción de Mo de FCA Kynol®.

Tabla 4.9. Condiciones experimentales usadas en los ensayos de desorción de Mo de las FCA Kynol®

Parámetro variante	Valores de estudio	Parámetro constante			
		V/m (L/g)	t (d)	pH	T (°C)
V/m (L/g)	0,15	-	1	Neutro (agua)	25
	0,25				
	0,35				
	0,50				
	1,0				
t (d)	1	0,25	-	Neutro (agua)	25
	2				
	3				
pH	Neutro (agua)	0,25	1	-	25
	8				
	9				
	10				
pH	Neutro (agua)	0,25	1	-	145 en Ar
	8				
	9				
	10				

Dado que en este estudio se centra toda la atención en el Mo, en la Tabla 4.10 se muestra el resultado de las cargas de uranio y molibdeno en el material, omitiendo los valores del resto de los 19 productos de fisión del ^{235}U simulados.

Tabla 4.10. Cuantificación del uranio y molibdeno incorporados en las FCA Kynol® mediante las técnicas ICP-OES y FXRT

Material	C ₀ (mg/L)	pH	t _{ads} (h)	V/m (L/g)	Uptake (mg/g)	
					U	Mo
FCA-Mo-2	2	3	48	0,5	-	0,935
FCA-U+Mo-2	2	3	48	0,5	0,335	0,952
FCA-U+20E-2	2	3	48	0,5	0,851	0,235
FCA-Mo-10	10	3	48	0,5	-	5,039
FCA-U+Mo-10	10	3	48	0,5	2,949	5,306
FCA-U+20E-10	10	3	48	0,5	1,401	4,678

De las fibras de carbono activado Kynol[®] cargadas con los elementos indicadas en la Tabla 4.10, se obtuvieron los resultados de los ensayos de desorción del molibdeno mostrados en la Figura 4.17 y Figura 4.18 para las concentraciones de 2 y 10 ppm, respectivamente.

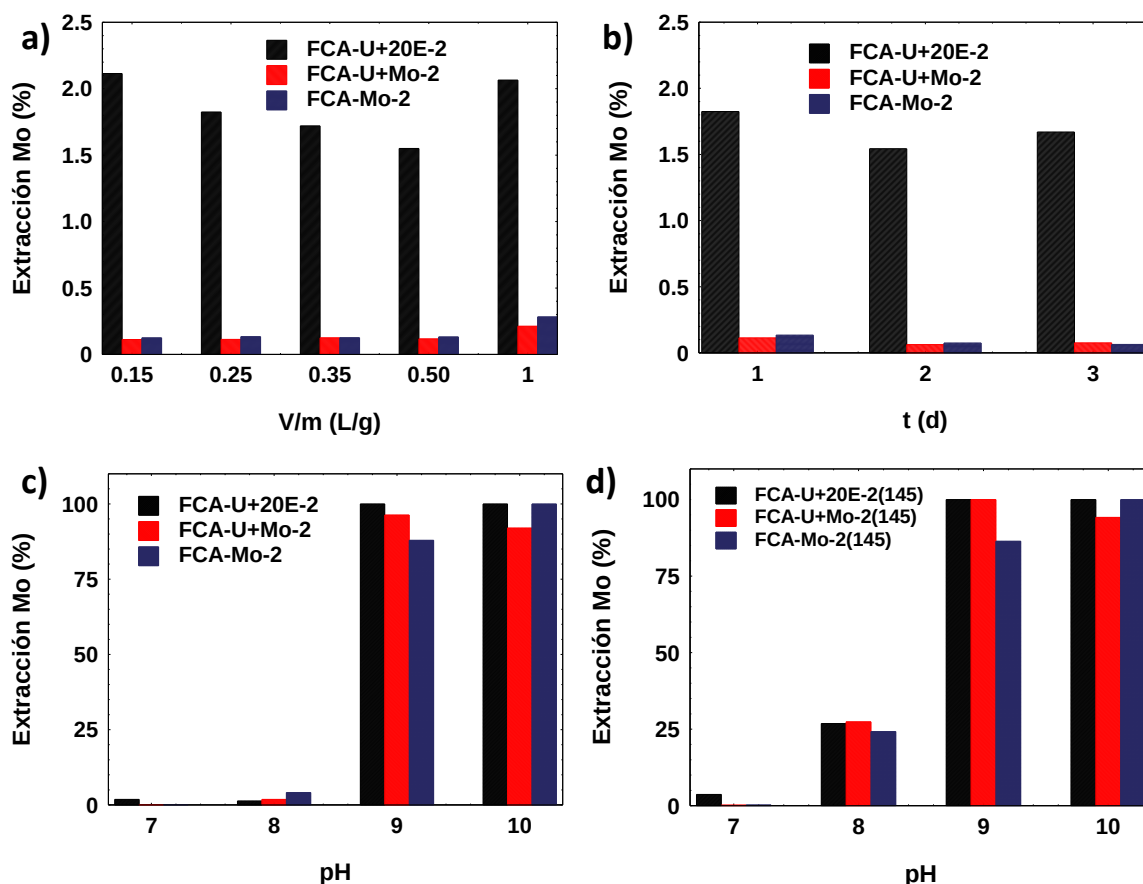


Figura 4.17. Estudios de desorción del Mo de las FCA Kynol[®] cargadas con Mo, U-Mo, y Mo, U y 20 productos de fisión del ²³⁵U simulados utilizando: **a)** una concentración de 2 ppm por elemento, variando las condiciones de volumen-masa, **b)** tiempo de contacto de las muestras, **c)** pH y **d)** el pH para las muestras tratadas térmicamente a 145 °C en Ar

Se observa que con el empleo de soluciones de pH neutro (con agua) en los ensayos de variación de la relación V/m y del tiempo de contacto (Figura 4.17 a y Figura 4.17 b, respectivamente) la cantidad de Mo desorbida de las fibras es muy baja (menor al 3 %), siendo aún menor para las muestras FCA-Mo y FCA-U+Mo. Este resultado no era lo esperado dado que en la Figura 4.9b se observó que el Mo tenía poca afinidad con el material para valores de pH neutro y mayores a este. Esto quiere decir

que probablemente, una vez adsorbido el Mo por fisisorción en las fibras, la posterior interacción de tipo Van der Waals con las moléculas del agua no es lo suficientemente fuerte como para remover las especies de Mo adsorbidas. Por esta razón se procedió a realizar posteriores ensayos usando valores de pH más alcalinos y manteniendo fijas las condiciones de V/m y tiempo de contacto fijas en 0,25 L/g y 1 día, respectivamente, por no observarse un cambio apreciable en la extracción del Mo para los otros valores de dichos parámetros.

Al aumentar el pH, se observó que se producía un incremento en la extracción del Mo de las FCA Kynol[®], lo cual es consecuencia directa de las repulsiones electrostáticas entre las especies hidrolizadas aniónicas del Mo con los grupos funcionales superficiales desprotonados de las FCA Kynol[®], como era de esperarse. Es probable que el ligero incremento en la remoción del Mo observado para las muestras con los productos de fisión de ²³⁵U simulados de 2 ppm (FCA-U+20E) se deba a la competencia entre los distintos iones metálicos por los sitios activos del material, con lo cual el Mo quedaría menos adsorbido a las FCA Kynol[®] y por ende sería fácil de extraer. Asimismo, se observa que el tratamiento bajo atmósfera inerte a 145 °C produce un incremento en la cantidad de Mo desorbido del material. Se ha informado que el proceso de adsorción mediante fisisorción es exotérmico, por lo que un aumento de la temperatura puede favorecer la desorción de los adsorbatos en la superficie de las FCA Kynol[®]; esto podría explicar el incremento de la remoción del Mo fisisorbido en las fibras de carbono activado Kynol[®] cuando T = 145 °C [218].

El incremento en la concentración de los elementos a 10 ppm aumentó levemente la remoción del Mo de las muestras agitadas con agua, en especial para las que tienen incorporadas los productos de fisión del ²³⁵U simulados, cuyo porcentaje extraído fue muy bajo (alrededor del 3 %) en comparación con las muestras tratadas con NH₄OH. Esto era de esperarse porque se observó que el aumento de la concentración provocó una extensión de la meseta de adsorción del Mo hacia valores de pH más alcalinos con un descenso para los valores de pH igual a 9 y 10 (Figura 4.9c). En este caso se puede notar que la remoción de Mo de las soluciones alcalinas fue menor en las muestras de uranio más los productos de fisión de ²³⁵U simulados (FCA-U+20E), probablemente debido a una co-precipitación del Mo con la mayoría de estos elementos como consecuencia de la mayor concentración (10 ppm) y de los altos valores de pH (9 y 10) empleados. Nuevamente se observa un leve aumento del porcentaje de Mo extraído de los materiales cuando éstos son tratados a 145 °C, lo cual podría deberse a lo ya explicado en el párrafo anterior debido a lo publicado en el trabajo de Mellah et al. [218].

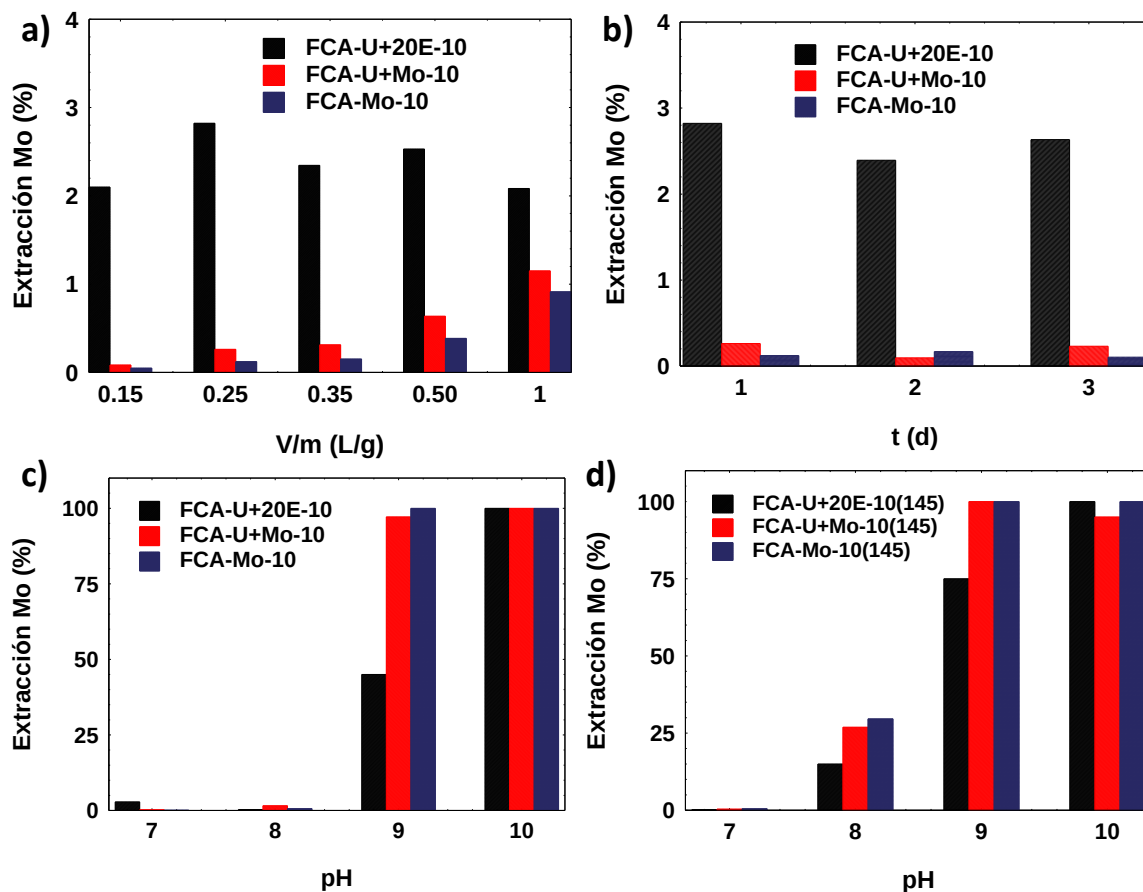


Figura 4.18. Estudios de desorción del Mo de las FCA Kynol[®] cargadas con Mo, U+Mo, y con Mo, U y 20 productos de fisión de ²³⁵U simulados utilizando una concentración de 10 ppm por elemento, variando los siguientes parámetros a temperatura ambiente (25 °C): **a)** la relación volumen-masa, **b)** el tiempo de contacto, **c)** el pH y **d)** el pH para las muestras tratadas a 145 °C en argón

Por lo tanto, las condiciones más favorables para la extracción del molibdeno luego del proceso de fisión del ²³⁵U, sería mediante el uso de una solución ligeramente alcalina (pH alrededor de 9) con una relación volumen de solución-masa de la muestra irradiada de 0,25 L/g y con un tiempo de contacto de 1 día.

4.1.4 Cálculos Pre-irradiación de las FCA Kynol® cargadas con Uranio

4.1.4.1 Cálculos Termohidráulicos

Los cálculos termohidráulicos fueron realizados por Alejandro Soba y Martín González de la Gerencia de Combustibles Nucleares del Centro Atómico Constituyentes (CAC) de la Comisión Nacional de Energía Atómica (CNEA), Argentina, utilizando el sistema de códigos DIONISIO [219,220]. La Figura 4.19 presenta un corte del eje z del dominio tridimensional usado. Sobre este dominio se resolvieron las ecuaciones de calor y mecánicas considerando las condiciones de contorno de un reactor de ensayos de materiales (Material Testing Reactors, MTR). El óxido de magnesio (MgO) tiene una doble función: sirve para prevenir el contacto entre la ampolla de cuarzo y el contenedor de aluminio y además, como aislante térmico.

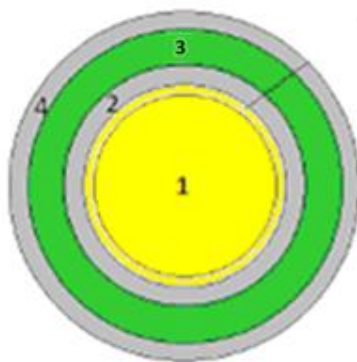


Figura 4.19. Modelo utilizado para los cálculos termohidráulicos: **1.** Muestra de carbono activado Kynol® con uranio natural (0,711 % en peso de ^{235}U), **2.** Tubo de cuarzo, **3.** MgO, **4.** Contenedor de aluminio

Se evaluó el incremento de temperatura variando dos parámetros, a saber, el porcentaje en peso de uranio natural (0,711 % en peso de ^{235}U) y el porcentaje en volumen de ocupación de las FCA Kynol® cargadas con uranio en la ampolla de cuarzo. Para el porcentaje en peso de U natural se consideraron los valores de 1%, 5% y 10% en peso, y para porcentaje de ocupación de la ampolla se estudiaron los valores de 25%, 50% y 75% en volumen.

Los resultados obtenidos de los cálculos Termohidráulicos, presentados en la Figura 4.20, indican que la inserción de un buen conductor térmico como el MgO, en el espacio entre el cuarzo y el contenedor de aluminio, ayuda a reducir el aumento de temperatura en el centro del blanco. La ausencia de MgO (Figura 4.20b) produciría un aumento de temperatura de 145 °C a casi 600 °C en las condiciones más altas de concentración de U natural y factor ocupacional (10 % en peso y 75 % en volumen, respectivamente). Es importante destacar que la temperatura nunca excedería los 145 °C, aun considerando la concentración de U natural más alta (10 % en peso) y el mayor porcentaje de ocupación del material en el contenedor (75 % en volumen).

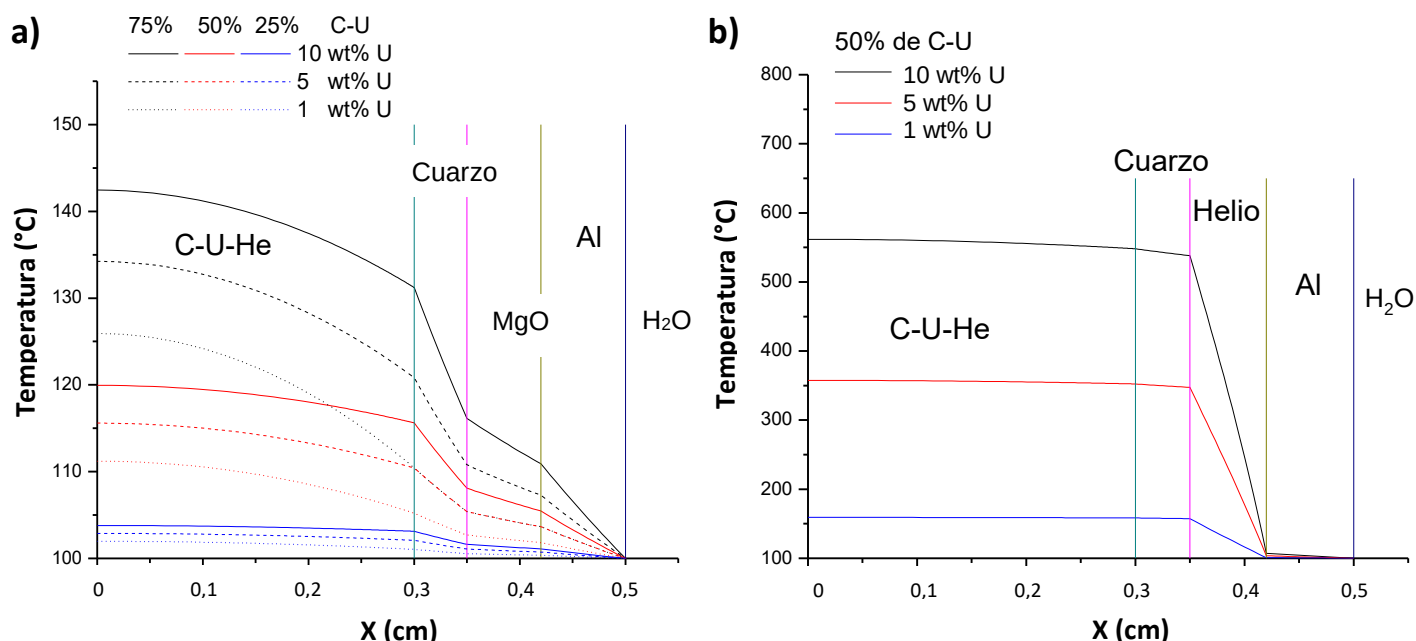


Figura 4.20. Resumen de los calculos realizados con el codigo Dionisio para los casos: **a)** con MgO y **b)** sin MgO

Por lo tanto, la irradiación de una muestra de FCA Kynol® cargada con el valor máximo evaluado (10 % en peso) de uranio natural y bajo un factor de llenado de 75 % en volumen de las FCA Kynol® en la ampolla, no supone ningún problema.

4.1.4.2 Cálculos de Actividad, Blindaje y Tasa de Dosis

Los cálculos de actividad, blindaje y tasa de dosis fueron realizados por Arturo Bevilacqua de la Gerencia Programa Nacional de Gestión de Residuos Radiactivos (PNGRR) del Centro Atómico Bariloche (CAB) de la Comisión Nacional de Energía Atómica (CNEA), Argentina, utilizando el sistema de códigos SCALE 6.2.3 [221].

Para estimar la actividad generada debida a los procesos de activación y fisión de las fibras de carbono activado Kynol® cargadas con uranio natural, se utilizó el conjunto de programas SCALE 6.2.3 [221], en particular, la secuencia de cálculo ORIGEN-ARP utilizando la biblioteca pre-calculada con la secuencia de cálculo TRITON para el reactor de investigación y de producción de radioisótopos RA-3, simulando la irradiación con un flujo de neutrones térmicos de $5,0 \times 10^{13} \text{ n} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$. Los cálculos iniciales se realizaron para un tiempo de irradiación de 60 horas y para una masa aproximada de 0,5 gramos de FCA Kynol® cargadas con 0,175 mg de U natural, ubicado en una ampolla de cuarzo con un factor de ocupación del 75 % en volumen, 25 % de helio (He) y la ampolla de cuarzo dentro de un contenedor de aluminio con MgO.

El resultado del cálculo de la actividad de las impurezas más significativas presentes en las FCA Kynol®, entregados por la secuencia de cálculo ORIGEN-ARP de SCALE 6.2.3 [221] se presentan en la Tabla 4.11. En ella se presenta la actividad de solo 5 de los 144 radioisótopos producidos por la activación de las impurezas del material, que representan el 55 % de la actividad total.

Tabla 4.11. Actividad en MBq y periodo de semidesintegración ($T_{1/2}$) de 5 radioisótopos de un total de 144, generados por la activación de las impurezas del Kynol® al final de las 60 horas de irradiación y luego de un tiempo de decaimiento de 1 día

Radioisótopos	Actividad (MBq) [60 h – Irradiación]	Actividad (MBq) [1 d – Decaimiento]	$T_{1/2}$
^{24}Na	4,494	1,482	15,0 h
^{80}Br	0,263	1,514E-03	17,7 min
$^{134\text{m}}\text{Cs}$	0,124	4,087E-04	2,9 h
^{82}Br	0,066	4,161E-02	35,3 h
$^{80\text{m}}\text{Br}$	0,061	1,413E-03	4,4 h
Total	5,008	1,527	-

Se observa que el ^{24}Na es el que más contribuye a la actividad al final del ciclo de irradiación de 60 horas (con aprox. el 50 %), corroborando lo mencionado en el apartado 4.1.2.1.2. Dado que éste tiene un período de semidesintegración relativamente largo (del orden de medio día y que es solamente superado por el ^{82}Br), luego de 1 día de decaimiento contribuye con el 97 % de la actividad total de los 5 radioisótopos presentados en la Tabla 4.11. Las actividades de los demás radioisótopos son muy bajas después de 24 horas de decaimiento, ya que la mayoría de estos poseen periodos de semidesintegración muy cortos. El radioisótopo $^{24\text{m}}\text{Na}$ generado, también contribuye a la actividad al final de las 60 horas de irradiación (con aprox. El 40 %) pero al ser su período de semidesintegración muy bajo (20,2 s) su contribución a la actividad luego de un día de decaimiento es despreciable, razón por la cual no se incluye en la tabla.

Por otro lado, los valores totales de actividad resultantes de la irradiación de 0,5 g de fibras de carbono activado Kynol® cargadas con 0,175 mg de uranio natural (Unat), encapsuladas en una ampolla de cuarzo de 1,57 g, rodeada con 21,9 g de MgO y ubicada dentro de un contenedor de aluminio de 11,5 g se presentan en la Tabla 4.12. Se observa que luego de las 60 horas de irradiación, el contenedor de aluminio y el óxido de magnesio son los que más contribuyen a la actividad total. Luego de 1 día de decaimiento, se verifica que la actividad debido a las impurezas de la FCA Kynol® y de la ampolla de cuarzo con impurezas es aproximadamente 14 veces menor que la actividad producida por los actínidos y casi tres veces menor que la de los productos de fisión (entre ellos lantánidos), mostrando que el aporte a la actividad más relevante se debería a estos últimos.

Tabla 4.12. Actividad total en GBq de las impurezas presentes en las FCA Kynol®, del contenedor de Al, del MgO, de la ampolla de cuarzo (SiO_2) con impurezas, de los actínidos de captura en ^{238}U y de los productos fisión del ^{235}U generados al finalizar la irradiación de 60 horas y después de 1 día de decaimiento

Tiempo	60 h – Irradiación	1d – Decaimiento
Actividad total Contenedor de Al (GBq)	656	1,12
Actividad total MgO (GBq)	20,5	1,94
Actividad total Ampolla de cuarzo con impurezas (GBq)	3,33	0,0018
Actividad total Impurezas FCA Kynol® (GBq)	0,0093	0,0016
Actividad total Actínidos (GBq)	0,097	0,025
Actividad total Productos de fisión (GBq)	0,095	0,0059
Actividad Total (GBq)	680,03	3,094

Para estos valores de actividades resultantes de la carga de 0,175 mg de Unat en 0,5 g de FCA Kynol[®] se calculó posteriormente la tasa de dosis para el contacto con la superficie externa del blindaje conteniendo la ampolla de cuarzo (con la muestra FCA Kynol[®] cargada con Unat). Se consideró como blindaje un contenedor cilíndrico de plomo de espesor de 6 cm, diámetro interno de 6 cm, diámetro externo de 18 cm, altura interna de 8 cm y altura externa de 20 cm.

Los cálculos de tasa de dosis se realizaron con la secuencia de cálculo MAVRIC de SCALE 6.2.3 [221] utilizando elementos de volumen (voxels) de 1 cm³, teniendo un total de 1,5 millones de voxels para la región de 1.0 m × 1.0 m × 1.5 m y con Monte Carlo utilizando 120 lotes de 2 millones de eventos para cada uno. Los cálculos se hicieron considerando las actividades de los radioisótopos más importantes (entre ellos el ²⁴Na), luego de 1 día de decaimiento para la ampolla de cuarzo.

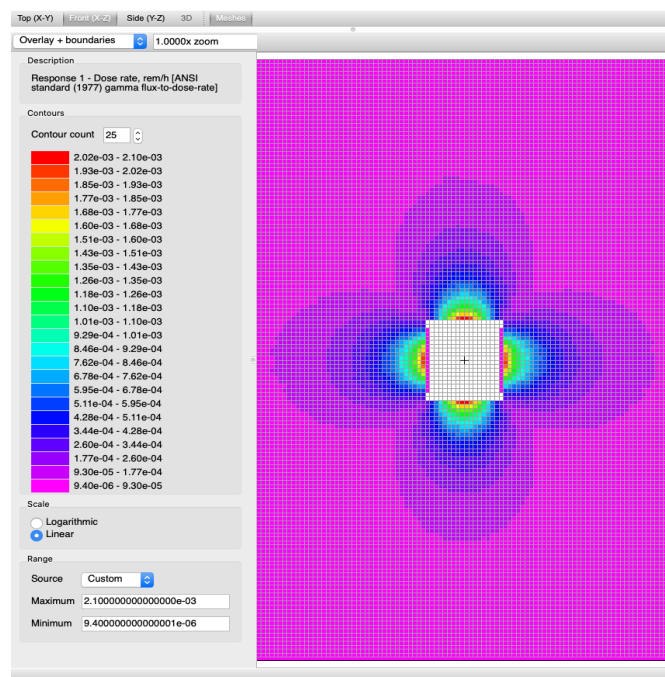


Figura 4.21. Distribución de la tasa de dosis obtenida con la secuencia de cálculo MAVRIC de SCALE 6.2.3 (Monte Carlo utilizando 120 lotes de 2 millones de eventos para cada uno), para un corte longitudinal del dispositivo de geometría cilíndrica

De este cálculo se obtuvo que la tasa de dosis producida en contacto con la ampolla es 7 μSv/h luego de 1 día de decaimiento, la cual es 7 veces menor que el valor límite de la tasa de dosis en contacto para retirar una muestra irradiada (50 μSv/h). El valor de la tasa de dosis obtenido es máximo en el

centro superior o inferior (debido a la simetría del dispositivo) de la tapa del recipiente, tal como se indica en la Figura 4.21.

Debido a que la primera irradiación de las muestras resultó fallida, porque no se pudo medir el ^{99}Mo obtenido de la fisión del uranio natural, lo cual se discute en la sección que sigue, se decidió repetir el experimento de irradiación durante un período de irradiación menor y sin óxido de magnesio (MgO). Para ello, se repitieron los cálculos de actividades para el mismo valor de flujo neutrónico, pero esta vez para 4 horas de irradiación y para 0,05098 g de FCA Kynol[®] cargadas con 0,0181 mg de uranio natural. La Tabla 4.13 presenta la actividad de los radioisótopos que contribuyen con un 99 % de la actividad total luego de 1 día de decaimiento, entre ellos productos de fisión del ^{235}U , los actínidos generados por la captura en ^{238}U , activación de las impurezas de las FCA Kynol[®] y de la ampolla de cuarzo (SiO_2) y sus impurezas.

Tabla 4.13. Actividad en Bq y periodo de semidesintegración ($T_{1/2}$) de los radioisótopos generados por la fisión del uranio natural incorporado en FCA Kynol[®] y encapsulado dentro de la ampolla de cuarzo luego de 4 horas de irradiación y para 1 día de decaimiento

Radioisótopo	Actividad (Bq) [4 h – Irradiación]	Actividad (Bq) [1 d – Decaimiento]	$T_{1/2}$
Si-31	6,20E+08	1,09E+06	157,24 min
Np-239	2,27E+05	1,98E+05	2,36 d
Na-24	7,23E+04	2,39E+04	15,0 h
Xe-135	5,63E+03	8,96E+03	9,14 h
Sm-153	1,19E+04	8,34E+03	46,28 h
I-133	1,14E+04	6,67E+03	20,83 h
Nb-97	1,01E+04	6,42E+03	72,1 min
Zr-97	1,62E+04	5,99E+03	16,75 h
Nb-97m	1,53E+04	5,70E+03	58,7 s
Y-93	2,40E+04	4,94E+03	10,18 h
Eu-152m	2,94E+04	4,92E+03	9,31 h
Ce-143	7,32E+03	4,86E+03	33,04 h
Sr-91	2,36E+04	4,23E+03	9,65 h
Mo-99	4,30E+03	3,37E+03	66 h
Tc-99m	7,54E+02	3,04E+03	6 h
I-135	3,78E+04	3,01E+03	6,58 h
Y-91m	1,02E+04	2,72E+03	49,71 min
I-132	1,31E+03	2,25E+03	2,30 h

Te-132	2,67E+03	2,18E+03	3,20 d
Y-92	2,24E+04	1,62E+03	3,54 h
Pr-145	2,45E+04	1,56E+03	5,98 h
Rh-105	4,56E+02	1,34E+03	35,34 h
Xe-133	1,07E+02	1,30E+03	5,25 d
La-140	1,42E+03	1,25E+03	1,68 d
Σ	6,21E+08	1,40E+06	-
Total	2,80E+09	1,41E+06	-

Se observa que los productos de activación debido al cuarzo (SiO_2) y sus impurezas y a las impurezas de las FCA Kynol[®], ^{31}Si y ^{24}Na , respectivamente, son las que más contribuyen a la actividad total luego de 1 día de decaimiento, siendo la correspondiente al ^{99}Mo 3 y 2 órdenes de magnitud menor a las antes mencionadas. La actividad total luego de un día de decaimiento es del orden de los MBq, lo cual resultaría en una tasa de dosis aceptable tanto para su retiro del reactor como para la manipulación de las muestras en el Laboratorio Facilidad Radioquímica (LFR) de la Gerencia de Área Ciclo del Combustible Nuclear, que aun cuando no se realizó este cálculo para las masas y actividades arriba mencionadas, podemos afirmar esto porque tanto la masa de uranio como las actividades generadas son casi uno y tres órdenes de magnitud menores, respectivamente, que los valores usados para el cálculo de la tasa de dosis presentados en la Figura 4.21.

4.1.5 Irradiación de Uranio Natural cargado en FCA Kynol[®] en el Reactor RA-3

Se realizó una primera irradiación de una muestra de 0,04736 g de FCA Kynol[®] cargado con 0,01658 mg de uranio natural, dentro de una ampolla de cuarzo con un relleno de helio rodeada de polvo de MgO, todo dentro de un contenedor de aluminio, según el esquema de la Figura 3.21. Todo el dispositivo se irradió durante 60 horas, a un flujo de $5,0 \times 10^{13} \text{ n} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ en el reactor experimental RA-3. Debido a la alta tasa de dosis de radiación de 1 Sv/h (valor máximo de la escala de los detectores utilizados) medida en el dispositivo después de su irradiación, no se pudo abrir el recipiente de aluminio y, por lo tanto, no se pudo realizar la medición del ^{99}Mo obtenido del proceso de fisión de ^{235}U . Dicho valor, muy superior al límite de 50 $\mu\text{Sv/h}$ para poder sacar las muestras del reactor, se registró durante dos o más semanas posteriores a la irradiación. Se infiere que estas altas tasas de dosis se debieron a la activación de posibles impurezas presentes en el recipiente de aluminio junto a las presentes en el MgO empleado, por el largo periodo de irradiación.

Es por ello, que se realizó una segunda irradiación de las muestras, utilizando 0,05098 g de FCA Kynol® con 0,0181 mg de uranio natural ubicadas en la ampolla con un factor de ocupación del 62 % en volumen más 38 % en volumen de He, dentro del mismo dispositivo de irradiación pero esta vez sin óxido de magnesio, durante 4 horas (por ser este el tiempo de irradiación de los recipientes de aluminio comúnmente utilizado por los operadores del reactor RA-3), bajo el mismo flujo neutrónico. Una vez irradiadas las muestras, se extrajo la ampolla con la muestra del recipiente de aluminio en el reactor y se trasladó al LFR, utilizando para ello un blindaje de plomo de aproximadamente 6 cm de espesor mostrado en la Figura 4.22a y b.

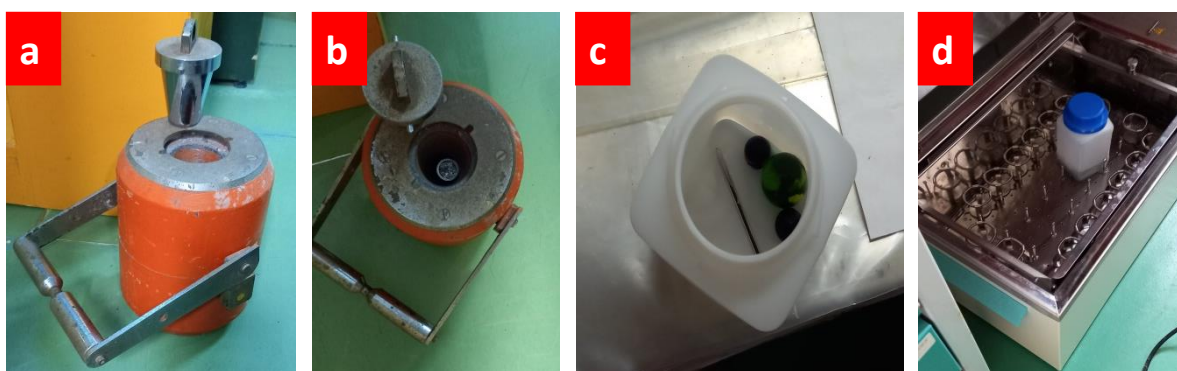


Figura 4.22. Etapas del análisis en el LFR de la muestra irradiada de FCA Kynol® cargada con uranio natural en el reactor RA-3

La ampolla extraída se midió cualitativamente en el equipo de espectrometría gamma antes de su ruptura. Luego se colocó y rompió dentro de un frasco de plástico usando para ello esferas de vidrio (Figura 4.22c), seguidamente se agregaron 100 ml de una solución acuosa ligeramente alcalina, de pH 9 (alcalinizando con NH_4OH) y se dejó todo en agitación a temperatura ambiente durante 20 minutos (Figura 4.22d). Posteriormente, se filtraron 50 ml de esta solución con una jeringa y un filtro de $0,22\ \mu\text{m}$ de Nylon y se llevó a volumen de geometría (100 ml) en otro recipiente de plástico para su medición en el equipo de espectrometría gamma.

4.1.5.1 Cuantificación del ^{99}Mo Generado en la Fisión del ^{235}U

El espectro obtenido de la medición de la ampolla cerrada durante 380 segundos se presenta en la Figura 4.23, dividiendo el rango de la energía total en tres segmentos para poder distinguir con

mayor claridad los picos de los radionucleidos identificados. Los picos más importantes identificados se indican en la Figura 4.23, marcando con asteriscos los que no pudieron ser identificados, generados estos quizás por el efecto combinado de la suma de picos con la producción de otros de escape.

En la Figura 4.23 se observan los picos de los radionucleidos que más aportan al valor de actividad total de la muestra de FCA Kynol[®] cargadas con uranio natural, detectados durante los 380 segundos de medición, junto con los picos característicos de ⁹⁹Mo correspondientes a las energías gamma de 181,068 y 739,5 keV cuyas probabilidades de emisión son 6,05 % y 12,2 %, respectivamente. Asimismo, se identifica el pico de energía gamma de ^{99m}Tc de 140,511 keV con probabilidad de emisión de 89 %, el cual, para el tiempo transcurrido desde la salida del reactor a la medición (algo más de 24 horas) ya se encontraba en equilibrio secular con su madre, el ⁹⁹Mo (el tiempo máximo para este equilibrio se alcanza luego de 22 horas y 50 minutos).

Se observa la menor proporción del pico de ⁹⁹Mo con respecto al resto de los radionucleidos identificados. Debido a que el equipo no está calibrado para el tipo de geometría de la ampolla, la medición realizada es cualitativa y sólo permite identificar los picos provenientes del proceso de fisión de ²³⁵U, por esta razón no se presentan los valores de actividades de estos radionucleidos.

El análisis mediante espectrometría gamma de los productos extraídos de las FCA Kynol[®] presentes en los 50 ml de la solución acuosa ligeramente alcalina llevada a geometría (100 ml) para su medición a 5 cm del detector de HPGe del equipo, se realizó durante casi 20 horas. Los resultados se presentan en la Figura 4.24 en la cual se nota que la mayoría de los radionucleidos observados en la Figura 4.23, provenientes de la fisión del ²³⁵U, se encuentran ausentes, lo que significa que dichos elementos quedaron adsorbidos en las fibras de carbono activado Kynol[®]. Gran parte de los picos detectados luego de la medición de la solución acuosa ligeramente alcalina corresponden en su mayoría al yodo, molibdeno, tecnecio, a algunos productos de fisión del ²³⁵U, algún actínido de la captura en ²³⁸U y de activación debido a impurezas, entre ellas, las de las FCA Kynol[®]. Esta solución se midió nuevamente un tiempo después, durante 24 horas, pero esta vez en contacto directo con el detector HPGe para tratar de observar los picos energéticos de menor intensidad.

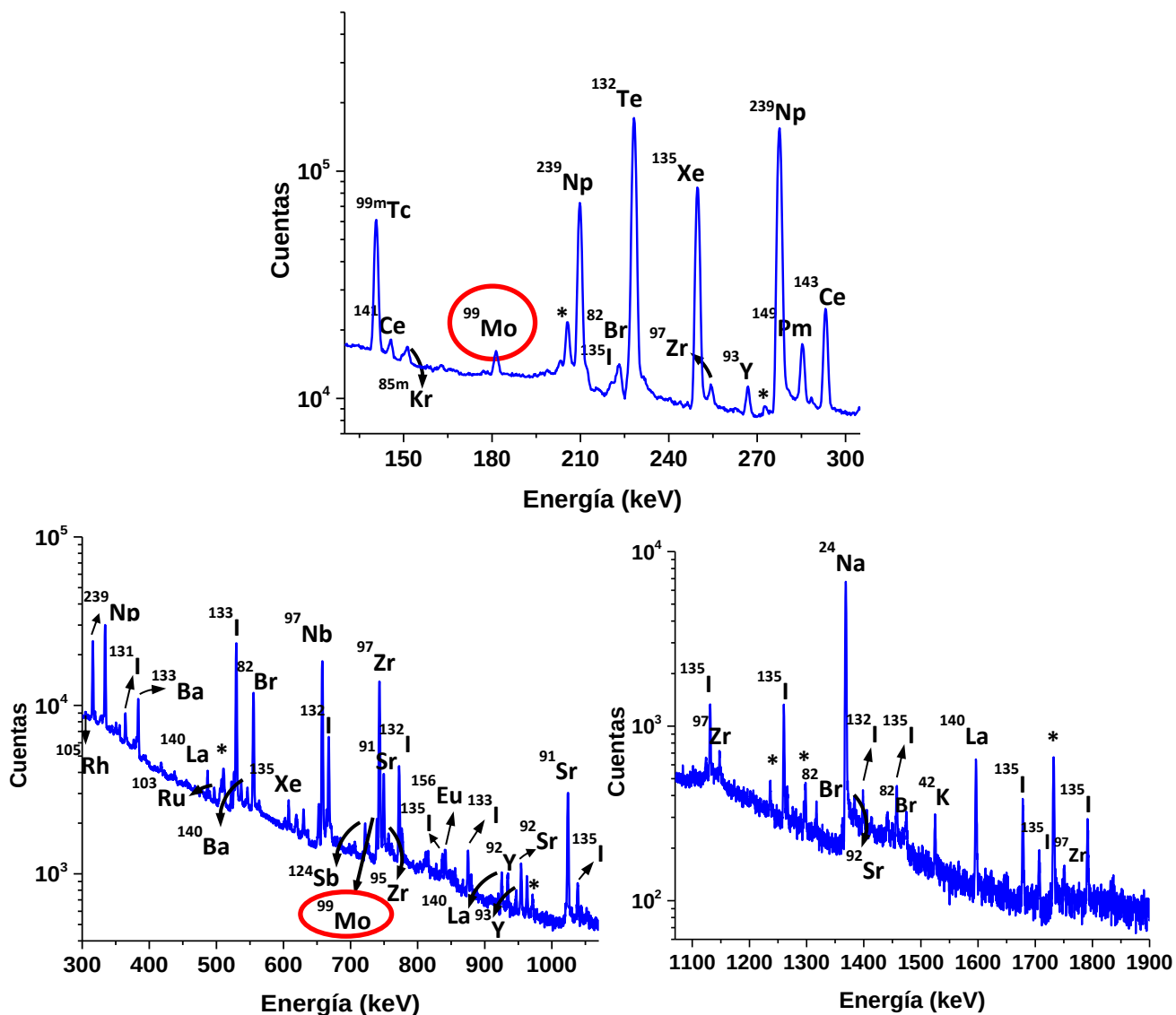


Figura 4.23. Espectro gamma de la ampolla de cuarzo cerrada conteniendo la muestra de FCA Kynol® cargada con uranio natural irradiada dividido en tres regiones de energías en keV

Las actividades ponderadas en μCi y en kBq de todos los radionucleidos identificados en ambas mediciones (de 20 y 24 horas) de la solución acuosa ligeramente alcalina se presentan en la Tabla 4.14, identificando con 2 en superíndice los radionucleidos detectados sólo en la segunda medición. Por simplicidad no se incluyen los radionucleidos detectados nuevamente en la segunda medición, por lo que se llevaron todos los valores de actividades a un mismo tiempo de medición.

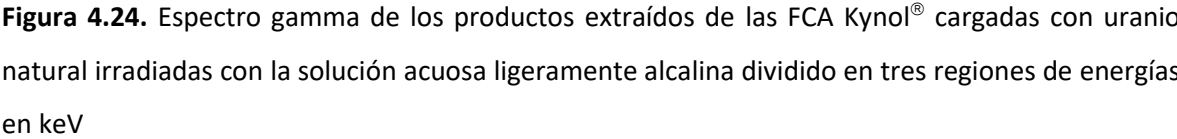


Tabla 4.14. Actividades de los nucleidos identificados en la medición de la solución acuosa ligeramente alcalina proveniente de las FCA Kynol® cargadas con uranio natural irradiadas mediante espectrometría gamma

Nucleido	Origen	Actividad		Actividad teórica	
		(μCi)	(kBq)	(μCi)	(kBq)
Na-24	Impureza del Kynol®	1,05E-01	3,89E+00	5,69E-01	2,11E+01
K-42	Impurezas	1,80E-02	6,66E-01	2,10E-07	7,77E-06
Co-60	Impureza del cuarzo	2,58E-04	9,55E-03	1,28E-05	4,74E-04

As-76	P.F.	1,07E-03	3,96E-02	1,98E-07	7,33E-06
Br-82	Impureza del Kynol® + P.F.	1,47E-02	5,44E-01	1,20E-02	4,44E-01
Zr-89	Impurezas	4,20E-04	1,55E-02	2,42E-06	8,95E-05
Y-93	P.F.	8,31E-03	3,07E-01	1,11E-01	4,11E+00
Nb-97	P.F.	4,11E-02	1,52E+00	3,62E-02	1,34E+00
Mo-99	P.F.	7,76E-02	2,87E+00	8,85E-02	3,27E+00
Tc-99m	P.F.	7,77E-02	2,87E+00	6,01E-02	2,22E+00
Ru-103 ²	P.F.	3,02E-05	1,12E-03	4,79E-03	1,77E-01
I-131	P.F.	1,49E-02	5,51E-01	1,67E-02	6,18E-01
I-132	P.F. + hija de Te-132	7,01E-01	2,59E+01	2,67E-02	9,88E-01
Te-132	P.F.	4,87E-02	1,80E+00	5,75E-02	2,13E+00
I-133	P.F.	1,40E-01	5,18E+00	1,65E-01	6,11E+00
Xe-133	P.F. + hija de I-133	6,50E-03	2,41E-01	3,46E-02	1,28E+00
I-135	P.F.	4,80E-02	1,78E+00	6,11E-02	2,26E+00
Xe-135	P.F. + hija de I-135	2,84E-02	1,05E+00	1,97E-01	7,29E+00
Cs-137 ²	P.F.	3,48E-05	1,29E-03	3,01E-05	1,11E-03
W-187	Impurezas	1,21E-02	4,48E-01	-	

2 (en superíndice): Radionucleidos detectados sólo en la segunda medición.

P.F.: Productos de fisión.

En la Tabla 4.14, se presentan las actividades ponderadas experimentales y teóricas de la mayoría de los radionucleidos observados en la Figura 4.24, a excepción del ²³⁹Np el cual no pudo ser cuantificado por el equipo de espectrometría gamma y del ¹⁸⁷W el cual no se incluyó en los cálculos de ORIGEN-ARP por no estar contemplado entre las posibles impurezas de las FCA Kynol® ni de la ampolla de cuarzo identificadas mediante AAN (ver sección 4.1.2.1.2). La mayor intensidad aparente del pico del ²³⁹Np con respecto a la del ⁹⁹Mo, el cual proviene de la captura neutrónica del ²³⁸U (formando ²³⁹U que por decaimiento β produce ²³⁹Np), se debe a que se irradió U nat (0,711 % en peso de ²³⁵U) en lugar de U LEU (19,8 % en peso de ²³⁵U) utilizado en la producción actual de ⁹⁹Mo. Se observa que la mayoría de los valores de las actividades experimentales son similares a los valores calculados, salvo para algunos radionucleidos (mayoritariamente provenientes de impurezas) en los cuales el valor de actividad experimental es mayor al calculado.

El resultado obtenido es muy importante, porque dejando de lado los productos de activación provenientes de impurezas y algunos productos de fisión del ²³⁵U y actínidos de captura en ²³⁸U minoritarios observados como el ⁷⁶As, ⁹³Y, ⁹⁷Nb, ¹⁰³Ru, ¹³²Te, ²³⁹Np y ¹³⁷Cs, se verifica la gran afinidad de las FCA Kynol® para la adsorción de gran parte de los productos de fisión de ²³⁵U y la favorable extracción con una solución alcalina del ⁹⁹Mo con su hija ^{99m}Tc, junto a la mayoría de los isótopos del yodo, entre ellos, el ¹³¹I y el ¹³⁵I usados tanto en medicina nuclear como en reactores nucleares,

respectivamente, por tener la hija del último (^{135}Xe) una alta sección eficaz para la captura de neutrones térmicos ($2,65 \times 10^6 \text{ b}$) [222].

De los valores obtenidos en la Tabla 4.14, se realizó el cálculo del rendimiento de recuperación del ^{99}Mo y del ^{131}I , por ser este radioisótopo también importante en medicina nuclear. Los resultados se presentan en la Tabla 4.15 en la cual también, a modo de comparación, se indica el porcentaje de recuperación (en frío), usando una solución alcalina de $\text{pH} = 9$, del Mo natural incorporado en las fibras de carbono activado Kynol[®] para una concentración de 2 ppm (ver sección 4.1.3).

Tabla 4.15. Porcentajes de recuperación de ^{99}Mo , ^{131}I y Mo nat, obtenidos de la solución acuosa ligeramente alcalina a $\text{pH} = 9$

Rendimiento de recuperación (%)		
Mo-99	I-131	Mo nat
88	89	99

Se observa el alto rendimiento de recuperación tanto del ^{99}Mo como del ^{131}I debido a su extracción con la solución acuosa ligeramente alcalina de $\text{pH} 9$. La diferencia de alrededor del 11 % entre el rendimiento experimental del Mo natural y del ^{99}Mo , podría estar dentro del margen de las incertidumbres de las mediciones realizadas y en los parámetros neutrónicos asociados a los cálculos. Este resultado demuestra la prueba de concepto de la extracción selectiva del ^{99}Mo de la matriz carbonosa, en la cual quedan adsorbidos el resto de los productos provenientes de la fisión del ^{235}U .

Es importante mencionar que el objetivo de esta investigación no es el escalado de estos resultados para reemplazar el proceso de producción de ^{99}Mo actual, si no, comprobar que una matriz como la de las fibras de carbono activado Kynol[®], es decir, un material carbonoso poroso puede favorecer la extracción líquida selectiva del ^{99}Mo dejando atrás en las fibras de carbono activado Kynol[®] la mayor parte de los productos de fisión, minimizando así la generación de residuos radiactivos. Para poder escalar este proceso es necesario optimizar la carga de uranio en el material, para lograr en el menor volumen posible una masa de uranio que permita obtener al final del proceso de fisión una actividad de ^{99}Mo aceptable para poder realizar los estudios de diagnóstico por imagen en SPECT con su hija, el $^{99\text{m}}\text{Tc}$.

4.2 MICROESFERAS COMPUESTAS DE UO_2 /CARBONO

La idea inicial era la obtención de carburos de uranio como posible blanco para la producción de ^{99}Mo mediante fisión de ^{235}U , pero debido las altas temperaturas requeridas para la síntesis de este material ($>1500\text{ }^\circ\text{C}$) [223,224] y dado que la temperatura máxima de los hornos disponibles era muy inferior, se decidió elaborar materiales compuestos de dióxido de uranio natural ($^{\text{nat}}\text{UO}_2$) en una matriz carbonosa como posibles blancos. Con este material de matriz carbonosa se pretende la obtención de ^{99}Mo mediante la reacción $^{\text{nat}}\text{U}(\text{n},\text{f})^{99}\text{Mo}$.

Para ello, se usó la resina comercial Diaion[®] CR11 como molde (template) orgánico para la producción de microesferas porosas carbonosas de UO_2 . Se aprovecharon las propiedades de esta resina como la alta porosidad, su gran afinidad por los iones multivalentes debido a los grupos iminodiacetatos quelantes, rápida cinética de sorción, baja hinchazón, buena estabilidad mecánica y por su presentación en forma de microesferas, todo ello producto de su manufactura comercial.

Inicialmente se estudiaron las propiedades de sorción de uranio (VI) en las resinas y luego la caracterización de los materiales derivados del proceso de reducción carbotérmica.

4.2.1 Estudios de Sorción de Uranio en la Resina Diaion[®] CR11

Se realizaron estudios de dependencia del pH, cinética y capacidad de carga para identificar las condiciones óptimas de incorporación de uranio en la resina Diaion[®] CR11. Los valores de los parámetros experimentales utilizados en cada ensayo son los indicados en la Tabla 3.2 de la sección 3.2.

4.2.1.1 Sorción de Uranio en la Resina Diaion[®] CR11 en Función del pH

Es importante realizar este estudio para conocer el pH en el cual se produce la mejor sorción de uranio en la resina Diaion[®] CR11, bajo las condiciones experimentales empleadas. En la Figura 4.25 se presenta la curva de extracción de uranio (calculada con la ecuación 3.1) en función del pH. Se observa que, bajo las condiciones experimentadas empleadas, se favorece la máxima sorción de uranio a valores de pH superiores a 2, obteniéndose una meseta de sorción hasta el máximo valor de pH estudiado, a saber, 11.

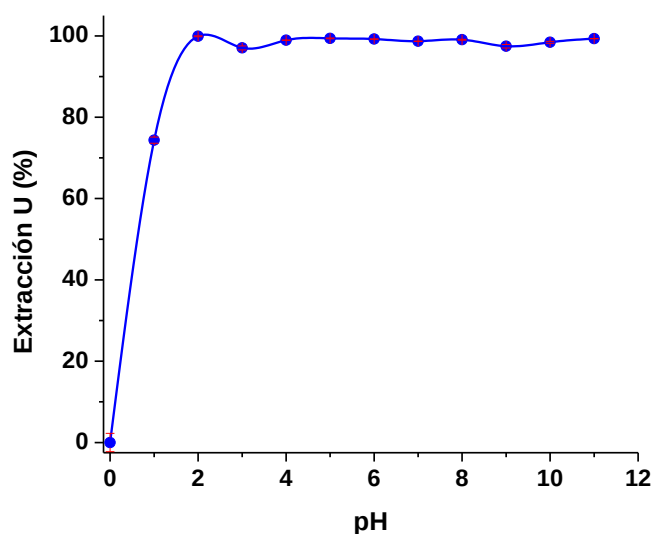


Figura 4.25. Curvas de sorción de uranio en función del pH en la resina Diaion® CR11, bajo una concentración de U de 2 mg/L, un rango de pH de 0 a 11, una relación V/m de 0,2 L/g y 24 horas de agitación a temperatura ambiente

Según lo discutido en la sección 4.1.1.2, la formación de las especies hidrolizadas del ion uranilo representada por la ecuación 4.1 es fuertemente dependiente del pH [153,156,225]. El UO_2^{2+} predomina a valores de pH menor a 3 y para valores superiores a este se forman las especies catiónicas $(\text{UO}_2)_2(\text{OH})_2^{2+}$ y $(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_5^+$ [156–158,225–228] con la posible presencia de las especies minoritarias $\text{UO}_2(\text{OH})^+$ y $(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_4^{2+}$ para bajas concentraciones de U y valores de pH entre 3 y 6, aproximadamente [153,164,225–227]. Para valores de pH entre 5 y 8 se reportan los complejos $(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_7^-$ [156,163,225,227] y $(\text{UO}_2)_4(\text{OH})_7^+$ [156,164,226] y en soluciones moderadamente alcalinas (pH < 12) los polianiones $(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_8^{2-}$ y $(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_{11}^{5-}$ [166,225].

Además, la resina Diaion® CR11 presenta diferentes cambios estructurales de protonación y desprotonación dependiendo del pH, tal como se puede ver en la Figura 4.26. En ella, R representa la matriz de la resina Diaion® CR11 y el catión sodio (Na^+) se debe a la forma comercial de la misma. A bajos valores de pH (menores a 2) tanto los dos grupos carboxilos como el nitrógeno del grupo amino se encuentran protonados, por lo que se espera que la resina Diaion® CR11 actúe como intercambiadora de aniones debido a la carga positiva del átomo de nitrógeno. A medida que se va incrementando el pH, se va produciendo la desprotonación de la resina Diaion® CR11, comenzando

con los grupos carboxilatos (para valores de pH alrededor de 4 y 7 para el primer y segundo grupo, respectivamente) y finalizando con el grupo amino (pH igual a 12). Para los dos valores de pH intermedios, se espera que la resina Diaion® CR11 intercambie tanto aniones como cationes y para el valor más alto de pH (mayor a 12) se comporta como intercambiadora de cationes [229,230].

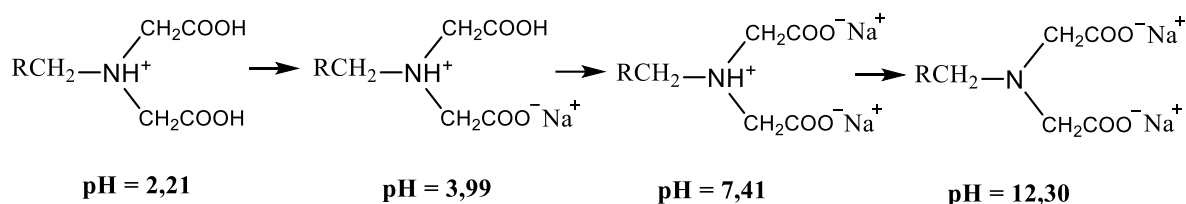


Figura 4.26. Estructura de la resina Diaion® CR11 de acuerdo a los cambios del pH

Por lo tanto, la baja retención de uranio en la resina Diaion® CR11 observada a valores de pH menores a 2, se debe quizás a la repulsión electrostática entre las cargas positivas de los grupos amino y la de los iones uranilos, potenciada por la alta concentración de los protones provenientes del medio electrolítico en esas condiciones. El incremento de la retención a partir del pH igual a 2 se produce probablemente mediante un mecanismo de formación de quelatos ya que para este valor de pH sigue prevaleciendo la alta densidad de carga positiva en el ion uranilo y en los grupos aminos de la resina Diaion® CR11. Este comportamiento podría extrapolarse hasta pH = 4, dado que el incremento del pH favorece la aparición de más especies catiónicas hidrolizadas del ion uranilo, a saber, los complejos (1,1), (2,2), (3,4) y (3,5). A partir de este valor, es probable que el uranio se adsorba en la resina Diaion® CR11 través del intercambio catiónico de los iones sodio unidos al grupo carboxilato por las especies catiónicas del U, o mediante la formación de quelatos o incluso por un efecto combinado de ambos, hasta la aparición de las especies aniónicas hidrolizadas del UO_2^{2+} a valores de pH alcalinos, en los cuales la extracción de las mismas se produciría por las propiedades quelantes de la resina Diaion® CR11. Esta tendencia de retención del uranio en la resina Diaion® CR11 está en acuerdo con los resultados de algunos trabajos publicados [231,232].

Debido a los resultados obtenidos, se decidió trabajar a valores de pH aproximado a 3 para los otros estudios de sorción y para la carga de las resinas, a fin de garantizar la solubilidad del uranio en solución para valores de mayor concentración.

4.2.1.2 Cinética de Sorción de Uranio en la Resina Diaion® CR11

Después de los estudios de dependencia del pH se evaluó la cinética de adsorción de uranio en la resina Diaion® CR11. Para analizar los posibles mecanismos involucrados en los procesos de sorción de uranio en la resina Diaion® CR11, se emplearon los tres modelos más utilizados: pseudo-primer orden, pseudo-segundo orden y el de difusión intrapartícula.

4.2.1.2.1 Modelos de Pseudo-Primer Orden (PPO) y Pseudo-Segundo Orden (PSO)

Los resultados del ajuste de los modelos de PPO y PSO en las curvas de sorción de uranio en la resina Diaion® CR11 se presentan en la Figura 4.27. La carga de uranio en la resina Diaion® CR11 en mg/g se realizó utilizando la ecuación 3.2. Se observa que el proceso de sorción de uranio en la resina Diaion® CR11 es lento, alcanzándose el equilibrio alrededor de las 40 horas, bajo las condiciones experimentales empleadas.

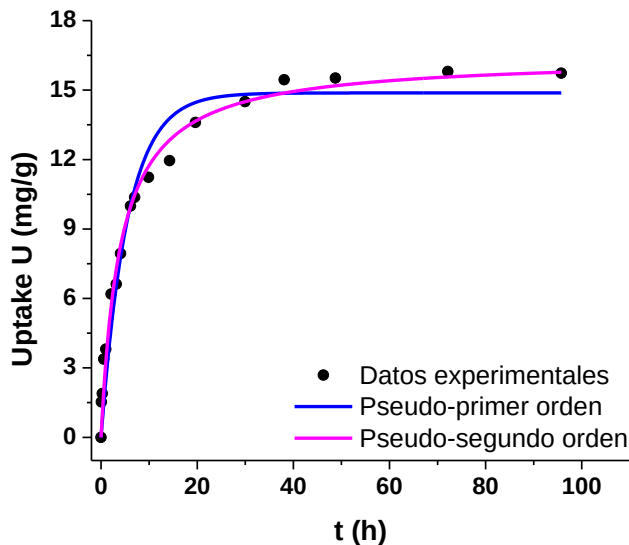


Figura 4.27. Estudios de cinética de adsorción de uranio en la resina Diaion® CR11, manteniendo constante la concentración de uranio en 100 mg/L, la relación V/m en 0,2 L/g y el pH alrededor de

Para determinar si el proceso de sorción de uranio en la resina Diaion® CR11 se produce mediante quimisorción o fisorción para los valores de pH, concentración y relación V/m usados, se realizó el ajuste de la curva de cinética con los modelos más utilizados, el de pseudo-primer orden y el de pseudo-segundo orden (ecuaciones 3.3 y 3.4, respectivamente). La Tabla 4.16 presenta los parámetros obtenidos en el ajuste de las curvas con los modelos.

Tabla 4.16. Parámetros cinéticos obtenidos del ajuste de la curva de cinética de sorción de U en la resina Diaion® CR11 con los modelos de pseudo-primer orden (PPO) y pseudo-segundo orden (PSO)

Parámetro	PPO	PSO
q_e (mg/g)	14,88	16,43
k_1 (min ⁻¹)	0,079	-
k_2 (min ⁻¹)	-	4,12
R^2	0,960	0,986

El modelo de Lagergren (de PPO), supone que la fisorción es el mecanismo que limita la velocidad de sorción de los adsorbatos en el material, mientras que el modelo de PSO asume que la quimisorción limita la velocidad de sorción [189,190]. La fisorción se presenta mediante fuerzas electrostáticas o de Van der Waals y la quimisorción involucra formación de enlaces por transferencia, intercambio o donación de electrones [233], por lo que con ello se podría saber si el uranio se adsorbe en la resina Diaion® CR11 por intercambio iónico o por la formación de quelatos.

Al comparar los valores de los coeficientes de correlación (R^2) presentados en la Tabla 4.16, se observa que el modelo de pseudo-segundo orden se ajusta mejor a los datos experimentales (el R^2 es mayor). Además, la capacidad de carga en equilibrio (q_e) obtenida del modelo de PSO (16,43) se acerca más al valor experimental (15,93) que el derivado del PPO (14,88). Estos resultados sugieren que probablemente la sorción química domina los mecanismos de sorción de uranio en la resina Diaion® CR11, es decir, es probable que el uranio se sorba mediante la formación de quelatos entre los grupos funcionales iminodiacetatos con los iones uranilos presentes al valor de pH empleado en este estudio.

Esto reafirma lo antes dicho en el estudio de dependencia del pH (ver sección 4.2.1.1), en el cual se había propuesto la formación de quelatos como mecanismo de retención de uranio en las resinas

para el rango de pH 2 – 4. Asimismo, la lenta cinética de sorción de uranio en las resinas no es factor relevante en la aplicación de nuevos blancos que investigamos.

4.2.1.2.2 Modelo de Difusión Intrapartícula en la Resina Diaion® CR11 Cargada con Uranio

Los procesos de difusión externa e interna del adsorbato, es decir, a través de la capa líquida que rodea el adsorbente y luego desde ahí hacia la superficie de la resina Diaion® CR11, respectivamente, son los pasos que limitan la velocidad de sorción [184–186]. Estos procesos se ven afectados por el tamaño de la molécula del ion metálico y su concentración, el coeficiente de difusión del ion metálico, la distribución de tamaño y volumen de poro de la resina Diaion® CR11 adsorbente y el pH de la solución [184]. Por ello, para identificar los mecanismos de difusión que influyen en la retención del uranio en las resinas porosas se utilizó el modelo de difusión intrapartícula de Weber y Morris [99,234] (ecuación 3.5), cuyos resultados se presentan en la Figura 4.28 y en la Tabla 4.17, respectivamente.

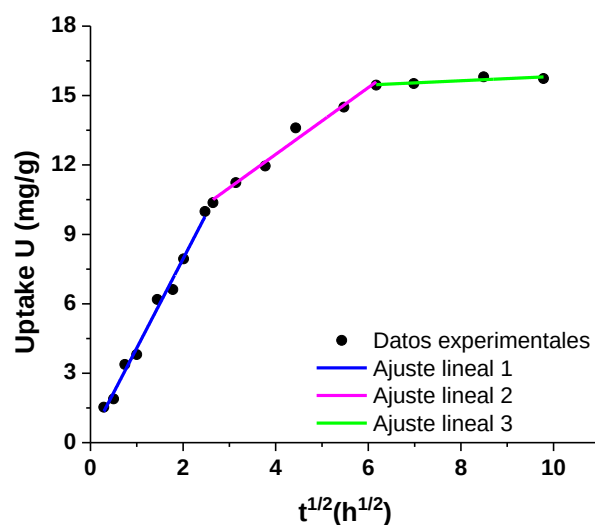


Figura 4.28. Modelo de difusión intrapartícula del uranio en la resina Diaion® CR11 para 100 mg/L de uranio, 0,2 L/g de relación V/m y pH próximo a 3

Tabla 4.17. Parámetros obtenidos del ajuste lineal de la curva de cinética de sorción de U en la resina Diaion® CR11, usando el modelo de difusión intrapartícula de Weber y Morris

Parámetro	Línea 1	Línea 2	Línea 3
$k_i(\text{mg/g})$	3,86	1,44	0,092
$C (\text{min}^{-1})$	0,232	6,69	14,9
R^2	0,987	0,978	0,637

El modelo de Weber y Morris supone que el proceso de transferencia del adsorbato desde la capa límite hacia el material adsorbente limita el mecanismo de adsorción y establece que si la representación gráfica de q_t vs $t^{1/2}$ resulta en una línea recta que intersecta el origen ($C = 0$), entonces el proceso de difusión intrapartícula es el único mecanismo que controla el proceso de sorción [99,234].

En la Figura 4.28 se observa un comportamiento multilineal, caracterizado la presencia de tres segmentos lineales diferentes. Esto significa que más de un mecanismo limita el proceso de sorción de uranio en la resina Diaion® CR11, relacionando cada tramo con un proceso diferente. El primero se relaciona con el mecanismo de difusión externa del uranio a través de la capa límite hacia la resina Diaion® CR11, el segundo con la difusión intrapartícula del uranio en la resina Diaion® CR11 (difusión interna) y el tercero se asocia al equilibrio. La pendiente de cada tramo se relaciona con la velocidad de esos procesos y la ordenada en el origen (C) del segundo proporciona información sobre el grosor de la capa límite; a mayor valor de C mayor es el efecto de dicha capa y por ende es menor la transferencia de masa interna [189,194,195].

Según lo anterior, el proceso de difusión externa del uranio de la solución a través de la capa límite hacia la superficie de la resina Diaion® CR11 se produce durante las primeras 6 horas y es casi 3 veces más rápido que el proceso que le sigue, a saber, el de difusión intrapartícula, que controla la velocidad de sorción durante aproximadamente 30 horas, seguido luego del equilibrio a las 40 horas. El valor de C positivo del segundo tramo lineal, indica que además del proceso de difusión intrapartícula, hay otros factores que están involucrados en la cinética de sorción de uranio en la resina Diaion® CR11. Asimismo, el menor valor de la constante de velocidad de sorción del tercer tramo se debe a la disminución de la concentración de uranio en solución, como consecuencia de su retención en la resina Diaion® CR11. El valor del coeficiente de correlación del segundo tramo

(mayor a 0,9) indica que el modelo de difusión intrapartícula se ajusta bien a los datos experimentales obtenidos.

4.2.1.3 Capacidad de Carga de Uranio en la Resina Diaion® CR11

La capacidad de carga depende fundamentalmente de factores como el pH, la presencia de iones competidores, la concentración del soluto y la porosidad del material [187,188]. Para poder describir cómo es la interacción de las moléculas del adsorbato con el adsorbente y también para conocer la carga máxima de uranio en la resina Diaion® CR11, bajo las condiciones experimentales de temperatura y pH acá empleadas, se utilizaron los modelos de Langmuir, Freundlich y Dubinin-Radushkevich para ajustar los datos experimentales derivados de este estudio. Los resultados se presentan en la Figura 4.29 y en la Tabla 4.18.

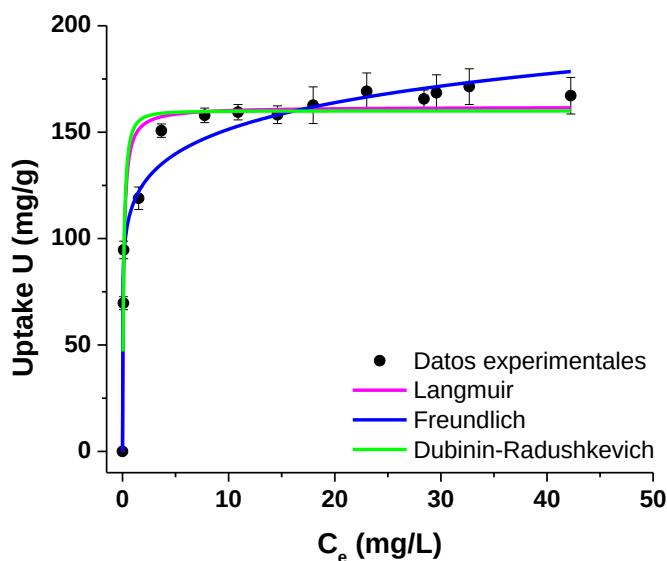


Figura 4.29. Curva de capacidad de carga uranio en la resina Diaion® CR11, para una concentración de uranio de 100 mg/L, un pH aproximado a 3 y un tiempo de adsorción y agitación de 48 h

El modelo de Langmuir supone la adsorción del adsorbato en la superficie de un material estructuralmente homogéneo con sitios energéticamente equivalentes, mediante la formación de una monocapa [99,235]. El modelo de Freundlich se basa en una adsorción reversible en multicapas en superficies heterogéneas [102,235] y la de D-R asume que la adsorción ocurre inicialmente en

los sitios más energéticamente favorables y luego a través de la formación de multicapas [236]. Con base en esto, se puede decir que el proceso de adsorción de uranio en la resina Diaion® CR11 se produce de manera reversible mediante la formación de multicapas en el material, debido al mayor valor del coeficiente R^2 del modelo de Freundlich (Tabla 4.18), bajo las condiciones de pH y concentración de uranio empleadas.

Tabla 4.18. Parámetros calculados con los modelos de Langmuir, Freundlich y Dubinin-Radushkevich (D-R) para la descripción de la adsorción de uranio en la resina Diaion® CR11

Langmuir				Freundlich			Dubinin-Radushkevich			
q_m	b	R_L	R^2	K	n	R^2	Q_m	β	E	R^2
161,9	9,349	0,0011	0,949	116,3	8,74	0,968	160,0	0,0195	5,064	0,936

Al observar el valor de R_L calculado (con la ecuación 3.9, para $T=298$ K y $C_0=100$ mg/L) y de n derivado de los modelos de Langmuir y Freundlich, respectivamente, podemos concluir que la adsorción de uranio en la resina Diaion® CR11 es favorable, dado que $0 < R_L < 1$ y $1 < n < 10$ [103,185]. Del valor calculado de la energía de adsorción E , usando la constante β en la ecuación 3.10, se infiere que la sorción de uranio en la resina Diaion® CR11 se produce mediante fisisorción ($E < 8$ kJ/mol) [99,103], es decir, mediante interacciones electrostáticas entre las especies participantes.

En los ensayos de cinética de sorción de uranio en la resina Diaion® CR11 (ver sección 4.2.1.2) se observó que se producía mediante quimisorción, para una relación $V/m = 0,2$ L/g, y ahora para el valor de carga en el equilibrio con una relación V/m de casi 10 veces más, obtenemos que la fisisorción domina el proceso de sorción. Es probable, que a bajas relaciones V/m se produzca la retención del uranio en la resina Diaion® CR11 mediante la formación de quelatos entre los iones uranilos y los grupos funcionales iminodiacetatos de la resina Diaion® CR11, y que luego al incrementar la cantidad de uranio en la solución (por el incremento del volumen) manteniendo la masa de material constante, se promueva la adsorción del uranio mediante la formación de multicapas entre las especies uranilo acomplejadas con las presentes en la solución. Con respecto a la carga máxima en el equilibrio, tenemos que los valores derivados de los modelos de Langmuir (162 mg/g) y D-R (160 mg/g) están en muy buen acuerdo con el valor experimental (163 mg/g).

4.2.2 Reducción Carbotérmica de Uranio cargado en Resina Diaion® CR11

Luego de los estudios de sorción de uranio en la resina Diaion® CR11 se procedió a la síntesis de las microesferas porosas de uranio. Para ello, primero se realizó el contacto entre la solución de uranio con la resina Diaion® CR11, bajo las condiciones experimentales mencionadas en la siguiente sección, y posteriormente se realizó la reducción carbotérmica de la resina Diaion® CR11 cargada con uranio.

4.2.2.1 Incorporación de Uranio en la Resina Diaion® CR11

La carga de uranio en la resina Diaion® CR11 se realizó empleando una solución de 500 ppm de U bajo un pH próximo a 3, con una relación V/m de 0,167 L/g y agitando las muestras durante 48 horas. Estos valores se eligieron de acuerdo a los ensayos de sorción antes realizados (presentados en la sección 4.2.1), y dado que es suficiente una carga moderada de uranio en la resina Diaion® CR11 para estudiar las propiedades de los materiales, no se trabajó con la relación V/m correspondiente a la mayor carga de uranio en la resina Diaion® CR11. La cuantificación de las soluciones de U se hizo mediante TXRF, calculando la carga de U en la resina Diaion® CR11 con la ecuación 3.2. La carga calculada fue de aproximadamente 80 mg de U por gramo de la resina Diaion® CR11.

Las muestras de la resina Diaion® CR11 cargadas con U se analizaron usando las técnicas de TGA-MS y FTIR para evaluar las diferencias en los productos de descomposición durante la termólisis de la resina Diaion® CR11 sin carga y cargada con uranio, así como en los picos de los grupos funcionales principales. Esto se describe a continuación.

4.2.2.1.1 Análisis mediante TGA-MS de la Resina Diaion® CR11 Cargada con Uranio

Se realizó un análisis de termogravimetría acoplado a espectrometría de masas de la resina Diaion® CR11 sin carga y cargada con U para evaluar la descomposición térmica de las muestras. Los análisis se hicieron bajo una atmósfera de argón con una velocidad de calentamiento de 5 °C/min y para 300 unidades de masa atómica (uma) en total.

La Figura 4.30 presenta los resultados de termogravimetría (TG) y termogravimetría derivada (DTG) de la resina Diaion® CR11 sin carga (Figura 4.30a) y cargada con U (Figura 4.30b). Los números romanos en las curvas de DTG señalan los puntos de inflexión de la mayor variación de la masa a un valor de temperatura dado, asociado a la termólisis y volatilización de los principales componentes de la resina Diaion® CR11.

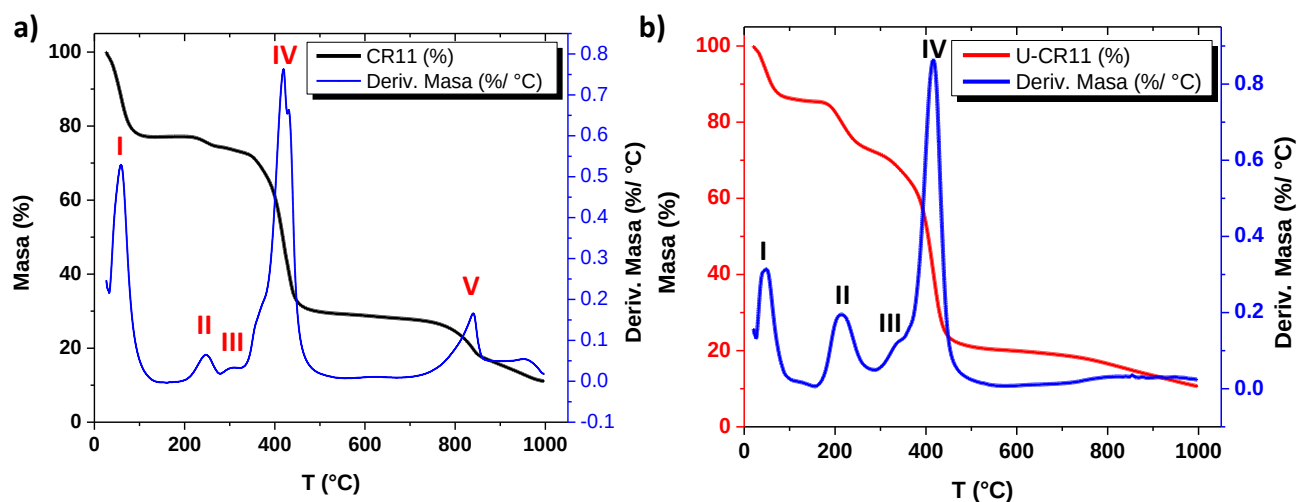


Figura 4.30. Termogravimetría y termogravimetría derivada de la resina Diaion® CR11 **a)** Sin carga (CR11) y **b)** Cargada con uranio (U-CR11), realizados bajo una atmósfera de argón y a una velocidad de calentamiento de 5 °C/min

En la Figura 4.30 se observa que luego de la incorporación de uranio se producen cambios en la termólisis de la resina Diaion® CR11. La presencia de uranio produce variaciones en el porcentaje de pérdida de masa relativa al de la resina sin carga, indicado en las intensidades de los puntos de inflexión. Las temperaturas a las cuales se producen las mayores variaciones de la masa de la resina Diaion® CR11 sin carga y cargada con uranio, así como los porcentajes de las masas se presentan en la Tabla 4.19.

Tabla 4.19. Valores de pérdida de masa porcentual y de temperatura correspondientes a las curvas de TG y DTG de la resina Diaion® CR11 sin carga y cargada con U

Punto de inflexión	CR11		U-CR11	
	Masa (%)	T (°C)	Masa (%)	T (°C)
I	22	60	12	50
II	3	242	12	215
III	2	303	6	340
IV	43	422	41	415
V	9	840	-	-
Total	89	997	89	997

Los fragmentos resultantes de la termólisis de la resina Diaion® CR11 en todo el intervalo de temperatura se identificaron mediante espectrometría de masas (MS) y se presentan en la Figura 4.31. Se observa que la mayor intensidad de los picos se produce alrededor de los 400 °C, tanto para la resina Diaion® CR11 sin carga como la cargada con uranio. Se omitieron los picos de los compuestos por debajo de las 43 uma, porque las intensidades de algunos de estos son muy altas y no permiten ver las diferencias en las intensidades de las masas más grandes.

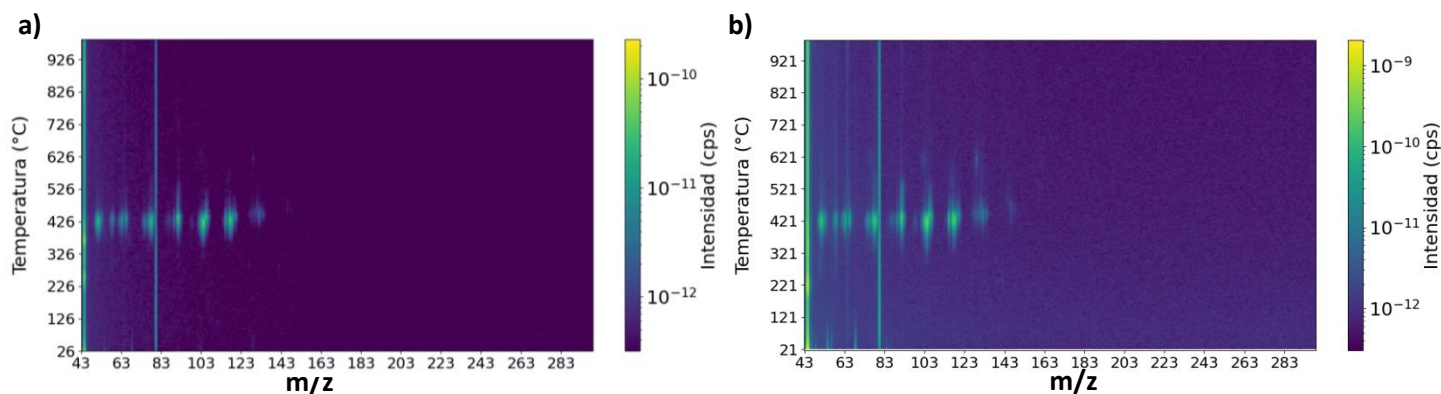


Figura 4.31. Espectrogramas de masas para la resina Diaion® CR11 **a)** Sin carga y **b)** Cargada con uranio, realizados en una atmósfera de argón para un número de masas de 300 uma

De acuerdo a los análisis mediante MS, la pérdida de masa correspondiente al punto de inflexión I (por debajo de 100 °C) se debe a las masas de 17 y 18 uma, las cuales están asociadas a la evaporación del NH₃ y del agua presentes en la resina Diaion® CR11. La intensidad de los picos de

estas masas fue mucho menor para la muestra U-CR11. En el punto de inflexión II, ubicado en 242 °C para la muestra CR11 y en 220 °C para U-CR11, se observó un máximo en la masa de 44 uma para la resina Diaion® CR11 sin carga y cargada con uranio, debido probablemente a la formación de CO₂ por la descarboxilación de los grupos carboxilatos de la resina [237].

No fue posible identificar los productos de descomposición derivados del punto de inflexión III de la resina Diaion® CR11 sin carga (alrededor de los 300 °C), debido a la resolución del equipo de MS. En la resina Diaion® CR11 cargada con uranio se notó la producción de la masa de 44 uma, asociado quizás al CO₂ por un posible proceso de descarboxilación del grupo iminodiacetato o también por la fragmentación del grupo amino terciario, para formar el UO₂.

La mayor intensidad observada en la Figura 4.31a y b, en el punto de inflexión IV (aproximado a 400 °C) de las muestras CR11 y U-CR11, se debe a la termólisis de la matriz polimérica de la resina Diaion® CR11, cuyos productos principales se presentan en la Tabla 4.20 [140,238,239].

Tabla 4.20. Masas más importantes observadas en los estudios de termólisis de la resina Diaion® CR11 sin carga (CR11) y cargada con uranio (U-CR11) alrededor de 400 °C, realizados mediante MS

Masa	Producto	Intensidad	
		CR11	U-CR11
44	CO ₂ ⁺ / C ₂ H ₆ N ⁺	3,8E-11	6,2E-11
50-54(51)	Estireno+DVB	2,9E-11	2,7E-11
58	C ₃ H ₈ N ⁺	8,9E-12	5,5E-12
60-65(63)	Estireno+DVB	1,2E-11	1,0E-11
72-79(78)	Benceno	2,1E-11	2,6E-11
89	Estireno	5,4E-12	4,0E-12
91+92(91)	Tolueno	7,2E-11	3,5E-11
101-106(104)	Estireno	3,2E-11	5,4E-11
114-116(115)	DVB	1,6E-11	1,3E-11
117-118(117)	α-Metilestireno	4,3E-11	3,6E-11

Los productos mostrados en la Tabla 4.20 corresponden a los fragmentos de termólisis de los bloques de los polímeros de estireno y divinilbenceno (DVB) de la resina Diaion® CR11, entre ellos, el benceno, tolueno, α-metilestireno y el fragmento C₃H₈N⁺ asociado a las aminas [140], y en caso particular, a la descomposición del grupo amino terciario de la resina Diaion® CR11. Podemos ver que las intensidades de estos fragmentos son similares en las muestras CR11 y U-CR11, debido a

que el U se incorpora en la resina Diaion® CR11 por la interacción con el grupo funcional iminodiacetato y no con la matriz polimérica de la misma. Se observa una mayor intensidad en el pico de 44, asociado al CO₂ o a las aminas en la muestra U-CR11, lo cual se debe quizás a la acción conjunta de descarboxilación y liberación de las aminas en el reordenamiento de la resina Diaion® CR11 cargada con uranio para formar UO₂ mediante la reducción del ion uranilo cargado en la resina Diaion® CR11.

Finalmente, el punto de inflexión V observado sólo en la resina Diaion® CR11 sin carga de uranio se atribuye a la descomposición de las cadenas poliméricas y de los grupos funcionales remanentes en la resina Diaion® CR11 [237].

Las líneas continuas de las masas de 40 y 80 uma presentes en la Figura 4.31, se deben al argón y su dímero (Ar⁺ y Ar₂⁺), respectivamente [240].

4.2.2.1.2 Análisis Mediante FTIR de la Resina Diaion® CR11 Cargada con Uranio

En la Figura 4.32 se presentan los resultados derivados de FTIR de la resina Diaion® CR11 sin carga (muestra CR11) (en rojo) y cargada con uranio (muestra U-CR11) (negro) para una región desde 650 hasta 3.900 cm⁻¹ y haciendo luego una magnificación entre 650 y 1.750 cm⁻¹. Se utilizó esta técnica para analizar los cambios producidos en las bandas de los grupos funcionales de la resina Diaion® CR11 debido a la carga de uranio.

Se observa en la Figura 4.32 las bandas relacionadas a la matriz de poliestireno-divinilbenceno de la resina Diaion® CR11, ubicadas en 3.000, 2.900 y 2.850 cm⁻¹, correspondientes a los grupos CH aromáticos y a los estiramientos antisimétricos y simétricos de los C-H alifáticos de los grupos CH₂ [241–243]. Los otros picos relacionados con la matriz polimérica son los presentes en 1.510 y 1.490 cm⁻¹, asociados a la vibración del esqueleto de los anillos aromáticos y de los grupos C-H conectados a dichos anillos [242–244], y los ubicados en 900, 850, 820 y 700 cm⁻¹ correspondientes a las deformaciones fuera del plano de C-H de los anillos aromáticos [243–245]. La banda ancha en 3.400 cm⁻¹ está relacionada a la vibración de estiramiento del O-H del agua [242,243].

Con respecto a los grupos funcionales de la resina Diaion® CR11, los picos ubicados en 1.595 cm⁻¹ (en la muestra CR11) y 1.410 cm⁻¹ (muestras CR11 y U-CR11) se asocian a las vibraciones

antisimétrica y simétrica de los grupos carboxilatos (CO_2^-), correspondientes a la forma iónica del grupo iminodiacetato de la resina Diaion® CR11 y el presente en 1.625 cm^{-1} (en las muestras CR11 y U-CR11), se atribuye a la vibración de estiramiento de $\text{C}=\text{O}$ de los ácidos carboxílicos [242,245,246]. Los picos en 1.320 y 1.018 cm^{-1} (muestras CR11 y U-CR11), pertenecen a la vibración del $\text{O}-\text{H}$ y $\text{C}-\text{O}$, respectivamente, de los grupos carboxílicos COOH [242,246], y los ubicados en 1.245 y 980 cm^{-1} (muestra CR11) se deben al estiramiento $\text{C}-\text{N}$ del grupo iminodiacetato y al estiramiento simétrico de CCN en grupos amonios cuaternario [244,247]. Finalmente, el pico en 760 cm^{-1} (muestras CR11 y U-CR11) se asocia al estiramiento $\text{C}-\text{N}$ [244].

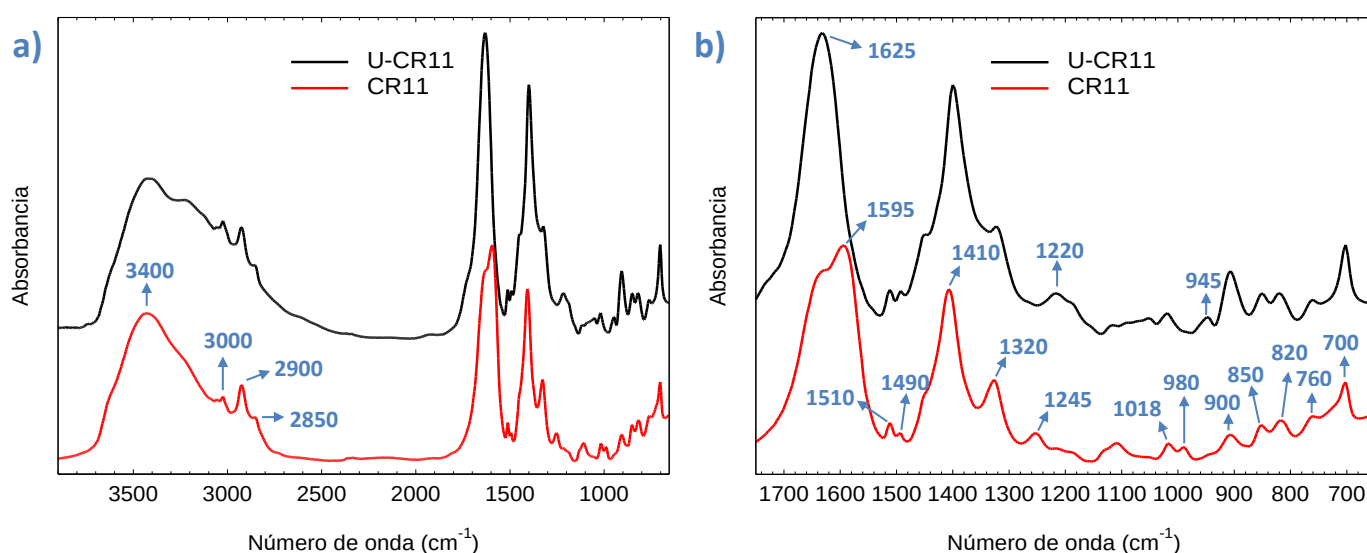


Figura 4.32. Espectro FTIR de la resina Diaion® CR11 sin carga (rojo) y de la resina Diaion® CR11 cargada con uranio (negro), analizado: **a)** desde 650 hasta 3.900 cm^{-1} y **b)** ampliación en $650 - 1.750\text{ cm}^{-1}$

En la muestra de la resina Diaion® CR11 cargada con uranio, se observa un pico en 945 cm^{-1} , atribuido al estiramiento antisimétrico de $\text{O}=\text{U}=\text{O}$, probablemente de la especie $(\text{UO}_2)_2(\text{OH})_2^{2+}$ [157,248]. La desaparición de los picos en 980 y 1.245 cm^{-1} pertenecientes a los enlaces CCN y CN del grupo amino en la muestra U-CR11, así como la aparición de otro en 1.220 cm^{-1} asociado a grupos amonio cuaternarios [244], indicarían una interacción entre los cationes uranilo con los grupos aminos de la resina Diaion® CR11. Asimismo, los cambios observados en la muestra U-CR11 como el leve corrimiento del pico en 1.410 a 1.400 cm^{-1} , la desaparición de la banda en 1.595 cm^{-1} y la disminución de la intensidad del pico en 1.320 cm^{-1} podrían atribuirse a la interacción del uranio con

los grupos COOH y CO_2^- de la resina Diaion® CR11, por lo cual, es probable que el uranio se adsorba en la resina Diaion® CR11 mediante la interacción de los grupos aminos como de los carboxílicos y carboxilatos del grupo funcional iminodiacetato.

4.2.2.2 Dependencia de la Temperatura de Reducción Carbotérmica de la Resina Diaion® CR11 Cargada con Uranio

Se estudió la influencia de la temperatura en la cristalinidad, porosidad, superficie específica y morfología de la resina Diaion® CR11 cargada con uranio, con la finalidad de elegir posteriormente el que tuviera las mejores propiedades para realizar los ensayos de sorción/desorción de molibdeno en frío y luego en las muestras irradiadas en el reactor.

Para realizar la síntesis de las microesferas, se utilizó la resina Diaion® CR11 cargada con aproximadamente 75 mg de uranio por gramo de resina Diaion® CR11, valor calculado con la ecuación 3.2 utilizando los valores de concentraciones obtenidos por TXRF, bajo los parámetros experimentales de concentración inicial, V/m, pH y tiempo de adsorción antes mencionados (ver sección 4.2.2.1). Una vez filtrada, lavada y secada la resina Diaion® CR11 cargada con uranio según el esquema de la Figura 3.2 (ver sección 3.3), se procedió a realizar los tratamientos térmicos variando tanto la temperatura como el tiempo de duración de la reducción carbotérmica para estudiar la influencia de ambos factores en las propiedades de las microesferas sintetizadas. Se utilizaron velocidades de calentamiento y enfriamiento de $1\text{ }^\circ\text{C/min}$ y una atmósfera de Ar-H_2 en la reducción carbotérmica de las microesferas para los valores de temperaturas presentados en la Tabla 4.21 con tiempos de tratamientos de 2 o 24 horas. Se utilizó la notación UC-T- t_{trat} para el nombre de las microesferas, en donde U = uranio, C = resina Diaion® CR11, T = temperatura de la reducción carbotérmica, y t_{trat} = tiempo de la reducción carbotérmica.

Tabla 4.21. Valores de temperaturas y de tiempo utilizados en la reducción carbotérmica de las microesferas de UO_2 /Carbono

Muestra	t_{trat} (h)	T ($^\circ\text{C}$)
UC-800-2	2	800
UC-900-2		900
UC-1200-2		1.200

UC-1300-2		1.300
UC-1450-2		1.450
UC-800-24	24	800
UC-900-24		900
UC-1200-24		1.200
UC-1300-24		1.300
UC-1450-24		1.450

La caracterización de las microesferas reducidas carbotérmicamente se presenta en la siguiente sección.

4.2.2.3 Caracterización de las Microesferas de UO_2 /Carbono

Las microesferas obtenidas por reducción carbotérmica de la resina Diaion[®] CR11 cargada con uranio se caracterizaron mediante las técnicas de adsorción de N_2 , XRD, SEM-EDX para determinar sus propiedades estructurales, texturales y superficiales.

4.2.2.3.1 Difracción de Rayos X

Se utilizó esta técnica para obtener información sobre la influencia de la reducción carbotérmica en las fases cristalinas generadas y el tamaño de cristalito de las microesferas sintetizadas. En la Figura 4.33 se presentan los difractogramas obtenidos y en la Tabla 4.22 se presentan los resultados de los tamaños de cristalito obtenidos con la herramienta de cálculo Scherrer del software comercial X'Pert HighScore Plus del difractómetro.

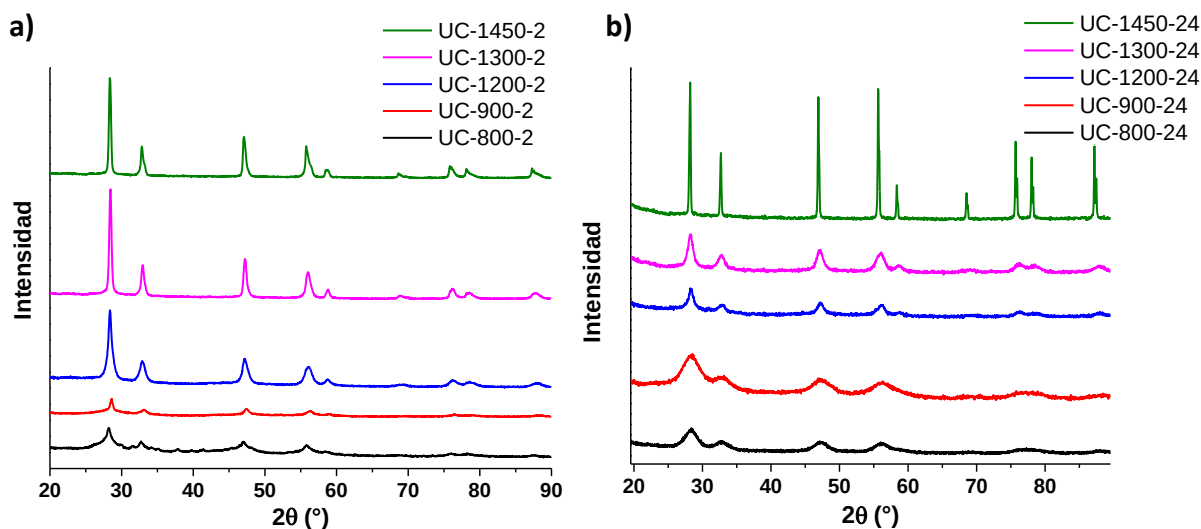


Figura 4.33. Difractogramas de las microesferas sintetizadas por reducción carbotérmica de la resina Diaion® CR11 cargada con uranio utilizando temperaturas de 800, 900, 1.200, 1.300 y 1.450 °C con tiempos de reducción carbotérmica **a)** 2 horas y **b)** 24 horas

Los picos de difracción de 2θ observados aproximadamente en 28, 33, 47, 56, 58, 68, 76, 78 y 87° (Figura 4.33) corresponden a los planos (111), (200), (220), (311), (222), (400), (331), (420) y (422), respectivamente, de la fase cúbica del UO_2 , la cual era la esperada dado que su formación se ve favorecida por el empleo de una atmósfera reductora, como la aquí empleada (hidrógeno al 5% en argón) [249,250].

Tabla 4.22. Tamaños de cristalito de las microesferas sintetizadas por reducción carbotérmica de la resina Diaion® CR11 cargada con uranio a diferentes temperaturas y tiempos

Muestra	t_{trat} (h)	T (°C)	Tamaño de cristalito (nm)
UC-800-2	2	800	8,3
UC-900-2		900	16,3
UC-1200-2		1.200	19,4
UC-1300-2		1.300	30,5
UC-1450-2		1.450	34,6
UC-800-24	24	800	3,9
UC-900-24		900	4,0
UC-1200-24		1.200	10,2
UC-1300-24		1.300	11,2
UC-1450-24		1.450	65,5

En la Figura 4.33 se observa un aumento sistemático en la intensidad de los picos con el incremento de la temperatura de la reducción carbotérmica, indicando una dependencia proporcional del grado de cristalinidad de las microesferas con la temperatura. Esta misma tendencia proporcional con la temperatura de reducción carbotérmica se observa para los valores de tamaño de cristalito (Tabla 4.22), lo cual se presenta gráficamente en la Figura 4.34.

En la Figura 4.34 se observa que el tamaño de cristalito es mayor para las microesferas reducidas carbotérmicamente durante 2 horas que para las de 24 horas, excepto para las microesferas reducidas carbotérmicamente a 1.450 °C. Es probable que el incremento proporcional del tamaño de cristalito se deba a que, el suministro de energía proveniente de las altas temperaturas de la reducción carbotérmica favorezca la nucleación y por ende el crecimiento de los cristalitos, lo cual se acentúa más para las microesferas sintetizadas a 1.450 °C durante 24 horas [251]. El incremento del grado de cristalinidad y del tamaño de cristalito con la temperatura coincide con algunos trabajos publicados [252,253].

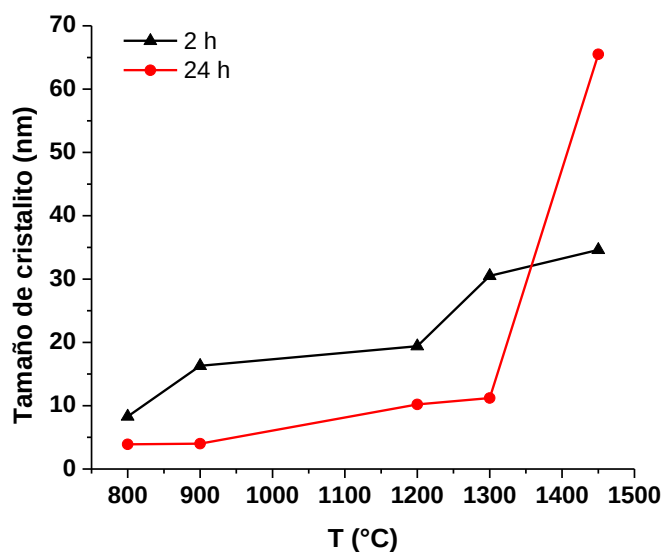


Figura 4.34. Efecto de la temperatura de reducción carbotérmica en el tamaño de cristalito de las microesferas de UO_2 /Carbono para 2 y 24 horas

4.2.2.3.2 Adsorción de N₂

Se utilizó esta técnica para determinar el área superficial específica, distribución, tamaño y volumen de poro de las microesferas sintetizadas a diferentes temperaturas y tiempos de reducción carbotérmica. El área superficial específica de todas las muestras se determinó mediante el método de Brunauer-Emmet-Teller (BET) [131,133], el tamaño y volumen total de poro se realizó a través del método DFT (del inglés Density Functional Theory) asumiendo una geometría de placas paralelas (slit-shaped) [128,130] y el área superficial de microporo, área superficial externa y volumen de microporo se realizó mediante el método t-plot [254]. En la siguiente figura se presentan los resultados de los análisis de adsorción de N₂ a 77 K de las microesferas UO₂/Carbono sintetizados a 800, 900, 1.200, 1.300 y 1.450 °C durante 2 y 24 horas.

En la Figura 4.35 se observa una variación global en las isothermas de adsorción de nitrógeno y en la distribución de tamaños de poros con la temperatura y con el tiempo de reducción carbotérmica. De acuerdo a la clasificación de la IUPAC, las isothermas y los lazos de histéresis observados (Figura 4.35-1a y 2a) corresponden al tipo IV y H4, respectivamente, siendo este tipo de isoterma característica de sólidos mesoporosos y la forma aplanada de la histéresis tipo H4 relativa a materiales microporosos [125,255]. Se ha informado que la histéresis se produce por la condensación capilar en tamaños de poros mayores al valor de ancho crítico, que para el caso del nitrógeno es alrededor de 4 nm [128,131].

Estas observaciones sugieren que las microesferas sintetizadas están constituidas tanto por microporos como por mesoporos, lo cual se reafirma con la distribución de tamaños de poros observada en la Figura 4.35-1b y 2b. En la Tabla 4.23 se presentan los valores de los parámetros obtenidos del análisis de adsorción de nitrógeno a 77 K de las muestras.

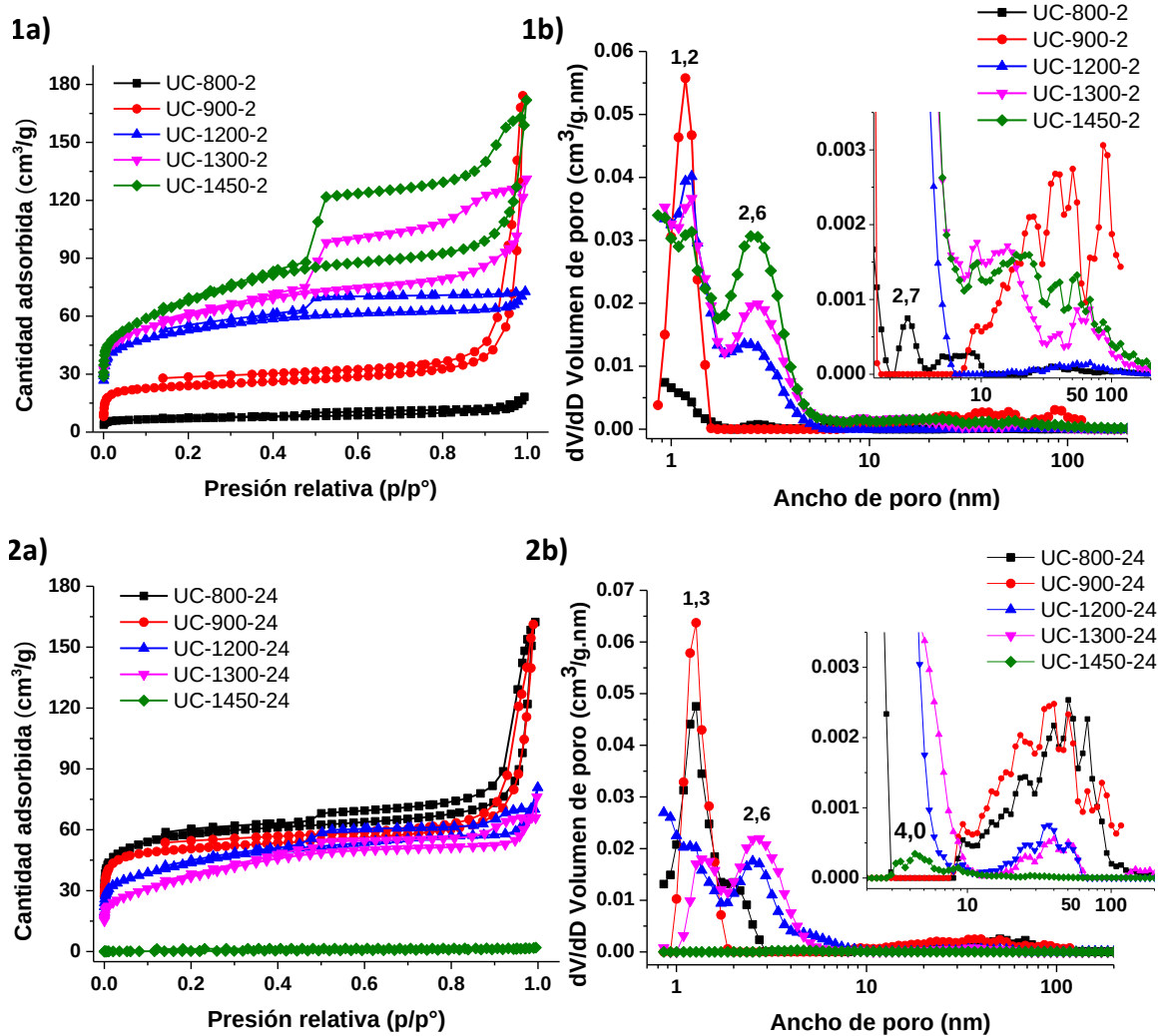


Figura 4.35. Mediciones de adsorción de nitrógeno a 77 K de las microesferas de UO_2 /Carbono reducidas carbotérmicamente a diferentes temperaturas. **a)** Isothermas de adsorción-desorción de N_2 a 77 K. **b)** Distribuciones de tamaño de poro obtenido mediante DFT. Los números 1 y 2 corresponden a los tiempos de reducción carbotérmica de 2 y 24 horas, respectivamente

Tabla 4.23. Propiedades texturales de las microesferas UO_2 /Carbono sintetizadas a distintas temperaturas y tiempos de reducción carbotérmica, resultantes del análisis de adsorción de nitrógeno a 77 K

Muestra	t_{trat} (h)	T (°C)	BET (m^2/g)	V_T (cm^3/g)	d_{poro} (nm)	t-plot		
						S_{micro} (m^2/g)	S_{ext} (m^2/g)	V_{micro} (cm^3/g)
UC-800-2	2	800	35,676	0,01455	2,7/5-10	22,346	13,330	0,00916
UC-900-2		900	91,950	0,02388	1,2/10-100	60,570	31,380	0,02340
UC-1200-2		1.200	185,33	0,08826	1,3/2,5	86,259	99,072	0,03828
UC-1300-2		1.300	199,76	0,18447	1,3/2,6/10-100	61,759	138,00	0,03224
UC-1450-2		1.450	237,40	0,24426	1,3/2,6/10-100	38,082	199,32	0,01784
UC-800-24	24	800	237,15	0,18796	1,3/2,0/10-100	172,03	65,128	0,06809
UC-900-24		900	195,93	0,20894	1,3/10-100	151,72	44,214	0,05911
UC-1200-24		1.200	146,25	0,10718	1,3/2,6/20-60	37,299	108,95	0,01981
UC-1300-24		1.300	132,54	0,10396	1,3/2,6/20-60	2,4131	130,13	-
UC-1450-24		1.450	1,1415	0,00288	4,0	-	1,9686	-

BET: área superficial específica

V_T : volumen total de poro obtenido por DFT

d_{poro} : tamaño de poro obtenido por DFT

S_{micro} : área superficial relativa a los microporos

S_{ext} : área superficial externa

V_{micro} : volumen de microporos

Tanto en la Figura 4.35 como en la Tabla 4.23 se observa un aumento en el área superficial específica BET con el incremento de la temperatura para las microesferas sintetizadas durante 2 horas, y el efecto contrario para las microesferas sintetizadas durante 24 horas, es decir, una disminución del área BET con el aumento de la temperatura de reducción carbotérmica. Esta tendencia se presenta gráficamente en la Figura 4.36, la cual está relacionada con el volumen total de poros de las muestras.

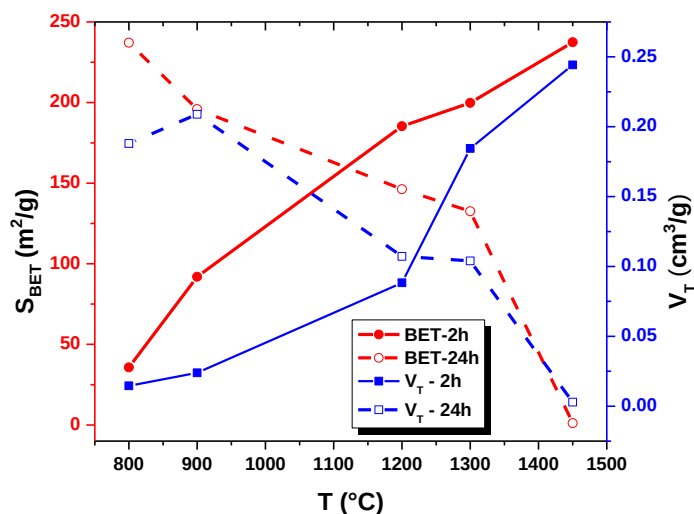


Figura 4.36. Variación del área superficial específica BET (en rojo) y del volumen total de poro V_T (en azul) de las microesferas de UO_2 /Carbono sintetizadas a diferentes temperaturas para 2 y 24 horas de reducción carbotérmica (líneas continuas y punteadas, respectivamente)

El incremento y la disminución del área BET en función de la temperatura de reducción carbotérmica tienen una relación directa con el volumen total de poros de las microesferas. Para las microesferas sintetizadas a cortos tiempos de reducción carbotérmica (2 h), se observa que el aumento de la temperatura conlleva a una variación en el tamaño y, por ende, en el volumen de microporos y mesoporos, produciéndose a nivel general, un incremento en la microporosidad hasta 1.200 °C con poca mesoporosidad aparente (ver valores S_{micro} y V_{micro} de la Tabla 4.23 y Figura 4.35-1b, respectivamente) y luego una disminución de la microporosidad con un aumento en los tamaños de mesoporos para temperaturas mayores. Estas variaciones son las responsables del incremento general observado en la Figura 4.36 del volumen total de poro y en consecuencia de las áreas BET de las microesferas sintetizadas durante dos horas. Es probable que la reducción carbotérmica de las microesferas sintetizadas a altas temperaturas favorezca la aglomeración de los microporos formados a temperaturas más bajas, produciéndose así los mesoporos responsables del incremento del área BET a mayores temperaturas.

Por el contrario, la disminución del volumen total de poro que provoca el descenso de los valores de las áreas BET (Figura 4.36), está relacionado con la caída gradual de la porosidad en general, es decir, de los tamaños y volúmenes de los micro y mesoporos (Tabla 4.23 y Figura 4.35-2b) como resultado del incremento de la temperatura y de los largos tiempos de la reducción carbotérmica.

Algunos autores atribuyen esta disminución de la porosidad a la densificación de los materiales como consecuencia del incremento de la temperatura [250,252].

4.2.2.3.3 SEM-EDX

Luego de la síntesis de las microesferas de UO_2 /Carbono se analizaron mediante SEM-EDX para evaluar su morfología en función de la reducción carbotérmica. Las imágenes obtenidas se presentan en la siguiente figura.

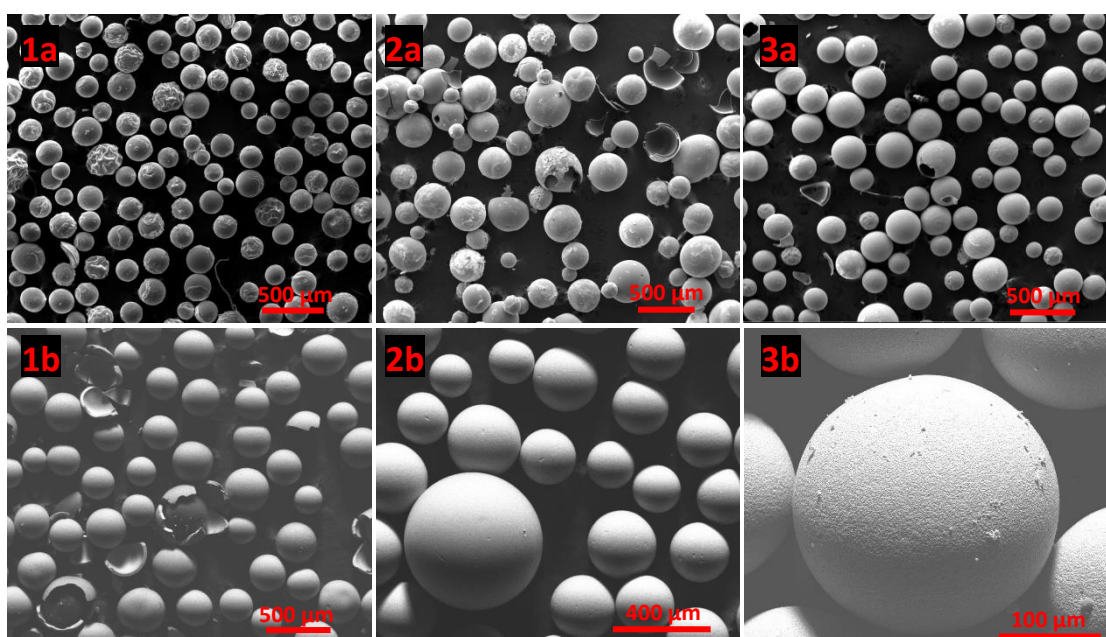


Figura 4.37. Micrografías SEM de las microesferas de UO_2 /Carbono sintetizadas a: **1)** 800 °C, **2)** 1.200°C y **3)** 1.450°C con tiempos de reducción carbotérmica de **a)** 2 h y **b)** 24 h

En la Figura 4.37 se observa que luego de la reducción carbotérmica se mantiene la forma esférica regular de la resina Diaion® CR11, que es el molde (template) orgánico empleado. Algunas microesferas rotas permitieron observar la morfología de la estructura interna y externa de las mismas. La estructura interna está conformada por material carbonoso mientras que el UO_2 se forma externamente como una cáscara compacta, tal como se observa en la Figura 4.38b y Figura

4.38c. Del mapeo mediante EDX de las microesferas se observó que la distribución de U y O es uniforme en la cáscara externa de las mismas (Figura 4.38a).

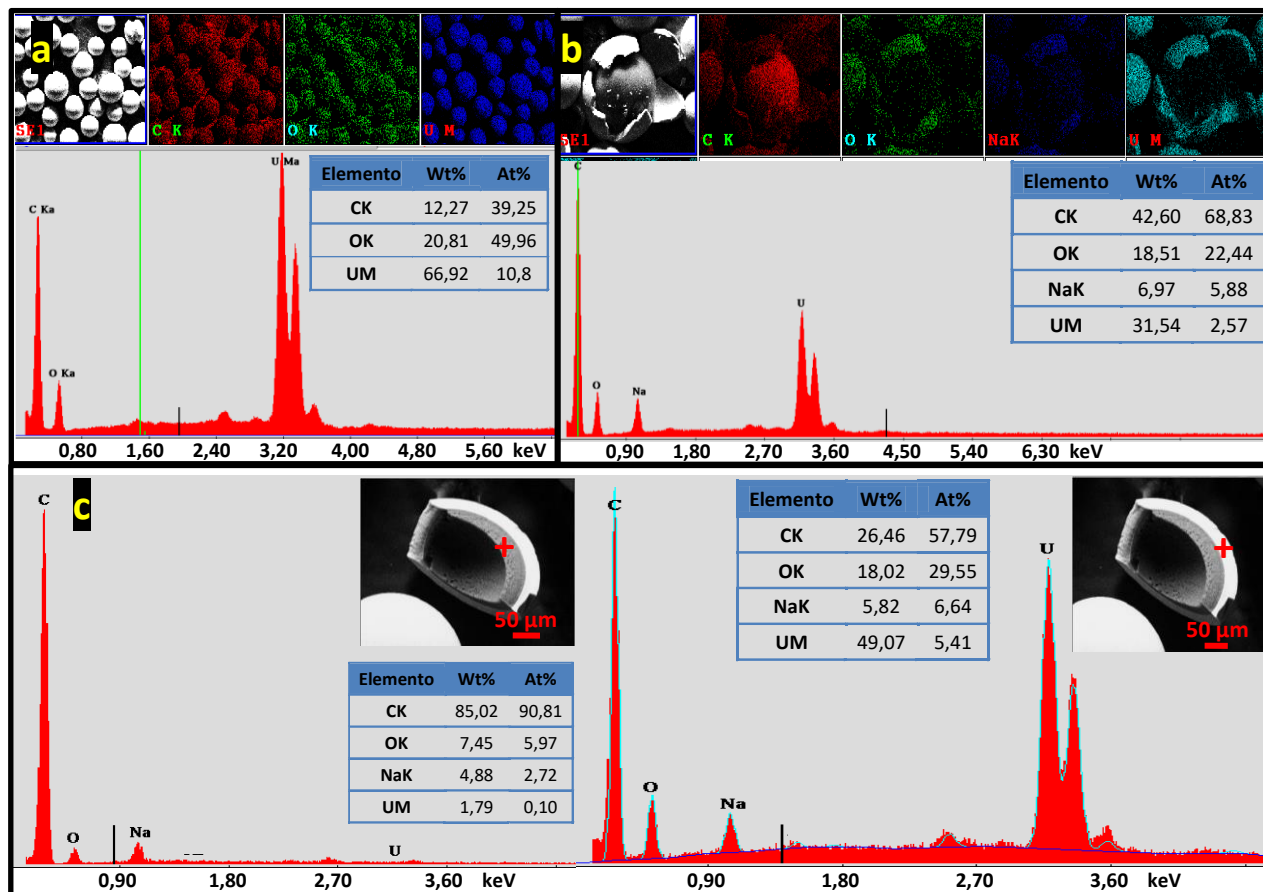


Figura 4.38. Mapeos mediante SEM-EDX de las microesferas de UO_2 /Carbono sintetizadas mediante reducción carbotérmica a) UC-1200-24, b) y c) UC-800-24

Al analizar el tamaño de las microesferas determinadas mediante SEM (ver Tabla 4.24) no se observa una correlación entre el tamaño y la temperatura utilizada para sintetizar las microesferas durante 2 horas de reducción carbotérmica. Inicialmente se produce un aumento en el tamaño de las mismas con el aumento de temperatura de 800 a 1.200 °C y luego una disminución de dicho tamaño hasta el valor más alto de la temperatura (1450 °C). Asimismo, para las microesferas sintetizadas mediante reducción carbotérmica durante 24 horas, se observa una disminución del tamaño con el aumento de la temperatura aplicada. Esto podría estar relacionado a una posible densificación de las

microesferas, lo que explicaría la disminución de su porosidad observada en el análisis de adsorción gaseosa de la sección anterior.

Tabla 4.24. Tamaño de las microesferas de UO_2 /Carbono sintetizadas mediante reducción carbotérmica determinadas por SEM-EDX

Muestra	t_{trat} (h)	T (°C)	Tamaño de microesfera (μm)
UC-800-2	2	800	204
UC-1200-2		1.200	303
UC-1450-2		1.450	266
UC-800-24	24	800	317
UC-1200-24		1.200	300
UC-1450-24		1.450	262

4.2.2.4 Estudios de Sorción Multielemental en las Microesferas de UO_2 /Carbono

Se realizó el estudio de la influencia del pH en la sorción del molibdeno en presencia de productos de fisión del ^{235}U simulados, en las microesferas de UO_2 /Carbono sintetizadas a diferentes temperaturas de reducción carbotérmica. Los experimentos de sorción multielemental se realizaron usando una concentración de 10 ppm para cada elemento, bajo una relación volumen de solución-masa de las microesferas de UO_2 /Carbono de 0,250 L/g y con un tiempo de agitación de 48 horas a temperatura ambiente. Se decidió utilizar las microesferas sintetizadas a 800, 1.200 y 1.450 °C durante 2 horas, dado que este corto tiempo fue suficiente para obtener microesferas con la estructura cristalina de UO_2 con buena porosidad, mejor que la de sus homólogas de mayor tiempo de reducción carbotérmica. En la Figura 4.39 se presentan los resultados obtenidos, omitiendo las barras de errores de las curvas de sorción (de alrededor del 7 %) de cada elemento para una mayor claridad.

En la Figura 4.39 se observa que las microesferas sintetizadas a 800 °C durante 2 horas (Figura 4.39a) retiene la mayoría de los productos de fisión del ^{235}U simulados a partir del valor de pH igual a 3 hasta el valor más alcalino evaluado, pH = 10, excepto para el Cs, Sr y Mo. En el caso del Cs se observa una sorción en las microesferas a pH ácidos y a partir de pH = 3 se produce una retención casi nula, quedando a posteriori ligeramente adsorbido a pH = 10. Con respecto al Sr, se observa una sorción de alrededor del 20 % para valores de pH igual y menores a 8, y a partir de éste, se produce un

aumento hasta poco más del 40 % cuando el pH = 10. Para el molibdeno se observa una retención máxima a pH = 2, y luego una sorción entre 80 y 60 % para el rango de pH entre 8 y 10, respectivamente. Para el resto de los valores de pH, la sorción de Mo es muy baja, llegando a ser casi nula en el rango de pH 3–7.

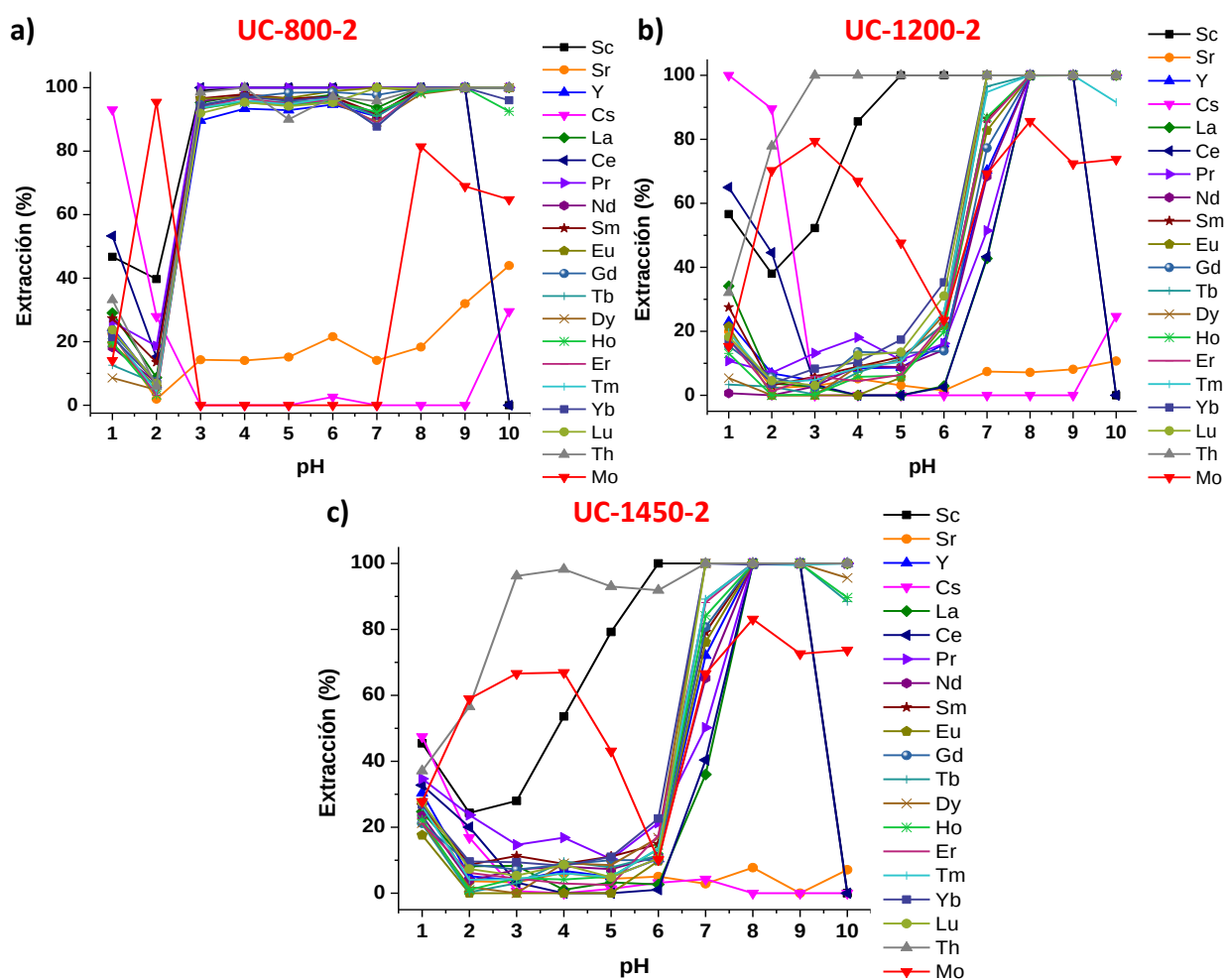


Figura 4.39. Estudios de dependencia del pH en la sorción de productos de fisión del ^{235}U simulados en las microesferas de UO_2 /Carbono sintetizadas mediante reducción carbotérmica durante 2 horas a las temperaturas de **a)** 800 °C, **b)** 1.200 °C y **c)** 1.450 °C

Para las microesferas sintetizadas a 1.200 y 1.450 °C (Figura 4.39b y Figura 4.39c) se observa un corrimiento de la curva de retención de los productos de fisión del ^{235}U simulados en las microesferas hacia valores de pH neutros y alcalinos, con relación a la observada para la muestra UC-800-2, produciéndose una adsorción casi nula de estos elementos a valores de pH entre 3 y 6. El

comportamiento observado para el Th, Sc, Cs, Sr y Mo es diferente al mencionado anteriormente. La sorción del Th en las muestras UC-1200-2 y UC-1450-2 es muy similar a la observada en la muestra UC-800-2, a saber, una máxima retención en el rango de pH entre 3 y 10 y una baja sorción a valores más ácidos (pH 1 y 2). Para el Cs se observa el mismo comportamiento de sorción, pero en menor proporción que el observado para la muestra UC-800-2, es decir, muy baja sorción en el rango de pH 3–9 y una leve y mayor retención a valores de pH = 10 y pH < 3, respectivamente. De igual manera, para el Sr se nota un menor porcentaje de extracción de la solución en las microesferas, en especial para las sintetizadas a 1.450 °C. Además, la sorción del Sc es máxima a partir del pH = 5 (UC-1200-2) y pH = 6 (UC-1450-2) con un incremento gradual a partir del pH = 2 para las muestras UC-1200-2 y UC-1450-2, y una caída abrupta en pH = 10 para las muestras UC-800-2, UC-1200-2 y UC-1450-2. Finalmente, con relación al Mo, se verificó el mismo comportamiento de sorción bimodal para las muestras UC-1200-2 y UC-1450-2, con altos valores de sorción en los rangos de pH 2–4 y de 7–10, valores intermedios en pH = 1 y pH = 5 y un valor mínimo en pH = 6.

Es probable que la casi nula retención de Mo en la muestra UC-800-2 observada en el rango de pH entre 3 y 7, se deba a la poca disponibilidad de los sitios de sorción de las microesferas como consecuencia de la baja área superficial específica (Tabla 4.23) y a la ocupación de los sitios de sorción con los productos de fisión del ^{235}U simulados. Esto también puede atribuirse a posibles repulsiones electrostáticas entre las especies aniónicas del molibdeno, como el MoO_4^{2-} , con la carga negativa superficial del UO_2 de las microesferas. De igual manera, se podría decir que la máxima sorción del Mo observada a pH = 2 es el resultado del efecto contrario, es decir, de las fuerzas de atracción entre los iones HMoO_4^- , HMo_2O_7^- (mayoritarios en este pH) con la carga positiva superficial del UO_2 . Estos cambios en la carga superficial del UO_2 estarían relacionados con el pH correspondiente al punto de carga cero (PZC, Point of Zero Charge), resultando en una carga positiva cuando el pH de la solución es menor al pH_{PZC} y negativa cuando el pH > pH_{PZC} . Es importante mencionar que no se determinó el valor del pH_{PZC} de estos materiales.

Se han informado varios valores del pH_{PZC} para el UO_2 , entre los que cuentan 4,9 y 5,8 [256]; 6,7 [257] y 7,3 [258], dependiendo del tipo y concentración del medio electrolítico y del grado de oxidación de la superficie del UO_2 . Dado que el punto de carga cero depende también de otros factores como la coordinación de cationes, la cristalinidad, el estado de hidratación, la composición de la superficie, la capacidad de intercambio iónico, entre otros [259] es probable que los diferentes grados de cristalinidad de las microesferas sintetizadas a 800, 1.200 y 1.450 °C (Figura 4.33a)

generaran posibles cambios en los valores de pH_{PZC} de las mismas, y con ello en las tendencias de sorción de los elementos observados para cada muestra. Es decir, es probable que la tendencia de sorción de Mo a $\text{pH} = 2$ y de la mayoría de los productos de fisión del ^{235}U simulados producidos a $\text{pH} \geq 3$ en la muestra UC-800-2, se deba a las atracciones electrostáticas entre las formas catiónicas del molibdeno y trivalentes de gran parte de los lantánidos y del Th^{4+} informados para estos rangos de pH por Baes y Ekberg [153,156] con la carga negativa superficial del UO_2 producto de un posible valor de pH_{PZC} aproximado a 3.

De igual manera, las repulsiones electrostáticas entre las especies catiónicas de los diferentes elementos con la carga positiva superficial del UO_2 podrían ser las responsables del desplazamiento de las curvas de sorción de las muestras UC-1200-2 y UC-1450-2 hacia valores de $\text{pH} \geq 6$. El aumento en la cristalinidad de estas microesferas como consecuencia de las altas temperaturas de síntesis podría ocasionar un corrimiento del valor del pH_{PZC} hacia mayores valores (alrededor de 6), produciéndose así una carga superficial positiva y negativa en el UO_2 a valores de $\text{pH} < 6$ y $\text{pH} > 6$, respectivamente. Estos cambios en el valor del pH_{PZC} como consecuencia de la cristalinidad de las muestras y de la dependencia de sorción de lantánidos, como el Eu(III) , con el valor del pH_{PZC} y el tamaño de cristalito en otros tipos de óxidos metálicos, como el TiO_2 , han sido informados por otros autores [260–262].

El aumento en la cantidad de Mo adsorbido en las microesferas sintetizadas a 1.200 y 1.450 °C comparada con la obtenida para las microesferas sintetizadas a 800 °C, se debe probablemente a su mayor área superficial específica (Tabla 4.23) que podría proveer una mayor cantidad de sitios disponibles para la sorción de los elementos. Además, la posible interacción electrostática entre los iones molibdato, presentes a $\text{pH} > 4$ con la carga superficial positiva del UO_2 , (pH_{PZC} alrededor de 6), podría explicar también el mayor porcentaje de retención del Mo en el rango de pH 2–5.

Asimismo, la retención del Mo observada en las muestras UC-800-2, UC-1200-2 y UC-1450-2 (Figura 4.39 a, b y c) para valores de pH alcalinos ($\text{pH} > 8$) se debe quizás a la co-precipitación del Mo con los lantánidos y el Th, lo que generaría una disminución en la concentración de estos elementos presentes en la solución, debido a los altos valores de pH empleados. Finalmente, no se puede desestimar la precipitación de la mayoría de los elementos estudiados a los altos valores de pH alcalinos.

Estos resultados sugieren la posibilidad de lograr una extracción selectiva del ^{99}Mo luego de la irradiación de las microesferas sintetizadas a $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 2 h, empleando una solución ligeramente ácida o neutra (pH entre 3 y 7), quedando el resto de los elementos de fisión retenidos en el material, salvo el Cs y Sr. Se podría usar luego una columna de silicotitanato para separar el ^{137}Cs y el ^{90}Sr del ^{99}Mo , aprovechando su gran selectividad por ellos [263,264]. Los resultados obtenidos indican que esta extracción selectiva del ^{99}Mo no sería posible de lograr con las microesferas sintetizadas a mayor temperatura.

4.2.2.5 Estudios de Desorción del Mo de las Microesferas de UO_2 /Carbono

Para poder determinar el pH óptimo de desorción de Mo de las microesferas de UO_2 /Carbono una vez irradiadas en el reactor, se realizaron ensayos en frío para determinar las condiciones más favorables de dicha desorción. En esta tesis se evaluó el efecto de la relación volumen de la solución-masa de las microesferas, tiempo de agitación y pH de la solución acuosa en la remoción del Mo, cargado inicialmente en las microesferas junto a los mismos productos fisión del ^{235}U simulados empleados en los estudios de dependencia del pH en la sorción multielemental.

Se empleó la muestra UC-800-2 porque mostró una mejor diferenciación entre las curvas de sorción del Mo con la del resto de los elementos. La incorporación del Mo junto al resto de los elementos se realizó mediante el contacto de la muestra UC-800-2 con la solución multielemental de 10 ppm de cada elemento, a $\text{pH} = 2$, utilizando una relación $V/m = 0,250\text{ L}$ y manteniendo la agitación de las muestras durante 48 horas a temperatura ambiente. El uso de la solución a $\text{pH} = 2$ se debe a que, en la Figura 4.39 a, se observó que a ese valor se produjo la máxima retención del Mo en el material y la relación V/m es la misma que la utilizada en los estudios de dependencia del pH en la sorción multielemental. Las condiciones experimentales empleadas se muestran en la Tabla 4.25.

Tabla 4.25. Condiciones experimentales utilizadas en los ensayos de desorción de molibdeno de las microesferas de UO_2 /Carbono para la muestra UC-800-2

Parámetro variante	Valores de estudio	Parámetro constante			
		V/m (L/g)	t (d)	pH	T (°C)
V/m (L/g)	0,15	-	1	Neutro (agua)	25
	0,25				
	0,35				
	0,50				
	1,0				
t (d)	1	0,25	-	Neutro (agua)	25
	2				
	3				
pH	1	0,25	1	-	25
	3				
	4				
	5				
	6				
	Neutro (agua)				
	8				
	9				
	10				

Dado que la importancia de este estudio es evaluar la desorción del Mo, sólo se presenta el resultado de la carga molibdeno en las microesferas de UO_2 /Carbono en la Tabla 4.26, omitiendo los valores del resto de los productos de fisión del ^{235}U simulados.

Tabla 4.26. Cuantificación del molibdeno incorporado en las microesferas de UO_2 /Carbono para la muestra UC-800-2 mediante ICP-OES

Material	C_0 Mo (mg/L)	pH	t_{ads} (h)	V/m (L/g)	Incorporación de Mo (mg/g)
UC-800-2	10	2	48	0,25	2,78

Dado que en la Figura 4.39a se observó que el Mo no se retenía en la muestra UC-800-2 en el rango de pH 3–7, se decidió realizar la extracción del Mo del material inicialmente con agua, variando tanto el tiempo de contacto como la relación V/m. Los resultados obtenidos de estos ensayos demostraron que no es posible extraer el Mo una vez incorporado en el material, ni siquiera

utilizando los valores más altos de V/m y tiempo de contacto aquí empleados. Estos resultados no se muestran dado que la extracción del Mo en cada uno de esos ensayos resultó ser menor al 0,1 %, excepto para la relación V/m = 1 L/g, con la cual se obtuvo una remoción del 0,7 % de Mo. Los resultados provenientes de los ensayos de desorción de Mo en función del pH se presentan en la Figura 4.40.

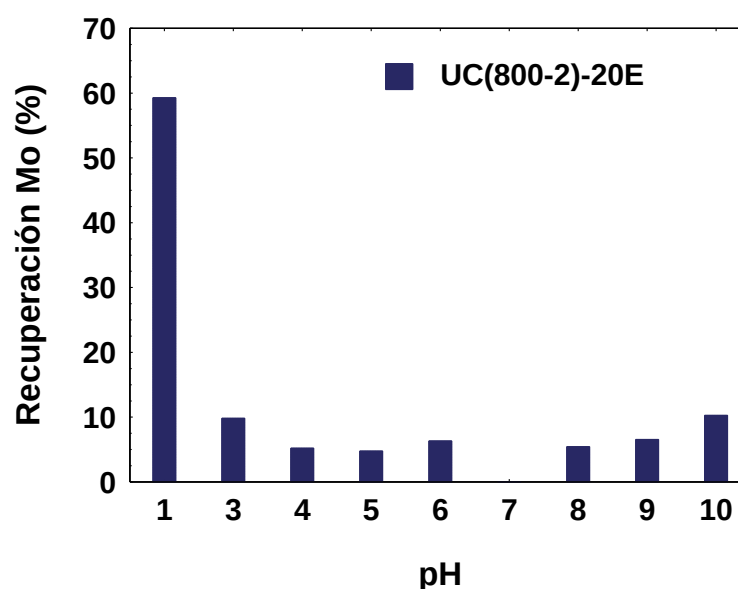


Figura 4.40. Ensayos de desorción del Mo de las microesferas de UO_2 /Carbono sintetizadas a 800 °C durante 2 h, cargadas con Mo junto a 20 productos de fisión del ^{235}U simulados, utilizando una concentración de 10 ppm por elemento, una relación V/m = 0,250 L/g, un tiempo de agitación de 24 horas a temperatura ambiente y variando el pH de la solución de contacto con las microesferas de UO_2 /Carbono

En la Figura 4.40 se observa que la cantidad de Mo extraída del material oscila alrededor del 10 % en todo el rango de pH evaluado, excepto para los valores de pH = 1 y pH = 7, que como ya se señaló, utilizando agua como eluyente se obtuvo una recuperación del Mo menor al 0,1 %. Al emplear una solución 0,1 M de HNO_3 (pH = 1), se observó una recuperación de casi 60 % del Mo incorporado en el material, con lo cual se puede afirmar que este sería el mejor valor de pH para lograr la extracción del ^{99}Mo de las microesferas de UO_2 /Carbono una vez irradiadas en el reactor. Sin embargo, en este pH también se detectó uranio, con una remoción de casi un 40 %, producto de la disolución del UO_2 de las microesferas en el medio ácido.

A partir de la baja cantidad de Mo removido de las microesferas de UO_2 /Carbono se puede inferir que el tipo de interacción, ya sea electrostática o química (mediante la formación de enlaces), entre las especies de Mo presentes a $\text{pH} = 2$ (como H_2MoO_4^0 , HMoO_4^- o HMo_2O_7^-) con el UO_2 superficial de las microesferas de UO_2 /Carbono resultó ser muy alta, formando un producto de Mo muy estable en el material que es muy difícil de remover luego, resultando en un proceso de sorción de Mo en UO_2 /Carbono no reversible.

La cantidad de U extraída junto al Mo en la solución acuosa de $\text{pH} = 1$, se puede separar luego utilizando técnicas de separación por solvente o mediante el empleo de materiales separadores como membranas, tal como se informa en otros trabajos [265–268].

4.2.3 Cálculos Pre-irradiación de las Microesferas de UO_2 /Carbono

4.2.3.1 Cálculos Termohidráulicos

Los cálculos termohidráulicos fueron realizados por Alejandro Soba de la Gerencia de Combustibles Nucleares del Centro Atómico Constituyentes (CAC) de la Comisión Nacional de Energía Atómica (CNEA), Argentina, utilizando el sistema de códigos DIONISIO [219,220]. Se consideró el esquema de la Figura 4.41 para resolver las ecuaciones de calor y mecánicas utilizando las condiciones de contorno de un reactor MTR. El dispositivo a ser irradiado consiste en la incorporación de 2 gramos de las microesferas de UO_2 /Carbono en una ampolla de cuarzo de 10 mm de diámetro y 55 mm de altura, colocada dentro de un contenedor de aluminio de 21 mm de diámetro y 71 mm de altura.

Se consideró que el contenido de la ampolla de cuarzo era un combustible disperso, compuesto por 33 % de helio y 67 % de material sólido o matriz, que a su vez estaba compuesta de una mezcla de UO_2 y carbono, con una densidad del UO_2 en el sólido de $0,457\text{g/cm}^3$ y en la ampolla entera (combustible disperso) de cuarzo de $0,3\text{g/cm}^3$. Asimismo, se consideró la ampolla entera como un “combustible” disperso, simulada como una única “pastilla” de dimensiones similares al volumen interior de la ampolla con una vaina de cuarzo del espesor de la ampolla y, para estimar la temperatura exterior de la vaina de cuarzo y así realizar el análisis térmico del interior del combustible, se considera una conductividad efectiva de una material compuesto por cuarzo, óxido de magnesio y aluminio con los espesores correspondientes de cada capa.

Se propone la irradiación de las microesferas de UO_2 /Carbón por un período de 4 a 7 días considerando un flujo neutrónico entre $2,5 \times 10^{13}$ y $10,0 \times 10^{13} \text{ n} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ del reactor experimental RA-10.



Figura 4.41. Esquema del dispositivo con las microesferas de UO_2 /Carbón a irradiar

La Figura 4.42 presenta la potencia lineal y la temperatura máxima (central) alcanzada por el combustible disperso (toda la ampolla conteniendo las microesferas de UO_2 /Carbón) para los dos valores de flujos de neutrones correspondientes al rango de posición del reactor tipo RA-10 ($F=[2,5$ y $10,0] \times 10^{13} \text{ n} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$). La densidad de UO_2 del combustible disperso se fijó en $0,3 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$. Se puede observar que las potencias volumétricas de este compuesto son muy bajas, debido a la baja densidad de uranio y al bajo enriquecimiento que posee el uranio natural (0,711 % en peso de ^{235}U), por lo que la exigencia térmica es muy baja.

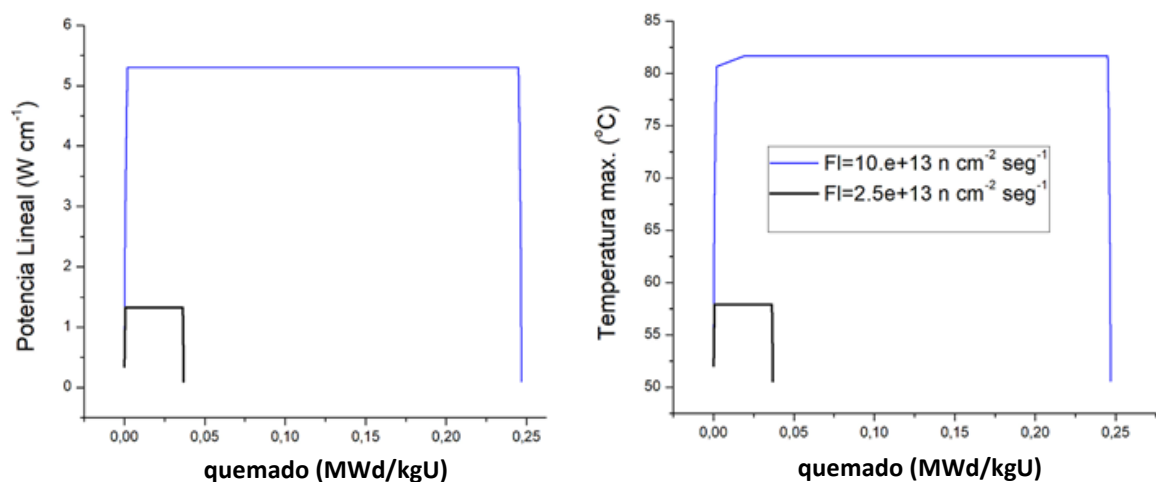


Figura 4.42. Potencia lineal y temperatura máxima (central) de los casos considerados para la irradiación de las microesferas de $\text{UO}_2/\text{Carbono}$

La Tabla 4.27 resume los principales datos térmicos de los casos analizados mientras que la Figura 4.43 presenta gráficamente la distribución de temperaturas sobre todo el dominio en los casos de flujo de $2,5 \times 10^{13}$ y $10,0 \times 10^{13} \text{ n} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$.

Tabla 4.27. Valores de temperatura en puntos destacados del combustible disperso analizado (ampolla de cuazo conteniendo las microesferas de $\text{UO}_2/\text{Carbono}$)

Posición	Flujo neutrónico ($\text{n} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$)	
	$2,5 \times 10^{13}$	$10,0 \times 10^{13}$
Vaina de aluminio ($^{\circ}\text{C}$)	50,01	50,04
Cuarzo ($^{\circ}\text{C}$)	55,14	70,55
Temperatura central del combustible disperso	57,90	81,69

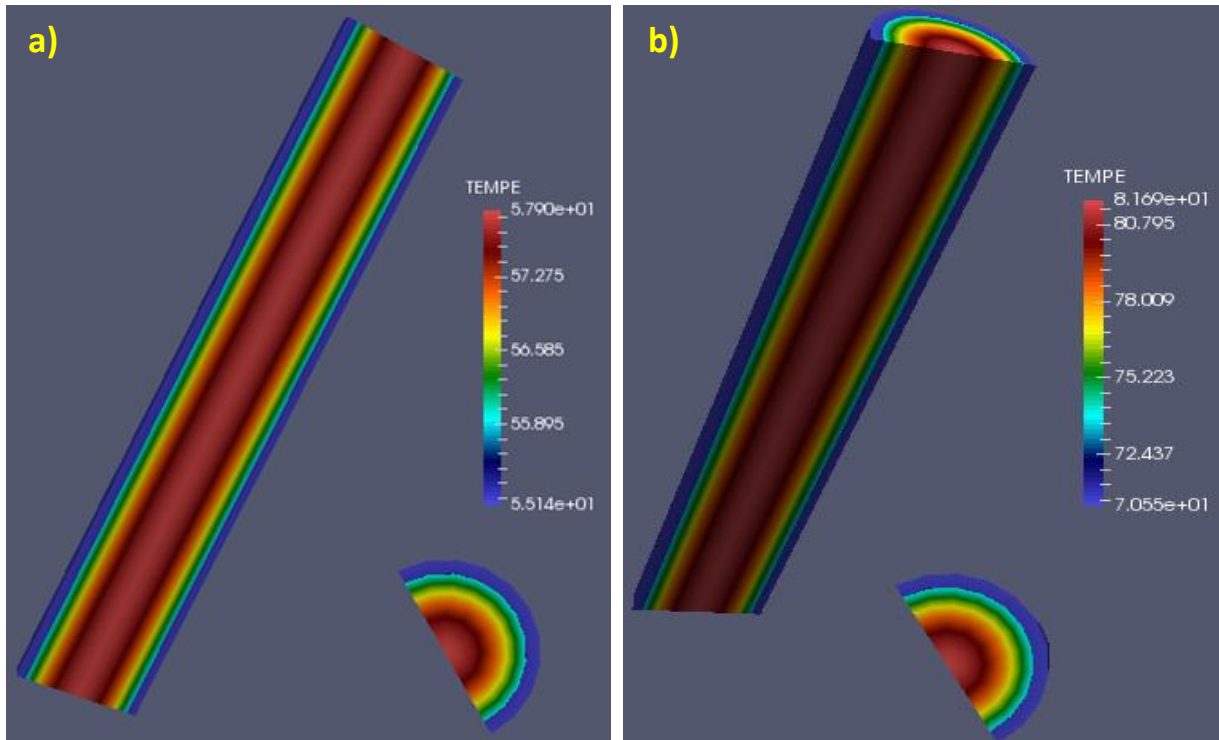


Figura 4.43. Gráfico de la temperatura para una densidad del UO_2 en el combustible disperso igual a $0,3 \text{ g cm}^{-3}$ y para los valores de flujos **a)** $2,5 \times 10^{13}$ y **b)** $10,0 \times 10^{13} \text{ n} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$

Además, se analizaron otras configuraciones, en las que se proponen algunas variaciones ampliando el espectro de diseño de dispositivo. Primero se analizaron muestras para el mismo contenido de UO_2 en el combustible disperso, para tres porosidades diferentes (5, 15 y 30 %) y luego se aumentó el enriquecimiento de uranio (de 0,711 % a 20 % en peso), manteniendo el resto de la configuración constante.

Los cálculos de potencia lineal y de temperatura máxima (central) en las microesferas de $\text{UO}_2/\text{Carbono}$, suponiendo un flujo de $10,0 \times 10^{13} \text{ n} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ y una temperatura exterior de refrigerante de 50°C , se presentan en la Figura 4.44.

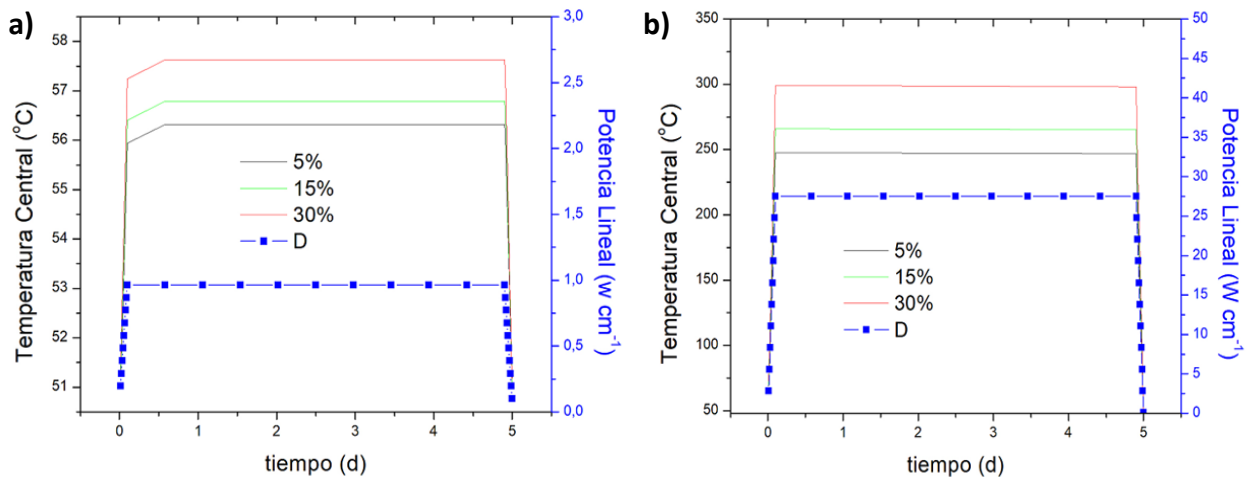


Figura 4.44. Potencia lineal y temperatura máxima (central) para las microesferas de $\text{UO}_2/\text{Carbono}$ (en el combustible disperso) con uranio **a)** natural (0,711 % en peso de ^{235}U) y **b)** enriquecido (al 20,0 % en peso de ^{235}U), para valores de porosidades del material de 5, 15 y 30 % en volumen

En las condiciones analizadas, las microesferas de $\text{UO}_2/\text{Carbono}$ poseen una exigencia limitada desde el punto de vista térmico. Para el mayor flujo analizado ($10,0 \times 10^{13} \text{ n} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$), se alcanza una temperatura central $81,69^\circ\text{C}$ (Figura 4.44 b), la cual es muy baja debido a la utilización de uranio natural y para una densidad que no supera los $0,3 \text{ g cm}^{-3}$ en el combustible disperso (ampolla). Estos resultados sugieren que existe un margen para incrementar tanto la densidad como el enriquecimiento.

Al aumentar a 20,0 % en peso el enriquecimiento de ^{235}U , se produce un considerable aumento de la temperatura máxima central del combustible disperso (ampolla con las microesferas de $\text{UO}_2/\text{Carbono}$). Variaciones de porosidad entre 5 y 30 % generan variaciones de la temperatura máxima central de hasta 20 %, en el caso de máximo enriquecimiento (20,0 % en peso de ^{235}U), mientras que, para el caso de uranio natural (0,711 % en peso de ^{235}U), esas variaciones son menores al 5 %.

Estos resultados sugieren, que la irradiación de las microesferas de $\text{UO}_2/\text{Carbono}$, con uranio natural o enriquecido al 20,0 % no supone ningún problema de generación de temperaturas muy altas.

4.2.3.2 Cálculos de Actividad y Tasa de Emisión de Energía Gamma

Los cálculos de actividad y tasa de emisión de energía gamma fueron realizados por Arturo Bevilacqua de la Gerencia Programa Nacional de Gestión de Residuos Radiactivos (PNGRR) del Centro Atómico Bariloche (CAB) de la Comisión Nacional de Energía Atómica (CNEA), Argentina, utilizando el sistema de códigos SCALE 6.2.3 [221]. Con la secuencia de cálculo ORIGEN-ARP y la biblioteca pre-calculada con la secuencia de cálculo TRITON para el reactor de investigación y de producción de radioisótopos RA-3 [221] se calculó la actividad debida al proceso de fisión de las microesferas de UO_2 /Carbono, simulando el proceso de irradiación con un flujo de neutrones térmicos de $5,0 \times 10^{13} \text{ n} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ y un tiempo de irradiación de 4 horas para 2 g de las microesferas de UO_2 que contiene 0,132 g de U natural. Las microesferas de UO_2 /Carbono se colocarían en una ampolla de cuarzo con un factor de ocupación del 67 % en volumen de la ampolla con el resto del volumen total (33 %) ocupado por helio. El dispositivo de irradiación corresponde al de la Figura 4.41, sin óxido de magnesio.

El resultado del cálculo de la actividad de los productos de fisión del ^{235}U , de los actínidos de la captura en ^{238}U y de los productos de activación de la ampolla de cuarzo con sus impurezas se presenta en la Tabla 4.28. En ella se incluye solamente la actividad de los radionucleidos que representan más del 90 % de la actividad total luego de 24 y 48 horas de decaimiento.

Tabla 4.28. Actividad en Bq y periodo de semidesintegración de los radioisótopos generados por la fisión de las microesferas de $^{\text{nat}}\text{UO}_2$ /Carbono colocadas dentro de la ampolla de cuarzo, luego de las 4 horas irradiación y de 24 y 48 horas de decaimiento

Radioisótopo	Actividad (Bq)			$T_{1/2}$
	Irradiación 4 h	Decaimiento 24 h	Decaimiento 48 h	
Np-239	1,65E+09	1,43E+09	1,07E+09	2,36 d
Na-24	2,37E+08	7,83E+07	2,58E+07	14,99 h
I-133	8,35E+07	4,89E+07	2,20E+07	20,83 h
Ce-143	5,35E+07	3,55E+07	2,15E+07	33,04 h
Mo-99	3,15E+07	2,47E+07	1,92E+07	66 h
Tc-99m	5,53E+06	2,23E+07	1,84E+07	6 h
Nb-97	7,14E+07	4,52E+07	1,68E+07	72,1 min
Zr-97	1,14E+08	4,21E+07	1,56E+07	16,75 h

Xe-135	4,13E+07	6,56E+07	1,53E+07	9,14 h
Nb-97m	1,08E+08	4,01E+07	1,48E+07	58,7 s
I-132	9,62E+06	1,65E+07	1,33E+07	2,30 h
Te-132	1,95E+07	1,60E+07	1,29E+07	3,20 d
Xe-133	7,83E+05	9,53E+06	1,24E+07	5,25 d
Suma	2,42E+09	1,88E+09	1,28E+09	-
TOTAL	9,98E+10	2,09E+09	1,35E+09	-

Entre estos radionucleidos, el ^{24}Na , ^{133}I , ^{143}Ce , ^{99}Mo , ^{97}Nb , ^{97}Zr , $^{97\text{m}}\text{Nb}$ y ^{132}I con valores a 48 horas de decaimiento, serían los que más contribuirían a la tasa de emisión de energía gamma del orden de los 10^7 MeV/s.

4.3 MICROESFERAS DE Mo/CARBONO

En esta tesis también se propone la utilización de microesferas de Mo/Carbono como posibles blancos de irradiación para la obtención de ^{99}Mo mediante la activación neutrónica del ^{98}Mo presente en el molibdeno natural, de acuerdo a la reacción $^{98}\text{Mo}(n, \gamma)^{99}\text{Mo}$. Para la síntesis de los carburos, se utilizaron las resinas comerciales Diaion® CR11 y Amberlite® IRA-900Cl, que son copolímeros de estireno-divinilbenceno con grupos funcionales de iminodiacetatos y amonio cuaternarios, respectivamente, como moldes (templates) orgánicos para la obtención de las microesferas. La disponibilidad comercial de estas resinas garantiza la uniformidad en el tamaño de las microesferas y en las propiedades de sorción.

Inicialmente, se estudiaron las propiedades de sorción de molibdeno (VI) en ambas resinas y luego se realizó la caracterización de las muestras reducidas carbotérmicamente para finalmente realizar los ensayos de desorción del Mo de las muestras óptimas.

4.3.1 Estudios de Sorción de Molibdeno en las Resinas Diaion® CR11 y Amberlite® IRA-900Cl

Se realizaron estudios de dependencia del pH, cinética y capacidad de carga para evaluar las condiciones óptimas de incorporación de molibdeno en las resinas las Diaion® CR11 y Amberlite® IRA-900Cl. Los valores de los parámetros experimentales utilizados son los presentados en la Tabla 3.2 del (ver sección 3.2).

En algunos casos se utilizará la notación CR y AM para referirnos a las resinas Diaion® CR11 y Amberlite® IRA-900Cl, respectivamente.

4.3.1.1 Calibración de Molibdeno en el Equipo de TXRF

Para poder cuantificar las soluciones de molibdeno de todos los estudios realizados, se realizó la calibración del equipo de TXRF, mediante el análisis de mínimos cuadrados de la recta del gráfico de la Figura 4.45 para obtener el valor de la pendiente, la cual corresponde al nuevo valor de

sensibilidad del molibdeno que se asignó al equipo. En la Tabla 4.29 se presentan los resultados del ajuste lineal realizado.

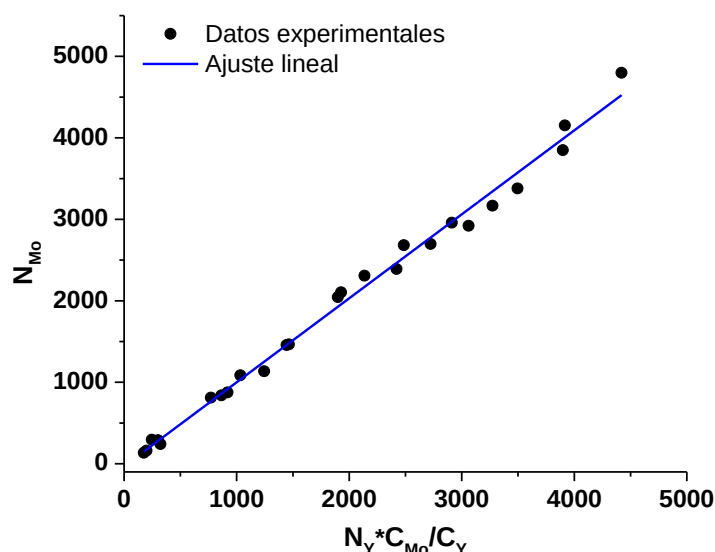


Figura 4.45. Gráfico de la curva de calibración de molibdeno en el equipo de FXRT. N_{Mo}: Número de cuentas de molibdeno, N_Y: número de cuentas del estándar interno itrio, C_{Mo}: concentración de molibdeno y C_Y: concentración de itrio

Tabla 4.29. Resultados del ajuste de mínimos cuadrados de la recta de calibración de molibdeno, para la ecuación de la recta $y = a + bx$, con a la ordenada en el origen, b es la pendiente y R^2 es el coeficiente de correlación

Parámetros	Resultado
R^2	0,996
a	-30,19
b	1,030

El valor de sensibilidad encontrado ($S = 1,030$) se utilizó para cuantificar el molibdeno de todas las soluciones empleadas, mediante la determinación del valor de C_{Mo} en la ecuación 3.11, con los valores de números de cuentas de molibdeno, del estándar itrio y de la concentración del itrio.

Debido a problemas técnicos del equipo de FXRT utilizado, gran parte de las mediciones de las soluciones de molibdeno se realizaron mediante ICP-OES, para lo cual también se realizaron curvas de calibración.

4.3.1.2 Sorción de Mo en función del pH

Este estudio se realizó para saber el valor del pH que permite la mayor incorporación de Mo en las resinas Diaion® CR11 y Amberlite® IRA-900Cl, bajo las condiciones experimentales empleadas. Los resultados de sorción de Mo en función del pH en las resinas Diaion® CR11 y Amberlite® IRA-900Cl se presentan en la Figura 4.46. Para determinar el porcentaje de extracción se empleó la ecuación 3.1. La cuantificación de las muestras se hizo mediante HR-ICP-MS, se debe mencionar que los errores asociados a estas mediciones son menores al 6 %.

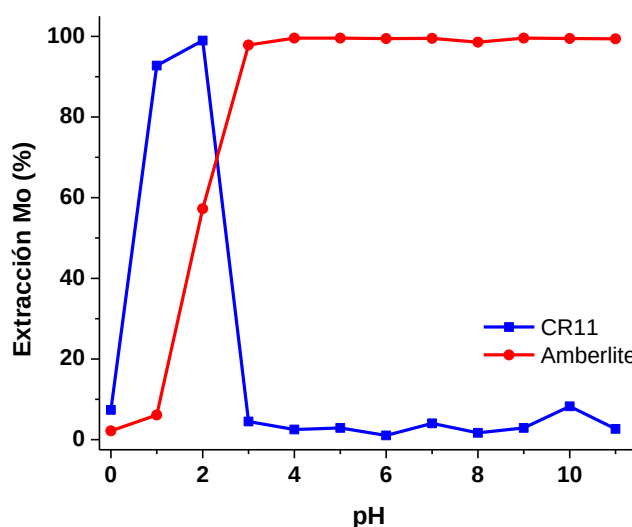


Figura 4.46. Curvas de sorción de molibdeno en función del pH en las resinas Diaion® CR11 y Amberlite® IRA-900Cl, bajo una concentración de Mo de 1 mg/L, un rango de pH de 0 a 11, una relación V/m de 0,1 L/g y 48 horas de agitación a temperatura ambiente

La sorción de Mo en las resinas Diaion® CR11 y Amberlite® IRA-900Cl depende de las especies de Mo presentes en la solución, así como de la carga de los materiales en el rango de pH evaluado. Se observa en la Figura 4.46 la fuerte dependencia de sorción del Mo en la resina CR (Diaion® CR11),

obteniéndose una sorción máxima (mayor al 90 %) en los valores de pH 1 y 2, y una sorción mínima (menor al 10 %) para el resto de los valores de pH. En el caso de la resina AM (Amberlite® IRA-900Cl), se observa una meseta de retención máxima de Mo para valores de $\text{pH} \geq 3$, una sorción aproximada al 60 % en $\text{pH} = 2$ y dos mínimos de retención (menores al 10 %) en los pH 1 y 0.

Es probable que la baja retención observada en la resina Amberlite® IRA-900Cl para los valores de pH ácido, se deba a la repulsión electrostática entre el grupo amonio cuaternario de la misma y el monómero protonado del Mo, $\text{Mo}(\text{OH})_5(\text{H}_2\text{O})^+$, presente a pH 0 y 1 [174,269]. A partir de $\text{pH} = 2$, el Mo comienza a retenerse en la resina Amberlite® IRA-900Cl debido al intercambio iónico de los iones Cl^- , acoplados al grupo amonio cuaternario, con las especies aniónicas del Mo formadas a bajas concentraciones y a $\text{pH} \geq 2$, tales como HMoO_4^- , HMo_2O_7^- y MoO_4^{2-} [269,270].

En el caso de la resina CR, la dependencia de su estructura iónica con el pH (Figura 4.26, sección 4.2.1.1) juega un papel importante. De acuerdo a lo explicado en dicha sección, a valores de $\text{pH} < 2$ la resina Diaion® CR11 se encuentra en su forma protonada, por lo que actúa como intercambiadora de aniones debido a la carga positiva del átomo de nitrógeno. En los valores de pH 4 y 7 la resina intercambia tanto aniones como cationes, debido a la desprotonación de los dos grupos carboxilatos de la resina (el primero a $\text{pH} = 4$ y el segundo a $\text{pH} = 7$) y a la carga positiva del grupo amino. Finalmente, en los valores de pH mayores a 12 la resina se encuentra completamente desprotonada con dos cargas negativas provenientes de los grupos carboxilatos y, en consecuencia, se comporta como intercambiadora de cationes [230,271].

Es por ello, que la baja retención de Mo en la resina Diaion® CR11 producida a valores de $\text{pH} > 3$, se debe quizás a la repulsión electrostática entre las especies aniónicas del Mo formadas a $\text{pH} \geq 2$ y las cargas negativas de los grupos carboxilatos de la resina Diaion® CR11, producto de su desprotonación con el incremento del pH. La máxima retención del Mo observada en $\text{pH} = 2$ está asociada posiblemente al intercambio iónico del Na^+ , unido al grupo amino, con el ion $\text{Mo}(\text{OH})_5(\text{H}_2\text{O})^+$. Es probable que la retención del Mo en la resina Diaion® CR11 a $\text{pH} = 1$ se produzca mediante la formación de quelatos, anteponiéndose a las fuerzas de repulsión electrostáticas.

Debido a estos resultados, se eligieron los valores de pH 2 y aproximadamente 7 (agua) para realizar los posteriores ensayos de sorción de Mo en las resinas Diaion® CR11 y Amberlite® IRA-900Cl, respectivamente.

4.3.1.3 Cinética de Sorción de Molibdeno en las Resinas Diaion® CR11 y Amberlite® IRA-900CI

La evaluación de la cinética de sorción de molibdeno en las resinas Diaion® CR11 y Amberlite® IRA-900CI permite conocer el tiempo en el que se obtiene la máxima sorción de Mo en ellas, bajo las condiciones evaluadas en esta tesis, así como también el tipo de interacción entre soluto y adsorbente mediante los modelos de pseudo-primer orden y pseudo-segundo orden, y los posibles mecanismos involucrados en el proceso de sorción de Mo en las resinas Diaion® CR11 y Amberlite® IRA-900CI a través del modelo de difusión intrapartícula de Weber y Morris.

La carga de molibdeno en la resina CR se realizó utilizando una concentración de Mo de 50 ppm, una relación V/m = 0,2 L/g y un valor de pH = 2 y, para la resina AM, se utilizaron los valores de concentración de Mo de 960 ppm, una relación V/m = 0,2 L/g y un pH aproximado a 5 (obtenido al disolver la sal de molibdato de amonio tetrahidratado en agua). La cuantificación del Mo en los ensayos de cinética de sorción en las resinas CR y AM se realizaron mediante TXRF e ICP-OES, respectivamente. En la elección de la concentración de Mo se consideró un valor que permitiera garantizar la solubilidad del Mo en solución, para las condiciones de pH óptimas obtenidas en los ensayos de dependencia del pH. Estos mismos valores se utilizaron para la síntesis de las microesferas de Mo/Carbono.

4.3.1.3.1 Modelos de Pseudo-Primer Orden (PPO) y Pseudo-Segundo Orden (PSO)

Los resultados del ajuste de los modelos de PPO y PSO en las curvas de sorción de molibdeno en las resinas Diaion® CR11 y Amberlite® IRA-900CI se presentan en la Figura 4.47a y Figura 4.47b, respectivamente. La carga de Mo en las resinas Diaion® CR11 y Amberlite® IRA-900CI en mg/g se calculó con la ecuación 3.2.

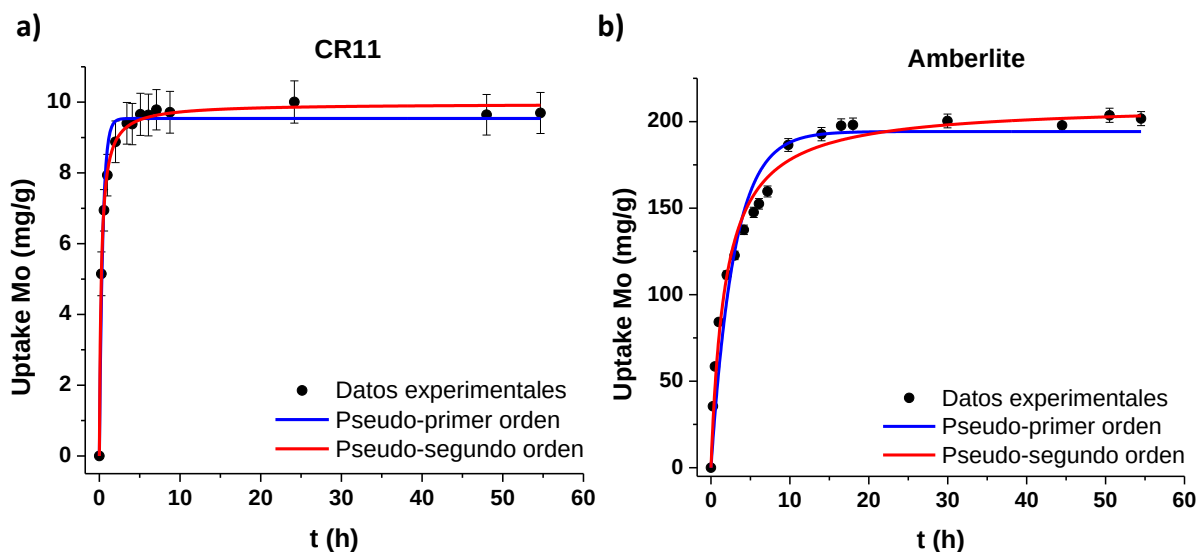


Figura 4.47. Estudios de cinética de adsorción de molibdeno en las resinas **a)** Diaion® CR11 y **b)** Amberlite® IRA-900CI

En la Figura 4.47 observa que, bajo las condiciones experimentales empleadas, la máxima sorción de molibdeno en la resina Diaion® CR11 se alcanza alrededor de las 6 horas y en la resina Amberlite® IRA-900CI luego de 14 horas. Con la finalidad de saber si el proceso de sorción de Mo en las resinas Diaion® CR11 y Amberlite® IRA-900CI ocurre a través de un mecanismo de fisisorción (interacciones electrostáticas o de Van der Waals) o quimisorción (formación de enlaces) [191] se realizó el ajuste de las curvas con los modelos de pseudo-primer orden (PPO) y de pseudo-segundo orden (PSO), respectivamente [189,272], utilizando las ecuaciones 3.3 y 3.4. Los parámetros obtenidos de los ajustes de los modelos de PPO y PSO se muestran en la Tabla 4.30.

Tabla 4.30. Parámetros cinéticos obtenidos del ajuste de la curva de cinética de sorción de Mo en las resinas Diaion® CR11 y Amberlite® IRA-900CI con los modelos de pseudo-primer orden (PPO) y pseudo-segundo orden (PSO)

Parámetro	Diaion® CR11		Amberlite® IRA-900CI	
	PPO	PSO	PPO	PSO
q_e (mg/g)	9,54	9,96	194,3	210,0
k_1 (min ⁻¹)	1,05	-	0,149	-
k_2 (min ⁻¹)	-	41,4	-	117
R^2	0,977	0,998	0,947	0,984

Al comparar los coeficientes de correlación (R^2) de ambos modelos (Tabla 4.30), se observa que el modelo de pseudo-segundo orden se ajusta mejor a las curvas de sorción de Mo en las resinas CR y AM (el R^2 de PSO es mayor para ambos casos). Asimismo, los valores de carga en el equilibrio (q_e) del Mo en la resina Diaion® CR11 obtenidas con ambos modelos (PPO=9,54 mg/g y PSO=9,96 mg/g) se aproximan bien al valor experimental (9,74 mg/g) y, en la resina Amberlite® IRA-900Cl, el valor del modelo PPO (194,3) se aproxima mejor al valor experimental (197,2 mg/g) que el del modelo PSO (210,0).

Estos resultados indican que la quimisorción es el mecanismo que limita la cinética de sorción de Mo en las resinas CR y AM. En la resina CR es probable que este proceso involucre la formación de quelatos entre el grupo iminodiacetato con las especies de Mo presentes en la solución a pH =2, tales como HMoO_4^- y HMo_2O_7^- [269]. En la resina AM, probablemente, puede producirse el intercambio iónico superficial del Cl^- unido al grupo amonio por los aniones heptametalatos $\text{Mo}_7\text{O}_{22}(\text{OH})_2^{4-}$, $\text{Mo}_7\text{O}_{23}(\text{OH})^{5-}$ o $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$, formados a esos valores de concentración de Mo y de pH [273], seguido de reacciones de formaciones de complejos por la difusión de los iones de Mo en la red polimérica de la resina AM. Este segundo mecanismo de interacción entre el Mo y la resina AM sería el que controla la velocidad total de la cinética de sorción.

La influencia de reacciones de pseudo-segundo orden o sorciones químicas en los proceso de cinética de sorción en las resinas de intercambio iónico Diaion® CR11 y Amberlite® IRA-900Cl coincide con lo informado en otros trabajos [274,275].

4.3.1.3.2 Modelo de Difusión Intrapartícula

Entre los mecanismos que pueden estar involucrados en el proceso de sorción en materiales porosos se tiene que la difusión externa, correspondiente a la difusión del adsorbato a través de la capa líquida, y la difusión intrapartícula (interna), asociado al transporte del adsorbato desde la capa líquida hacia el material sólido, son los que limitan la velocidad de sorción. Estos dos mecanismos dependen de las propiedades del soluto, de la solución y del material como el tamaño de la molécula, concentración y coeficiente de difusión del ion metálico, del pH de la solución y de la distribución de tamaño y volumen de poro del material adsorbente [184,195,276]. Dada la porosidad de las resinas Diaion® CR11 y Amberlite® IRA-900Cl, se utilizó el modelo difusión

intrapartícula de Weber y Morris (ecuación 3.5) [99,195] para estudiar los procesos de difusión que influyen en la sorción de molibdeno en las mismas. La Figura 4.48 y la Tabla 4.31 presentan el ajuste de los datos experimentales y los parámetros obtenidos con este modelo, respectivamente.

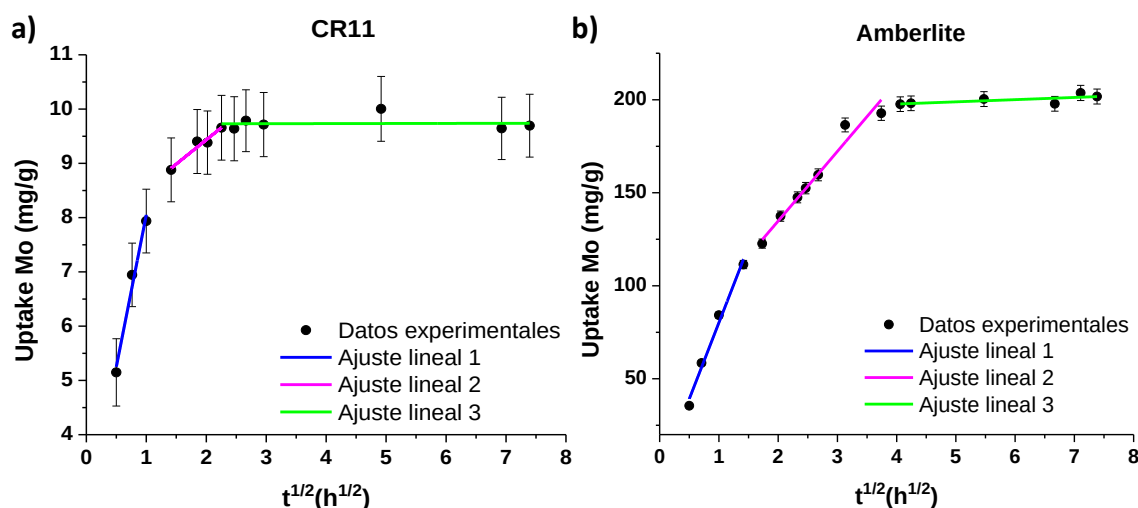


Figura 4.48. Modelo de difusión intrapartícula para la sorción de molibdeno en las resinas **a)** Diaion® CR11 y **b)** Amberlite® IRA-900Cl

Tabla 4.31. Parámetros obtenidos del ajuste lineal de los datos experimentales de la cinética de sorción de Mo en las resinas Diaion® CR11y Amberlite® IRA-900Cl, con el modelo de difusión intrapartícula

Parámetro	Diaion® CR11			Amberlite® IRA-900Cl		
	Línea 1	Línea 2	Línea 3	Línea 1	Línea 2	Línea 3
$k_i(\text{mg/g})$	5,60	0,891	0,0017	82,0	37,4	1,18
$C (\text{min}^{-1})$	2,45	7,65	9,725	-1,86	59,9	193
R^2	0,965	0,920	0,0024	0,980	0,965	0,362

El modelo de Weber y Morris postula que el proceso de difusión intrapartícula, es decir, el proceso de transferencia del adsorbato desde la capa límite hacia el material adsorbente es el único mecanismo que controla el proceso de sorción si de la representación gráfica de q_t vs $t^{1/2}$ se obtiene una línea recta que intersecta el origen ($C = 0$) [194,277].

Se observa en la Figura 4.48 la multilinealidad en la sorción de Mo en las resinas CR y AM, representado por tres segmentos lineales, lo que se traduce en que más de un proceso limita la sorción de molibdeno en las mismas. Esto se reafirma con el valor de $C \neq 0$ del segundo tramo lineal de ambas resinas (7,65 y 59,9 min^{-1} para CR y AM, respectivamente). El primer tramo está asociado a la difusión externa del Mo a través de la capa límite hacia las resinas CR y AM, el segundo segmento a la difusión interna (intrapartícula) del Mo en la red polimérica de las resinas CR y AM y el tercero corresponde al equilibrio. La velocidad de esos procesos se obtiene de la pendiente de cada segmento lineal y el grosor de la capa límite se deriva de la ordenada en el origen (C) del segundo tramo, por lo que mientras mayor sea el valor de C menor será la transferencia de masa interna por el mayor efecto de dicha capa [194,195].

En base a esto, se verifica que en la sorción del molibdeno en la resina CR la difusión externa del Mo de la solución a través de la capa límite ocurre durante la primera hora, la difusión intrapartícula se produce durante las siguientes 3 horas y el equilibrio se alcanza después de aproximadamente 6 horas. Asimismo, en la sorción del molibdeno en la resina Amberlite® IRA-900Cl la difusión externa del Mo tiene lugar en las 2 primeras horas, luego se produce la difusión intrapartícula con una duración de 11 horas y finalmente se alcanza el equilibrio después de 14 horas aproximadamente. De los valores de las constantes de cada tramo lineal, el orden $K_1 > K_2 > K_3$ obtenido para difusión del Mo en las resinas Diaion® CR11 y Amberlite® IRA-900Cl, indica que la velocidad de la difusión externa del Mo a través de la capa límite es mayor que el resto de los procesos, siendo más lento el correspondiente al equilibrio por la posible saturación de los sitios activos de las resinas y la disminución de la concentración del Mo en la solución [184,278]. El mayor valor de las constantes de velocidad de los procesos de difusión del Mo en la resina AM con respecto a los de la resina CR, se debe probablemente a la mayor concentración del Mo en la solución de contacto con la resina AM, lo que produciría un aumento de la fuerza impulsora en la transferencia de masa del Mo a través de la capa límite (por el aumento del gradiente de concentración) y en su difusión a través de los poros de la resina AM, conllevando así a la mayor capacidad de adsorción y velocidad de difusión [195].

Los coeficientes de correlación (R^2) superiores a 0,9 del segundo segmento lineal de la sorción de Mo en las resinas CR y AM, indica que el modelo de difusión intrapartícula se ajusta bien a los datos experimentales [194]. Finalmente, estos resultados multilineales resultantes del ajuste del modelo

de Weber y Morris en la sorción del Mo en las resinas Diaion® CR11 y Amberlite® IRA-900Cl concuerdan con lo informado en otro trabajo [198].

4.3.1.4 Capacidad de Carga de Molibdeno en las Resinas Diaion® CR11 y Amberlite® IRA-900Cl

Con el objeto de conocer la carga máxima del Mo en las resinas Diaion® CR11 y Amberlite® IRA-900Cl y de estudiar la forma de interacción de las moléculas de Mo con ambas resinas, se utilizaron los modelos de Langmuir, Freundlich y Dubinin-Radushkevich en el ajuste de los datos experimentales obtenidos. Como la capacidad de carga depende del pH de la solución, de la concentración del soluto y la porosidad de las resinas [99], es necesario indicar que los resultados presentados en la Figura 4.49 corresponden a las condiciones experimentales de pH y concentración de Mo utilizadas en esta tesis. La Tabla 4.32 presenta los valores de los parámetros obtenidos de los ajustes de los modelos.

Los experimentos en “batch” se realizaron con 50 ppm de Mo, pH = 2 y un tiempo de agitación de 24 horas para la resina CR, y con 960 ppm de Mo, pH de aproximadamente 5 (de la disolución de la sal de molibdeno agua) y agitación de 24 horas para la resina AM. La carga del Mo en las resinas Diaion® CR11 y Amberlite® IRA-900Cl se calculó con la ecuación 3.2 y la cuantificación se hizo mediante FXRT e ICP-OES para las muestras de sorción de Mo en las resinas Diaion® CR11 y Amberlite® IRA-900Cl, respectivamente.

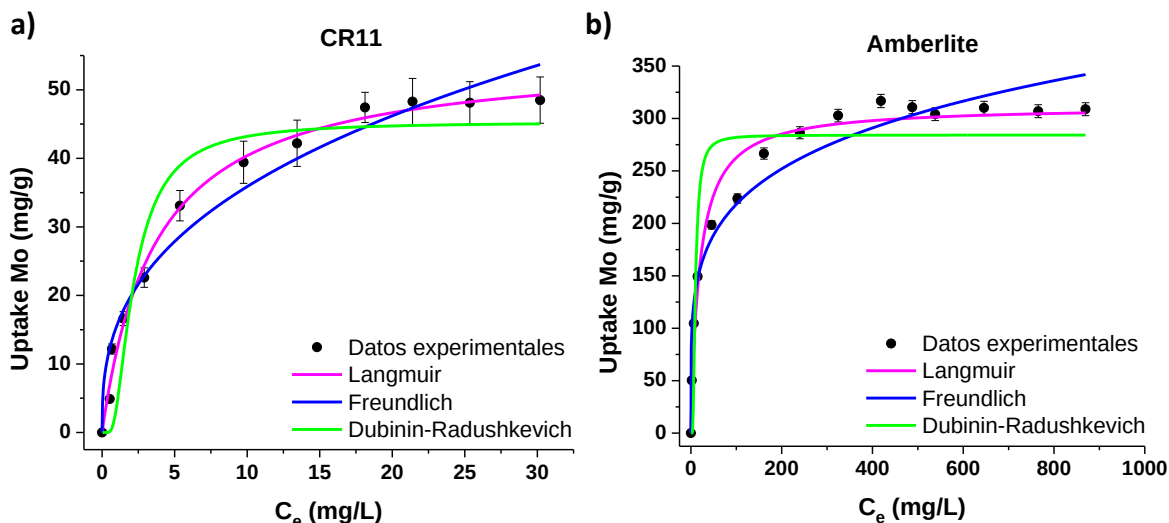


Figura 4.49. Curvas de capacidad de carga de molibdeno en las resinas **a)** Diaion® CR11 y **b)** Amberlite® IRA-900Cl

El modelo de Langmuir asume que la adsorción del adsorbato se produce mediante la formación de una monocapa en la superficie estructuralmente homogénea con sitios energéticamente equivalentes en el material [99,279], el de Freundlich supone que la adsorción del adsorbato es reversible y en multicapas en la superficie heterogénea del adsorbente [99,102] y la de D-R señala que la adsorción ocurre en los sitios más energéticamente favorables seguido de la formación de multicapas [278,280]. Del ajuste de Langmuir se calculó el valor de la constante adimensional R_L , con la ecuación 3.9 usando la constante de adsorción-desorción de Langmuir, b (L/mg), teniendo que si $0 < R_L < 1$, la adsorción es favorable; si $R_L > 1$ es desfavorable; si $R_L = 1$ la adsorción es lineal y si $R_L = 0$ es irreversible [185]. En el modelo de Freundlich se utilizó el factor de heterogeneidad, n , para determinar si la adsorción de Mo en las resinas Diaion® CR11 y Amberlite® IRA-900Cl fue favorable con la condición de $1 < n < 10$ para un proceso aceptable [103]. Con el modelo de D-R se calculó el valor de la energía de adsorción, E , usando la constante β derivada del ajuste en la ecuación 3.10 para establecer si la sorción de Mo en las resinas Diaion® CR11 y Amberlite® IRA-900Cl fue química ($E = 8 - 16$ kJ/mol) o física ($E < 8$ kJ/mol) [99,103].

Tabla 4.32. Parámetros calculados con los modelos de Langmuir, Freundlich y Dubinin-Radushkevich (D-R), para la descripción de la adsorción de Mo en las resinas Diaion® CR11 y Amberlite® IRA-900Cl

Resina	Langmuir			Freundlich			Dubinin-Radushkevich		
	q_m	b	R^2	K	n	R^2	Q_m	β	R^2
Diaion® CR11	55,24	0,272	0,992	15,5	2,74	0,958	45,28	0,842	0,904
Amberlite® IRA-900Cl	311,9	0,053	0,973	83,8	4,81	0,951	284,2	13,22	0,853

En la Tabla 4.32 se observa que el valor de R^2 del ajuste de Langmuir es mayor tanto para la resina CR como para AM, indicando que la carga de Mo en las mismas se produce mediante la formación de una monocapa. De los valores de n (Tabla 4.32) y de R_L calculados (0,068 y 0,019 para CR y AM, respectivamente) se infiere que la sorción de Mo es favorable en ambas resinas. Con relación a la carga máxima de Mo en el equilibrio, los valores procedentes de los modelos de Langmuir (55,24 mg/g) y D-R (45,28 mg/g) para la resina CR son cercanos al valor experimental (48,30 mg/g) y para la resina AM el valor más cercano al experimental (310,10 mg/g) es el derivado de Langmuir (311,9 mg/g). Por otro lado, las energías de adsorción calculadas fueron 0,77 kJ/mol y 0,19 kJ/mol para las resinas CR como para AM, respectivamente, señalando un proceso de adsorción física de Mo en ambas resinas.

Los estudios de cinética demostraron que la sorción de Mo se produce mediante quimisorción en las resinas CR y AM, para las mismas condiciones de pH y concentración de Mo que las empleadas en este estudio, excepto para los valores de relación volumen-masa. Los ensayos de cinética se realizaron a un valor de V/m fijos (0,2 L/g para ambas resinas) y la carga de Mo fue evaluada variando la relación V/m hasta un valor aproximado a 2 L/g. Por esta razón, el mecanismo de sorción generado por el aumento de la masa de Mo (por el aumento del volumen de la solución) con respecto a una masa fija (y en menor proporción) de las resinas, es diferente al observado en los ensayos de cinética. En el caso de la carga de Mo, la fisisorción involucra quizás la producción de interacciones tipo enlaces de hidrógeno, formación de complejos de inclusión entre las especies de Mo y los componentes estructurales y funcionales de las resinas CR y AM, tanto superficiales como en sus redes poliméricas internas [194].

4.3.2 Reducción Carbotérmica de Molibdeno Cargado en las Resinas Diaion® CR11 y Amberlite® IRA-900Cl

Luego de los ensayos de sorción de molibdeno en las resinas, se evaluó la temperatura en la síntesis de las microesferas de carburo de molibdeno. Para ello, se cargó Mo en las resinas Diaion® CR11 y Amberlite® IRA-900Cl y luego se redujeron carbotérmicamente las muestras a distintas temperaturas.

4.3.2.1 Incorporación de Molibdeno en las Resinas Diaion® CR11 y Amberlite® IRA-900Cl

Para la carga de Mo en la resina Diaion® CR11 se utilizaron los valores de concentración de 50 ppm de Mo, pH = 2, relación V/m de 0,167 L/g y agitación de 24 horas, y la carga de Mo en la resina Amberlite® IRA-900Cl se realizó con una solución de 960 ppm de Mo a pH aproximadamente 5 (en agua, sin modificación), una relación V/m = 0,167 L/g y un tiempo de agitación de 24 horas. Posteriormente, se cuantificó el molibdeno en las soluciones mediante ICP-OES y se calculó la carga en mg/g usando la ecuación 3.2, obteniéndose una carga aproximada a 7 y 160 mg de Mo por gramo de las resinas CR y AM, respectivamente.

Las muestras de Mo en las resinas CR y AM se analizaron mediante TGA-MS y FTIR para evaluar las diferencias en la descomposición térmica de las resinas sin carga y cargadas con Mo y en los modos vibracionales de sus grupos funcionales característicos.

4.3.2.1.1 Análisis Mediante TGA-MS de las Resinas Diaion® CR11 y Amberlite® IRA-900Cl Cargadas con Mo

Se realizó un análisis de termogravimetría acoplado a espectrometría de masas para evaluar la descomposición de las resinas Diaion® CR11 y Amberlite® IRA-900Cl sin carga y cargadas con Mo. Los análisis se realizaron bajo una atmósfera de argón, usando una velocidad de calentamiento de 5 °C/min y para un número total de 300 uma.

En la Figura 4.50 se presentan los gráficos de termogravimetría (TG) y termogravimetría derivada (DTG) de la resina Diaion® CR11 sin carga, muestra CR11, (Figura 4.50a) y cargada con Mo, muestra

Mo-CR11, (Figura 4.50b). En la curva de DTG se indican con números romanos, los puntos de inflexión en los que se produce la mayor variación de la masa a un valor de temperatura dado, correspondiente a la fragmentación y volatilización de los principales componentes de la resina CR. Se nota a grandes rasgos que la incorporación del Mo genera cambios en la curva de termólisis de la resina CR.

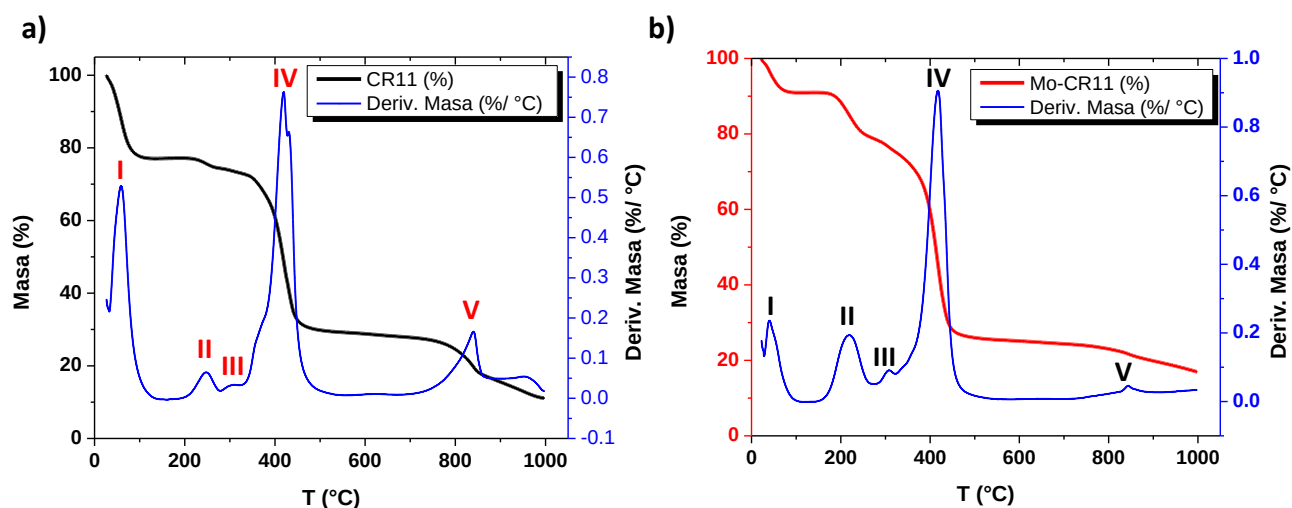


Figura 4.50. Termogravimetría y termogravimetría derivada de la resina Diaion® CR11 **a)** Sin carga (CR11) y **b)** Cargada con molibdeno (Mo-CR11), realizados bajo una atmósfera de argón y con una velocidad de calentamiento de 5 °C/min

En la Tabla 4.33 se presentan los valores del porcentaje de pérdida de masa y la temperatura asociada, para la resina CR sin carga y cargada con Mo. Se observa que la pérdida de masa correspondiente al pico II es mayor para la muestra Mo-CR11 (resina CR cargada con Mo), y que, por el contrario, la pérdida relativa a los picos I y V es mayor para la muestra CR11 (resina CR sin carga). Las diferencias de pérdidas de masa porcentual entre la resina CR sin carga y cargada con Mo en los picos III y IV son mínimas.

Tabla 4.33. Valores de pérdida de masa porcentual y de temperatura correspondientes a las curvas de TG y DTG de la resina Diaion® CR11 sin carga (CR11) y cargada con Mo (Mo-CR11)

Punto de inflexión	CR11		Mo-CR11	
	Masa (%)	T (°C)	Masa (%)	T (°C)
I	22	60	8	40
II	3	242	11	220
III	2	303	4	305
IV	43	422	41	420
V	9	840	2	843
Total	89	995	82	995

Los fragmentos de los compuestos asociados a los puntos de inflexión se identificaron mediante espectrometría de masas (MS), los resultados se presentan la Figura 4.51. Se observa que se produce una mayor intensidad para los picos de MS correspondientes a la temperatura aproximada a 400 °C y que la incorporación del Mo en la resina CR no produce cambios significativos en la intensidad de los mismos. Si bien se produce la descomposición de compuestos por debajo de 43 uma, se decidió omitirlas porque las intensidades de muchos de esos picos son muy altas y no permiten identificar las diferencias en las intensidades de las masas más grandes.

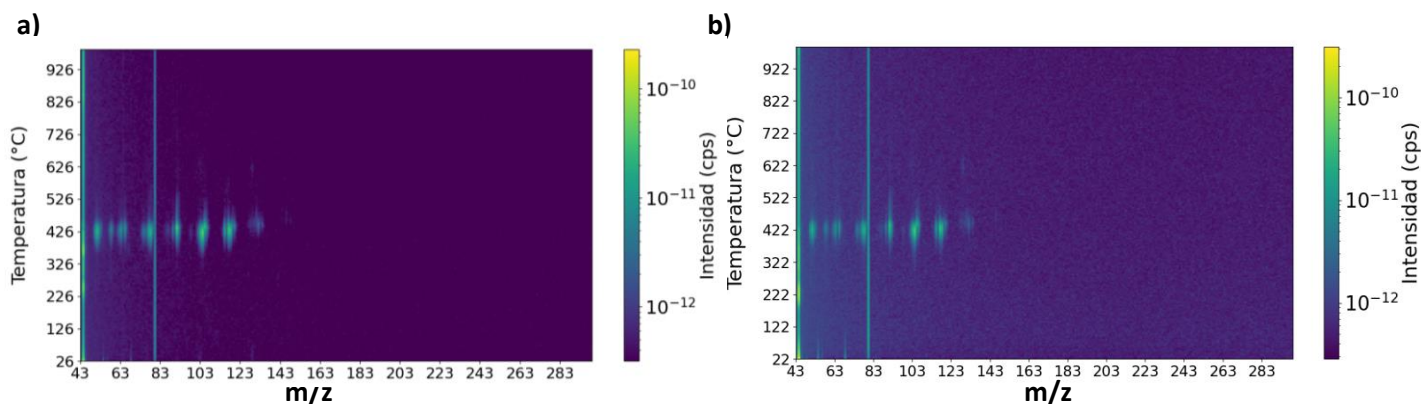
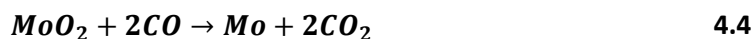
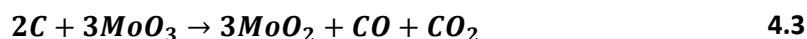


Figura 4.51. Espectrogramas de masas para la resina Diaion® CR11 **a)** Sin carga y **b)** Cargada con molibdeno, realizados en una atmósfera de argón para un número de masas de 300 uma

Según los resultados de MS, la pérdida de masa del primer punto de inflexión producido por debajo de 100 °C corresponde principalmente a la masa de 18 uma, seguido por otra de 17 uma (en un

orden de magnitud menor), asociadas a la evaporación del agua y NH₃ presentes en la muestra CR11. La intensidad de estos picos de masas resultó mucho menor para la muestra Mo-CR11.

En el segundo punto de inflexión (242 y 220 °C para las muestras CR11 y Mo-CR11, respectivamente) se observó un máximo en la masa de 44 uma, atribuido posiblemente a la formación de CO₂ por la descarboxilación de los grupos carboxilatos de la resina CR [237]. Es posible que este pico se deba también a los procesos de reducción carbotérmica involucrados en la síntesis del carburo de molibdeno, que inicia con la conversión de la especie del molibdeno adsorbida en la resina CR a MoO₃, pasando por la formación de productos de reducción intermediarios como el MoO₂ y Mo metálico, hacia la formación del carburo a altas temperaturas. Estos procesos se representan mediante las siguientes ecuaciones [281,282]:



El carbono indicado en las ecuaciones corresponde a la matriz carbonosa de la resina CR. Debido a estas ecuaciones, cabe la posibilidad de que el pico de 44 uma observado a 220 °C se deba también a la producción de CO₂ por la reducción del molibdeno incorporado en la resina CR a MoO₂. La mayor pérdida de masa de la muestra Mo-CR11 en este punto y, por ende, la mayor intensidad en el pico de 44 uma, podría ocurrir por un efecto combinado de descarboxilación y de reducción del Mo a MoO₂, de acuerdo a la ecuación 4.3.

Debido a la resolución del equipo de MS no fue posible identificar el compuesto producido en el punto de inflexión III (alrededor de 300 °C), no se detectaron cambios apreciables en las intensidades de los picos de las muestras CR11 y Mo-CR11.

La mayor intensidad detectada a través de MS (Figura 4.51) para las muestras CR11 y Mo-CR11 en el punto de inflexión IV (alrededor de 418 °C), se debe a la descomposición de la matriz polimérica de la resina CR, cuyos productos principales se presentan en la Tabla 4.34 [140,238,239].

Tabla 4.34. Masas más importantes observadas en los estudios de termólisis de la resina Diaion® CR11 sin carga (CR11) y cargada con Mo (Mo-CR11) alrededor de 400 °C, realizados mediante MS

Masa	Producto	Intensidad	
		CR11	Mo-CR11
44	$\text{CO}_2^+ / \text{C}_2\text{H}_6\text{N}^+$	3,8E-11	3,1E-11
50-54(51)	Estireno+DVB	2,9E-11	2,3E-11
58	$\text{C}_3\text{H}_8\text{N}^+$	8,9E-12	4,8E-12
60-65(63)	Estireno+DVB	1,2E-11	7,5E-12
72-79(78)	Benceno	2,1E-11	2,0E-11
89	Estireno	5,4E-12	4,2E-12
91+92(91)	Tolueno	7,2E-11	2,8E-11
101-106(104)	Estireno	3,2E-11	3,9E-11
114-116(115)	DVB	1,6E-11	1,0E-11
117-118(117)	α -Metilestireno	4,3E-11	2,9E-11

Los productos de termólisis de la Tabla 4.34 corresponden a los fragmentos de los bloques de los polímeros de estireno y divinilbenceno (DVB) constituyentes de la resina CR, entre ellos, el benceno, tolueno y α -metilestireno, así como la molécula $\text{C}_3\text{H}_8\text{N}$ asociada a la descomposición de aminas [140] que en este caso estaría relacionado con la descomposición del grupo amino terciario de la resina CR. Se nota que las intensidades de dichos fragmentos de las muestras CR11 y Mo-CR11 son similares entre sí, tal vez porque el Mo se adsorbe inicialmente en la resina CR mediante la interacción con los grupos funcionales de la misma en lugar de con la matriz polimérica. Es probable que la cantidad de CO_2 detectada en el MS en la muestra Mo-CR11 se deba a la reducción del MoO_2 a Mo metálico, según la ecuación 4.4, en lugar de la descarboxilación de la resina CR.

Por último, el punto de inflexión (V) se debe a la descomposición de las cadenas poliméricas y de los constituyentes del grupo funcional remanentes en la resina CR [237], siendo mayor el pico de 44 uma observado en la muestra CR11 que en Mo-CR11 (el punto de inflexión fue mínimo para este último caso). Es probable que en esta región se inicie la reducción de Mo para la formación del carburo MoC o Mo_2C (ecuación 4.5).

La línea continua de 40 y 80 uma que se observa en la Figura 4.51 se debe al argón y su dímero (Ar^+ y Ar_2^+), respectivamente [240].

Con respecto a la resina Amberlite® IRA-900Cl, en la Figura 4.52 se presentan las curvas TG y DTG obtenidos de los análisis, referenciando cada punto de inflexión con números romanos. Se observa

la producción de tres puntos de inflexión para la resina AM sin carga (muestra Amberlite) y de cinco puntos para la resina AM cargada con Mo (muestra Mo-Amberlite), lo cual estaría indicando que hay más procesos de descomposición involucrados en la muestra Mo-Amberlite.

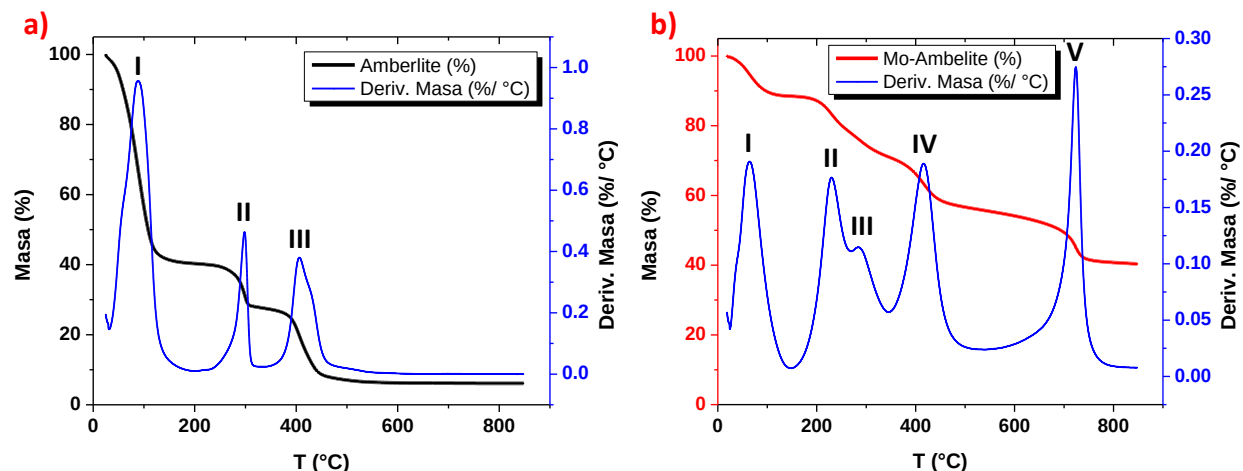


Figura 4.52. Termogravimetría y termogravimetría derivada de la resina Amberlite® IRA-900Cl **a)** Sin carga (Amberlite) y **b)** Cargada con molibdeno (Mo-Amberlite), realizados bajo una atmósfera de argón y con una velocidad de calentamiento de 5 °C/min

En la Tabla 4.35 se presentan los valores de pérdida de masa porcentual a una temperatura dada, referidos a los puntos de inflexión de la Figura 4.52. Por lo general, el porcentaje de pérdida de masa de la muestra de Mo-Amberlite es menor que el de la muestra Amberlite, quedando muy poca cantidad de masa porcentual de la muestra Amberlite al final del proceso térmico (alrededor del 7 %). La adsorción del Mo en la resina AM podría provocar una mayor estabilidad en su estructura, reduciendo así la pérdida de masa total.

Tabla 4.35. Valores de pérdida de masa porcentual y de temperatura correspondientes a las curvas de TG y DTG de la resina Amberlite® IRA-900Cl sin carga (Amberlite) y cargada con Mo (Mo-Amberlite)

Punto de inflexión	Amberlite		Mo-Amberlite	
	Masa (%)	T (°C)	Masa (%)	T (°C)
I	57	90	11	63
II	11	297	11	230

III	18	406	6	284
IV	-	-	13	417
V	-	-	11	723
Total	93	845	59	845

Los principales productos liberados en el proceso de termólisis y relacionados a los puntos de inflexión se identificaron mediante MS (Figura 4.53). Se observa que la mayor intensidad de los picos provenientes de la termólisis de la resina AM sin carga se produce entre 200 y 400 °C, con una disminución de la intensidad hasta un poco más de 500 °C. Para la muestra de Mo-Amberlite, los intervalos de temperatura a los que se produce la mayor descomposición debida a la termólisis son más amplios, generados entre 200-300 °C y 400 °C. Al igual que con las muestras de la resina Diaion® CR11, no se muestran los picos de descomposición producidos por debajo de 43 uma para poder mostrar las intensidades de las masas más altas.

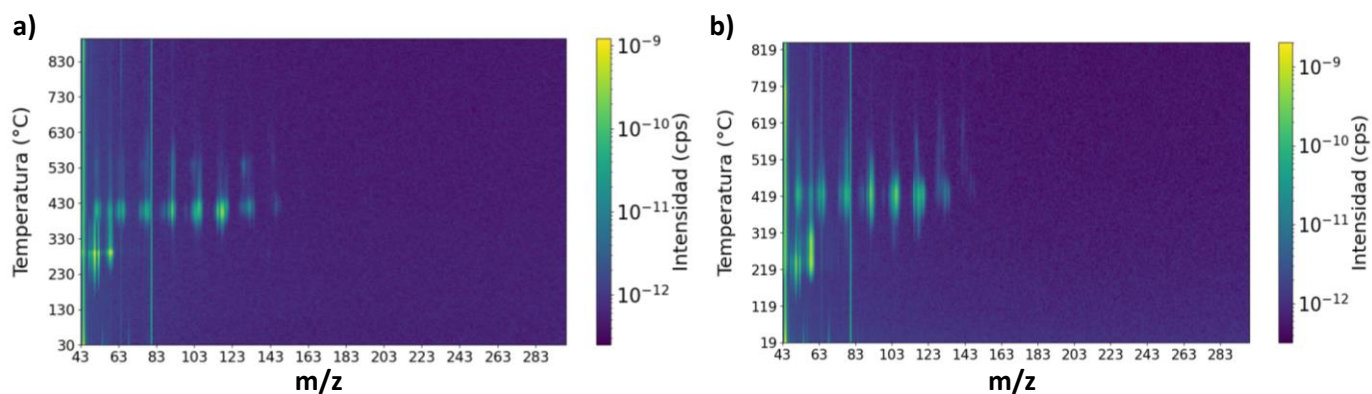


Figura 4.53. Espectrogramas de masas de la resina Amberlite® IRA-900Cl **a)** Sin carga y **b)** Cargada con molibdeno, realizados en una atmósfera de argón hasta 300 uma

Los resultados de MS señalan que la pérdida de masa producida en el punto I de la muestra Amberlite, se debe principalmente a la vaporización del agua (masa de 18 uma), notándose la presencia de otras masas de 17 y 36 uma, asociadas probablemente a las moléculas NH₃ y HCl de los grupos amonio cuaternarios de la resina AM [140]. Para la muestra Mo-Amberlite, se nota que la intensidad de producción de H₂O, NH₃ y HCl es mucho menor.

En el punto II de la muestra Amberlite se observó la presencia de los picos de agua (18 uma) y de CO₂ (44 uma), y de otros relacionadas a la degradación del grupo amonio cuaternario, a saber, 17,

36, 42 y 58 uma, atribuidas a NH_3^+ , HCl^+ , $\text{C}_2\text{H}_4\text{N}^+$ y $\text{C}_3\text{H}_8\text{N}^+$, respectivamente [140]. Estos picos se observan también en la termólisis de la muestra de Mo-Amberlite, siendo la intensidad del pico correspondiente a 44 uma (CO_2) y de un pico nuevo ubicado en 28 uma (asociado al CO) ligeramente superiores a los de la muestra Amberlite, lo que podría indicar que se está produciendo la reducción del Mo adsorbido en la resina AM a MoO_2 , de acuerdo a la ecuación 4.3.

En el punto III de la muestra Amberlite se obtienen los productos de descomposición de los copolímeros de estireno y DVB. En la muestra Mo-Amberlite no se observaron cambios apreciables entre los puntos II y III, debido a la resolución del equipo. En realidad, el punto III de la muestra Amberlite equivale al IV de Mo-Amberlite, dado que se observan los mismos picos correspondientes a la descomposición de la matriz orgánica, producidos a temperaturas cercanas a 400 °C. La Tabla 4.36 presenta los fragmentos de descomposición principales relacionados a la red polimérica de la resina AM [140,238,239].

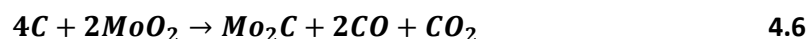
Tabla 4.36. Masas más relevantes identificadas mediante MS en los estudios de termólisis de la resina Amberlite® IRA-900Cl sin carga (Amberlite) y cargada con Mo (Mo-Amberlite) alrededor de los 400 °C

Masa	Producto	Intensidad	
		Amberlite	Mo-Amberlite
44	$\text{CO}_2^+ / \text{C}_2\text{H}_6\text{N}^+$	9,1E-11	2,3E-10
50-54(51)	Estireno+DVB	5,6E-11	7,5E-11
58	$\text{C}_3\text{H}_8\text{N}^+$	4,0E-11	2,3E-11
60-65(63)	Estireno+DVB	3,7E-11	3,8E-11
72-79(78)	Estireno+DVB	3,3E-11	5,6E-11
89	Estireno	1,9E-11	1,6E-11
91+92(91)	Tolueno	1,7E-10	2,6E-10
101-106(104)	Estireno	3,8E-11	5,1E-11
114-116(115)	DVB	9,3E-11	3,4E-11
117-118(117)	α -Metilestireno	2,7E-10	7,5E-11

Dado que la base de la matriz polimérica de la resina Amberlite® IRA-900Cl es similar a la de la resina Diaion® CR11, en la Tabla 4.36 se presentan los mismos fragmentos principales de descomposición de los bloques de estireno y DVB, a saber, benceno, tolueno y α -metilestireno junto al $\text{C}_3\text{H}_8\text{N}^+$, producto de la descomposición de aminas [140], en este caso, del grupo amonio cuaternario de la

resina AM. Podemos observar que las intensidades de estos productos en las muestras Amberlite y Mo-Amberlite son muy parecidas, con algunas ligeras diferencias, salvo para el caso de la masa de 44 uma (CO₂), en la que la intensidad de la muestra Mo-Amberlite es 2,5 veces superior a la de la muestra Amberlite. Esto podría atribuirse a la ocurrencia de la reacción de reducción de MoO₂ a Mo metálico (ecuación 4.4).

Finalmente, en el punto V de la muestra Mo-Amberlite se detectaron picos máximos de intensidades en 28 y 44 uma, atribuidos a CO y CO₂, respectivamente, los cuales son los responsables probablemente de la caída de masa porcentual observada por TG. Esto se debe quizás a la reacción de producción de MoC o MoC₂ a partir de la reducción del MoO₂, según la siguiente reacción [282]:



Por lo tanto, en este punto puede que se produzcan simultáneamente las reacciones de las ecuaciones 4.5 y 4.6, para iniciar la formación de los carburos correspondientes.

4.3.2.1.2 Análisis Mediante FTIR de las Resinas Diaion® CR11 y Amberlite® IRA-900Cl Cargadas con Molibdeno

Se analizaron los posibles cambios en las bandas de los grupos funcionales de las resinas Diaion® CR11 y Amberlite® IRA-900Cl, producidos por la adsorción de molibdeno usando la técnica de FTIR. Los resultados asociados a las resinas CR y AM, se presentan en la Figura 4.54 y Figura 4.55, respectivamente, señalando en rojo las muestras de las resinas CR y AM sin carga (muestras CR11 y Amberlite, respectivamente), en azul la resina CR cargada con Mo (muestra Mo-CR11) y en negro la resina AM cargada con Mo (muestra Mo-Amberlite). Las medidas se realizaron desde 650 hasta 3.900 cm⁻¹, haciendo luego una ampliación en las zonas de bajos números de onda.

Se observa que las bandas de absorción de las muestras CR11 y Mo-CR11 son muy similares, excepto por la región de 700 a 1.800 cm⁻¹, en la cual se producen cambios apreciables en los picos de la resina Diaion® CR11 debido a la adsorción del molibdeno. La banda ancha observada en 3.400 cm⁻¹ en ambas muestras (CR11 y Mo-CR11), corresponde a la vibración de estiramiento del O-H del agua [243,283]. Los picos ubicados en 2.850, 2.900 y 3.000 cm⁻¹ están relacionados a la matriz de poliestireno-divinilbenceno de la resina Diaion® CR11, el pico en 3.000 cm⁻¹ se debe a los grupos CH

aromáticos, y los ubicados en 2.900 y 2.850 cm^{-1} se asocian a los estiramientos antisimétricos y simétricos de los C-H alifáticos de los grupos CH_2 [243,283,284].

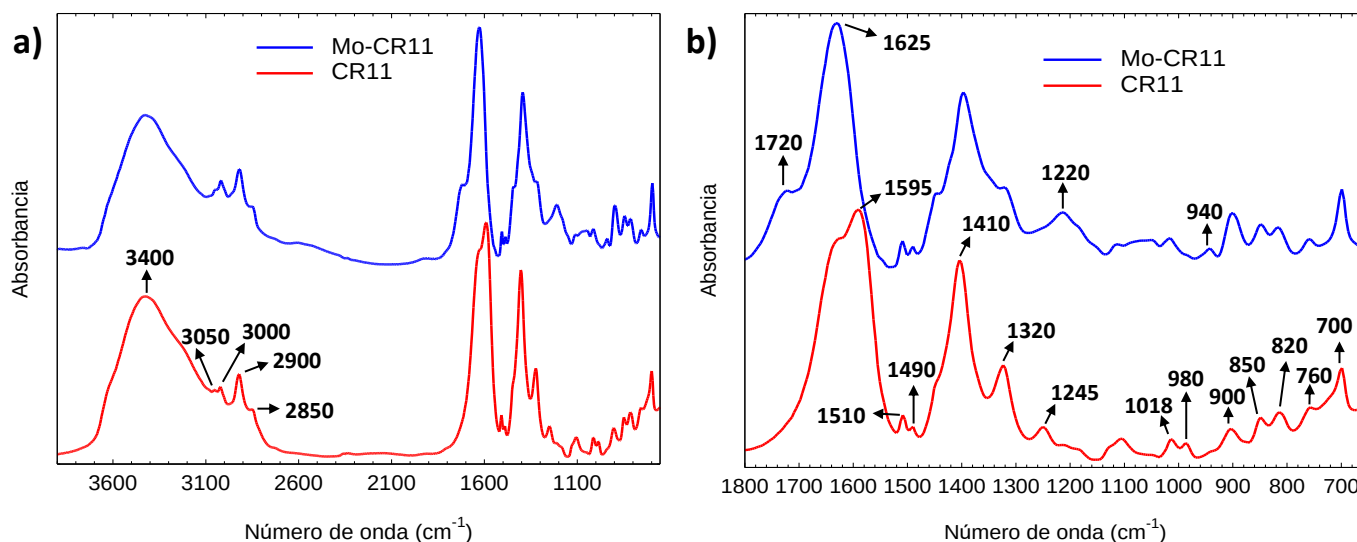


Figura 4.54. Espectro FTIR de la resina Diaion® CR11 sin carga (rojo), muestra CR11, y cargada con molibdeno (azul), muestra Mo-CR11, evaluado: **a)** desde 650 hasta 3.900 cm^{-1} y **b)** ampliación en 650 – 1.800 cm^{-1}

El pico ubicado en 1.625 cm^{-1} en la muestra CR11 se atribuye a la vibración de estiramiento de C=O de los grupos carboxílicos y los picos presentes en 1.595 y 1.410 cm^{-1} se asocian a las vibraciones antisimétrica y simétrica de los grupos carboxilatos (CO_2^-), pertenecientes a la forma iónica del grupo iminodiacetato de la resina Diaion® CR11 con su contraión Na^+ [245,283,285]. Los picos vecinos en 1.510 y 1.490 cm^{-1} se asocian a la vibración del esqueleto de los anillos de benceno y a los grupos C-H conectados a los anillos aromáticos del polímero constituyente de la resina CR [243,244,283]. Los picos presentes en 1.320 y 1.018 cm^{-1} pertenecen a la vibración del O-H y C-O, respectivamente, de los grupos carboxílicos COOH [283,285]. Los picos observados en la muestra CR11 en 1.245 y 980 cm^{-1} se deben al estiramiento C-N del grupo iminodiacetato [247] y al estiramiento simétrico de CCN en grupos amonios cuaternario [244], indicando este último una unión entre el grupo amino de la resina con un protón (por la acidez del medio de contacto) o con el molibdeno. Los picos ubicados en 900, 850, 820 y 700 cm^{-1} corresponden a las deformaciones fuera del plano de C-H de los anillos aromáticos [243–245] y el presente en 760 cm^{-1} se asocia al estiramiento C-N [244].

En la muestra Mo-CR11 se observa la aparición de un pico en 940 cm^{-1} , atribuido a las vibraciones antisimétricas de Mo-O, así como un incremento en la intensidad de los picos en 900 y 700 cm^{-1} debido, quizás, a los modos de estiramiento de Mo=O y de Mo-O [273,286], confirmado esto la carga del Mo en la resina CR. En esta misma muestra, se observa la aparición de un pico en 1.720 y 1.220 cm^{-1} , asociados a los estiramientos C=O de los grupos COOH y CCN de grupos amonio cuaternarios [237,244]. Estos resultados indican que el molibdeno, quizás en la forma de H_2MoO_4 por la concentración y pH de la solución (50 ppm y 2 , respectivamente), se adsorbe en la resina CR por su interacción con los grupos aminos y carboxílicos, debido en el primer caso, a la desaparición del pico en 980 cm^{-1} y a la aparición del pico en 1.220 cm^{-1} , y en el segundo caso, al leve corrimiento de los picos en 1.400 a 1.395 cm^{-1} y a la disminución en sus intensidades y en la del pico en 1.320 cm^{-1} .

Con respecto a la resina Amberlite® IRA-900Cl sin carga y cargada con Mo, en la Figura 4.55 se presentan las principales bandas de las vibraciones de los grupos funcionales de las muestras Amberlite y Mo-Amberlite. Se observa que los cambios más importantes en las bandas de vibración de la muestra Mo-Amberlite se producen aproximadamente en el rango de 700 a 1.000 cm^{-1} . A mayores números de onda, las bandas de vibración de la muestra Amberlite son muy similares a las de la muestra de Amberlite-Mo.

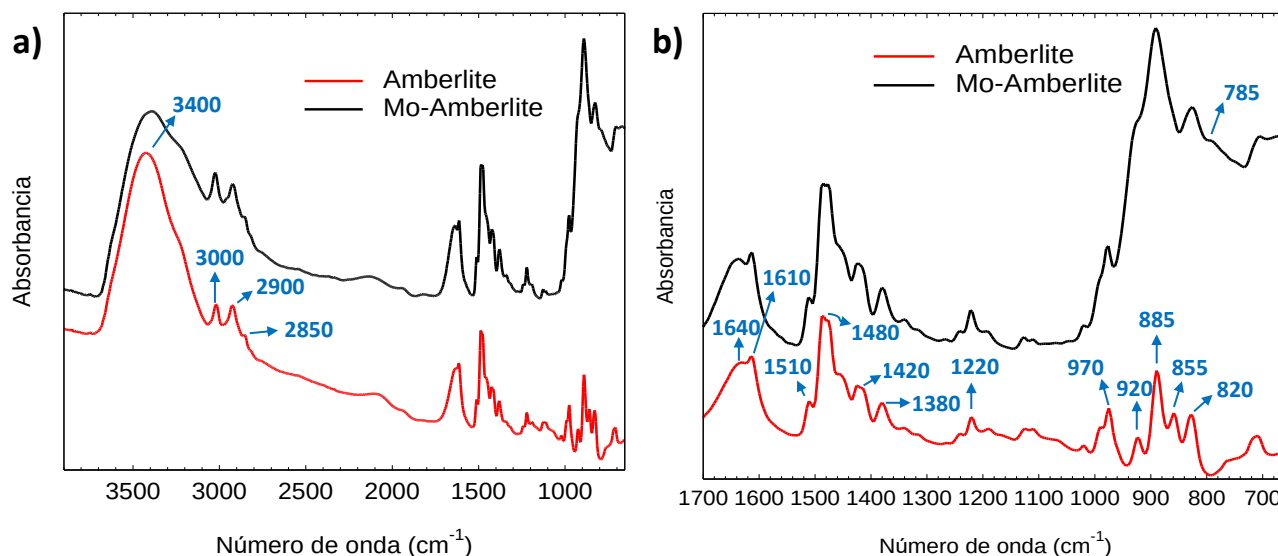


Figura 4.55. Espectro FTIR de la resina Amberlite® IRA-900Cl sin carga (rojo), muestra Amberlite, y cargada con molibdeno (negro), muestra Mo-Amberlite, evaluado: **a)** desde 650 hasta 3.900 cm^{-1} y **b)** ampliación en $650 - 1.700\text{ cm}^{-1}$

La banda ancha ubicada en 3.400 cm^{-1} observada en las muestras Amberlite y Mo-Amberlite, se debe a la vibración del grupo O-H del agua [243,283]. El pico ubicado en 3.000 cm^{-1} corresponde a las vibraciones de los grupos CH aromáticos y los otros presentes en 2.900 cm^{-1} y 2.850 se deben a los estiramientos antisimétricos y simétricos de los C-H alifáticos pertenecientes a los grupos CH_2 , todos ellos relacionados a la matriz de poliestireno-divinilbenceno de la resina AM [243,283,284].

Descendiendo en los números de onda, el pico en 1.640 cm^{-1} se debe a las moléculas de agua adsorbidas, el pico en 1.610 cm^{-1} al estiramiento C-C de los anillos de benceno, el contiguo en 1.510 cm^{-1} se atribuye a la vibración del esqueleto de los anillos de benceno y los picos ubicados en 1.420 y 1.480 cm^{-1} se relacionan a los grupos C-H conectados a los anillos aromáticos de la matriz polimérica de la resina AM [243,244,283]. El pico ubicado en 1.380 cm^{-1} está relacionado con la vibración de deformación simétrica de CH_3 y los otros en 1.220 y 970 cm^{-1} a las vibraciones de balanceo del grupo CH_3 y de estiramiento antisimétrico y simétrico, respectivamente, de CCN en $-\text{CH}_2-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$ [244].

En la región de bajos números de ondas, los picos de la muestra Amberlite ubicados en 820 y 855 cm^{-1} se asocian a las vibraciones de las deformaciones fuera del plano de C-H en los anillos de benceno sustituidos, y los otros picos en 885 y 920 cm^{-1} se asocian a las vibraciones de estiramiento de C-N de los grupos amonio cuaternario y del grupo NHCH_3 aromático [243,244,283]. El mini hombro observado en 785 cm^{-1} y el ensanchamiento de la bandas en 820 y en 885 cm^{-1} de la muestra Mo-Amberlite se deben a las vibraciones de Mo-O, Mo-O-Mo y Mo=O [273,287], probablemente de la especie $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ adsorbida en la resina AM a los valores de concentración y pH indicados (960 ppm y alrededor de 5 , ver sección 4.3.2.1) [270]. Estos picos de Mo y los cambios en las bandas de 885 y 920 cm^{-1} son la clara evidencia de la adsorción de molibdeno en la resina Amberlite® IRA-900Cl por la interacción con los grupos amonio cuaternario de la misma.

4.3.2.2 Dependencia de la Temperatura de Reducción Carbotérmica de las Resinas Diaion® CR11 y Amberlite® IRA-900Cl Cargadas con Molibdeno

Se utilizaron distintas temperaturas de reducción carbotérmica de las resinas Diaion® CR11 y Amberlite® IRA-900Cl cargadas con molibdeno para evaluar su influencia en la formación de estructuras cristalinas, porosidad y área superficial y en la morfología de las microesferas sintetizadas. Esto se realizó para elegir luego el material con mejores propiedades para los ensayos

de desorción de Mo en frío y así inferir el comportamiento que tendrían las muestras irradiadas en el reactor.

La reducción carbotérmica de las resinas Diaion® CR11 y Amberlite® IRA-900Cl cargadas con molibdeno se realizó para los valores de temperatura indicados en la Tabla 4.37, con tiempos de tratamiento de 2 y 24 horas, utilizando velocidades de calentamiento y enfriamiento de 1 °C/min y bajo una atmósfera de Ar-H₂. Se utilizó la notación MoR-T-t_{trat} para el nombre de las microesferas, en donde R = resina Diaion® CR11 (C) o Amberlite® IRA-900Cl (A), T = temperatura de la reducción carbotérmica y t_{trat}= tiempo de reducción carbotérmica.

Tabla 4.37. Valores de temperaturas y tiempos utilizados en la reducción carbotérmica de las microesferas

Muestra		t _{trat} (h)	T (°C)
Diaion® CR11	Amberlite® IRA-900Cl		
MoC-1100-2	MoA-1100-2	2	1.100
MoC-1200-2	MoA-1200-2		1.200
MoC-1300-2	MoA-1300-2		1.300
MoC-1450-2	MoA-1450-2		1.450
MoC-1100-24	MoA-1100-2	24	1.100
MoC-1200-24	MoA-1200-2		1.200
MoC-1300-24	MoA-1300-2		1.300
MoC-1450-24	MoA-1450-2		1.450

La caracterización de las microesferas sintetizadas se presenta en la siguiente sección.

4.3.2.3 Caracterización de los Microesferas de Mo/Carbono Sintetizadas por Reducción Carbotérmica

Los microesferas obtenidas de la reducción carbotérmica de las resinas Diaion® CR11 y Amberlite® IRA-900Cl cargadas con molibdeno se caracterizaron a través de las técnicas de XRD, adsorción de N₂ y SEM-EDX para conocer sus propiedades estructurales, texturales y superficiales.

4.3.2.3.1 Difracción de Rayos X

Mediante esta técnica se obtuvo información sobre la formación de fases cristalinas debidas a las distintas temperaturas y tiempos de tratamientos del proceso de reducción carbotérmico. Los difractogramas obtenidos para las microesferas sintetizadas por reducción carbotérmica de las resinas Diaion® CR11 y Amberlite® IRA-900Cl cargadas con Mo se presentan en la Figura 4.56 y Figura 4.57, respectivamente.

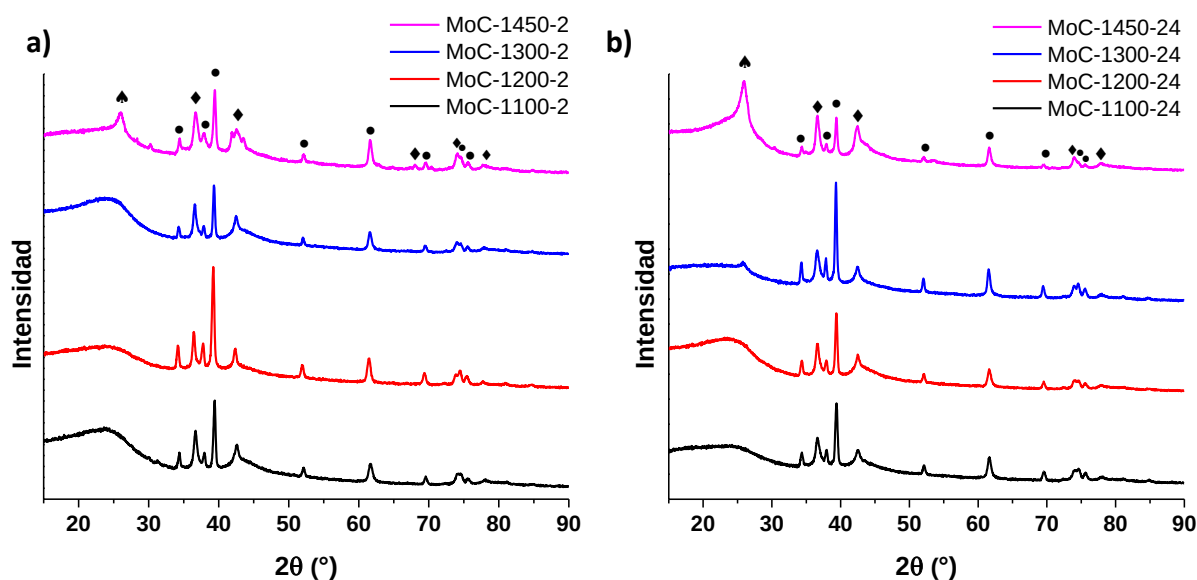


Figura 4.56. Difractogramas de las microesferas de Mo/Carbono sintetizadas por la reducción carbotérmica de la resina Diaion® CR11 cargada con molibdeno a 1.100, 1.200, 1.300 y 1.450 °C, con tiempos de tratamiento térmico de **a)** 2 h y **b)** 24 horas. Los símbolos: ▲, • y ◆ corresponden a las estructuras de carbón gráfico, Mo_2C y MoC, respectivamente

En la Figura 4.56 se observa que las microesferas de Mo/Carbono sintetizadas por reducción carbotérmica de la resina CR cargada con Mo son materiales compuestos de dos fases cristalinas en una matriz carbonosa. Los picos observados aproximadamente en 34, 38, 39, 52, 61, 69, 72, 74 y 75°, indicados con el símbolo •, corresponden a los planos (100), (002), (101), (102), (110), (103), (200), (112) y (201) de la estructura hexagonal de Mo_2C y los ubicados en 37, 42, 68, 74 y 78°, indicados con ◆, se asocian a los planos (006), (104), (109), (116) y (204) del sistema cristalino hexagonal de MoC. El pico cercano a 26°, símbolo ▲, se atribuye al plano (002) del carbón gráfico [209,288].

Para las microesferas de Mo/Carbono derivadas de la resina CR, no se detectaron cambios apreciables en las intensidades de las estructuras formadas durante 2 y 24 horas de duración de la reducción carbotérmica a la temperatura más alta utilizada (1450 °C) (Figura 4.56a y b). Entre las microesferas sintetizadas a un mismo tiempo de duración de la reducción carbotérmica (2 o 24 horas), se observan cambios en las intensidades de las estructuras Mo_2C y MoC con la temperatura, así como en el pico correspondiente al carbón gráfico (plano 002 ubicado en 26°), el cual se hace más angosto e intenso con el aumento de la temperatura, indicando una mayor cristalinidad.

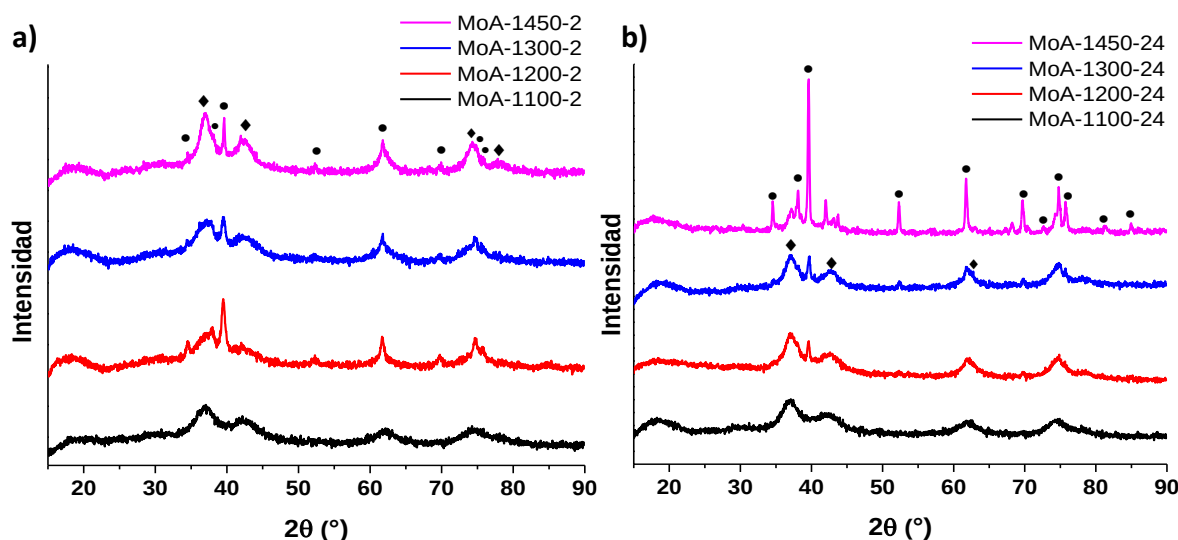


Figura 4.57. Difractogramas de las microesferas de Mo/Carbono sintetizadas por reducción carbotérmica de la resina Amberlite® IRA-900Cl cargada con molibdeno a 1.100, 1.200, 1.300 y 1.450 °C, con tiempos de tratamiento térmico de **a)** 2 h y **b)** 24 horas. Los símbolos • y ◆ corresponden a las estructuras de Mo_2C y MoC, respectivamente

Con respecto a las microesferas de Mo/Carbono sintetizadas por reducción carbotérmica de la resina Amberlite® IRA-900Cl cargada con molibdeno (Figura 4.57), se observan diferencias en las intensidades y anchos de los picos con el aumento de la temperatura y del tiempo de reducción carbotérmica. En estas microesferas, al igual que las sintetizadas por reducción carbotérmica de la resina CR, se obtienen las fases cristalinas Mo_2C y MoC. Los picos indicados con el símbolo •, a saber, 34, 38, 39, 52, 61, 70, 72, 74 y 75°, pertenecen a los planos (100), (002), (101), (102), (110), (103), (200), (112) y (201) de la fase Mo_2C hexagonal y los señalados con ◆, ubicados en 37, 42, 68, 74 y 78°, corresponden a los planos (006), (104), (109), (116) y (204) de la estructura MoC hexagonal; en

estas microesferas no se observa la presencia del carbón gráfico. Por lo general, la reducción del ancho de los picos aumenta con la temperatura y el tiempo de duración de la reducción carbotérmica de la resina AM cargada con Mo, lo que sugiere que las microesferas son más cristalinas. La mayor cristalinidad se obtuvo para la muestra MoA-1450-24, la cual además está conformada únicamente por la fase Mo_2C . Esto quiere decir que un tiempo de duración de reducción carbotérmica de 2 horas, incluso a la mayor temperatura aplicada ($1450\text{ }^\circ\text{C}$), no es suficiente para promover y favorecer el reordenamiento estructural y nucleación de formación de la fase Mo_2C .

Según el diagrama de fases de Mo-C [289,290], la conformación única de la fase Mo_2C es lo esperado a producirse para altos valores de temperaturas ($>1300\text{ }^\circ\text{C}$). En las microesferas sintetizadas por reducción carbotérmica de la resina CR cargada con Mo no se observa la presencia única de esta fase a $1450\text{ }^\circ\text{C}$ probablemente, porque el exceso de carbón gráfico remanente debido al proceso de reducción carbotérmico reduce el Mo_2C formado a MoC [291].

4.3.2.3.2 Adsorción de N_2

Mediante esta técnica se evaluó la influencia de la temperatura de reducción carbotérmica en la porosidad de las microesferas de Mo/Carbono sintetizadas. Se determinó el área superficial específica de las muestras con el método de Brunauer-Emmet-Teller (BET) [292,293], el tamaño y volumen total de poro con el método DFT (Density Functional Theory) asumiendo un geometría de placas paralelas (slit-shaped) [128,130] y el área superficial de microporo, área superficial externa y volumen de microporo con el método t-plot [254]. En la Figura 4.58 y Figura 4.59 se presentan los resultados de los análisis de adsorción de N_2 a 77 K de las microesferas de Mo/Carbono sintetizadas por reducción carbotérmica a 1.100 , 1.200 , 1.300 y $1.450\text{ }^\circ\text{C}$ durante 2 y 24 horas con las resinas Diaion® CR11 y Amberlite® IRA-900Cl cargadas con molibdeno, respectivamente.

Para las microesferas sintetizadas por reducción carbotérmica de la resina CR cargada con molibdeno (Figura 4.58), se observa una marcada variación en las isotermas de adsorción y en las distribuciones de tamaño de poros con las distintas temperaturas aplicadas, para las muestras reducidas carbotérmicamente durante 2 y 24 horas. Las isotermas y los lazos de histéresis de todas las muestras pertenecen al tipo IV y H4, respectivamente, según la clasificación de la IUPAC, indicando la presencia tanto de mesoporos como de microporos en las microesferas de Mo/Carbono [125,127]. Las histéresis indican la formación de poros con diámetros mayores al valor de ancho

crítico del nitrógeno, a saber, 4 nm [128,292]. La presencia de microporos de 1,3 nm y de mesoporos chicos de 2,0 nm y grandes de 10–50 nm, en las distribuciones de poros determinadas por DFT (Figura 4.58-1b y Figura 4.58-2b), afirma que las microesferas sintetizadas son tanto microporosas como mesoporosas, además la presencia de tamaños de poros > 50 nm indica la posible existencia de macroporos, aunque este tipo de poros no pueden ser determinados por esta técnica usando nitrógeno como adsorbtivo. Debido al conjunto de tamaños de poros obtenidos, podemos decir que las microesferas de Mo/Carbono poseen una porosidad jerárquica en su estructura.

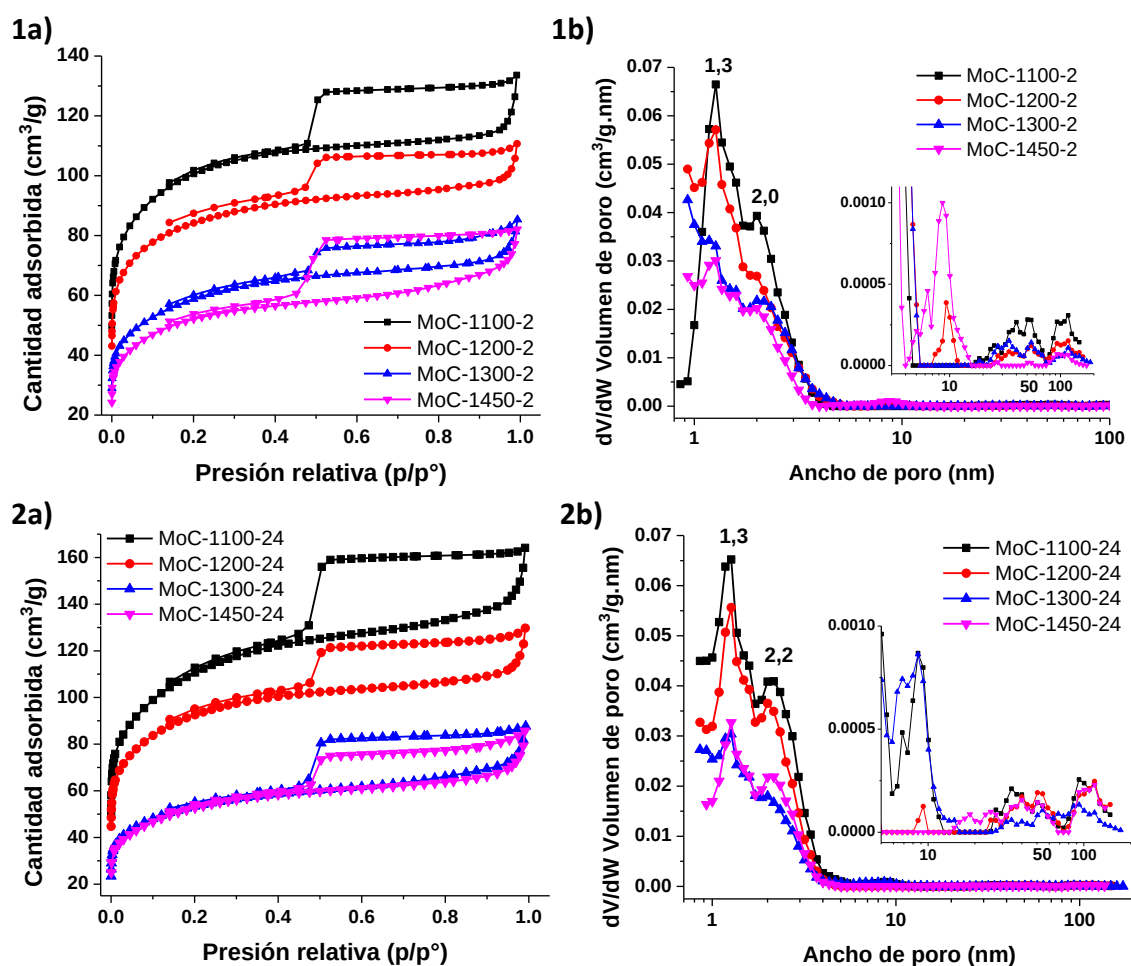


Figura 4.58. Mediciones de adsorción de nitrógeno a 77 K de las microesferas de Mo/Carbono reducidas carbotérmicamente a diferentes temperaturas, usando la resina Diaion® CR11 como molde orgánico (template). **a)** Isothermas de adsorción-desorción de N₂ a 77 K. **b)** Distribuciones de tamaño de poro obtenido mediante DFT. Los números 1 y 2 corresponden a los tiempos de reducción carbotérmica de 2 y 24 horas, respectivamente

Para las microesferas sintetizadas por la reducción carbotérmica de la resina Amberlite® IRA-900Cl cargada con molibdeno, se observa que las temperaturas aplicadas durante 2 horas inducen leves cambios en las isothermas de adsorción de nitrógeno y en la distribución de tamaños de poro (Figura 4.59-1a y Figura 4.59-1b) y que el aumento del tiempo de tratamiento a 24 horas produce cambios apreciables en las isothermas y distribuciones de poros (Figura 4.59-2a y 2b).

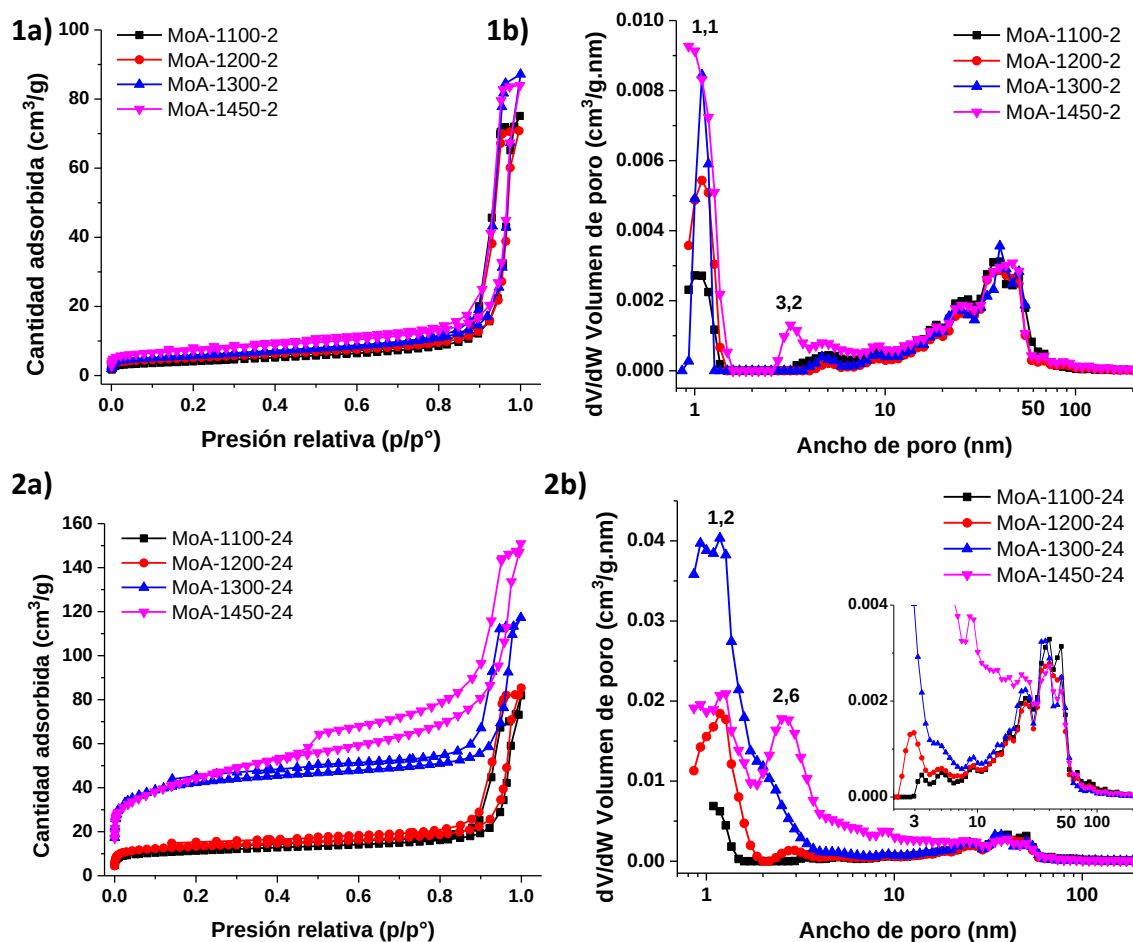


Figura 4.59. Mediciones de adsorción de nitrógeno a 77 K de las microesferas de carburo de molibdeno reducidas carbotérmicamente a diferentes temperaturas, usando la resina Amberlite® IRA-900Cl como molde orgánico. **a)** Isothermas de adsorción-desorción de N₂. **b)** Distribuciones de tamaño de poro obtenido mediante DFT. Los números 1 y 2 corresponden a los tiempos de tratamiento de 2 y 24 horas, respectivamente

De acuerdo a las definiciones de la IUPAC, el tipo de isothermas observadas para las microesferas de Mo/Carbono de 2 y 24 horas son del tipo IV correspondientes a sólidos mesoporosos, y las histéresis de todas las muestras parecen ser una mezcla de los tipos H1 y H4 [125,127]. Las histéresis tipo H1 se producen en materiales con mesoporos estrechos y con poros en forma de cuello de botella “ink-bottle” en donde la distribución del ancho del cuello es similar a la distribución del ancho de la cavidad, y las tipo H4 están asociadas a la formación de microporos y mesoporos en el material [125,127]. La presencia de microporos (alrededor de 1 nm), mesoporos chicos (aproximado a 3 nm) y mesoporos grandes (10–50 nm) en las distribuciones de poro de la Figura 4.59-1b y 2b, confirma lo antes dicho.

Se ha informado que la extensión de la curva de histéresis hacia valores bajos de presión se debe a posibles cambios en el volumen del adsorbente, por el hinchamiento de los poros no rígidos [292], por lo que es probable que las microesferas de molibdeno sintetizadas a distintas temperaturas tengan en su estructura, la presencia de poros que se ensanchen luego de la adsorción de nitrógeno, en especial en las microesferas obtenidas con la resina Amberlite® IRA-900Cl.

Los valores relativos a las áreas superficiales de microporos, externa y BET y a los volúmenes de poros, se presentan en la Tabla 4.38.

Tabla 4.38. Propiedades texturales de las microesferas sintetizadas a distintas temperaturas y tiempos de reducción carbotérmica de las resinas Diaion® CR11 y Amberlite® IRA-900Cl cargadas con Mo, resultantes del análisis de adsorción de nitrógeno a 77 K

Resina	Muestra	BET (m ² /g)	V _T (cm ³ /g)	d _{poro} (nm)	t-plot		
					S _{micro} (m ² /g)	S _{ext} (m ² /g)	V _{micro} (cm ³ /g)
CR11	MoC-1100-2	346,38	0,16618	1,3/2,0/10-50	161,75	184,63	0,07474
	MoC-1200-2	294,88	0,13081	1,3/2,0/10,0/20-50	153,84	141,04	0,06850
	MoC-1300-2	195,99	0,09411	1,3/2,0/20-50	64,321	131,67	0,03323
	MoC-1450-2	172,50	0,07410	1,3/2,0/6,0/10,0	60,221	112,28	0,03139
	MoC-1100-24	366,79	0,17507	1,3/2,2/7,0/10,0/20-50	111,59	255,20	0,05932
	MoC-1200-24	311,69	0,14559	1,3/2,2/10,0/20-50	119,00	192,68	0,05876
	MoC-1300-24	178,89	0,08379	1,3/2,2/7,0/10,0/20-50	64,774	114,12	0,03255
	MoC-1450-24	172,30	0,08660	1,3/2,2/20-50	41,569	130,73	0,02430
Amberlite	MoA-1100-2	14,287	0,11487	1,1/5,0/10-50	2,7701	11,517	0,00131
	MoA-1200-2	17,906	0,10007	1,1/5,0/10-50	5,5719	12,334	0,00255
	MoA-1300-2	19,558	0,09325	1,1/5,0/10-50	5,2028	14,355	0,00254
	MoA-1450-2	25,546	0,12628	1,1/3,2/5,0/10-50	9,3234	16,222	0,00422

MoA-1100-24	40,489	0,11823	1,2/3,0/5,0/10-50	20,136	20,353	0,00859
MoA-1200-24	47,981	0,12624	1,2/2,6/5,0/10-50	26,092	21,890	0,01105
MoA-1300-24	148,00	0,16901	1,0/1,2/5,0/10-50	75,351	72,651	0,03354
MoA-1450-24	155,02	0,21894	1,0/1,2/2,6/10/20-50	24,574	130,45	0,01136

BET: área superficial específica

V_T : volumen total de poro obtenido por DFT

d_{poro} : tamaño de poro obtenido por DFT

S_{micro} : área superficial relativa a los microporos

S_{ext} : área superficial externa

V_{micro} : volumen de microporos

La relación entre la variación del área superficial BET con el volumen total de poro en función de la temperatura y duración de la reducción carbotérmica se presenta gráficamente en la Figura 4.60, para las muestras sintetizadas a partir de las resinas CR (Figura 4.60a) y AM (Figura 4.60b). Se observa que las microesferas obtenidas con la resina CR presentan una disminución correlativa de las áreas BET y el volumen total de poro con el aumento de la temperatura, para las microesferas reducidas carbotérmicamente a 2 y 24 horas. También se observa que el tiempo de reducción carbotérmica no produce diferencias significativas en estas propiedades, los valores de las áreas BET y del V_T de las microesferas reducidas carbotérmicamente durante 2 y 24 horas son muy similares entre sí. Para las microesferas sintetizadas a partir de la resina AM se observa todo lo contrario, que el área BET y en general el volumen total de poro de las microesferas aumentan con la temperatura y el tiempo de duración de la reducción carbotérmica.

La disminución del área BET de las microesferas sintetizadas a partir de la resina CR está relacionada con la pérdida del área superficial y volumen de microporos que conducen a la disminución en el volumen total. La reducción de la porosidad se observa en los microporos y mesoporos de 1,3 y alrededor de 2,0 nm, respectivamente (Figura 4.58-1b y Figura 4.58-2b) así como en los mesoporos más grandes, comprendidos entre 10 y 50 nm. Esto se obtuvo para las microesferas reducidas carbotérmicamente a cortos y largos tiempos (2 y 24 h, respectivamente).

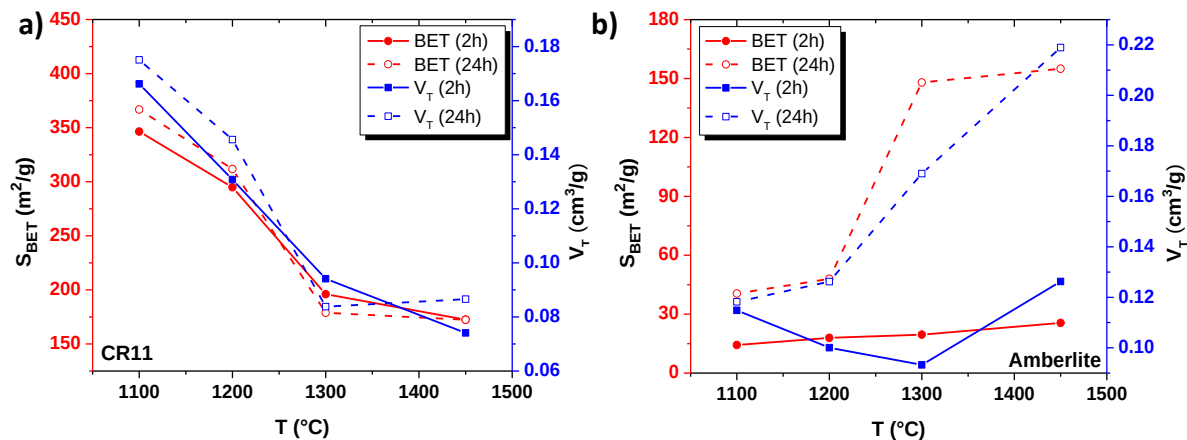


Figura 4.60. Variación del área superficial específica BET (en rojo) y del volumen total de poro VT (en azul) de las microesferas de Mo/Carbono correspondientes a las resinas **a)** Diaion® CR11 y **b)** Amberlite® IRA-900Cl sintetizadas a diferentes temperaturas para 2 y 24 horas de reducción carbotérmica (líneas continuas y punteadas, respectivamente)

Estos resultados indican que probablemente, el incremento de la temperatura genere una densificación de los materiales sintetizados, provocando así la oclusión de la estructura porosa interna y externa de las microesferas. La disminución del área BET con la temperatura puede ser también consecuencia de la deposición del carbono gráfico (formado en el proceso de reducción carbotérmica) en la superficie de las microesferas que puede bloquear los poros y los sitios activos, como de la formación de agregados policristalinos debido al crecimiento de los cristales de las estructuras Mo₂C y MoC, que provoca la sinterización de los carburos y por ende de las microesferas.

Asimismo, el ligero aumento de las áreas BET de las microesferas sintetizadas a partir de la resina AM reducidas carbotérmicamente durante 2 horas, está relacionado principalmente con el aumento en su microporosidad, en particular del área superficial y volumen de los microporos de 1,1 nm (Figura 4.59-1b), que produce un incremento en el volumen total de la porosidad de las microesferas. Para la muestra tratada a 1.450 °C la presencia de mesoporos de 3,2 nm contribuye al aumento en el volumen total de poros y, por ende, en el área BET. El resto de las distribuciones de poros es muy similar entre las distintas microesferas sintetizadas y es casi invariable con la temperatura aplicada.

En las muestras de la resina AM cargadas con Mo reducidas carbotérmicamente durante 24 horas, el área BET aumenta con el volumen total de poros (Figura 4.59-2b). El aumento del área BET hasta

1.300 °C se debe probablemente al área superficial y volumen de microporos de 1,2 nm y a 1.450 °C se debe quizás a los mesoporos de 2,6 nm. Se observa que el resto de la distribución de tamaños de poros permanece casi invariable en casi todas las muestras con el cambio de temperatura. Es probable que a bajas temperaturas la formación de microporos (de 1,2 nm) esté relacionada con los fenómenos de nucleación y cristalización, y que, con el aumento de la temperatura se produzca la aglomeración de estos microporos para formar así los mesoporos (de 2,6 nm) responsables del incremento del área BET.

4.3.2.3.3 SEM-EDX

Para poder evaluar los posibles cambios generados en la morfología de las microesferas como consecuencia de los procesos de reducción carbotérmica, se analizaron las microesferas de Mo/Carbono mediante SEM-EDX. Las imágenes obtenidas mediante SEM para las microesferas sintetizadas a partir de las resinas Diaion® CR11 y Amberlite® IRA-900Cl se presentan en la Figura 4.61 y Figura 4.63, respectivamente.

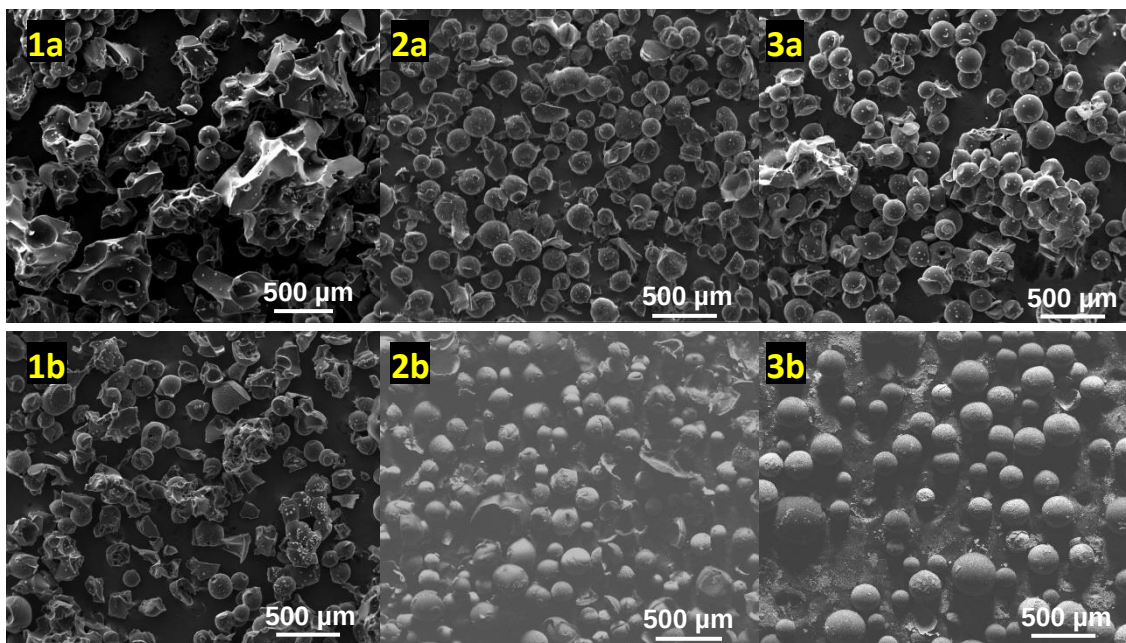


Figura 4.61. Micrografías SEM de las microesferas de Mo/Carbono sintetizadas a partir de la resina Diaion® CR11 a: **1)** 1.100 °C, **2)** 1.300°C y **3)** 1.450°C con tiempos de reducción carbotérmica de **a)** 2 h y **b)** 24 h

Se observa en la Figura 4.61 que las microesferas sintetizadas a partir de la resina CR pierden su forma esférica luego de la reducción carbotérmica durante 2 y 24 horas. Esto se debe probablemente, a la baja carga de molibdeno en la resina CR (aproximadamente 7 mg/g) que conlleva a la pérdida de su estructura por la descomposición y degradación de la matriz polimérica a las altas temperaturas. La cantidad de molibdeno presente en las microesferas parece cristalizar en la superficie de las mismas después de la reducción carbotérmica, tal como se observa en la Figura 4.62. Los resultados de las mediciones mediante EDX indican que el molibdeno se distribuye de manera heterogénea en las microesferas, minoritariamente en el seno de la microesfera y mayoritariamente en su superficie en forma de cristales de agujas y escamas compactas. Esto se observó para todas las microesferas de Mo/Carbono sintetizadas por la reducción carbotérmica de la resina Diaion® CR11 cargada con molibdeno a las distintas temperaturas y tiempos de duración.

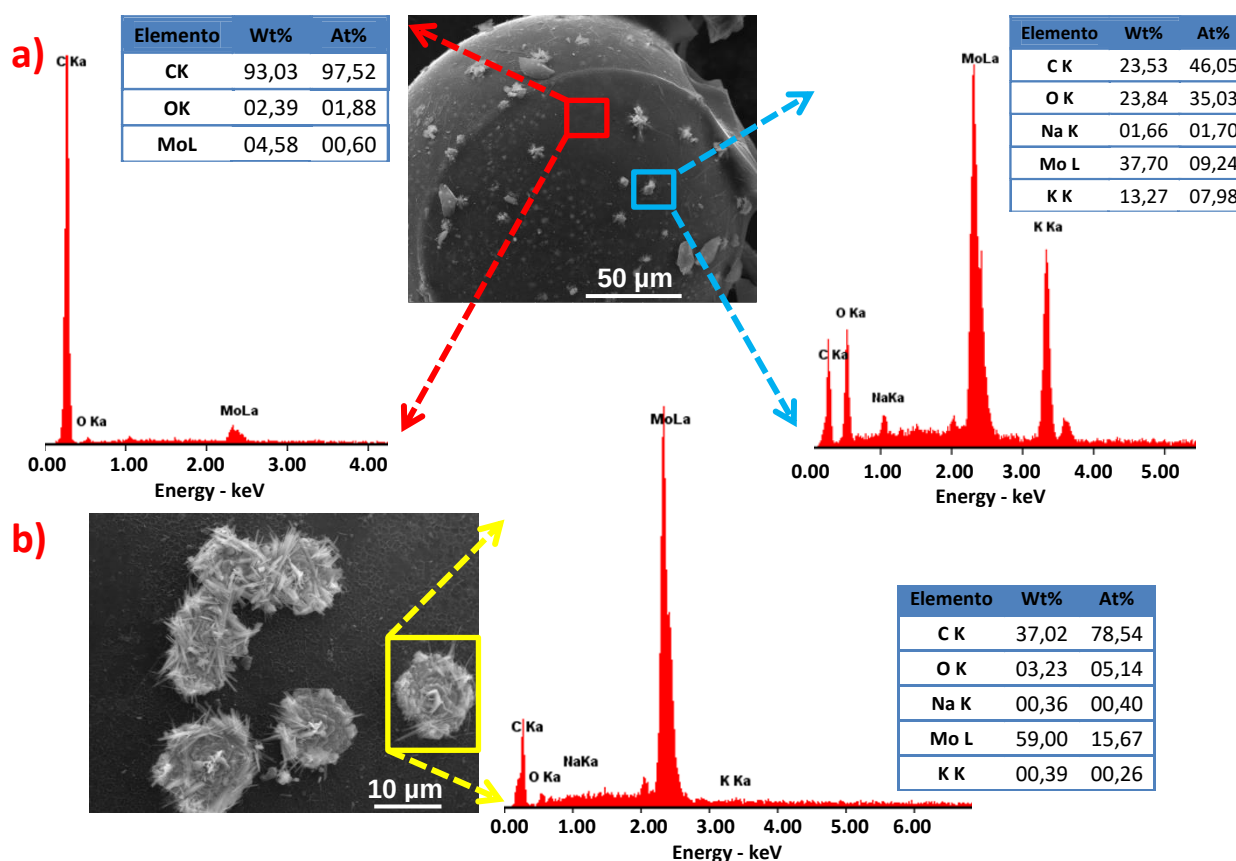


Figura 4.62. Mapeos mediante SEM-EDX de las microesferas de Mo/Carbono **a)** MoC-1300-2 y **b)** MoC-1100-24 sintetizadas mediante la reducción carbotérmica de la resina Diaion® CR11 cargada con Mo

Estos resultados sugieren que el carbón gráfico detectado mediante XRD (ver sección 4.3.2.3.1) representa la composición mayoritaria de las microesferas y que los planos de difracción de las fases de Mo_2C y MoC se deben a los cristales superficiales de las microesferas.

En relación a las microesferas de Mo/Carbono sintetizadas a partir de la resina Amberlite® IRA-900Cl cargada con molibdeno, se observa en la Figura 4.63 que las microesferas mantienen la forma esférica del molde (template) orgánico luego de la reducción carbotérmica. Estas microesferas son más rígidas que las sintetizadas con la resina Diaion® CR11, probablemente por la mayor cantidad de molibdeno adsorbido en la resina AM (aproximadamente 160 mg/g) lo que permite su consolidación con el material polimérico, formando el compuesto Mo/Carbono durante la reducción carbotérmica. Se observa en la misma figura, que algunas de las microesferas obtenidas 1.450 °C están agrietadas, lo cual puede ser consecuencia de la liberación de los gases involucrados en la reducción del molibdeno para formar el carburo correspondiente (ecuaciones 4.3 – 4.6) aunado a este alto valor de temperatura, y también por el proceso de enfriamiento desde 1.450 °C hasta temperatura ambiente que, aunque se fijó una rampa de 1 °C/min, el controlador del horno tubular no regula bien la velocidad de disminución de la temperatura.

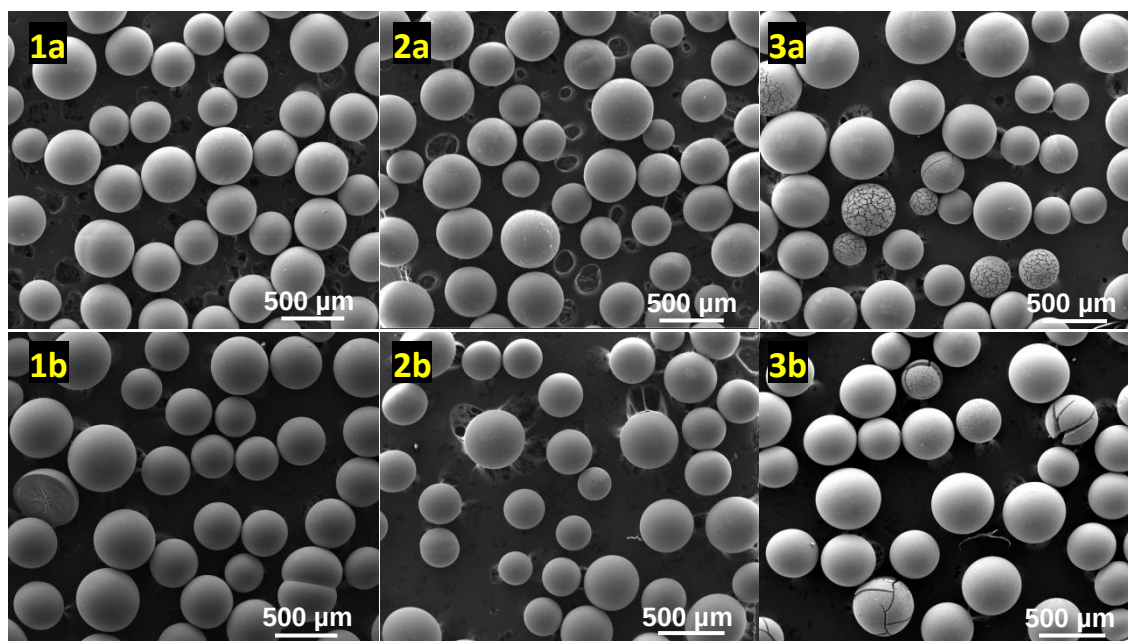


Figura 4.63. Micrografías SEM de las microesferas de Mo/Carbono sintetizadas a partir de la resina Amberlite® IRA-900Cl a: **1)** 1.100 °C, **2)** 1.300°C y **3)** 1.450°C con tiempos de reducción carbotérmica de **a)** 2 h y **b)** 24 h

En las micrografías de algunas microesferas rotas (Figura 4.64) se observó que internamente algunas poseen cavidades y que otras son compactas, con una aparente textura porosa. En la Figura 4.64b se observa que la distribución del molibdeno es uniforme tanto en la estructura interna como externa de las microesferas sintetizadas.

La baja cantidad porcentual de oxígeno obtenida mediante EDX en las microesferas sintetizadas con ambas resinas (Diaion® CR11 y Amberlite® IRA-900Cl) se debe, probablemente, a la sorción del oxígeno presente en el aire en las microesferas, una vez culminada la reducción carbotérmica [294–296].

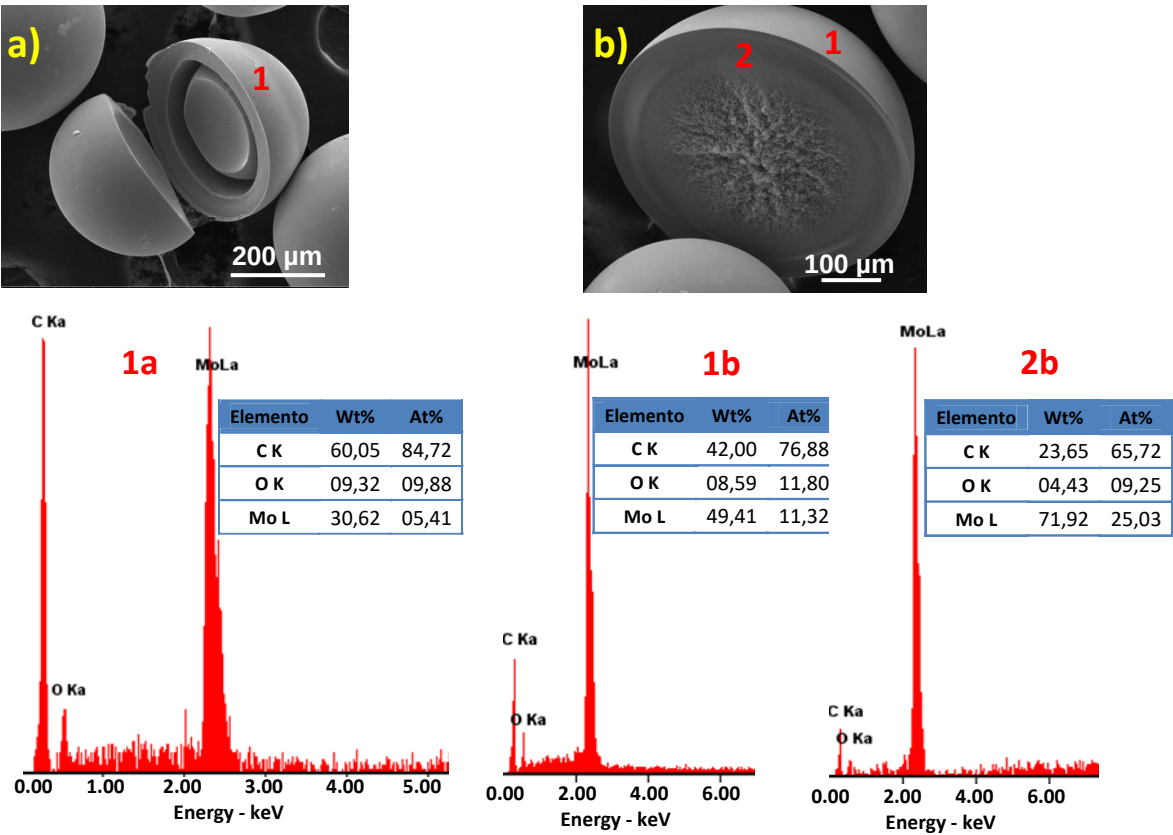


Figura 4.64. Mapeos mediante SEM-EDX de las microesferas de Mo/Carbono **a)** MoA-1300-2 y **b)** MoA-1100-24, sintetizadas por la reducción carbotérmica de la resina Amberlite® IRA-900Cl cargada con Mo

En la Tabla 4.39 se presentan los tamaños de las microesferas sintetizadas determinados mediante SEM. Se observa que, en general, las microesferas obtenidas por reducción carbotérmica de la resina

Diaion® CR11 cargada con molibdeno son más pequeñas que las sintetizadas por reducción carbotérmica de la resina Amberlite® IRA-900Cl cargada con molibdeno. El tamaño de las microesferas sintetizadas a partir de las resinas CR y AM aumenta levemente con la temperatura y tiempo de duración de la reducción carbotérmica, siendo esto ligeramente mayor para las microesferas de Mo/Carbono sintetizados a partir de la resina Diaion® CR11. Se debe observar que la distribución de tamaño de las microesferas de Mo/Carbono sintetizadas a partir de ambas resinas no es uniforme.

Tabla 4.39. Tamaño de las microesferas de Mo/Carbono sintetizadas determinadas por SEM

Resina	Muestra	Tamaño de microesfera (μm)
Diaion® CR11	MoC-1100-2	160
	MoC-1300-2	170
	MoC-1450-2	176
	MoC-1100-24	178
	MoC-1300-24	205
	MoC-1450-24	215
Amberlite® IRA-900Cl	MoA-1100-2	400
	MoA-1300-2	405
	MoA-1450-2	410
	MoA-1100-24	410
	MoA-1300-24	420
	MoA-1450-24	420

4.3.2.4 Estudios de Desorción del Mo de las Microesferas de Mo/Carbono

Para realizar el estudio de desorción del Mo, se eligieron las microesferas sintetizadas a partir de las resinas Diaion® CR11 y Amberlite® IRA-900Cl reducidas carbotérmicamente a 1.100, 1.300 y 1.450 °C durante 24 horas, por ser las de mayor porosidad y área específica BET. Para ello, se pusieron en contacto las microesferas de Mo/Carbono con soluciones acuosas ácidas y alcalinas en un rango de pH entre 1 y 10, utilizando una relación V/m de 0,3 litros de solución acuosa por gramo de las microesferas y bajo agitación durante 2 días a temperatura ambiente. Los resultados de la recuperación del Mo de las microesferas de Mo/Carbono sintetizadas a partir de las resinas CR y AM se muestran en la Figura 4.65 y Figura 4.66, respectivamente.

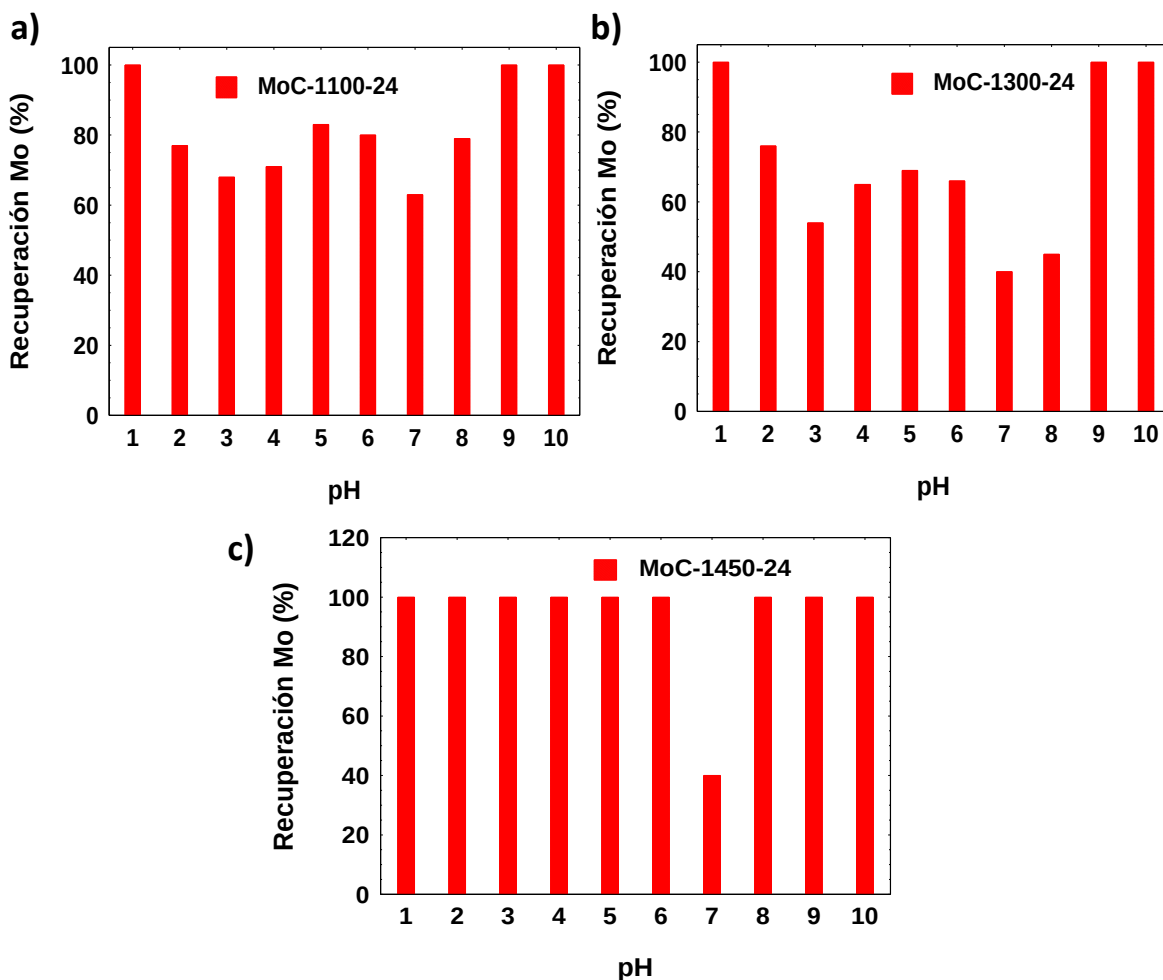


Figura 4.65. Porcentaje de recuperación del molibdeno en función del pH de las microesferas de Mo/Carbono sintetizadas a **a)** 1.100 °C, **b)** 1.300 °C y **c)** 1.450 °C durante 24 horas por la reducción carbotérmica de la resina Diaion® CR11 cargada con molibdeno

En la Figura 4.65 se observa que la recuperación del Mo de las microesferas de Mo/Carbono es mayor para las microesferas reducidas carbotérmicamente a 1.450 °C, seguido de la sintetizada a 1.100 °C y por último la de 1.300 °C. Este orden está relacionado con la cantidad de Mo adsorbida en la resina CR antes de la reducción carbotérmica. El alto porcentaje de molibdeno recuperado con las soluciones acuosas, en particular para los valores de pH más ácidos (pH = 1) y alcalinos (pH = 9 y 10), se debe probablemente a la gran disponibilidad del molibdeno cristalizado en la superficie en las microesferas. Además, esta exposición superficial hace que su recuperación no guarde mucha relación con la porosidad de las microesferas.

Los porcentajes de recuperación de molibdeno a los valores de pH intermedios son muy similares entre sí, siendo menor el obtenido con el uso de agua como eluyente para las tres muestras estudiadas (MoC-1100-24, MoC-1300-24 y MoC-1450-24), debido probablemente a la baja solubilidad del carburo de molibdeno en soluciones con estos valores de pH. Por lo tanto, para recuperar el Mo de las microesferas de Mo/Carbono reducidas carbotérmicamente a 1.100 y 1.300 °C se debe utilizar una solución acuosa ácida 0,1 M o alcalina 10^{-5} o 10^{-4} M, y para las microesferas de Mo/Carbono reducidas carbotérmicamente a 1.450 °C se puede utilizar una solución acuosa con cualquier concentración ácida o alcalina, dentro del rango de pH entre 1 y 10, distinta de pH neutro.

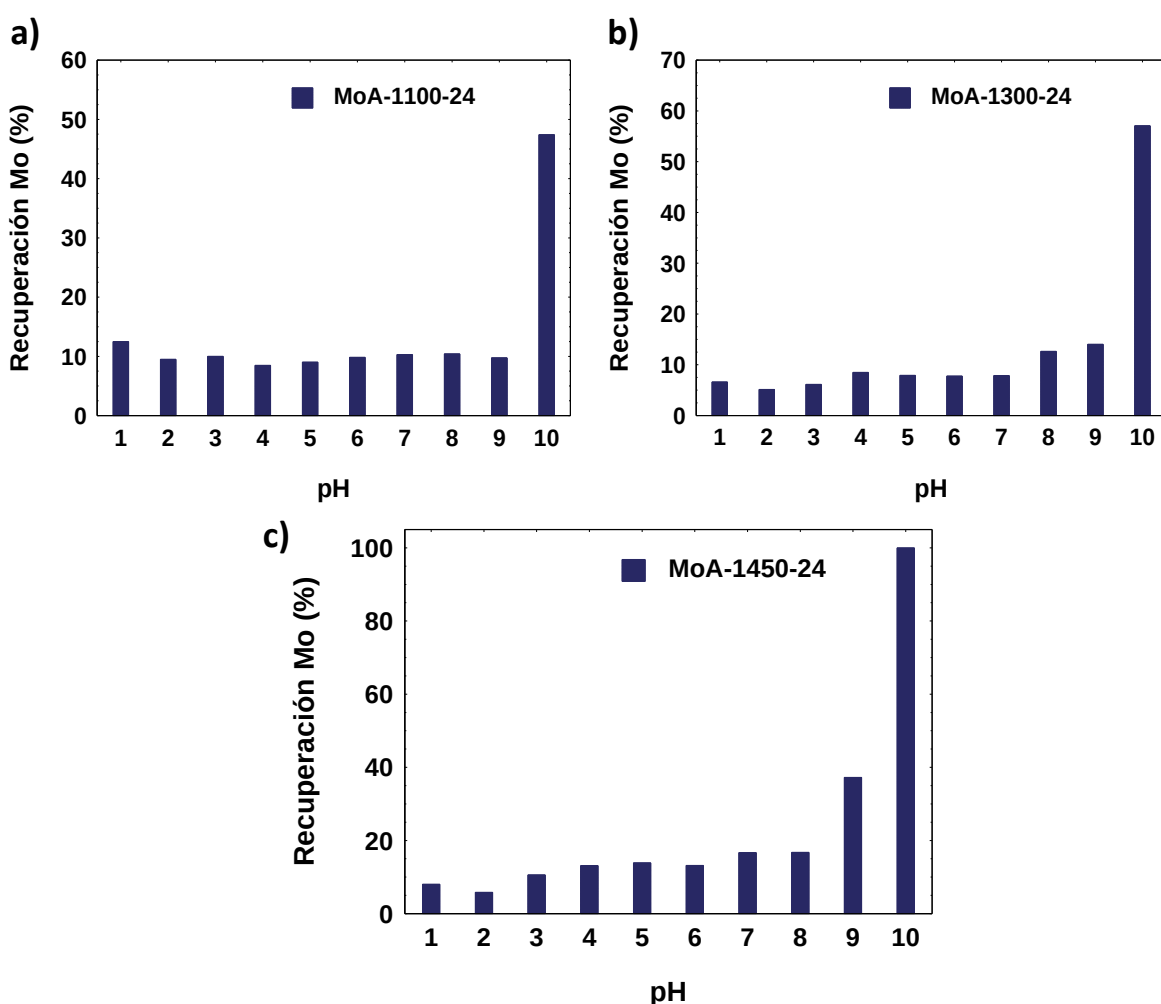


Figura 4.66. Porcentaje de recuperación de molibdeno en función del pH de las microesferas de Mo/Carbono sintetizadas mediante la reducción carbotérmica de la resina Amberlite® IRA-900Cl cargada con Mo a: **a)** 1.100 °C, **b)** 1.300 °C y **c)** 1.450 °C durante 24 horas

En el caso de las microesferas de Mo/Carbono sintetizadas mediante la reducción carbotérmica de la resina AM cargada con molibdeno, se observa en la Figura 4.66 que el porcentaje de recuperación del Mo es menor que el obtenido con las microesferas sintetizadas a partir de la reducción carbotérmica de la resina CR cargada con molibdeno. La mayor recuperación del Mo de las tres muestras analizadas (MoA-1100-24, MoA-1300-24 y MoA-1450-24) se logra con una solución acuosa alcalina de $\text{pH} = 10$, siguiendo el orden de $\text{MoA-1450-24} > \text{MoA-1300-24} > \text{MoA-1100-24}$, correspondiente a $100 \% > 60 \% > 50 \%$, estando esta tendencia correlacionada con los resultados obtenidos en la determinación de las áreas BET y volumen total de poro (ver sección 4.3.2.3.2).

En las mediciones mediante SEM (ver sección 4.3.2.3.3) se observó que hay una buena consolidación entre el molibdeno y la matriz polimérica de la resina AM durante la reducción carbotérmica para formar el Mo/Carbono, es por ello, que la porosidad de las microesferas juega un papel importante en la recuperación del molibdeno con las soluciones acuosas más alcalinas. Esta consolidación hace que sea bajo el porcentaje de recuperación del molibdeno para las soluciones acuosas utilizadas con valores de $\text{pH} < 10$, obteniéndose en general una recuperación menor al 20 % excepto para la muestra MoA-1450-24, de la cual se logró recuperar un 40 % del Mo utilizando una solución acuosa de $\text{pH} = 9$. Por consiguiente, para recuperar la mayor cantidad de Mo de las microesferas de Mo/Carbono sintetizadas a 1.100, 1.300 y 1.450 °C se debe emplear una solución eluyente acuosa alcalina de 10^{-4} M, logrando el mayor porcentaje de recuperación del Mo de las microesferas sintetizadas a 1.450 °C.

Según estos resultados, las microesferas sintetizadas mediante la reducción carbotérmica de la resina Amberlite® IRA-900Cl cargada con molibdeno serían las más favorable para la producción del ^{99}Mo mediante la reacción $^{98}\text{Mo}(n, \gamma)^{99}\text{Mo}$, esto debido a la mayor selectividad en la recuperación del Mo con el pH – menor porcentaje de recuperación a pH ácidos y mayor a pH alcalinos – y a la mayor carga de molibdeno en la resina AM – casi 23 veces superior a la obtenida con la resina CR – y como la sección eficaz para la captura de neutrones térmicos de la reacción $^{98}\text{Mo}(n, \gamma)^{99}\text{Mo}$ es 300 veces menor que la relativa a la fisión del ^{235}U [297] – lo que equivale a una menor actividad específica – conviene que el blanco posea la mayor capacidad de adsorción de molibdeno posible.

La producción de ^{99}Mo mediante la reacción $^{98}\text{Mo}(n, \gamma)^{99}\text{Mo}$ requiere la separación isotópica entre el ^{98}Mo y ^{99}Mo , en especial cuando se emplea molibdeno natural como blanco dado que contiene sólo 24 % del ^{98}Mo . Esto se puede lograr con el proceso de Szilard-Chalmers [298], el cual plantea que se pueden separar los núcleos activados de los no activados aprovechando la diferencia

producida en sus estados de oxidación debido a la ruptura de los enlaces químicos de los núcleos activos con la matriz, por la energía en retroceso generada en la emisión gamma instantánea en el proceso de transición del núcleo inestable, formado en la captura neutrónica, a su estado fundamental [299,300]. Con la ecuación 4.7 se puede calcular la energía de los fotones gamma necesaria para romper los enlaces químicos [301].

$$E_R = 537 \frac{E_\gamma^2}{M_R} \quad 4.7$$

Donde E_R es la energía en retroceso del nucleido hija (eV), E_γ es la energía del fotón gamma emitido (MeV) y M_R es la masa del átomo en retroceso (uma).

Si la E_R del nucleido hija es mayor que la energía del enlace químico involucrado, entonces causará su liberación y posterior separación del nucleido madre mediante Szilard-Chalmers. En este caso, la energía de enlace corresponde a la de Mo–C de los carburos MoC y/o Mo₂C, obtenidos de la reducción carbotérmica del Mo adsorbido en la resina AM a 1.100, 1.300 y 1.450 °C durante 24 horas, la cual tiene un valor de 4.98 eV [302]. Con este valor, la energía del fotón gamma necesaria para romper dichos enlaces químicos debe ser aproximadamente 958 keV (usando la ecuación 4.7). Los fotones gamma instantáneos emitidos en la reacción $^{98}\text{Mo}(n, \gamma)^{99}\text{Mo}$ tienen una energía alrededor del 14 – 15,7 %, lo que significa que el rendimiento esperado corresponde a ese intervalo [301,303]. Por lo tanto, en la posible producción de ^{99}Mo generado por la irradiación con neutrones térmicos en el reactor de investigación RA-3 de las microesferas de Mo/Carbono sintetizadas por la reducción carbotérmica de la resina AM cargada con $^{\text{nat}}\text{Mo}$ o enriquecido en ^{98}Mo (preferiblemente), se propone utilizar una solución acuosa ácida de pH = 1 para extraer selectivamente el ^{99}Mo , disociado de la matriz de los carburos por tener un estado de oxidación diferente a los átomos de ^{98}Mo no activados, debido a que se observó que se extrae muy poco molibdeno (VI) de las microesferas de Mo/Carbono por ser insoluble el carburo en este medio fuertemente ácido (Figura 4.66). Por lo que, el ^{99}Mo quedaría en la solución acuosa ácida mientras que el ^{98}Mo quedaría en la matriz carbonosa.

Esta propuesta es, sin embargo, netamente teórica dado que no se pudo irradiar estas muestras en el reactor, con lo cual no se puede corroborar esta hipótesis. De haberse comprobado el éxito de la misma, restaría aún un largo camino para poder proponer un proceso de producción de ^{99}Mo mediante activación neutrónica, con la actividad específica necesaria para poder utilizarlo en los estudios de diagnóstico por imagen mediante el empleo de los generadores de $^{99}\text{Mo}/^{99\text{m}}\text{Tc}$ [22,23].

4.4 MICROESFERAS DE CARBUROS DE VANADIO

4.4.1 Fases MAX

La idea inicial en esta tesis era la obtención de materiales MAX de vanadio y aluminio, de fórmula general $M_{n+1}AX_n$, en donde M: metal de transición temprana, A: elementos de los grupos 13 a 16 (grupo A de la antigua nomenclatura CAS), X: carbono y/o nitrógeno y $n = 1$ a 3, para aprovechar la combinación de propiedades de metales y cerámicos, tales como buena conductividad térmica y eléctrica, buena resistencia a la corrosión y oxidación (entre otras) [304–306] en la propuesta de nuevos blancos para la obtención de ^{99}Mo mediante la irradiación del material cargado con uranio o molibdeno en el reactor de investigación RA-3. Bajo la premisa fundamental de que los blancos de irradiación estén constituidos por elementos casi transparentes a los neutrones, excepto por el uranio y molibdeno, se decidió utilizar vanadio (V) y aluminio (Al) para la síntesis de las fases MAX publicadas hasta la fecha: V_2AlC y V_4AlC_3 [304,306,307], por tener bajas secciones eficaces para la captura de neutrones térmicos [308,309], además, recordemos que en el proceso actual de producción de ^{99}Mo de Argentina (CNEA) mediante la fisión del ^{235}U , se usa aluminio en forma de aleación de UAl_x en los blancos de las mini placas tipo MTR [11].

El método más utilizado para la obtención de las fases MAX consiste en el uso de los precursores de los elementos M, A y X en polvo y someterlos luego a un proceso de combustión y sinterización, para lo cual se requieren altas velocidades de calentamiento y temperaturas de tratamiento (mayor a los 10 °C/min y 1.500 °C, respectivamente) y presiones superiores a 10 MPa [310–314]. Estas condiciones favorecen la producción de materiales cristalinos y densos, y en consecuencia, de escasa porosidad [304,306,311,313].

Dado que el propósito de esta tesis es la obtención de materiales porosos para poder extraer selectivamente el ^{99}Mo generado en el proceso de irradiación utilizando métodos de extracción líquida, se procedió a sintetizar las microesferas de V_2AlC y V_4AlC_3 , mediante la reducción carbotérmica de las resinas Diaion® CR11 y Amberlite® IRA-900Cl bajo las condiciones experimentales posibles de lograr, a saber, temperaturas por debajo de los 1.500 °C y bajo un flujo de Ar-H_2 o Ar con presiones próximas a la atmosférica; no es conveniente la aplicación de altas presiones para no inducir la densificación en los materiales. Para ello, se usaron las resinas Diaion® CR11 y Amberlite® IRA-900Cl como los moldes (templates) orgánicos precursores de carbono y una solución de metavanadato de amonio y nitrato de aluminio como los elementos X y A,

respectivamente, variando parámetros como concentración de las soluciones de V y Al, la relación volumen de solución-masa de las resinas y las velocidades de calentamiento de las muestras en el horno entre 1 y 5 °C/min. Se usaron valores de pH ácido igual a 2 para preparar las soluciones de contacto de V y Al con la resina Diaion® CR11 y pH alcalinos entre 10 y 12 para el contacto de dichas soluciones con la resina Amberlite® IRA-900Cl. Las muestras se redujeron carbotérmicamente a 1.475 °C y luego de que se cambió el tubo de alúmina por otro que resultó ser de menor calidad (el primero se fracturó), se utilizó 1.450 °C como temperatura máxima para las sintetizar las microesferas.

Se realizaron varios ensayos variando los parámetros antes mencionados y de todas esas pruebas bajo las condiciones empleadas, no se pudieron obtener las fases MAX de vanadio y aluminio, debido principalmente, a las altas temperaturas y rampas de calentamiento requeridas para la síntesis de estos materiales, y con el horno empleado, los valores máximos posibles fueron 1.475 °C y 5 °C/min inicialmente, y luego 1.450 °C por lo ya mencionado anteriormente; no era recomendable 10 °C/min para no comprometer la integridad de los componentes del horno.

A continuación, se muestra un resumen de la caracterización de los materiales obtenidos en el intento de síntesis de las fases MAX de V_2AlC y V_4AlC_3 .

4.4.1.1 Caracterización de las Microesferas de V y Al Reducidas Carbotérmicamente

Las microesferas obtenidas por la reducción carbotérmica de las resinas CR y AM cargadas con V y Al se caracterizaron mediante XRD y SEM para evaluar sus estructuras cristalinas y morfología. La Tabla 4.40 presenta las condiciones experimentales utilizadas para sintetizar algunas de las muestras más representativas.

Se usó la notación VAC-X por V: vanadio, Al: aluminio y C: carbono, y X: 1 – 7 para indicar el número de muestras sintetizadas.

Tabla 4.40. Resumen de los parámetros experimentales empleados en la síntesis de los materiales MAX

Muestra	Resina	V/m (L/g)	pH	V:Al ¹	Reducción carbotérmica ²			
					T (°C)	Rampa de calentamiento (°C/min)	t (h)	Gas
VAC-1	Diaion® CR11	0,100	2	4:1	1.475	1	24	Ar-H ₂
VAC-2		0,080		4:1				
VAC-3		0,100		3:1				
VAC-4	Amberlite® IRA-900Cl	0,250	10	2:1	1.475	1	24	Ar-H ₂
VAC-5		0,250	12	3:1				
VAC-6		0,167	12	1:1				
VAC-7		0,100	11	1:2				

1. Relación en moles

2. Se usaron los mismos valores de temperatura (T), tiempo de reducción carbotérmica (t), rampa de calentamiento y gas para todas las muestras

4.4.1.1.1 Difracción de Rayos X

En la Figura 4.67 se presentan los difractogramas de los materiales más representativos de vanadio y aluminio obtenidos con las resinas CR (Figura 4.67a) y AM (Figura 4.67b) luego de la reducción carbotérmica.

Se observa que la estructura mayoritaria obtenida con las resinas CR y AM es el carburo de vanadio V_8C_7 , en presencia de algunos planos de las estructuras de AlN y Al_2O_3 (este último se obtuvo sólo con la resina CR). Algunos autores señalan que la síntesis de algunos compuestos MAX con matrices de aluminio es compleja porque el aluminio no está en equilibrio con la mayoría de las fases MAX [315–317]. Wang informa que por encima de 950 °C el Al reacciona con la fase MAX de Ti_3AlC_2 para formar TiC y $TiAl_3$ [317].

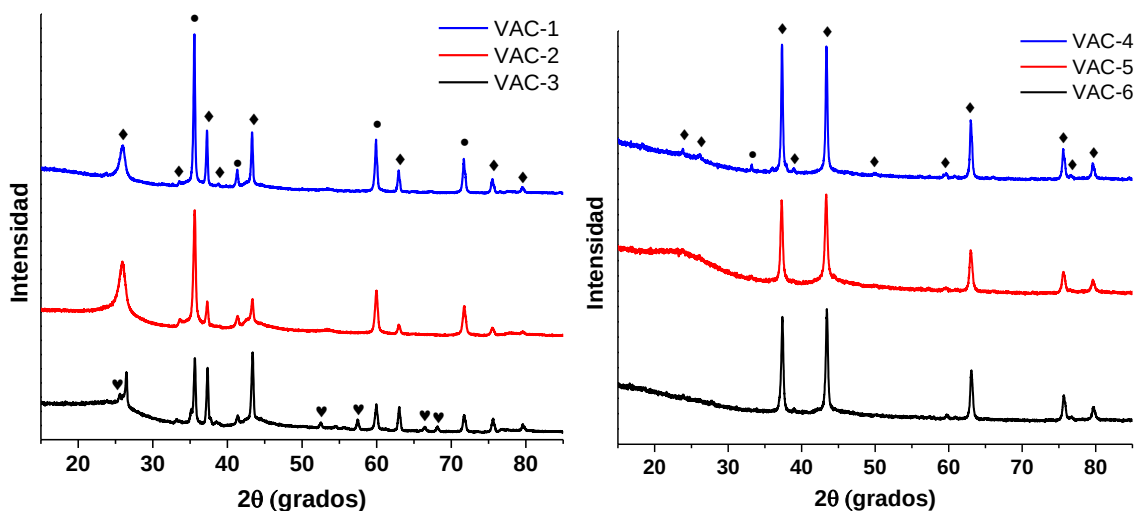


Figura 4.67. Difractogramas de las microesferas de vanadio y aluminio obtenidas por la reducción carbotérmica de la resina **a)** Diaion® CR11 y **b)** Amberlite® IRA-900Cl. Los símbolos ♦, • y ♥ indican las estructuras de V_8C_7 , AlN y Al_2O_3 , respectivamente

Por esta razón, es probable que en el presente caso el Al utilizado para sintetizar la fase MAX, reaccione con los elementos constituyentes de los grupos funcionales de las resinas utilizadas, por ejemplo, con el nitrógeno y oxígeno de los grupos iminodiacetato de la resina CR y con el nitrógeno del grupo amonio cuaternario de la resina AM, para formar, por un lado, las estructuras AlN y Al_2O_3 y favorecer, por otro lado, la formación del carburo de vanadio observado. Estas mismas estructuras se obtuvieron en la mayoría de las microesferas sintetizadas mediante reducción carbotérmica.

4.4.1.1.2 SEM-EDX

Se usó esta técnica para estudiar la morfología y composición elemental de las microesferas obtenidas. La Figura 4.68 presenta las micrografías y los análisis mediante EDX de la muestra VAC-7, por ser la más representativa de las microesferas sintetizadas por reducción carbotérmica. En ella, se observa la formación de cristales en la superficie de las microesferas sintetizadas por reducción carbotérmica, los cuales se pudieron identificar como aluminio mediante EDX.

Algunos autores han informado el uso de composiciones distintas de las estequiométricas de los precursores de partida, con un exceso de aluminio debido a su evaporación a altas temperaturas (su temperatura de fusión es 660 °C) en la síntesis de sus fases MAX [318,319]. Esto guarda relación

con las observaciones que se realizaron, el aluminio se evapora y difunde a través del material, formando especies minoritarias de AlN y Al_2O_3 (en algunos casos) y dando lugar a la formación mayoritaria del carburo de vanadio, tal como se observó en los resultados de XRD.

En algunos trabajos mencionan que para resolver el problema de la evaporación del aluminio y su posterior disgregación de la fase MAX, para formar otros compuestos con los precursores de partida, utilizan altas presiones (>10 MPa) además del exceso de aluminio en el compuesto de partida [315,317–319]. En el presente caso, sin embargo, la aplicación de altas presiones no es conveniente y la utilización de aluminio en exceso como material de partida, no resuelve el problema porque la muestra observada por SEX-EDX (VAC-7) contiene más aluminio que vanadio.

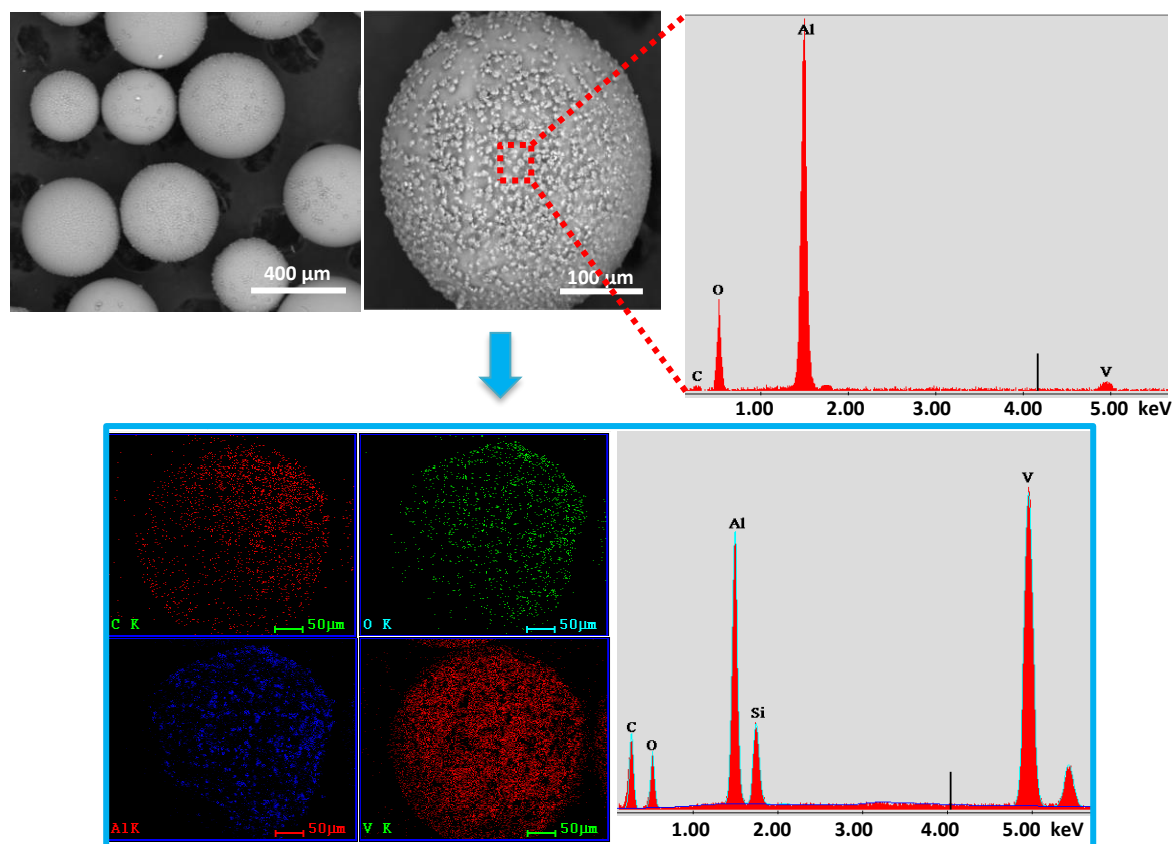


Figura 4.68. Micrografías y espectros de EDX de la muestra VAC-7

Dado que no se pudieron obtener las fases MAX de aluminio y vanadio deseadas, se decidió utilizar a los carburos de vanadio como posible blanco para la producción de ^{99}Mo . A continuación, se

presentan los resultados de los estudios de sorción de V en las resinas CR y AM, así como la caracterización de las microesferas sintetizadas por reducción carbotérmica.

4.4.2 Estudios de Sorción de Vanadio en Resinas Diaion® CR11 y Amberlite® IRA-900Cl

Para la síntesis de carburos de vanadio se utilizaron las resinas Diaion® CR11 y Amberlite® IRA-900Cl, con grupos funcionales de iminodiacetatos y amonio cuaternarios, respectivamente, como moldes (templates) orgánicos para la obtención de las microesferas carbonosas. Se analizaron las propiedades de sorción de vanadio en ambas resinas y luego se caracterizaron las microesferas sintetizadas por reducción carbotérmica para poder realizar los ensayos de sorción multielemental en el material óptimo.

4.4.2.1 Calibración de V en el Equipo de TXRF

Para poder cuantificar el vanadio en todas las soluciones preparadas, se realizó la calibración del equipo de TXRF. Del análisis de mínimos cuadrados de la recta del gráfico de la Figura 4.69 se obtuvo el valor de la pendiente, la cual corresponde al nuevo valor de sensibilidad del vanadio que se asignó al equipo. En la Tabla 4.41 se presentan los resultados del ajuste lineal para la ecuación $y = a + bx$.

El valor de sensibilidad encontrado ($S = 0,215$) se utilizó para cuantificar el vanadio presente en las soluciones, mediante la determinación del valor de C_v en la ecuación 3.11, con los valores de números de cuentas de vanadio y galio y de concentración conocida de galio.

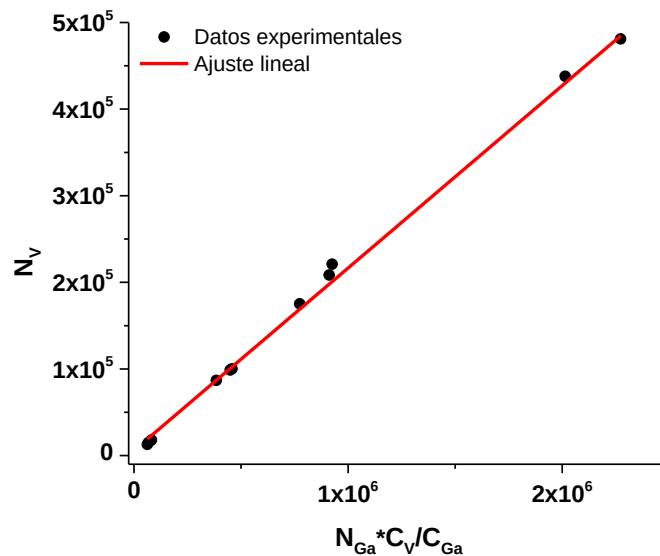


Figura 4.69. Gráfico de la curva de calibración de vanadio en el equipo de FXRT. N_V : Número de cuentas de vanadio, N_{Ga} : número de cuentas del estándar interno galio, C_V : concentración de vanadio y C_{Ga} : concentración de galio

Tabla 4.41. Resultados del ajuste de mínimos cuadrados de la curva de calibración de vanadio para la ecuación $y = a + bx$, donde a es la ordenada en el origen, b es la pendiente y R^2 es el coeficiente de correlación

Parámetros	Resultado
R^2	0,997
a	4843
b	0,215

4.4.2.2 Sorción de V en Resinas Diaion® CR11 y Amberlite® IRA-900Cl en función del pH

Se realizaron los ensayos de sorción de vanadio en función del pH en las resinas CR y AM (Figura 4.70), utilizando 10 ppm de una solución de vanadio, una relación V/m de 0,1 L/g y un tiempo de agitación de 24 horas a temperatura ambiente. La finalidad de este estudio es conocer el valor de pH óptimo para incorporar luego el vanadio en las resinas. Se empleó una baja concentración de vanadio para garantizar la solubilidad de las especies presentes en todo el rango de pH, especialmente en los más alcalinos.

En la Figura 4.70 se observa una alta dependencia del pH en la sorción de vanadio en las resinas, especialmente para CR. Bajo las condiciones experimentales utilizadas, el vanadio se adsorbe completamente (100 %) en CR para un valor de pH igual a 2, obteniéndose un segundo punto de sorción alto (20 %) en pH = 1 (Figura 4.70a). A valores de pH igual y superiores a 3 se produce una baja sorción del vanadio en esta resina. Asimismo, en la Figura 4.70b se observa que la sorción del vanadio en la resina AM se ve favorecida con el aumento del pH, obteniéndose la mayor incorporación en el rango de pH 5–11. A valores de pH más ácidos (≤ 2), la sorción de vanadio es muy baja, alrededor del 5 %.

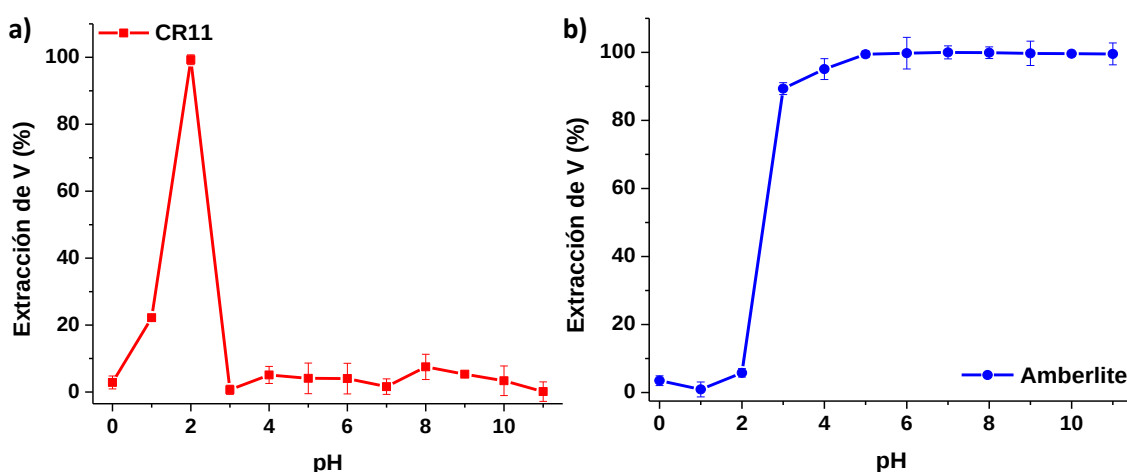


Figura 4.70. Extracción de vanadio en función del pH usando las resinas **a)** Diaion® CR11 y **b)** Amberlite® IRA-900Cl

Las diferencias observadas en la sorción de vanadio en las resinas CR y AM, se debe a la influencia del pH en la ionización de los grupos funcionales de ambas resinas y en la especiación de los iones de vanadio en la solución.

La química acuosa del vanadio pentavalente, V(V), es extremadamente compleja, en especial a altas concentraciones. Dependiendo del pH, de la concentración y de la fuerza iónica, el vanadio(V) existe como especies monoméricas y poliméricas de oxovanadatos [320–323]. A bajas concentraciones de V(V) dominan las especies monoméricas de oxovanadato, como el ión pervanadilo (VO_2^+) presente en condiciones ácidas, el ácido vanádico (H_3VO_4) de proporción minoritaria en el rango de pH 2–5 y sus tres bases conjugadas H_2VO_4^- , HVO_4^{2-} y VO_4^{3-} , predominando este último (anión ortovanadato) en condiciones fuertemente alcalinas. Por otro lado, a medida que aumenta la

concentración de V(V) y disminuye el pH, se produce la oligomerización de los monómeros a dímeros (V_2 , $[V_2O_7]^{4-}$), tetrámeros (V_4 , $[V_4O_{12}]^{4-}$) y decámeros (V_{10} , $[V_{10}O_{27}(OH)]^{5-}$), hasta formar el precipitado de pentóxido de vanadio (V_2O_5) [322,324–326].

Alrededor del valor de concentración utilizado (10 mg/L), es probable que el vanadio pentavalente se encuentre en las formas iónicas VO_2^+ , $H_2VO_4^-$, HVO_4^{2-} , VO_4^{3-} , V_{10} (éste posiblemente como $H_3V_{10}O_{28}^{3-}$, $H_2V_{10}O_{28}^{4-}$ o $HV_{10}O_{28}^{5-}$), $[V_4O_{12}]^{4-}$ y $[H_2V_2O_7]^{2-}$ en el rango de pH de 0 a 14 [322,325,327–329]. En la Figura 4.71 se presenta el diagrama de especiación del vanadio en función de la concentración y del pH (Figura 4.71a), así como los perfiles de especiación del vanadio en función del pH para una concentración de vanadio de 0,2 mM (Figura 4.71b), tomados de Greenwood (1997) [328] y Chen (2017) [322], respectivamente.

En la sorción del vanadio en la resina CR, se observa que la especie dominante en pH = 2 es el ion VO_2^+ , el cual es adsorbido totalmente en esta resina al valor de concentración utilizado (Figura 4.71b). Según la estructura de la resina a pH = 2, el grupo iminodiacetato se encuentra protonado, con una carga neta positiva sobre el nitrógeno del grupo amino (Figura 4.26). Por lo tanto, debido a las repulsiones electrostáticas entre el ion pervanadilo y el grupo amino es probable que la adsorción del vanadio en la resina se produzca mediante la formación de complejos, tal vez en una relación 1:1 [330]. La baja sorción a valores de pH ≥ 3 , se debe quizás a que las repulsiones electrostáticas entre los grupos carboxilatos (Figura 4.26) con las especies aniónicas del vanadio (Figura 4.71b) son más fuertes que la posible formación de complejos.

Para la resina AM, la baja retención del vanadio producida a valores de pH ácidos (≤ 2) se debe seguramente a las fuerzas de repulsión entre el catión VO_2^+ con la carga neta positiva del grupo amonio cuaternario de la resina. Con el aumento del pH a valores ≥ 3 , se produce la formación de especies aniónicas del vanadio, los cuales se adsorben a la resina por el intercambio aniónico con los iones Cl^- presentes en ella. De acuerdo a los diagramas de la Figura 4.71, se produciría la sorción de los decavanadatos en menor proporción (aproximadamente 90 %), y de los aniones mononucleares $H_2VO_4^-$ y HVO_4^{2-} en mayor proporción (100 %).

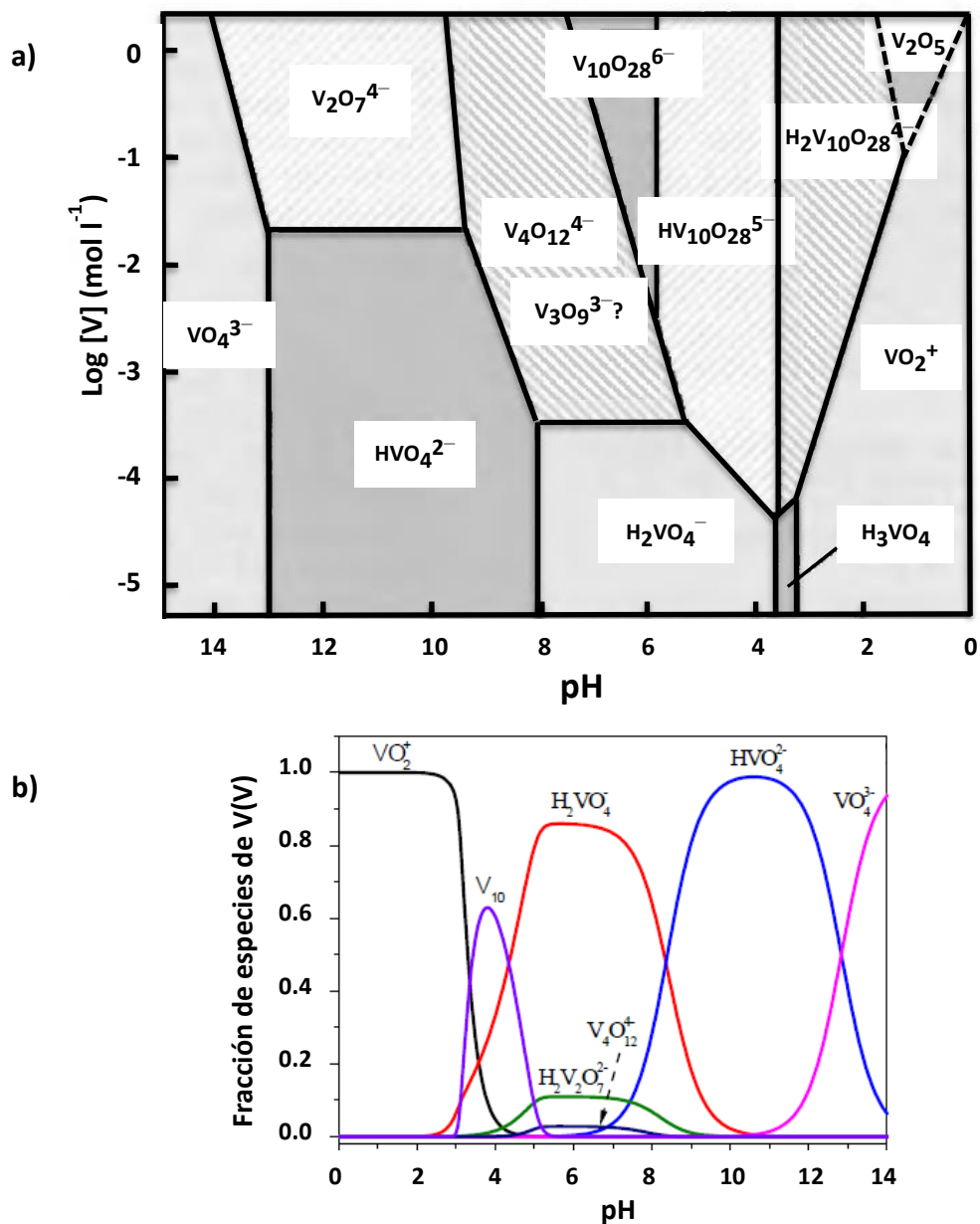


Figura 4.71. Diagramas de especiación de V(V) **a)** En función de la concentración y pH [328] y **b)** En función del pH para una concentración de vanadio de 0,2 mM [322]

4.4.2.3 Capacidad de Carga de V en la Resina Amberlite® IRA-900Cl

Para poder conocer la carga máxima y las formas de interacción del vanadio y las resinas, se emplearon los modelos de Langmuir, Freundlich y Dubinin-Radushkevich para ajustar los datos experimentales medidos. En la Figura 4.72 se presentan los resultados obtenidos en la

determinación de la incorporación (ecuación 3.2) de vanadio en la resina AM en función de la variación de la relación V/m, utilizando para ello una solución acuosa de 100 mg/L de vanadio, a un valor de pH = 6 (en agua sin modificación) y para un día de agitación de las soluciones en contacto con la resina AM a temperatura ambiente. La cuantificación del vanadio de las soluciones, antes y después del contacto con las resinas, se hizo mediante TXRF.

Dado que la capacidad de carga del vanadio en la resina CR resultó ser muy baja (alrededor de 8 mg/g), incluso para un alto valor de relación V/m (3 L/g) y, considerando que para la preparación de los materiales se emplea una relación V/m adecuada para escala de laboratorio, no se mostrará la curva de capacidad de carga en CR ni se tomará en cuenta este material en la discusión posterior.

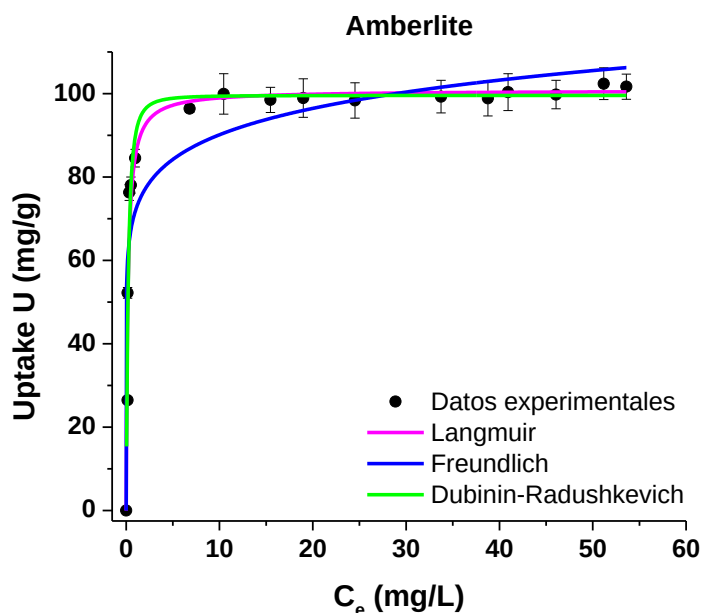


Figura 4.72. Curva de capacidad de carga de V en la resina Amberlite® IRA-900Cl

Del ajuste de los modelos, se obtuvieron los parámetros principales, los cuales se indican en la Tabla 4.42. Es importante mencionar que la curva de capacidad de carga obtenida en AM corresponde a las condiciones experimentales empleadas, ya que la capacidad de sorción depende del pH, concentración, tiempo de agitación, así como también del área superficial y porosidad del material [99,331].

Recordando que el modelo de Langmuir asume una adsorción en monocapa en un material homogéneo con sitios de adsorción energéticamente equivalentes [99,235], el de Freundlich supone una adsorción reversible en multicapas en superficies heterogéneas [102,235] y el de Dubinin-Radushkevich infiere que la adsorción ocurre inicialmente en los sitios más energéticamente favorables y luego mediante la formación de multicapas [278,280], se infiere que la adsorción de vanadio se produce a través de la incorporación inicial de la especie $V_3O_9^{3-}$ o $V_4O_{12}^{4-}$ en los sitios más favorables de la resina AM, seguido de un posible llenado en multicapas entre las especies de vanadio ya adsorbidas con las especies por adsorber, dado que el valor de coeficiente de correlación R^2 del modelo de D-R es el más alto de todos (Tabla 4.42).

Tabla 4.42. Parámetros calculados del ajuste de la curva de capacidad de carga de V en la resina Amberlite® IRA-900Cl con los modelos de Langmuir, Freundlich y Dubinin-Radushkevich (D-R)

Langmuir			Freundlich			Dubinin-Radushkevich		
q_m	b	R^2	K	n	R^2	Q_m	β	R^2
100,8	5,451	0,959	71,93	10,02	0,858	99,59	0,0343	0,966

De los parámetros de los modelos, tenemos que el valor de R_L determinado con la ecuación 3.9, indica si el proceso es favorable ($0 < R_L < 1$), desfavorable ($R_L > 1$), lineal ($R_L = 1$) o irreversible ($R_L = 0$) [103], que el factor n de Freundlich se relaciona con la intensidad del proceso de adsorción, teniendo que si $1 < n < 10$ la adsorción es favorable y que la energía de adsorción, E , calculada con la ecuación 3.10 indica si la sorción es física ($E < 8$ kJ/mol) o química (8 y 16 kJ/mol) [99,103]. Al evaluar los parámetros de la Tabla 4.42 y calcular los valores R_L (0,0018) y E (3,82), se concluye que la sorción de vanadio en la resina AM es favorable ($0 < R_L < 1$) y que procede mediante interacciones físicas tipo Coulombianas ($E < 8$ kJ/mol), lo que sugiere que los aniones $V_3O_9^{3-}$ o $V_4O_{12}^{4-}$ inicialmente incorporados por intercambio iónico podrían interactuar con otros iones del mismo tipo, generando así una sorción en multicapas. El valor de $n > 10$ obtenido del modelo de Freundlich podría deberse al mal ajuste de los datos experimentales de la capacidad de carga con este modelo ($R^2 < 0,90$).

Con respecto a la carga máxima en el equilibrio, los valores obtenidos de los modelos de Langmuir (100,8 mg/g) y D-R (99,59 mg/g) se aproximan bastante al valor experimental (99,96 mg/g), siendo ligeramente más cercano el del modelo D-R.

4.4.2.4 Cinética de sorción de V en la Resina Amberlite® IRA-900Cl

Se realizó este estudio para conocer el tiempo de incorporación de vanadio en la resina AM y también para analizar los posibles mecanismos involucrados en los procesos de sorción, empleando tres modelos ampliamente utilizados, pseudo-primer orden, pseudo-segundo orden y el de difusión intrapartícula. Para ello, se utilizó una concentración de 100 ppm de vanadio, una relación V/m de 0,2 L/g y un pH aproximado a 6 en agua (sin modificación). La carga de vanadio en la resina se calculó con la ecuación 3.2, con los valores de concentración determinados mediante TXRF.

4.4.2.4.1 Modelos de Pseudo-Primer Orden (PPO) y Pseudo-Segundo Orden (PSO)

La curva de cinética de sorción de vanadio en la resina AM con el ajuste de los modelos de PPO y PSO se presentan en la Figura 4.73.

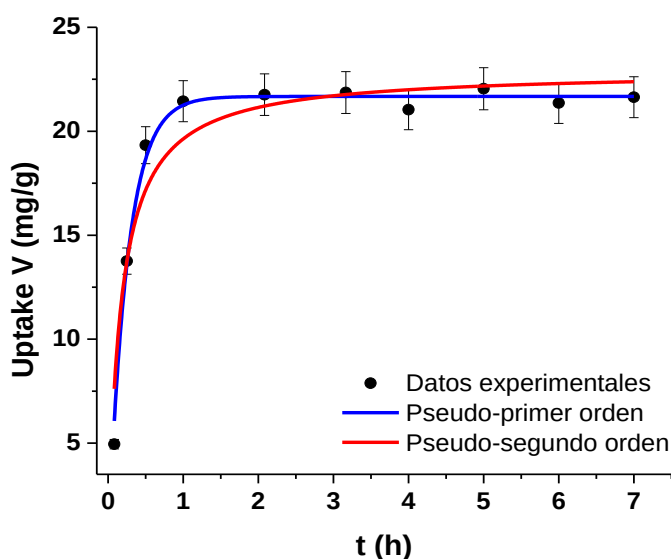


Figura 4.73. Estudios de cinética de adsorción de vanadio en la resina Amberlite® IRA-900Cl, manteniendo constante la concentración de vanadio en 100 mg/L, la relación V/m en 0,2 L/g y el pH próximo a 6

En la Figura 4.73 se observa que la cinética de sorción de vanadio en la resina es bastante rápida, lográndose la carga máxima alrededor de la hora, bajo las condiciones experimentales empleadas.

Se utilizaron las ecuaciones 3.3 y 3.4 para realizar el ajuste de los datos de cinética con los modelos de Lagergren o pseudo-primer orden (PPO) y de pseudo-segundo orden (PSO) con la finalidad de conocer si la sorción de vanadio en la resina AM se produce mediante interacciones físicas o químicas, respectivamente [189,272]. Los parámetros obtenidos de los ajustes se presentan en la Tabla 4.43.

Tabla 4.43. Parámetros cinéticos obtenidos del ajuste de los datos de cinética de sorción de V en la resina Amberlite® IRA-900Cl con los modelos de pseudo-primer orden (PPO) y pseudo-segundo orden (PSO)

Parámetro	PPO	PSO
q_e (mg/g)	21,68	22,92
k_1 (min ⁻¹)	1,712	-
k_2 (min ⁻¹)	-	136,8
R^2	0,990	0,925

El valor del coeficiente de correlación (R^2) del modelo de PPO es superior al del PSO (Tabla 4.43), lo que significa que la especie $V_3O_9^{3-}$ o $V_4O_{12}^{4-}$ del vanadio se adsorbe en la resina AM mediante interacciones electrostáticas de intercambio iónico con los iones Cl^- del grupo amonio cuaternario. Con respecto a los valores de la carga máxima en el equilibrio (q_e) de la Tabla 4.43, se observa que el derivado del modelo PPO (21,68 mg/g) es el más cercano al valor experimental (21,56 mg/g).

Este resultado de incorporación de las especies de vanadio $V_3O_9^{3-}$ o $V_4O_{12}^{4-}$ en la resina AM mediante intercambio iónico, coincide con el obtenido en el estudio de capacidad de carga (ver sección 4.4.2.3), lo cual era lo esperado porque AM es una resina de intercambio aniónico.

4.4.2.4.2 Modelo de Difusión Intrapartícula

Debido a la porosidad de la resina AM, se utilizó el modelo de difusión intrapartícula de Weber y Morris (ec. 3.5) [99,195] para estudiar los procesos de difusión que están involucrados en la sorción de vanadio en la resina AM. Entre los procesos que limitan la velocidad de sorción se encuentra el de difusión externa, que involucra la transferencia del adsorbato a través de la capa líquida y el de difusión interna, que comprende el transporte del adsorbato desde la capa líquida hacia el material sólido. Estos mecanismos dependen del tamaño de la molécula del soluto, de la concentración y

coeficiente de difusión del ion metálico, del pH de la solución y de la distribución de tamaño y volumen de poro del material adsorbente [184,195,276].

El modelo de Weber y Morris asume que el proceso de transferencia del adsorbato desde la capa límite hacia el material adsorbente (difusión intrapartícula) es el único mecanismo que controla el proceso de sorción si de la representación gráfica de la carga en función de la raíz del tiempo (q_t vs $t^{1/2}$) se obtiene una línea recta que intersecta el origen ($C = 0$) [194,277]. Los resultados del ajuste con este modelo y los parámetros obtenidos se presentan en la Figura 4.74 y en la Tabla 4.44, respectivamente.

La presencia de más de un segmento lineal en la sorción de V en la resina AM (Figura 4.74) indica que más de un proceso limita la sorción de vanadio, asociando cada tramo a un proceso en particular cuya velocidad viene dado por la pendiente de estos segmentos. En general, el primer tramo en este modelo está asociado a la difusión externa del V a través de la capa límite hacia los materiales, el cual no se incluye por la alta velocidad de este proceso. El segundo segmento corresponde a la difusión interna (intrapartícula) del V en la matriz polimérica de la resina y el tercero se debe al equilibrio [189,195].

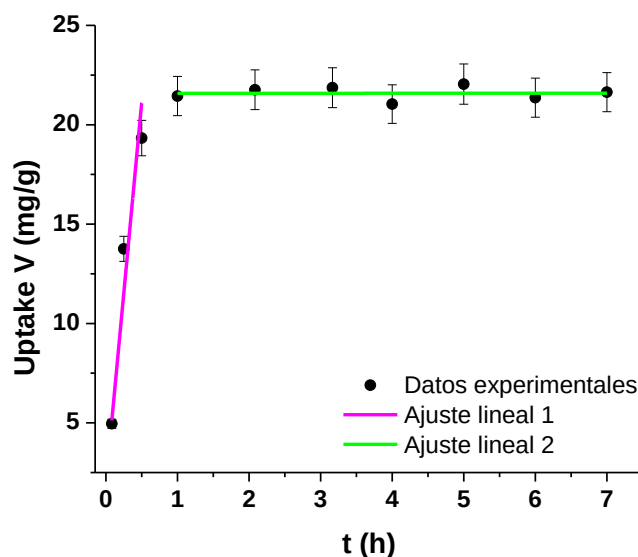


Figura 4.74. Ajuste de la cinética de sorción de vanadio en Amberlite® IRA-900Cl mediante el modelo de difusión intrapartícula, usando una solución de 100 ppm de vanadio, una relación V/m de 0,2 L/g y un pH próximo a 6

Los dos segmentos lineales observados en la Figura 4.74 en la sorción de V en la resina AM corresponden a la difusión interna y al equilibrio. Como se dijo anteriormente, el tramo correspondiente a la difusión externa no pudo ser determinado por ser muy rápido. En cuanto al tiempo de duración de los otros procesos, el de difusión interna se presenta durante aproximadamente 30 minutos, alcanzándose el equilibrio después de los 60 minutos.

Tabla 4.44. Parámetros derivados del ajuste lineal de la cinética de sorción de V en la resina Amberlite® IRA-900Cl con el modelo de difusión intrapartícula de Weber y Morris

Parámetro	Línea 1	Línea 2
$k_i(\text{mg/g})$	38,3	7,85E-4
$C (\text{min}^{-1})$	1,93	21,6
R^2	0,911	4E-05

Al comparar las constantes de los dos tramos lineales, se observa que la correspondiente a la difusión interna es mayor a la del equilibrio, atribuyendo la lentitud de este último proceso a la posible saturación de los sitios activos del material y la disminución de la concentración del V en solución [184,278]. El coeficiente R^2 mayor a 0,9 del tramo de difusión intrapartícula (Línea 1 en la Tabla 4.44) indica que el modelo de Weber y Morris se ajusta bien a los datos experimentales.

4.4.3 Reducción Carbotérmica de V incorporado en la Resina Amberlite® IRA-900Cl

Luego de los ensayos de sorción de vanadio en la resina AM, se procedió a la evaluación de la temperatura de reducción carbotérmica en la síntesis de las microesferas de carburos de vanadio. Inicialmente, se realizó la carga de V en la resina AM y luego se redujeron carbotérmicamente todas las muestras a distintas temperaturas.

4.4.3.1 Incorporación de V en la Resina Amberlite® IRA-900Cl

Para cargar V en la resina AM se utilizó una solución de 500 ppm de V a pH alrededor de 6,5 (en agua, sin modificación), con una relación V/m de 0,167 L/g y un tiempo de agitación de 48 horas. La cantidad de V incorporado se calculó con la ecuación 3.2, cuantificando el V en las soluciones

mediante TXRF. La carga de las muestras fue aproximadamente 80 mg de V por gramo de la resina AM.

Las muestras de V en la resina AM se analizaron mediante FTIR para evaluar las diferencias en los modos vibracionales de los grupos funcionales característicos de esta resina.

4.4.3.1.1 Análisis Mediante FTIR de la Resina Amberlite® IRA-900Cl Cargada con V

Se realizó un análisis de FTIR para evaluar los cambios en las bandas de los grupos funcionales de la resina AM luego de la adsorción del vanadio. Los resultados se presentan en la Figura 4.75, indicando en rojo la resina AM sin carga (muestra Amberlite) y en azul la resina AM cargada con vanadio (muestra V-Amberlite). Las medidas se realizaron desde 700 hasta 3.900 cm^{-1} y luego se realizó una magnificación de la zona de 700 a 1.700 cm^{-1} .

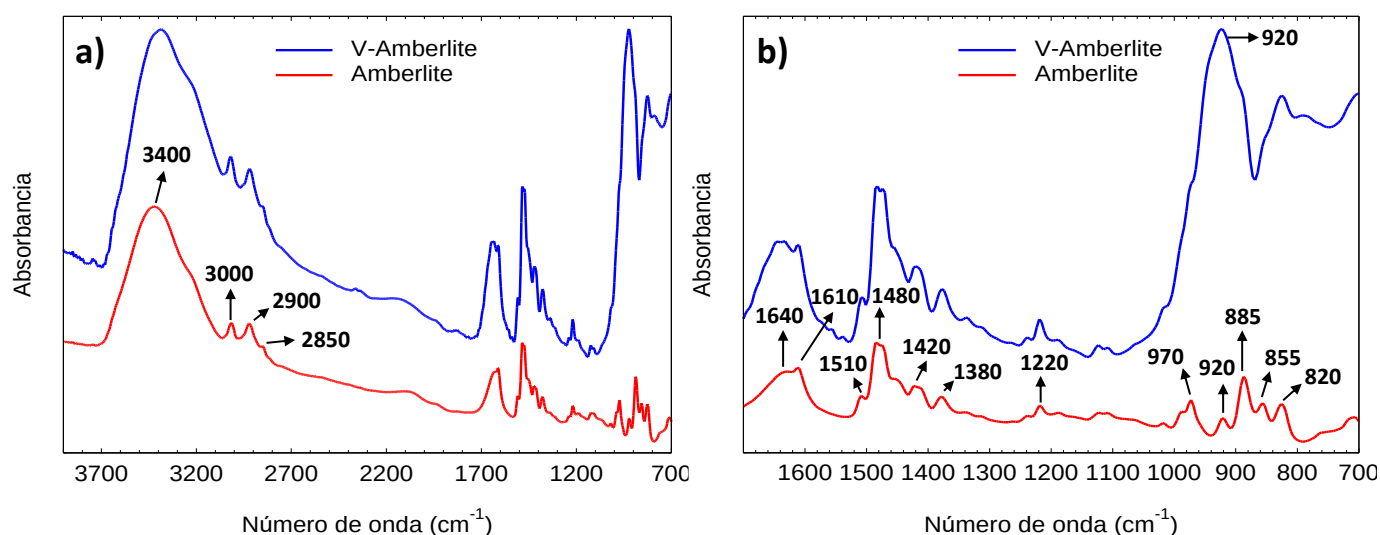


Figura 4.75. Espectro FTIR de la resina Amberlite® IRA-900Cl sin carga (rojo), muestra Amberlite, y cargada con vanadio (azul), muestra V-Amberlite, analizado: **a)** desde 700 hasta 3.900 cm^{-1} y **b)** ampliación en 700 – 1.700 cm^{-1}

En la Figura 4.75 se indican los principales picos de las vibraciones de los grupos funcionales de la resina AM sin carga y cargada con vanadio. A grandes rasgos se observa que las posiciones e intensidades de los picos de las muestras Amberlite y V-Amberlite son muy similares entre sí,

excepto por las bandas observadas en el rango de 700 a 1.000 cm^{-1} , en cuyo caso, la aparición de una banda ancha entre 870 y 970 cm^{-1} de la muestra V-Amberlite solapa algunos de los picos de la resina AM sin carga presentes en este intervalo.

La banda ancha observada en 3.400 cm^{-1} en las muestras Amberlite y V-Amberlite, corresponde a la vibración de estiramiento del O-H del agua [332–334]. Los dos picos ubicados en 2.850 y 2.900 y otro en 3.000 cm^{-1} , se deben a los estiramientos simétricos y antisimétricos de los C-H alifáticos pertenecientes a los grupos CH_2 y a las vibraciones de los grupos CH aromáticos, respectivamente, todos correspondientes a la matriz de poliestireno-divinilbenceno de la resina AM [243,332,334]. Los picos apreciados entre 1.420 y 1.490 cm^{-1} se atribuyen a los grupos C-H conectados al anillo aromático, el de 1.610 cm^{-1} al estiramiento C-C de los anillos de benceno y el de 1.640 cm^{-1} a las moléculas de agua adsorbidas [243,332]. El pico pequeño de 1.510 cm^{-1} se debe a la vibración del esqueleto de los anillos de benceno [333]. Los picos en 1.220 y 970 cm^{-1} corresponden a las vibraciones de balanceo del grupo CH_3 y de estiramiento antisimétrico y simétrico, respectivamente, de CCN en $-\text{CH}_2-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$, y el ubicado en 1.380 cm^{-1} se atribuye a la vibración de deformación simétrica de CH_3 [244].

En la región de 700 a 1.000 cm^{-1} , tenemos que los picos observados en la resina AM sin carga en 820 y 855 cm^{-1} se deben las vibraciones de las deformaciones fuera del plano de C-H en los anillos de benceno sustituidos y el otro pico cerca en 885 cm^{-1} se atribuye a la vibración de estiramiento de C-N de los grupos amonio cuaternario [243,244,332]. La aparición de la banda ancha alrededor de 920 cm^{-1} en la muestra V-Amberlite, se debe a los modos de vibración de V-O de las especies de vanadio [335,336], indicando la sorción de vanadio en la resina AM.

4.4.3.2 Dependencia de la Temperatura de Reducción Carbotérmica

Se evaluó la influencia de distintas temperaturas de reducción carbotérmica en la formación de estructuras cristalinas, porosidad, área superficial y en la morfología de las microesferas sintetizadas, con la finalidad de seleccionar las microesferas con mejores propiedades para los ensayos de sorción multielemental.

La Tabla 4.45 presenta los valores de temperaturas empleados en la reducción carbotérmica de la resina Amberlite® IRA-900Cl cargada con vanadio durante 2 y 24 horas, con rampas de

calentamiento y enfriamiento de 1 °C/min y bajo una atmósfera de Ar-H₂. Se empleó la notación VA-T-t_{trat} para el nombre de las muestras, en donde V = vanadio, A = resina AM, T = temperatura y t_{trat} = tiempo de reducción carbotérmica.

Tabla 4.45. Valores de temperaturas y tiempos de la reducción carbotérmica de las microesferas de carburos de vanadio en Amberlite® IRA-900Cl

Muestra	t _{trat} (h)	T (°C)
VA-900-2	2	900
VA-1100-2		1.100
VA-1200-2		1.200
VA-1300-2		1.300
VA-1450-2		1.450
VA-900-24	24	900
VA-1100-24		1.100
VA-1200-24		1.200
VA-1300-24		1.300
VA-1450-24		1.450

A continuación, se presenta la caracterización de las microesferas de carburos de vanadio en Amberlite® IRA-900Cl obtenidas de la reducción carbotérmica.

4.4.3.3 Caracterización de las Microesferas Sintetizadas por Reducción Carbotérmica

Las microesferas de carburos de vanadio sintetizadas por reducción carbotérmica se caracterizaron mediante las técnicas de XRD, adsorción de N₂ y SEM-EDX para conocer sus propiedades estructurales, texturales y superficiales.

4.4.3.3.1 Difracción de Rayos X

Se empleó esta técnica para identificar las fases cristalinas formadas y tamaño de cristalito de las microesferas obtenidas a las distintas temperaturas y tiempos de reducción carbotérmica. Los difractogramas de las microesferas sintetizadas por la reducción carbotérmica de la resina AM cargada con vanadio se presentan en la Figura 4.76 y los tamaños de cristalito en la Tabla 4.46. Los

tamaños de cristalito se determinaron con la herramienta de cálculo Scherrer del software comercial X'Pert HighScore Plus del difractómetro.

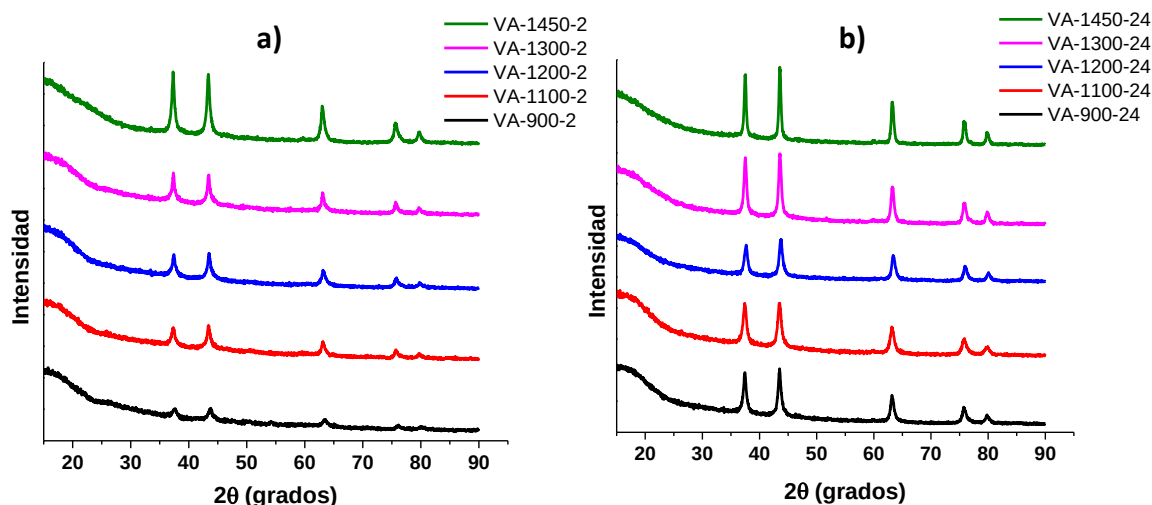


Figura 4.76. Difractogramas de las microesferas de carburos de vanadio obtenidos por la reducción carbotérmica de la resina Amberlite® IRA-900Cl cargada con vanadio a 900, 1.100, 1.200, 1.300 y 1.450 °C durante **a)** 2 h y **b)** 24 h

En la Figura 4.76, los picos de difracción de 2θ observados alrededor de 37, 43, 63, 76 y 80° corresponden a los planos (111), (200), (220), (311) y (222), respectivamente, de la fase cúbica VC obtenida a partir de los 900 °C, lo que coincide con lo informado en otros trabajos [337,338]. Se observa que, por lo general, se produce una reducción en el ancho de los picos y su intensidad con el aumento de la temperatura y tiempo de duración de la reducción carbotérmica, indicando una dependencia proporcional de la cristalinidad de las microesferas con la temperatura y el tiempo. Esta proporcionalidad de la cristalinidad está relacionada con el tamaño de cristalito, cuyos valores y representación gráfica se presentan en la Tabla 4.46 y en la Figura 4.77, respectivamente.

Tabla 4.46. Tamaños de cristalito de las microesferas sintetizadas por la reducción carbotérmica de la resina Amberlite® IRA-900Cl cargada con vanadio a diferentes temperaturas y tiempos

Muestra	t_{trat} (h)	T (°C)	Tamaño de cristalito (nm)
VA-900-2	2	900	11,9
VA-1100-2		1.100	15,8
VA-1200-2		1.200	15,9
VA-1300-2		1.300	17,1
VA-1450-2		1.450	18,3
VA-900-24	24	900	9,6
VA-1100-24		1.100	13,6
VA-1200-24		1.200	14,9
VA-1300-24		1.300	20,7
VA-1450-24		1.450	31,2

En la Figura 4.77 se observa que el tamaño de cristalito es proporcional al aumento de la temperatura, siendo esta tendencia de crecimiento más marcada para las microesferas reducidas carbotérmicamente durante 24 horas. Hasta 1.200 °C, la tendencia de incremento del tamaño de cristalito es muy similar entre las microesferas reducidas carbotérmicamente durante 2 y 24 horas, con valores muy próximos entre sí, y para 1.300 y 1.450 °C se observa que la pendiente de crecimiento del tamaño de cristalito de las microesferas reducidas carbotérmicamente durante 24 horas es mucho mayor que la correspondiente a las microesferas reducidas carbotérmicamente durante 2 horas. Este crecimiento de tamaño de cristalito se debe probablemente al suministro de energía proveniente de las altas temperaturas y tiempos de la reducción carbotérmica, que favorece la nucleación y el crecimiento de los mismos.

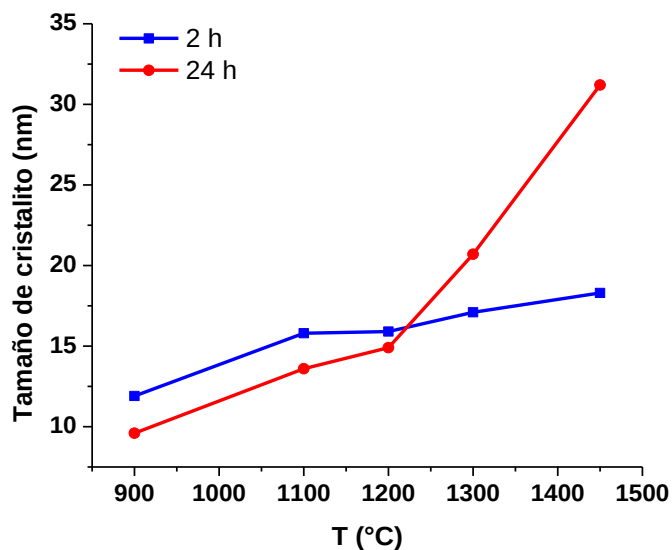


Figura 4.77. Efecto de la temperatura en el tamaño de cristalito de las microesferas de carburos de vanadio para 2 y 24 horas de reducción carbotérmica

4.4.3.3.2 Adsorción de N₂

Mediante la adsorción de nitrógeno a 77 K se determinó el área superficial específica, la distribución, tamaño y volumen de poros de las microesferas obtenidas por la reducción carbotérmica a diferentes temperaturas y tiempos. Se utilizó el método BET para determinar el área superficial específica BET [293,339], el de DFT para obtener el tamaño, distribución y volumen de poro de las microesferas, usando una geometría de placas paralelas [128,130] y el de t-plot para estimar el área superficial de microporo y externa, así como el volumen de microporo [254]. Las isothermas y distribuciones de poros de los carburos de vanadio sintetizados se presentan en la Figura 4.78.

Se observa una variación en las isothermas de adsorción acompañadas de lazos de histéresis, y en la distribución de tamaños de poros con la temperatura y tiempo de la reducción carbotérmica. La formación de histéresis se produce por la condensación capilar en tamaños de poros mayores al valor de ancho crítico, que para el nitrógeno es cerca de 4 nm [128,339]. Según la clasificación de la IUPAC, las isothermas observadas corresponden al tipo IV y los lazos de histéresis a los tipos H4 y H5, indicando la presencia de mesoporos en el material (por las isothermas) y de microporos con posibles mesoporos parcialmente bloqueados (por los tipos H4 y H5, respectivamente) [125,127].

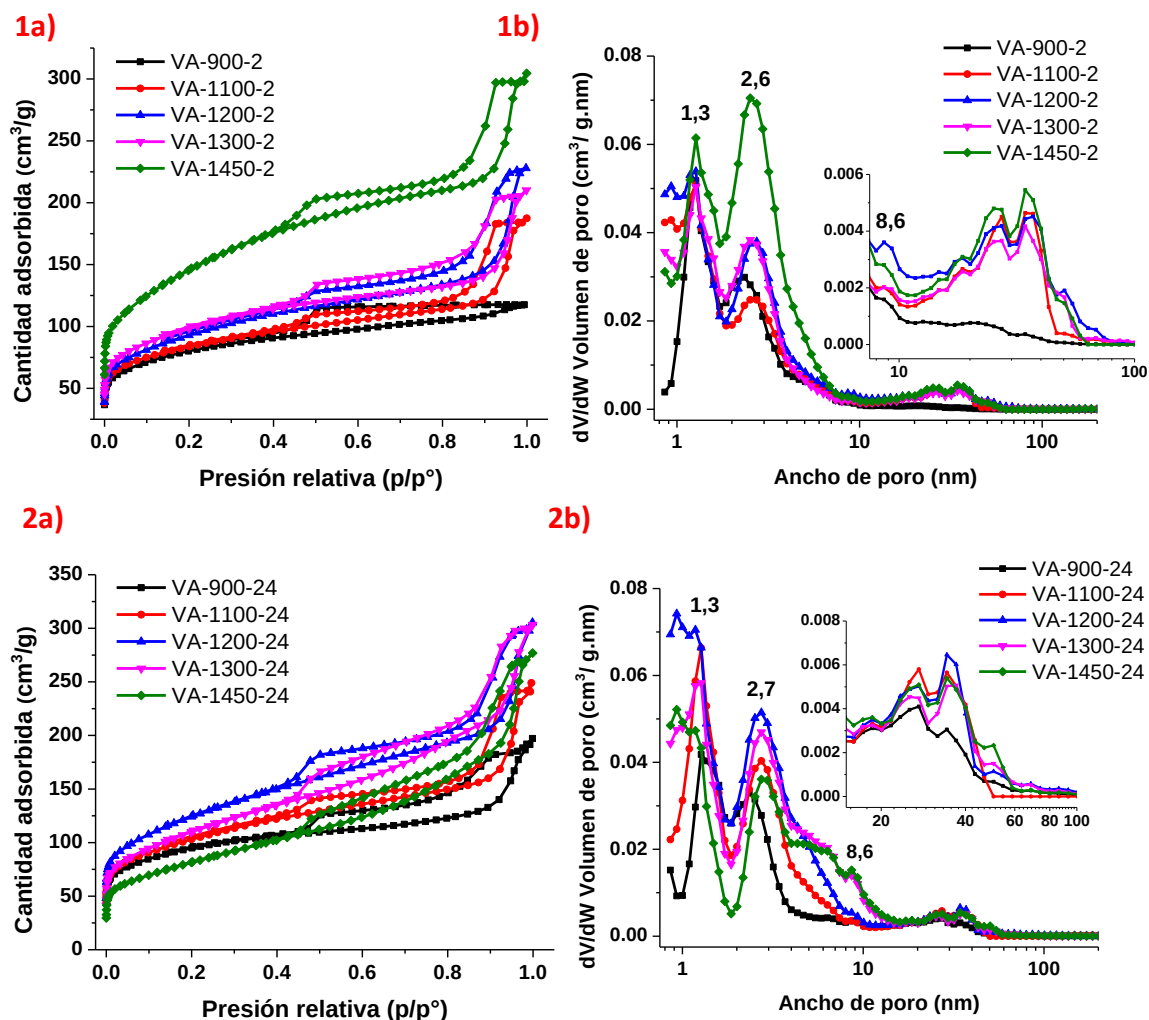


Figura 4.78. Mediciones de adsorción de nitrógeno a 77 K de las microesferas de carburos de vanadio reducidas carbotérmicamente a varias temperaturas. **a)** Isothermas de adsorción-desorción de N_2 a 77 K. **b)** Distribuciones de tamaño de poro obtenido mediante DFT. Los números **1** y **2** corresponden a los tiempos de tratamiento de 2 y 24 horas, respectivamente

La distribución de tamaño de poros (Figura 4.78-1b y 2b) confirma la presencia de microporos y mesoporos en el material. La Tabla 4.47 presenta los valores de las áreas superficiales, volúmenes y tamaños de poros derivados del análisis de adsorción de nitrógeno a 77 K de las microesferas de carburos de vanadio.

Tabla 4.47. Propiedades texturales de las microesferas de carburos de vanadio reducidas carbotérmicamente a distintas temperaturas y tiempos, resultantes del análisis de adsorción de nitrógeno a 77 K

Muestra	t_{trat} (h)	T (°C)	BET (m ² /g)	V_T (cm ³ /g)	d_{poro} (nm)	t-plot		
						S_{micro} (m ² /g)	S_{ext} (m ² /g)	V_{micro} (cm ³ /g)
VA-900-2	2	900	267,07	0,15772	1,3/2,3/8,6	72,058	195,01	0,03866
VA-1100-2		1.100	285,91	0,26569	1,3/2,6/8,6/20-47	99,850	186,06	0,04801
VA-1200-2		1.200	323,14	0,32665	1,3/2,6/8,6/20-50	66,254	256,89	0,03142
VA-1300-2		1.300	324,10	0,29743	1,3/2,6/8,6/20-50	69,724	254,38	0,04070
VA-1450-2		1.450	509,18	0,42820	1,3/2,6/8,6/20-50	52,520	456,66	0,02542
VA-900-24	24	900	319,35	0,27709	1,3/2,3/20-50	104,57	214,78	0,05263
VA-1100-24		1.100	340,41	0,35689	1,3/2,7/20-50	70,606	269,81	0,04140
VA-1200-24		1.200	434,65	0,43502	1,0/1,3/2,7/20-50	73,916	360,73	0,03433
VA-1300-24		1.300	388,19	0,43666	1,0/1,3/2,7/8,6/20-50	47,830	340,36	0,02133
VA-1450-24		1.450	290,28	0,40325	1,0/1,3/2,7/8,6/20-50	25,056	265,23	0,01017

BET: área superficial específica

V_T : volumen total de poro obtenido por DFT

d_{poro} : tamaño de poro obtenido por DFT

S_{micro} : área superficial relativa a los microporos

S_{ext} : área superficial externa

V_{micro} : volumen de microporos

Para las microesferas reducidas carbotérmicamente durante 2 horas se observa un incremento del área específica BET proporcional a la temperatura, lo cual parece guardar relación con el volumen total de poro, por presentar la misma tendencia de incremento a modo general. Las otras propiedades de áreas de microporos, externa y volumen de microporos no indican una clara tendencia. Por otro lado, en las microesferas reducidas carbotérmicamente durante 24 horas se observa un incremento inicial del área BET con la temperatura hasta 1.200 °C, seguido de un posterior descenso para los valores correspondientes a 1.300 y 1.450 °C. Estos aumentos y disminuciones del área BET están asociados con el volumen total de poro, dado que los otros parámetros no indican una variación similar a la observada en las áreas BET. Todas estas observaciones se presentan gráficamente en la Figura 4.79, relacionando el área BET con el volumen total de poros de las microesferas de carburos de vanadio.

El aumento del volumen total de poro de las microesferas de carburos de vanadio reducidas carbotérmicamente durante 2 horas, se debe probablemente al incremento del volumen de microporo de 1,3 nm, de los mesoporos chicos de 2,6 nm y de los más grandes de 20 a 50 nm, siendo

estos casi inexistentes en las microesferas de carburos de vanadio sintetizadas a 900 °C. La reducción carbotérmica de las microesferas de carburos de vanadio a más de 1.100 °C conlleva a un incremento en la mesoporosidad de las muestras. Es probable que la reducción carbotérmica de las microesferas de carburos de vanadio a altas temperaturas favorezca la aglomeración de los microporos, para formar los mesoporos responsables del incremento del volumen total de las muestras y del área BET.

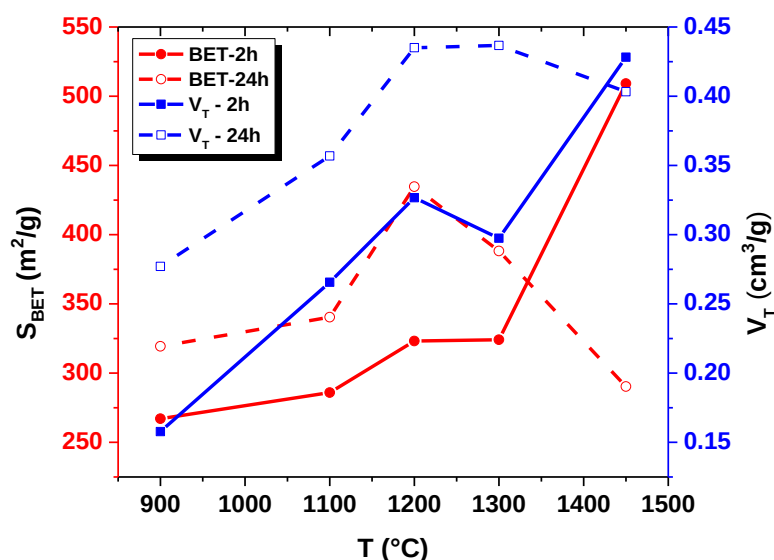


Figura 4.79. Variación del área superficial específica BET (en rojo) y del volumen total de poro V_T (en azul) de las microesferas de carburos de vanadio reducidas carbotérmicamente a varias temperaturas durante 2 horas (líneas continuas) y 24 horas (líneas punteadas)

Para las microesferas de carburos de vanadio sintetizadas a mayor tiempo, se observa que el aumento inicial del volumen total de poro producido hasta 1.200 °C está relacionado quizás con el incremento del volumen de los microporos de 1,3 nm y de los mesoporos de 2,7 nm, además de los mesoporos más grandes de 20 a 50 nm. A mayores temperaturas de reducción carbotérmica, a saber 1.300 y 1.450 °C, la disminución del V_T de poro se produce por la reducción de los poros de 1,3 y 2,7 nm, al igual que de los mesoporos más grandes. Probablemente, la reducción carbotérmica a altas temperaturas provoca la oclusión parcial de los poros del material, por la densificación de los mismos, lo cual explicaría la disminución del volumen total de poro y del área superficial BET de estas microesferas de carburos de vanadio.

4.4.3.3.3 SEM-EDX

Las microesferas de carburos de vanadio sintetizadas a 1.100, 1.300 y 1.450 °C se analizaron mediante SEM-EDX para evaluar su morfología y composición en función de la temperatura y tiempo de reducción carbotérmica. Las imágenes obtenidas por SEM se presentan en la Figura 4.80.

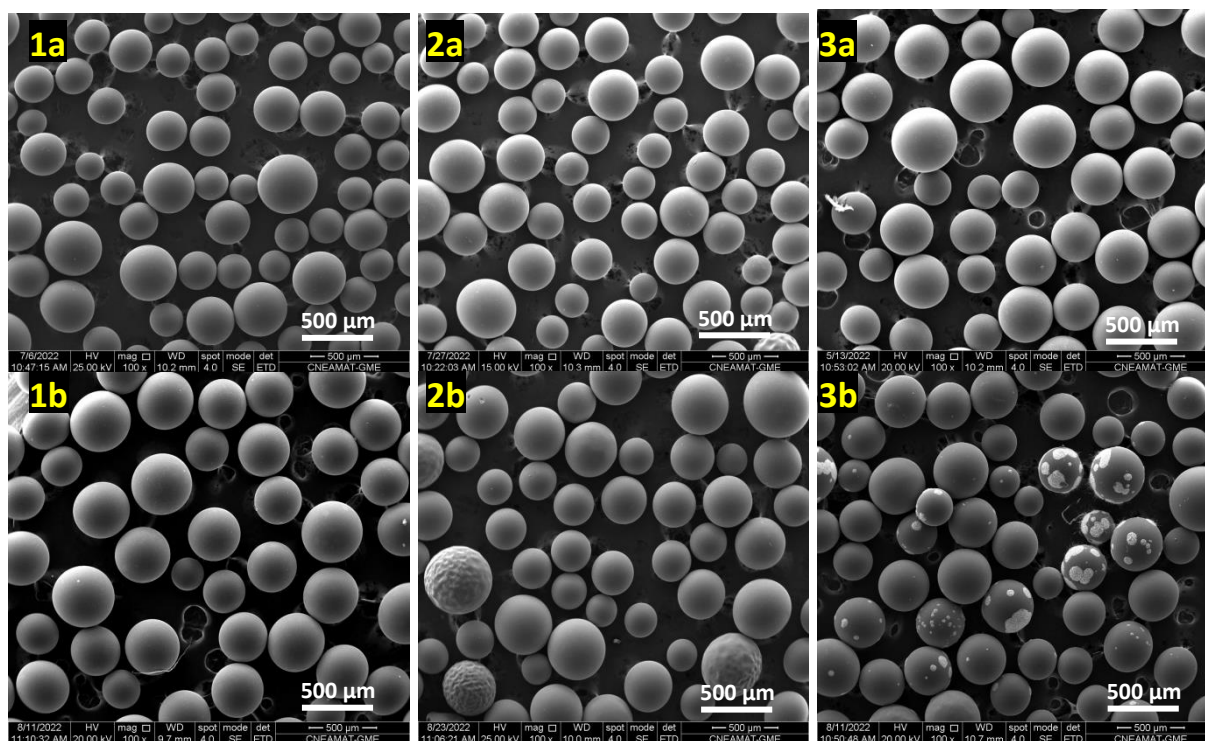


Figura 4.80. Micrografías SEM de las microesferas de carburos de vanadio sintetizadas a: **1)** 1.100 °C, **2)** 1.300 °C y **3)** 1.450 °C durante **a)** 2 h y **b)** 24 h

Se observa en la Figura 4.80 que se mantiene la forma esférica regular de las microesferas de carburos de vanadio luego de la reducción carbotérmica, perteneciente a la resina Amberlite® IRA-900Cl, y que las microesferas de carburos de vanadio sintetizadas son aparentemente compactas y con una distribución de tamaño variada. De los mapeos y del análisis de la composición de las microesferas de carburos de vanadio mediante EDX, (Figura 4.81a y b) se observó que la distribución de vanadio es uniforme en las microesferas. Las manchas presentes en la muestra VA-1450-24 se deben a impurezas de silicio, detectadas por EDX (Figura 4.81c). Es probable que el silicio cristalizado en forma de agujas en la superficie de las microesferas, provenga del tubo de alúmina empleado en el horno de altas temperaturas.

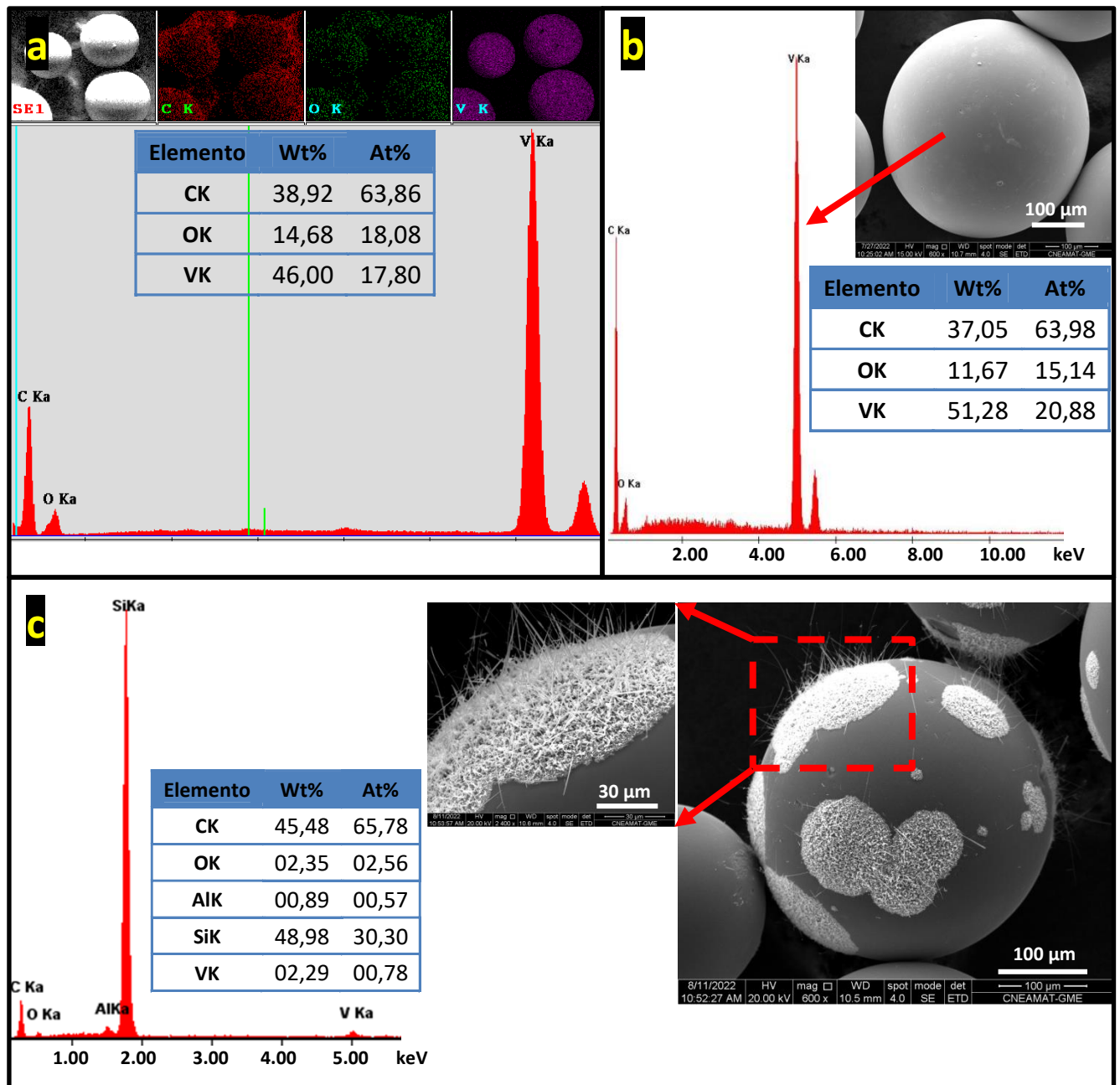


Figura 4.81. Mapeos y análisis mediante SEM-EDX de las microesferas de carburos de vanadio a) VA-1300-24, b) VA-1300-2 y c) VA-1450-24

Del análisis del tamaño de las microesferas de carburos de vanadio mediante SEM (Tabla 4.48) se observa que para las sintetizadas durante 2 horas no hay una clara relación entre el tamaño de las microesferas y la temperatura de la reducción carbotérmica. Primero se produce una disminución y

luego un aumento del tamaño de las microesferas de carburos de vanadio cuando la temperatura de la reducción carbotérmica aumenta de 1.100 a 1.450 °C. Asimismo, se observa una disminución del tamaño de las microesferas con el incremento de la temperatura para las microesferas de carburos de vanadio reducidas carbotérmicamente durante 24 horas, indicando una probable densificación de las mismas. Esto explicaría la disminución de la porosidad observada para estas microesferas de carburos de vanadio en el análisis de adsorción de nitrógeno.

Tabla 4.48. Determinación del tamaño de las microesferas de carburos de vanadio por SEM-EDX

Muestra	t _{trat} (h)	T (°C)	Tamaño de microesfera (μm)
VA-1100-2	2	1.100	368
VA-1300-2		1.300	336
VA-1450-2		1.450	344
VA-1100-24	24	1.100	367
VA-1300-24		1.300	331
VA-1450-24		1.450	324

4.4.3.4 Estudios de Sorción Multielemental en las Microesferas de Carburos de Vanadio

La propuesta inicial era la generación de carburos de vanadio como posibles blancos para la producción de ⁹⁹Mo por la fisión del ²³⁵U, a través de la reacción ²³⁵U(n, f)⁹⁹Mo. Es por ello, que inicialmente se hicieron ensayos de sorción de U y Mo en las microesferas de carburos de vanadio y posteriormente, ensayos de sorción de U y Mo en una solución multielemental de 14 elementos. En la siguiente tabla se presentan las condiciones experimentales de los estudios realizados.

Tabla 4.49. Condiciones experimentales de los ensayos de sorción en las microesferas de carburos de vanadio

Muestra	Incorporación (mg/g)	BET (m ² /g)	V _T (cm ³ /g)	[E] (mg/L)	V/m (L/g)	t _{ads} (h)	Solución
VA-1475-24	80	51,4736	0,24677	1	0,2	2	U + Mo
VA-1450-2	85	509,18	0,42820	2	0,2	2	U + Mo + 14E

El primer ensayo (Figura 4.82) consistió en la evaluación de la capacidad de las microesferas de carburos de vanadio para adsorber uranio y molibdeno. Los contactos se realizaron con una solución

de 1 ppm de U y Mo, bajo una relación V/m de 0,2 L/g y con un tiempo de agitación de las muestras de 48 horas a temperatura ambiente. La cuantificación de estas soluciones se hizo con el equipo de HRICP-MS. Los errores obtenidos son menores al 5 %, razón por la cual no se incluyen en el gráfico. Debido a que se quería evaluar únicamente la sorción de uranio y molibdeno en los carburos de vanadio, se utilizaron unas de las primeras microesferas sintetizadas a partir de la resina Amberlite® IRA-900Cl a la mayor temperatura alcanzada (1.475 °C) durante 24 horas (muestra VA-1475-24), con un valor de área BET aceptable para tal fin.

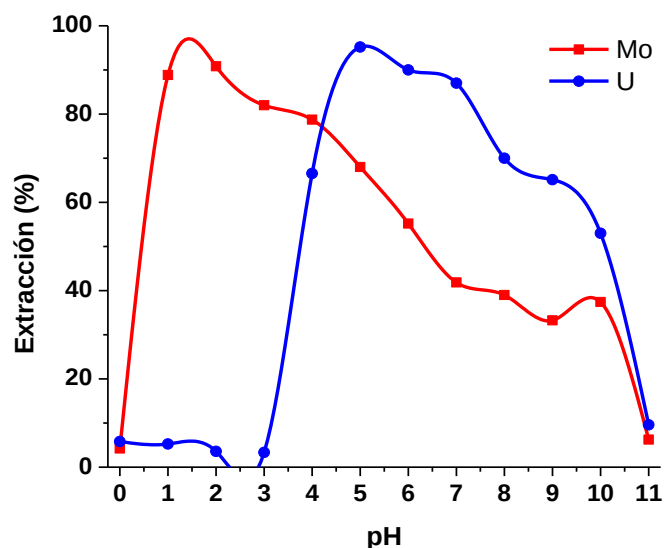


Figura 4.82. Estudios de dependencia del pH en la sorción de uranio y molibdeno en las microesferas de carburos de vanadio sintetizadas a partir de la resina Amberlite® IRA-900Cl durante 24 horas a 1.475 °C (muestra VA-1475-24)

La Figura 4.82 presenta la dependencia del pH en la sorción de uranio y molibdeno en las microesferas de carburos de vanadio. A valores de pH menores a 3 se produce una alta sorción de Mo de más del 80 %, y una muy baja sorción del uranio, alrededor del 5 %. A partir de pH = 4 se comienza a adsorber el uranio, logrando un valor máximo de más del 95 % en pH = 5, y luego comienza a disminuir lentamente su retención en el material, al igual que el molibdeno. En esta tendencia, se produce una disminución abrupta en la retención de U y Mo a pH =11, con valores menores al 10 % para ambos.

Se ha informado que el pH_{pzc} de carburos de metales como el Nb y W es ligeramente mayor a 3 [340], y dado que el Nb pertenece al mismo grupo del vanadio, es probable que su pH_{pzc} se encuentre entre 3 y 4. Esto explicaría la poca sorción del uranio a $pH < 3$, por las repulsiones electrostáticas entre la especie mayoritaria del uranio en solución, el ion UO_2^{2+} [225,341], y la carga superficial positiva de las microesferas de carburos de vanadio por ser el pH probablemente menor al pH_{pzc} . Por lo contrario, la sorción de Mo a $pH < 3$ se vería favorecida por las fuerzas de atracción entre los complejos aniónicos del Mo, como $HMoO_4^-$, $HMo_2O_7^-$ [269], y la carga positiva de los carburos de vanadio. La probable formación de cargas superficiales negativas en dichos carburos, como consecuencia del $pH > pH_{pzc}$, explicaría la disminución de sorción del Mo en las microesferas, por las posibles repulsiones Coulombianas entre el ion MoO_4^{2-} formado a $pH > 4$ [153] con la carga negativa superficial de las microesferas. El contrapuesto aumento de sorción del uranio se debería a la interacción entre las especies catiónicas formadas a $pH > 3$, como $UO_2(OH)^+$, $(UO_2)_2(OH)_2^{2+}$, $(UO_2)_3(OH)_5^+$ [225,342], con la carga negativa de los carburos de vanadio.

La retención de uranio de alrededor del 70 y 50 % en el intervalo de $pH\ 8 - 10$, podría ocurrir por interacciones del tipo Van der Waals o de puentes de hidrógeno entre la especie neutra del uranio $UO_2(OH)_2$, presente en este intervalo [342], con los grupos carbonosos superficiales de los carburos de vanadio. La sorción del Mo producida en el rango de pH de $4 - 10$, podría ocurrir quizás por una interacción entre el ion molibdato con las especies catiónicas y neutra del uranio presentes en solución en dicho intervalo de pH , lo que pudiera generar una co-adsorción del Mo y el U en las microesferas de carburos de vanadio. La notable disminución en la sorción de U y Mo a $pH = 11$ se debe probablemente a la prevalencia de las repulsiones electrostáticas entre las especies aniónicas del U y Mo con la superficie de las microesferas de carburos de vanadio, sobre otros tipos de interacciones posibles.

Luego de evaluar la sorción de uranio y molibdeno en el material, se estudió la sorción de estos en presencia de otros productos de fisión del ^{235}U simulados. Para ello se emplearon microesferas de carburos de vanadio sintetizadas a $1.450\ ^\circ C$ durante 2 horas (muestra VA-1450-2), por ser este material el de mayor porosidad sintetizado a la temperatura más alta posible (se empleó un tubo de alúmina distinto y de menor calidad que el usado para sintetizar la muestra VA-1475-24). El propósito de este estudio es continuar con la sorción multielemental en base a los resultados anteriores. Los ensayos se realizaron con una solución multielemental de 2 ppm de Sc, Sr, Y, Cs, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Th, U y Mo y una relación V/m de 0,2 L/g, bajo agitación durante 48

horas a temperatura ambiente. Se aumentó la concentración de los elementos para poder cuantificarlos mediante FXRT e ICP-OES (esta última sólo para cuantificar Mo). Los resultados se presentan en la Figura 4.83, omitiendo las barras de errores de las curvas de sorción de cada elemento para una mayor claridad.

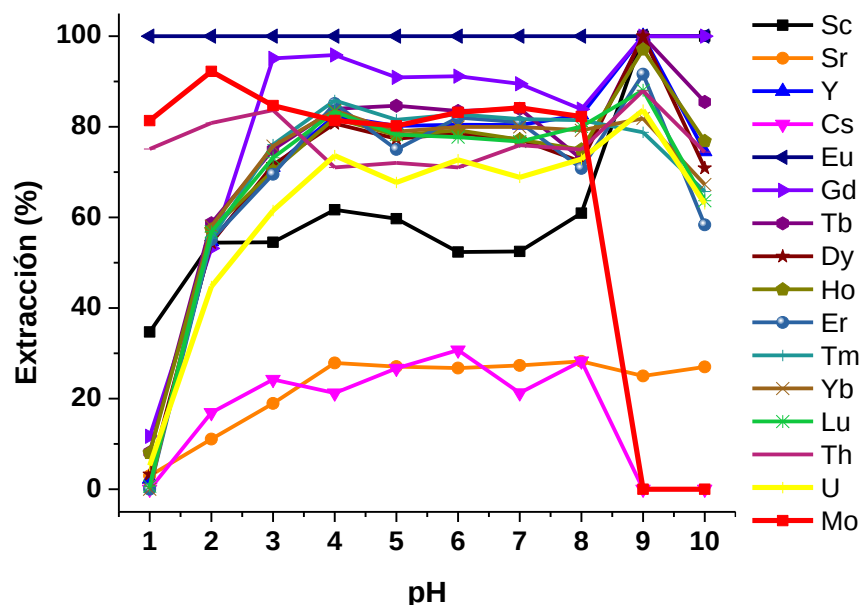


Figura 4.83. Estudios de dependencia del pH en la sorción de productos de fisión del ^{235}U simulados en las microesferas de carburos de vanadio sintetizadas a 1.450 °C durante 2 horas (muestra VA-1450-2)

En la Figura 4.83 se observa que la sorción del Mo y U es diferente a la obtenida en la muestra VA-1475-24. La sorción del uranio en las microesferas de carburos de vanadio aumenta hasta pH = 4 y que, a partir de este, se produce una meseta en la sorción alrededor del 70 % hasta pH = 10, con un ligero aumento de 80 % en pH = 9. En el caso del Mo, se observa una alta sorción en las microesferas de aproximadamente 80 % en el intervalo de pH 1–8, y una disminución total de su retención a los valores de pH más alcalinos 9 y 10. Es probable que la mayor porosidad de la muestra VA-1450-2, en comparación con VA-1475-24, permitiera incorporar más uranio y molibdeno en un mayor intervalo de pH.

Asimismo, para los productos de fisión del ^{235}U simulados alcalino y alcalinotérreo, Cs y Sr, se observa un comportamiento similar entre ambos, es decir, un aumento hasta aprox. 30 % en el pH

= 3 para el Cs y pH = 4 para el Sr, una meseta de sorción hasta pH = 8 para el Cs y pH = 10 para el Sr, y una disminución total en la sorción del Cs en los valores de pH 9 y 10. En el caso del Sc, se produce inicialmente un incremento de más del 50 % en pH = 2, luego una oscilación entre 50 y 60 % hasta pH = 8 y un incremento final a 100 % en los pH 9 y 10. Por último, para los productos de fisión del ^{235}U simulados, entre ellos lantánidos y actínidos, se observa una tendencia similar entre ellos de incremento en la sorción aproximado al 80 % hasta pH = 4, seguido de una meseta alrededor de 80 y 90 % en el rango de pH de 4 – 10 con un incremento final de más del 10 % en pH = 9; excepto para el Eu, el cual pareciera adsorberse completamente en el material en todo el rango de pH.

Estas tendencias estarían relacionadas con el PZC de las microesferas de carburos de vanadio, no calculado pero estimado entre 3 y 4, por lo informado para otros carburos de metales de transición, entre ellos el Nb del mismo grupo del vanadio, cuyo valor es aproximado a 3 [340]. Por lo tanto, la sorción de los lantánidos y actínidos (entre ellos el U) producida a valores de pH > 4 se debe quizás a la interacción entre las especies catiónicas de estos elementos con la posible carga negativa superficial de los carburos de vanadio. En el caso del Mo, la sorción a pH < 3 podría ocurrir por la atracción entre los aniones HMoO_4^- y HMo_2O_7^- y la carga superficial positiva de dichos carburos. La menor retención del Cs y Sr tendría relación con una menor selectividad de parte de los carburos de vanadio para estos elementos y quizás también porque son más lábiles.

De acuerdo a estos resultados, se propone incorporar uranio en las microesferas de carburos de vanadio a un pH alrededor de 4 y luego extraer el ^{99}Mo generado de la fisión del ^{235}U usando una solución acuosa alcalina de pH cercano a 9. A este valor de pH, quedaría un gran porcentaje de la mayor parte de los productos de fisión contenidos en el material, salvo el Cs y Sr, que serían eluidos con el Mo, pero estos podrían separarse luego con columnas de silicotitanato según lo publicado en la literatura [203,263]. También se propone la utilización de estas microesferas como posibles adsorbentes de elementos de tierras raras en el rango de pH entre 3 y 10 o en el caso del Eu en el intervalo de pH de 1 a 10, pero debido a que no se pudieron realizar estudios de capacidad de carga de lantánidos y actínidos, entre estos, uranio en las microesferas de carburos de vanadio y como tampoco se pudieron irradiar estas muestras no es posible llegar a una conclusión final.

CAPÍTULO 5

CONCLUSIONES

5 CONCLUSIONES

De acuerdo a los resultados obtenidos, se puede concluir que la baja carga de uranio en las fibras de carbono activado (FCA) comercial Kynol® (0,35 mg/g) y la lenta cinética de sorción (24 horas) no fueron factores predominantes en el estudio de la prueba de concepto de elución selectiva del ^{99}Mo generado por la fisión del uranio natural cargado en las FCA Kynol® utilizando soluciones acuosas, de hecho, la baja carga de uranio permitió obtener bajas tasas de dosis del ^{99}Mo pos-irradiación, lo que permitió su fácil manipulación y cuantificación en el Laboratorio Facilidad Radioquímica (LFR) del Centro Atómico Ezeiza.

El empleo de este tipo de matrices carbonosas turbostráticas de alta área superficial específica BET con una porosidad bien definida en el orden de los microporos, permitió comprobar los resultados obtenidos en frío, en los que se había observado que se podía extraer 99 % del molibdeno adsorbido con el uso de soluciones levemente alcalinas, quedando el resto de los productos de fisión del ^{235}U simulados en la matriz carbonosa, salvo el Cs y Sr. Se pudo extraer el ^{99}Mo producido por la fisión del uranio natural de las fibras carbonosas con un alto rendimiento de 88 %, atribuyendo el 11 % restante a las incertidumbres, tanto de las mediciones realizadas como de los parámetros neutrónicos asociados a los cálculos. Luego de la elución selectiva del ^{99}Mo se observó la retención en las fibras carbonosas, del resto de los productos de fisión del ^{235}U salvo los isótopos del yodo, lo cual es una ventaja adicional (no estudiado en frío) por la importancia del ^{131}I en medicina nuclear y de la hija del ^{135}I (^{135}Xe) en los reactores nucleares, y algunos otros productos minoritarios como ^{76}As , ^{93}Y , ^{97}Nb , ^{103}Ru , ^{132}Te , ^{239}Np y ^{137}Cs , junto a impurezas del Kynol® y del cuarzo empleado.

El objetivo de esta tesis fue comprobar que una matriz carbonosa porosa como la de las FCA Kynol® puede permitir la extracción líquida selectiva del ^{99}Mo dejando atrás en el material la mayor parte de los productos de fisión, pensando así en la disminución de la generación de residuos radiactivos. Para poder escalar este proceso y que sea comparable con el usado en la actualidad, se deben realizar más estudios para incrementar la carga de uranio en el material, para lograr valores de actividades del $^{99\text{m}}\text{Tc}$ en el orden de las requeridas en los estudios de diagnóstico por imagen mediante SPECT.

Con relación a las microesferas de UO_2 , la idea inicial fue sintetizar carburos de uranio como posible blanco para la producción de ^{99}Mo mediante fisión, pero debido las altas temperaturas necesarias

para obtener este compuesto y la imposibilidad de lograrlo con los hornos disponibles ($> 1.500\text{ }^{\circ}\text{C}$), se decidió utilizar las microesferas compuestas de $\text{UO}_2/\text{Carbono}$. Para ello, se usaron moldes (templates) orgánicos de resinas como Diaion[®] CR11 y de los estudios de sorción se observó que se puede lograr una alta carga de $^{\text{nat}}\text{U}$ en esta resina usando soluciones de uranio con valores de pH mayores a 3 y con tiempos de sorción máxima alrededor de las 40 horas.

De la caracterización de las microesferas de $\text{UO}_2/\text{Carbono}$ sintetizadas a diferentes temperaturas de reducción carbotérmica durante 2 y 24 horas, se determinó que la fase mayoritaria para todos los casos fue la cúbica de UO_2 , con un incremento en el grado de cristalinidad de las microesferas de $\text{UO}_2/\text{Carbono}$ proporcional a la temperatura y a cortos tiempos de reducción carbotérmica (2 horas). También, que el área superficial específica BET de las microesferas mantiene una relación directa con el volumen total de poro y que es proporcional con la temperatura de manera directa e indirecta para cortos y largos tiempos de reducción carbotérmica, respectivamente. En los estudios de SEM-EDX se observó que el UO_2 se forma como una capa externa uniforme en las microesferas, quedando en el interior una matriz carbonosa, y que la morfología de las microesferas se mantiene después de la reducción carbotérmica, siendo más compactas y menos frágiles las microesferas sintetizadas a mayores temperaturas.

En los estudios de sorción multielemental de las microesferas de $\text{UO}_2/\text{Carbono}$ sintetizadas a 800, 1.200 y 1.450 $^{\circ}\text{C}$ durante 2 horas, se observó que la temperatura de síntesis influye en la tendencia de sorción de los productos de fisión del ^{235}U simulados. Las microesferas de $\text{UO}_2/\text{Carbono}$ más favorables que permitieron inferir en una posible extracción líquida selectiva del ^{99}Mo producido por la fisión del ^{235}U fue la sintetizada a 800 $^{\circ}\text{C}$, dado que con ella se observó que el Mo no se adsorbía (en frío) en las microesferas utilizando soluciones acuosas con valores de pH entre 3 y 7, y que a estos valores quedaba la gran mayoría de los productos de fisión del ^{235}U simulados retenidos en las microesferas. Para las muestras sintetizadas a 1.200 y 1.400 $^{\circ}\text{C}$ no se observó esta diferencia tan marcada. Sin embargo, en los ensayos de desorción del Mo de las microesferas de $\text{UO}_2/\text{Carbono}$ se verificó que se lograba una desorción de alrededor del 60 % con soluciones ácidas de pH cercano a 1, y que en el rango pensado de 3 a 7 se producía una baja extracción cercana al 10 %. Finalmente, de los cálculos de actividades realizados se obtuvo que para poder manipular las muestras del ^{99}Mo junto con los productos de fisión, habría que esperar por lo menos 48 horas de decaimiento por las altas actividades alcanzadas.

Otra propuesta para la obtención de ^{99}Mo consistió en la reacción $^{98}\text{Mo}(n, \gamma)^{99}\text{Mo}$, partiendo de microesferas de Mo/Carbono como posible blanco de irradiación, usando moldes (templates) orgánicos de resinas Diaion[®] CR11 y Amberlite[®] IRA-900Cl. Entre estas resinas, con Amberlite[®] IRA-900Cl se logró una mayor carga de molibdeno (aprox. 300 mg/g vs 50 mg/g) con un tiempo de sorción de 14 horas (6 horas para Diaion[®] CR11).

De los análisis de difracción de rayos X de las microesferas de Mo/Carbono reducidas carbotérmicamente a diferentes temperaturas y tiempos, se verificó la formación de las fases hexagonales de Mo_2C y MoC al utilizar la resina Diaion[®] CR11 como precursor orgánico sin cambios apreciables con la temperatura y tiempo de la reducción carbotérmica, y con la resina Amberlite[®] IRA-900Cl se observó que la fase MoC se favorece con la reducción carbotérmica de las muestras a 1.450 °C durante 24 h, obteniéndose con el resto de los valores de temperaturas la mezcla de las fases Mo_2C y MoC. Respecto a la porosidad, se obtuvo que el área superficial específica BET de las microesferas de Mo/Carbono sintetizados a partir de la resina Diaion[®] CR11 disminuye con la temperatura de la reducción carbotérmica, siendo invariante con el tiempo, y que el área superficial específica BET de las microesferas de Mo/Carbono sintetizados a partir de la resina Amberlite[®] IRA-900Cl aumenta con la temperatura y con el tiempo de la reducción carbotérmica, en especial para las microesferas sintetizadas a 1.450°C durante 24 h. Con relación a la morfología de las microesferas, se observó mediante SEM que las sintetizadas a partir de la resina Diaion[®] CR11 pierden la forma esférica luego de la reducción carbotérmica, verificándose lo contrario para las microesferas sintetizadas a partir de la resina Amberlite[®] IRA-900Cl, resultando éstas más compactas. Mediante EDX se observó que la distribución de Mo es uniforme tanto en el interior como en el exterior de las microesferas sintetizadas con la resina Amberlite[®] IRA-900Cl y que es muy heterogénea en las sintetizadas con la resina Diaion[®] CR11, cristalizando el Mo en la superficie de las mismas.

En los estudios de desorción del Mo de las microesferas de Mo/Carbono sintetizadas a diferentes temperaturas durante 24 horas de reducción carbotérmica, se observó que para las microesferas sintetizadas a partir de la resina Diaion[®] CR11 se produce un alto porcentaje de extracción de Mo en todo el rango de pH analizado (1 – 10), siendo mayor para la muestra sintetizada a 1.450 °C. Asimismo, se verificó una alta dependencia del porcentaje de molibdeno extraído con el pH en las microesferas sintetizadas con la resina Amberlite[®] IRA-900Cl, obteniéndose una mayor recuperación con las soluciones alcalinas de pH=10 para los tres materiales estudiados (sintetizados

a 1.100, 1.300 y 1.450°C), en particular para las microesferas sintetizadas a 1.450 °C (el porcentaje de recuperación fue cercano al 100 %).

En base a estos resultados, la resina Amberlite® IRA-900Cl sería la más conveniente para el síntesis de las microesferas de carburos de molibdeno como nuevo blanco para la producción del ^{99}Mo mediante la reacción $^{98}\text{Mo}(n, \gamma)^{99}\text{Mo}$. Para ello, se propone el empleo del proceso de separación isotópica de Szilard-Chalmers para la extracción líquida del ^{99}Mo obtenido de la activación neutrónica, suponiendo que el ^{99}Mo disociado de la matriz carbonosa por tener un estado de oxidación diferente al de los átomos de ^{98}Mo no activados, se puede extraer selectivamente de las microesferas utilizando una solución ácida de pH = 1, en la cual se observó (en frío) que se extrae muy poco molibdeno del carburo sintetizado. Por lo que se tendría en la solución acuosa ácida el ^{99}Mo y en la matriz carbonosa el ^{98}Mo con o sin los demás isótopos de Mo generados.

Con respecto a las microesferas de vanadio, las fases MAX porosas de vanadio y aluminio, V_2AlC y V_4AlC_3 , no se pudieron sintetizar debido a varios factores, entre ellos, las altas temperaturas y rampas de calentamiento (mayores a 1.500 °C y 10 °C/min, respectivamente) requeridas para la síntesis junto a la imposibilidad instrumental de poder alcanzar esto, además de la volatilización del aluminio adsorbido en la matriz polimérica durante la reducción carbotérmica a temperaturas mayores a 700 °C.

En la síntesis de las microesferas de carburos de vanadio, bajo las condiciones experimentales empleadas, se observó que la carga de vanadio fue aproximadamente 12 veces mayor en la resina Amberlite® IRA-900Cl (~100 mg/g) que en Diaion® CR11 (~8 mg/g), alcanzando en una hora el máximo de adsorción en la primera de ellas. De los estudios de reducción carbotérmica a diferentes temperaturas se determinó que la formación y el grado de cristalinidad de la fase cúbica VC en las microesferas se favorece con la temperatura y el tiempo. Asimismo, la porosidad de las microesferas de carburos de vanadio era proporcional a la temperatura para cortos periodos de reducción carbotérmica (2 horas), verificándose para periodos más largos (24 horas) un aumento en la porosidad hasta 1.200 °C y luego una disminución hasta 1.450 °C, guardando la porosidad una relación directa con el volumen total de poro para todos los casos estudiados. De las imágenes de SEM acoplado a EDX se verificó que las microesferas de carburos de vanadio sintetizadas son rígidas y que la distribución de vanadio en ellas es uniforme.

Finalmente, de los ensayos de sorción de una solución multielemental en las microesferas de carburos de vanadio se propone la extracción líquida selectiva del ^{99}Mo , generado de la fisión del ^{235}U incorporado en las mismas, con una solución acuosa alcalina de pH alrededor de 9. En este proceso, quedaría la mayor parte de los productos de fisión contenidos en las microesferas de carburos de vanadio, salvo el Cs y Sr, que podrían separarse luego con columnas de silicotitanato. Otra posible aplicación de las microesferas de carburos de vanadio sería para la extracción de tierras raras en soluciones con un rango de pH entre 3 y 10; esto no fue estudiado en detalle en esta tesis.

6 BIBLIOGRAFÍA

- [1] M. Haidekker, Medical Imaging Technology, Springer, 2013.
- [2] OECD/NEA, The Supply of Medical Isotopes: An Economic Diagnosis and Possible Solutions, Paris, 2019. <https://doi.org/10.1787/9b326195-en>.
- [3] OECD/NEA, The Supply of Medical Radioisotopes: 2019 Medical Isotope Demand and Capacity Projection for the 2019-2024 Period, OECD Publishing, Paris, 2019. <https://www.oecd-neo.org/med-radio/docs/sen-hlgmr2019-1.pdf>.
- [4] IAEA, Feasibility of Producing Molybdenum-99 on a Small Scale Using Fission of Low Enriched Uranium or Neutron Activation of Natural Molybdenum, Technical Reports Series no. 478, Vienna, 2015. <https://www-pub.iaea.org/MTCD/Publications/PDF/trs478web-32777845.pdf>.
- [5] S.K. Lee, S. Lee, M. Kang, K. Woo, S.W. Yang, J. Lee, Development of fission ⁹⁹Mo production process using HANARO, Nucl. Eng. Technol. 52 (2020) 1517–1523. <https://doi.org/10.1016/j.net.2019.12.019>.
- [6] S.K. Lee, G.J. Beyer, J.S. Lee, Development of Industrial-Scale Fission ⁹⁹Mo Production Process Using Low Enriched Uranium Target, Nucl. Eng. Technol. 48 (2016) 613–623. <https://doi.org/10.1016/j.net.2016.04.006>.
- [7] N.A. Press, Medical Isotope Production Without Highly Enriched Uranium, National Academy of Sciences, 2009.
- [8] N.A. Press, Opportunities and Approaches for Supplying Molybdenum-99 and Associated Medical Isotopes to Global Markets: Proceedings of a Symposium, 2018.
- [9] OECD/NEA, A Supply and Demand Update of the Molybdenum-99 Market, (2012) 1–11.
- [10] H.R. Blaumann, Comunicación Personal, n.d.
- [11] IAEA, Non-HEU Production Technologies for Molybdenum-99 and Technetium-99m, IAEA Nuclear Energy Series No.NF-T-5.4, Vienna, 2013. https://www-pub.iaea.org/MTCD/Publications/PDF/Pub1589_web.pdf.

- [12] F.N. VON HIPPEL, L.H. KAHN, Feasibility of Eliminating the Use of Highly Enriched Uranium in the Production of Medical Radioisotopes, *Sci. Glob. Secur.* 14 (2006) 151–162. <https://doi.org/10.1080/08929880600993071>.
- [13] J. Konrad, The High Flux Reactor (HFR) provides several irradiation devices for the radionuclide production . Seven devices are installed in the reflector inside the reactor vessel and three conveyor facilities , four other devices are positioned in the Pool Side , (n.d.) 677–683.
- [14] A. Mushtaq, Specifications and qualification of uranium/aluminum alloy plate target for the production of fission molybdenum-99, *Nucl. Eng. Des.* 241 (2011) 163–167. <https://doi.org/10.1016/j.nucengdes.2010.11.003>.
- [15] S.A. Ali, H.J. Ache, Production techniques of fission molybdenum–99, *Radiochim. Acta.* 41 (1987) 65–72. <https://doi.org/10.1524/ract.1987.41.23.65>.
- [16] H. et al Arino, Preparation of a primary target for the production of fission products in a nuclear reactor, 3940318, 1976.
- [17] IAEA, Fission Molybdenum for Medical Use, IAEA-TECDOC-515, Vienna, 1989. https://www-pub.iaea.org/MTCD/Publications/PDF/te_515_prn.pdf.
- [18] H.J. Ryu, C.K. Kim, M. Sim, J.M. Park, J.H. Lee, Development of high-density U/Al dispersion plates for Mo-99 production using atomized uranium powder, *Nucl. Eng. Technol.* 45 (2013) 979–986. <https://doi.org/10.5516/NET.07.2013.014>.
- [19] G.F. Vandegrift, C. Conner, G.L. Hofman, R.A. Leonard, A. Mutalib, J. Sedlet, D.E. Walker, T.C. Wiencek, J.L. Snelgrove, Modification of targets and processes for conversion of 99Mo production from high- to low-enriched uranium, *Ind. Eng. Chem. Res.* 39 (2000) 3140–3145. <https://doi.org/10.1021/ie9905815>.
- [20] G.F. Vandegrift, C. Conner, J. Sedlet, D.G. Wygmans, PROGRESS IN CHEMICAL PROCESSING OF LEU TARGETS FOR 99Mo PRODUCTION, in: *Conf. 1997 Int. Meet. Reduc. Enrich. Res. Test React. Jackson Hole, 1997: pp. 295–316*.
- [21] C. Hansell, Nuclear medicine’s double hazard, *Nonproliferation Rev.* 15 (2008) 185–208. <https://doi.org/10.1080/10736700802117270>.

- [22] E. Lebowitz, P. Richards, Radionuclide generator systems, *Semin. Nucl. Med.* 4 (1974) 257–268. [https://doi.org/10.1016/S0001-2998\(74\)80013-9](https://doi.org/10.1016/S0001-2998(74)80013-9).
- [23] IAEA, Technetium-99m Radiopharmaceuticals: Manufacture of Kits, 2008. https://doi.org/10.1007/978-3-540-85962-8_3.
- [24] R.E. Boyd, Technetium-99m generators-The available options, *Int. J. Appl. Radiat. Isot.* 33 (1982) 801–809. [https://doi.org/10.1016/0020-708X\(82\)90121-1](https://doi.org/10.1016/0020-708X(82)90121-1).
- [25] M. Wernick, J. Aarsvold, Emission tomography. The fundamentals of PET and SPECT, Elsevier Inc., n.d.
- [26] V.J. Molinski, A review of 99mTc generator technology, *Int. J. Appl. Radiat. Isot.* 33 (1982) 811–819. [https://doi.org/10.1016/0020-708X\(82\)90122-3](https://doi.org/10.1016/0020-708X(82)90122-3).
- [27] OECD/NEA, The Supply of Medical Radioisotopes: Review of Potential Molybdenum-99 / Technetium-99m Production Technologies, OECD Publishing, Paris, 2010. <https://www.oecd-neo.org/med-radio/reports/Med-Radio-99Mo-Prod-Tech.pdf>.
- [28] G.H.N. Energy, GE Hitachi Nuclear Energy to Deliver Life-Saving Medical Isotope Molybdenum-99 Using Alternative to Highly Enriched Uranium, 2010.
- [29] E. Ansto, ANSTO/E728 ANSTO's Radioactive Waste Management Policy Preliminary Environmental Review, 2 (1996).
- [30] K.L. Ali, A.A. Khan, A. Mushtaq, F. Imtiaz, M.A. Ziai, A. Gulzar, M. Farooq, N. Hussain, N. Ahmed, S. Pervez, J.H. Zaidi, Development of low enriched uranium target plates by thermo-mechanical processing of UAl₂-Al matrix for production of 99Mo in Pakistan, *Nucl. Eng. Des.* 255 (2013) 77–85. <https://doi.org/10.1016/j.nucengdes.2012.10.014>.
- [31] M. Sim, H. Ryu, Y. Lee, J. Park, J. Lee, FABRICATION OF URANIUM TARGETS FOR Mo-99 PRODUCTION, *Miner. Met. Mater. Soc.* 8 (2013) 3417–3425.
- [32] CAB-CNEA, Proyectos RA-10 Objetivos y Metas, (2012). <https://www.cab.cnea.gov.ar/index.php/proyecto-ra-10/61-espanol/proyectos/ra-10/278-objetivos-y-metas>.
- [33] A. Manzini, Producción de Mo-99 para Empleo en Generadores de Tc-99m de Uso en

Medicina Nuclear, 2017.

- [34] M.R.A. Pillai, F.F. Knapp, Pillai_Overcoming the Tc-99m Shortage - Are options being overlooked_2011.pdf, J. Nucl. Med. 52 (2011) 15N-16N.
- [35] M.R.A. Pillai, F.P. Knapp, Molybdenum-99 production from reactor irradiation of molybdenum targets: A viable strategy for enhanced availability of technetium-99m, Q. J. Nucl. Med. Mol. Imaging. 56 (2012) 385–399.
- [36] V.S. Le, Tc 99 m generator development: Up-to-date tc99m recovery technologies for increasing the effectiveness of 99mo utilisation, Sci. Technol. Nucl. Install. 2014 (2014). <https://doi.org/10.1155/2014/345252>.
- [37] IAEA, Management of radioactive waste from Mo-99 production, TECDOC-1051. (1998).
- [38] M. Ahmad, Can Enriched Molybdenum-98 Replace Enriched Uranium?, Nonproliferation Rev. 16 (2009) 285–292. <https://doi.org/10.1080/10736700902969711>.
- [39] R.E. Boyd, The gel generator: A viable alternative source of 99mTc for nuclear medicine, Appl. Radiat. Isot. 48 (1997) 1027–1033. [https://doi.org/10.1016/S0969-8043\(96\)00298-9](https://doi.org/10.1016/S0969-8043(96)00298-9).
- [40] IAEA, Alternative technologies for Tc99m generators, At. Energy. (1995).
- [41] S. Chattopadhyay, S.S. Das, L. Barua, A simple and rapid technique for recovery of 99mTc from low specific activity (n,γ)99Mo based on solvent extraction and column chromatography, Appl. Radiat. Isot. 68 (2010) 1–4. <https://doi.org/10.1016/j.apradiso.2009.07.024>.
- [42] M.R.A. Pillai, A. Dash, F.F. Knapp, Sustained availability of 99mTc: Possible paths forward, J. Nucl. Med. 54 (2013) 313–323. <https://doi.org/10.2967/jnumed.112.110338>.
- [43] T. Braun, H. Imura, N. Suzuki, SEPARATION OF 99mTc FROM PARENT 99Mo BY SOLID-PHASE COLUMN EXTRACTION AS A SIMPLE OPTION FOR A NEW 99mTc GENERATOR CONCEPT, J. Radioanal. Nucl. Chem. (1987) 315–325.
- [44] S.N. Muddukrishna, D.V.. Narasimhan, C.N. Desai, EXTRACTION OF 99mTc INTO MEK FROM LARGE QUANTITY OF MOLYBDATE RETAINED ON ALUMINA COLUMN, J.RADIOANAL.NUCL.CHEM. (1990) 311–320. <https://ci.nii.ac.jp/naid/40021353637/>.

- [45] J.D. Christian, D.A. Petti, R.J. Kirkham, R.G. Bennett, Advances in sublimation separation of technetium from low-specific-activity molybdenum-99, *Ind. Eng. Chem. Res.* 39 (2000) 3157–3168. <https://doi.org/10.1021/ie9903792>.
- [46] J. Gerse, J. Kern, J. Imre, L. Zsinka, EXAMINATION OF A PORTABLE ⁹⁹Mo/^{99m}Tc ISOTOPE GENERATOR /SUBLITECHR/, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* (1988) 71–80.
- [47] M. Tanase, K. Tatenuma, K. Ishikawa, K. Kurosawa, M. Nishino, Y. Hasegawa, A ^{99m}Tc generator using a new inorganic Polymer adsorbent for (n, γ) ⁹⁹Mo, *Appl. Radiat. Isot.* 48 (1997) 607–611. [https://doi.org/10.1016/S0969-8043\(96\)00320-X](https://doi.org/10.1016/S0969-8043(96)00320-X).
- [48] L. van So, C.D. Nguyen, P. Pellegrini, V.C. Bui, Polymeric titanium oxychloride sorbent for ¹⁸⁸W/¹⁸⁸Re nuclide pair separation, *Sep. Sci. Technol.* 44 (2009) 1074–1098. <https://doi.org/10.1080/01496390902728819>.
- [49] J. et al. Lee, Surface-Modified Alumina as a High Capacity Material of ⁹⁹Mo/^{99m}Tc Generator Column, 2007.
- [50] R. Chakravarty, R. Shukla, S. Gandhi, R. Ram, A. Dash, M. Venkatesh, A.K. Tyagi, Polymer embedded nanocrystalline titania sorbent for ⁹⁹Mo- ^{99m}Tc generator, *J. Nanosci. Nanotechnol.* 8 (2008) 4447–4452. <https://doi.org/10.1166/jnn.2008.280>.
- [51] R. Chakravarty, R. Shukla, R. Ram, A.K. Tyagi, A. Dash, M. Venkatesh, Practicality of tetragonal nano-zirconia as a prospective sorbent in the preparation of ⁹⁹Mo/^{99m}Tc generator for biomedical applications, *Chromatographia.* 72 (2010) 875–884. <https://doi.org/10.1365/s10337-010-1754-z>.
- [52] R. Chakravarty, R. Shukla, R. Ram, M. Venkatesh, A.K. Tyagi, A. Dash, Exploitation of nano alumina for the chromatographic separation of clinical grade ¹⁸⁸Re from ¹⁸⁸W: A renaissance of the ¹⁸⁸W/ ¹⁸⁸Re generator technology, *Anal. Chem.* 83 (2011) 6342–6348. <https://doi.org/10.1021/ac201232m>.
- [53] R. Chakravarty, A. Dash, M. Venkatesh, A novel electrochemical technique for the production of clinical grade ^{99m}Tc using (n, γ)⁹⁹Mo, *Nucl. Med. Biol.* 37 (2010) 21–28. <https://doi.org/10.1016/j.nucmedbio.2009.08.010>.
- [54] R. Chakravarty, U. Pandey, R.B. Manolkar, A. Dash, M. Venkatesh, M.R.A. Pillai, Development

of an electrochemical ^{90}Sr - ^{90}Y generator for separation of ^{90}Y suitable for targeted therapy, *Nucl. Med. Biol.* 35 (2008) 245–253. <https://doi.org/10.1016/j.nucmedbio.2007.10.009>.

- [55] IAEA, IAEA Annual Report 2009, 2009.
- [56] T. Ruth, Accelerating production of medical isotopes, *Nature*. 457 (2009) 536–537. <https://doi.org/10.1038/457536a>.
- [57] A. Fong, Making Medical Isotopes. Report of the Task Force on Alternatives for Medical-Isotope Production, 2008.
- [58] W.T. Diamond, Radioactive ion beam facility using photofission, *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. A Accel. Spectrometers, Detect. Assoc. Equip.* 432 (1999) 471–482. [https://doi.org/10.1016/S0168-9002\(99\)00492-1](https://doi.org/10.1016/S0168-9002(99)00492-1).
- [59] TRIUMF, Securing a Supply of Critical Medical Isotopes for Canada Using ZEUM Technology, 2009.
- [60] O. Lebeda, E.J. van Lier, J. Štursa, J. Ráliš, A. Zyuzin, Assessment of radionuclidic impurities in cyclotron produced $^{99\text{m}}\text{Tc}$, *Nucl. Med. Biol.* 39 (2012) 1286–1291. <https://doi.org/10.1016/j.nucmedbio.2012.06.009>.
- [61] X. Hou, A. Celler, J. Grimes, F. Bénard, T. Ruth, Theoretical dosimetry estimations for radioisotopes produced by proton-induced reactions on natural and enriched molybdenum targets, *Phys. Med. Biol.* 57 (2012) 1499–1515. <https://doi.org/10.1088/0031-9155/57/6/1499>.
- [62] J. Chen, Transmutation of nuclear wastes using photonuclear reactions triggered by Compton backscattering photons at the Shanghai laser electron gamma source, *Chinese Phys. C*. 32 (2008) 677–680.
- [63] B. Szpunar, Estimate of Production of Medical Isotopes by Photo-neutron Reaction at the Canadian Light Source, *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. A*. 729 (2013) 41–50.
- [64] K. Ju, A Feasibility Study on Photo-production of $^{99\text{m}}\text{Tc}$ with the Nuclear Resonance Fluorescence, *Nucl. Eng. Technol.* (2017) 1–23.
- [65] J.E. Beaver, H.B. Hupf, PRODUCTION OF $^{99\text{m}}\text{Tc}$ IN A MEDICAL CYCLOTRON: A

FEASIBILITYSTUDY, J. Nucl. Med. 12 (2020) 739–741.

- [66] IAEA, Production technologies for molybdenum-99 and technetium-99m, 1999.
- [67] M.C. Lagunas-Solar, P.M. Kiefer, O.F. Carvacho, C.A. Lagunas, Ya Po Cha, Cyclotron production of NCA ^{99m}Tc and ^{99}Mo . An alternative non-reactor supply source of instant ^{99m}Tc and $^{99}\text{Mo} \rightarrow ^{99m}\text{Tc}$ generators, Int. J. Radiat. Appl. Instrumentation. Part. 42 (1991) 643–657. [https://doi.org/10.1016/0883-2889\(91\)90035-Y](https://doi.org/10.1016/0883-2889(91)90035-Y).
- [68] B. Scholten, R.M. Lambrecht, M. Cogneau, H. Vera Ruiz, S.M. Qaim, Excitation functions for the cyclotron production of ^{99m}Tc and ^{99}Mo , Appl. Radiat. Isot. 51 (1999) 69–80. [https://doi.org/10.1016/S0969-8043\(98\)00153-5](https://doi.org/10.1016/S0969-8043(98)00153-5).
- [69] S. Takács, Z. Szűcs, F. Tárkányi, A. Hermanne, M. Sonck, Evaluation of proton induced reactions on ^{100}Mo : New cross sections for production of ^{99m}Tc and ^{99}Mo , J. Radioanal. Nucl. Chem. 257 (2003) 195–201. <https://doi.org/10.1023/A:1024790520036>.
- [70] S. Takács, F. Tárkányi, M. Sonck, A. Hermanne, Investigation of the $\text{natMo}(p,x)^{96}\text{mgTc}$ nuclear reaction to monitor proton beams: New measurements and consequences on the earlier reported data, Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms. 198 (2002) 183–196. [https://doi.org/10.1016/S0168-583X\(02\)01528-8](https://doi.org/10.1016/S0168-583X(02)01528-8).
- [71] B. Guérin, S. Tremblay, Cyclotron Production of ^{99m}Tc : An Approach to the Medical Isotope Crisis, J. Nucl. Med. (2010) 13–17.
- [72] A.A. Hamid, P. Baeten, B. de Didier, J. Heyse, P. Schuurmans, J. Wagemans, MYRRHA, a multipurpose hybrid research reactor for high-end applications, Nucl. Phys. News. 20 (2010) 24–28. <https://doi.org/10.1080/10506890903178913>.
- [73] G.R. Piefer, K.M. Pitas, E.N. Van Abel, T.R. Mackie, T.A. Heltemes, R.V. Bynum, T.T. Gribb, R.F. Radel, Mo-99 Production Using a Subcritical Assembly, 1st Annu. Molybdenum-99 Top. Meet. 235 (2011) 7. https://mo99.ne.anl.gov/2011/pdfs/Mo99_2011_Web_Papers/S6-P3_Piefer-Paper.pdf (Accessed 31st December 2018).
- [74] E. D’Agata, P.R. Hania, J. McGinley, J. Somers, C. Sciolla, P.J. Baas, S. Kamer, R.A.F. Okel, I. Bobeldijk, F. Delage, S. Bejaoui, SPHERE: Irradiation of sphere-pac fuel of $\text{UPuO}_2\text{-x}$ containing 3% Americium, Nucl. Eng. Des. 275 (2014) 300–311.

<https://doi.org/10.1016/j.nucengdes.2014.05.021>.

- [75] M.A. Pouchon, G. Ledergerber, F. Ingold, K. Bakker, Sphere-pac and vipac fuel, Elsevier Inc., 2012. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-056033-5.00059-8>.
- [76] K.L. Peddicord, R.W. Stratton, J.K. Thomas, SPHERE-PAC NUCLEAR FUELS, 18 (1986) 265–299.
- [77] M. Weinmann, E. Ionescu, R. Riedel, F. Aldinger, Precursor-Derived Ceramics, 2013. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-385469-8.00056-3>.
- [78] P. Colombo, G. Mera, R. Riedel, G.D. Sorarù, Polymer-derived ceramics: 40 Years of research and innovation in advanced ceramics, J. Am. Ceram. Soc. 93 (2010) 1805–1837. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2010.03876.x>.
- [79] R. Kunin, The Use Of Macroreticular Polymeric Adsorbents For The Treatment Of Waste Effluents, Pure Appl. Chem. 46 (1976) 205–211. <https://doi.org/10.1351/pac197646020205>.
- [80] L.S. Golden, Ion Exchange Resins: Characterization of, Encycl. Sep. Sci. (2000) 3172–3179. <https://doi.org/10.1016/b0-12-226770-2/04201-0>.
- [81] J. Bill, F. Aldinger, Precursor-Derived Covalent Ceramics, (n.d.).
- [82] G.D. Soraru, A. Ravagni, R. Campostrini, F. Babonneau, Synthesis and Characterization of β' -SiAlON Ceramics from Organosilicon Polymers, J. Am. Ceram. Soc. 74 (1991) 2220–2223. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1991.tb08288.x>.
- [83] P. Colombo, T.E. Paulson, C.G. Pantano, Atmosphere effects in the processing of silicon carbide and silicon oxycarbide thin films and coatings - Code: EP26, J. Sol-Gel Sci. Technol. 2 (1994) 601–604. <https://doi.org/10.1007/BF00486317>.
- [84] L.A. Liew, R.A. Saravanan, V.M. Bright, M.L. Dunn, J.W. Daily, R. Raj, Processing and characterization of silicon carbon-nitride ceramics: Application of electrical properties towards MEMS thermal actuators, Sensors Actuators, A Phys. 103 (2003) 171–181. [https://doi.org/10.1016/S0924-4247\(02\)00330-8](https://doi.org/10.1016/S0924-4247(02)00330-8).
- [85] M. Esfehanian, R. Oberacker, T. Fett, M.J. Hoffmann, Development of Dense filler-free polymer-derived SiOC ceramics by field-assisted sintering, J. Am. Ceram. Soc. 91 (2008) 3803–3805. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2008.02730.x>.

- [86] P. Greil, Polymer derived engineering ceramics, *Adv. Eng. Mater.* 2 (2000) 339–348. [https://doi.org/10.1002/1527-2648\(200006\)2:6<339::AID-ADEM339>3.0.CO;2-K](https://doi.org/10.1002/1527-2648(200006)2:6<339::AID-ADEM339>3.0.CO;2-K).
- [87] R. Riedel, From Molecules to Materials - A Novel Route for the Synthesis of Advanced Ceramics, *Naturwissenschaften*. (1995) 12–20.
- [88] Economy et al., Fibers From Novolacs. US patent 3650102, 1972.
- [89] A. Knop, L.A. Pilato, Phenolic Resins, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 1985.
- [90] K. Lenghaus, G. GuangHua Qiao, D.H. Solomon, C. Gomez, F. Rodriguez-Reinoso, A. Sepulveda-Escribano, Controlling carbon microporosity: The structure of carbons obtained from different phenolic resin precursors, *Carbon N. Y.* 40 (2002) 743–749. [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(01\)00194-4](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(01)00194-4).
- [91] V. Jiménez, P. Sánchez, A. Romero, Materials for activated carbon fiber synthesis, *Act. Carbon Fiber Text.* (2017) 21–38. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100660-3.00002-X>.
- [92] D.D. Edie, M.G. Dunham, Melt spinning pitch-based carbon fibers, *Carbon N. Y.* 27 (1989) 647–655. [https://doi.org/10.1016/0008-6223\(89\)90198-X](https://doi.org/10.1016/0008-6223(89)90198-X).
- [93] Z. Yue, J. Economy, Carbonization and activation for production of activated carbon fibers, in: J. Chen (Ed.), *Act. Carbon Fiber Text.*, Elsevier Ltd., Amsterdam, 2017. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100660-3.00004-3>.
- [94] J. Hayes, Kynol Novoloid fibers in friction and sealing materials, *J. Ind. Text.* 30 (2000) 103–127. <https://doi.org/10.1106/NB17-452X-AR60-LT3C>.
- [95] K. Nakagawa, S.R. Mukai, K. Tamura, H. Tamon, Mesoporous activated carbons from phenolic resins, *Chem. Eng. Res. Des.* 85 (2007) 1331–1337. <https://doi.org/10.1205/cherd06119>.
- [96] F. Rodríguez-Reinoso, A. Sepúlveda-Escribano, Porous Carbons in Adsorption and Catalysis, in: H.S. Nalwa (Ed.), *Handb. Surfaces Interfaces Mater.*, Academic Press, London, 2001. <https://doi.org/10.1016/b978-012513910-6/50066-9>.
- [97] J. Economy, R.Y. Lin, Carbonization and hot stretching of a phenolic fibre, *J. Mater. Sci.* 6 (1971) 1151–1156. [https://doi.org/10.1016/0010-4361\(72\)90388-6](https://doi.org/10.1016/0010-4361(72)90388-6).

- [98] A. Linares-Solano, D. Cazorla-Amorós, Activated Carbon Fibers, in: S. Shigeyuki (Ed.), *Handb. Adv. Ceram. Mater. Appl. Process. Prop. Second Ed.*, Elsevier Inc., San Diego, 2013. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-385469-8.00010-1>.
- [99] T.R. Sahoo, B. Prelot, Adsorption processes for the removal of contaminants from wastewater: The perspective role of nanomaterials and nanotechnology, in: *Nanomater. Detect. Remov. Wastewater Pollut.*, Elsevier Inc., 2020: pp. 161–222. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-818489-9.00007-4>.
- [100] M. Monier, D.M. Ayad, A.A. Sarhan, Adsorption of Cu(II), Hg(II), and Ni(II) ions by modified natural wool chelating fibers, *J. Hazard. Mater.* 176 (2010) 348–355. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.11.034>.
- [101] M.O. Abd El-Magied, T.F. Mohammaden, I.K. El-Aassy, H.M.H. Gad, A.M. Hassan, M.A. Mahmoud, Decontamination of uranium-polluted groundwater by chemically-enhanced, sawdust-activated carbon, *Colloids and Interfaces*. 1,2 (2017) 1–17. <https://doi.org/10.3390/colloids1010002>.
- [102] Y.S. Ho, J.F. Porter, G. McKay, Equilibrium isotherm studies for the sorption of divalent metal ions onto peat: Copper, nickel and lead single component systems, *Water. Air. Soil Pollut.* 141 (2002) 1–33. <https://doi.org/10.1023/A:1021304828010>.
- [103] I.I. Fasfous, J.N. Dawoud, Uranium (VI) sorption by multiwalled carbon nanotubes from aqueous solution, *Appl. Surf. Sci.* 259 (2012) 433–440. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2012.07.062>.
- [104] K. Vijayaraghavan, T.V.N. Padmesh, K. Palanivelu, M. Velan, Biosorption of nickel(II) ions onto *Sargassum wightii*: Application of two-parameter and three-parameter isotherm models, *J. Hazard. Mater.* 133 (2006) 304–308. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2005.10.016>.
- [105] R. Klockenkämper, A. Von Bohlen, *Total-Reflection X-Ray Fluorescence Analysis and Related Methods*, Wiley, 2015. <https://doi.org/10.1002/9781118985953>.
- [106] D.A. Skoog, F.J. Holler, S.R. Crouch, *Principles of Instrumental Analysis*, Seventh Ed, Cengage Learning, Boston, 2018.
- [107] H. Taylor, *Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry*, Academic Press, 2001.

- [108] V.A. Fassel, Quantitative elemental analyses by plasma emission spectroscopy, *Science* (80-.). 202 (1978) 183–191. <https://doi.org/10.1126/science.202.4364.183>.
- [109] S.M. Nelms, *ICP Mass Spectrometry Handbook*, Blackwell Publishing Ltd., 2005.
- [110] B.T.G. Ting, M. Janghorbani, Application of ICP-MS to accurate isotopic analysis for human metabolic studies, *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.* 42 (1987) 21–27. [https://doi.org/10.1016/0584-8547\(87\)80046-0](https://doi.org/10.1016/0584-8547(87)80046-0).
- [111] Y. Makonnen, D. Beauchemin, Investigation of a measure of robustness in inductively coupled plasma mass spectrometry, *Spectrochim. Acta - Part B At. Spectrosc.* 103–104 (2015) 57–62. <https://doi.org/10.1016/j.sab.2014.11.010>.
- [112] J. Míková, J. Košler, M. Wiedenbeck, Matrix effects during laser ablation MC ICP-MS analysis of boron isotopes in tourmaline, *J. Anal. At. Spectrom.* 29 (2014) 903–914. <https://doi.org/10.1039/c3ja50241d>.
- [113] Y. Cheung, S.J. Ray, G.M. Hieftje, Detection and correction of matrix interference in inductively coupled plasma-time of flight mass spectrometry by means of aerosol dispersion, *J. Anal. At. Spectrom.* 31 (2016) 1542–1548. <https://doi.org/10.1039/c6ja00022c>.
- [114] P. Wu, X. Wu, X. Hou, C.G. Young, B.T. Jones, Inductively coupled plasma optical emission spectrometry in the vacuum ultraviolet region, *Appl. Spectrosc. Rev.* 44 (2009) 507–533. <https://doi.org/10.1080/05704920903069398>.
- [115] M. Karadjov, N. Velitchkova, O. Veleva, S. Velichkov, P. Markov, N. Daskalova, Spectral interferences in the determination of rhenium in molybdenum and copper concentrates by inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES), *Spectrochim. Acta - Part B At. Spectrosc.* 119 (2016) 76–82. <https://doi.org/10.1016/j.sab.2016.03.011>.
- [116] M. Krachler, D.H. Wegen, Promises and pitfalls in the reliable determination of ²³³U using high resolution ICP-OES, *J. Anal. At. Spectrom.* 27 (2012) 335–339. <https://doi.org/10.1039/c1ja10288e>.
- [117] J.R. Garbarino, H.E. Taylor, W.C. Batie, Simultaneous Determination of Major and Trace Elements by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry/Optical Emission Spectrometry, *Anal. Chem.* 61 (1989) 793–796. <https://doi.org/10.1021/ac00182a035>.

- [118] K. Lepla, M.A. Vauchan, G. Horlick, Simultaneous atomic emission and mass spectrometric measurements on an inductively coupled plasma, *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.* 46 (1991) 967–973. [https://doi.org/10.1016/0584-8547\(91\)80093-I](https://doi.org/10.1016/0584-8547(91)80093-I).
- [119] H. Sawatari, E. Fujimori, A. Itoh, M. Aikawa, H. Haraguchi, Versatile Simultaneous Multielement Measurement System with Combination of ICP-MS and ICP-AES through Optical Fiber, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 68 (1995) 1635–1640. <https://doi.org/10.1246/bcsj.68.1635>.
- [120] J.I. Goldstein, D.E. Newbury, J.R. Michael, N.W.M. Ritchie, J.H.J. Scott, D.C. Joy, *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*, Springer, 2018.
- [121] D.B. Williams, C.B. Carter, *Transmission electron microscopy: A textbook for materials science*, Springer, 2009. <https://doi.org/10.1007/978-0-387-76501-3>.
- [122] R. Guinebreiere, *X-ray Diffraction by Polycrystalline Materials*, ISTE Ltd, 2007.
- [123] L. Myeongkyu, *X-Ray Diffraction for Materials Research*, Apple Academic Press, 2016.
- [124] S.R. Cullity B.D.; Stock, *Elements of X-Ray Diffraction*, Pearson Education Limited, 2014.
- [125] K.S.W. Sing, D.H. Everett, R.A.W. Haul, L. Moscou, R.A. Pierotti, J. Rouquérol, T. Siemieniewska, REPORTING PHYSISORPTION DATA FOR GAS/SOLID SYSTEMS with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity, *Pure Appl. Chem.* 57 (1985) 603–619.
- [126] 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).
- [127] M. Thommes, K. Kaneko, A. V. Neimark, J.P. Olivier, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol, K.S.W. Sing, Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report), *Pure Appl. Chem.* 87 (2015) 1051–1069. <https://doi.org/10.1515/pac-2014-1117>.
- [128] M. Thommes, K.A. Cychoz, Physical adsorption characterization of nanoporous materials: Progress and challenges, *Adsorption.* 20 (2014) 233–250. <https://doi.org/10.1007/s10450->

014-9606-z.

- [129] P.A. Monson, Understanding adsorption/desorption hysteresis for fluids in mesoporous materials using simple molecular models and classical density functional theory, *Microporous Mesoporous Mater.* 160 (2012) 47–66. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2012.04.043>.
- [130] J. Landers, G.Y. Gor, A. V. Neimark, Density functional theory methods for characterization of porous materials, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 437 (2013) 3–32. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2013.01.007>.
- [131] S. Lowel, J.E. Shields, M.A. Thomas, M. Thommes, *Characterization of Porous Solids and Powders: Surface Area, Pore Size and Density*, SPRINGER SCIENCE+BUSINESS MEDIA, LLC, New York, 2004.
- [132] K.S.W. Sing, *Assessment of Surface Area by Gas Adsorption*, 2nd ed., Elsevier Ltd., 2013. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-097035-6.00007-3>.
- [133] F. Rouquerol, J. Rouquerol, K.S.W. Sing, P. Llewellyn, G. Maurin, *Adsorption by Powders and Porous Solids. Principles, Methodology and Applications*, Second edi, Elsevier Ltd., 2014.
- [134] J. Abraham, A.P. Mohammed, M.P.A. Kumar, S.C. George, S. Thomas, *Thermoanalytical techniques of nanomaterials*, Elsevier Ltd., 2018. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-101973-3.00008-0>.
- [135] A.W. Coats, J.P. Redfern, *Thermogravimetric Analysis*, *Analyst.* 88 (1963) 906–924.
- [136] 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>.
- [137] O. Das, N.K. Kim, M.S. Hedenqvist, D. Bhattacharyya, *The flammability of biocomposites*, Elsevier Ltd., 2019. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-102290-0.00015-5>.
- [138] S. Ebnesajjad, *Surface Treatment of Materials for Adhesive Bonding*, Elsevier Inc., 2014.
- [139] T. Mudalige, H. Qu, D. Van Haute, S.M. Ansar, A. Paredes, T. Ingle, *Characterization of Nanomaterials: Tools and Challenges*, Elsevier Inc., 2019. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-814130-4.00011-7>.

- [140] S. Bienz, L. Bigler, T. Fox, H. Meier, *Spectroscopic Methods in Organic Chemistry*, Third Edit, Thieme, New York, 2021.
- [141] K. Buchtela, *Gamma Ray Spectrometry*, *Anal. Sci.* 10 (2005) 72–79. <https://doi.org/10.1021/ac60099a769>.
- [142] J. Tölgyessy, M. Harangozó, *Radionuclide Monitoring*, *Anal. Chem.* (2005) 16–24.
- [143] G.R. Gilmore, J. Wiley, *Practical Gamma-ray Spectrometry*, Second edi, John Wiley & Sons, 2008.
<https://books.google.com/books?hl=en&lr=&id=S0Dy4hjkmmMC&oi=fnd&pg=PT12&ots=C GJtNmtIb8&sig=raumtguu1O5VVChSCGEIH3nNY>.
- [144] R.J.M. Konings, *Material Properties / Oxide Fuels for Light Water Reactors and Fast Neutron Reactors*, in: *Compr. Nucl. Mater.*, Elsevier, Amsterdam, 2012: p. 654.
- [145] R.J.M. Konings, *Radiation Effects in Structural and Functional Materials for Fission and Fusion Reactors*, in: R. Konings, R. Stoller, T. Allen, S. Yamanaka (Eds.), *Compr. Nucl. Mater.*, Elsevier, Amsterdam, 2012: p. 724.
- [146] R.J.M. Konings, *Advanced Fuels / Fuel Cladding / Nuclear Fuel Performance Modeling and Simulation*, in: *Compr. Nucl. Mater.*, Elsevier, Amsterdam, 2012: p. 817.
- [147] T.D. Burchell, *Carbon Materials for Advanced Technologies*, Elsevier Science Ltd, Oxford, 1999.
- [148] M.A. Montes-Morán, D. Suárez, J.A. Menéndez, E. Fuente, On the nature of basic sites on carbon surfaces: An overview, *Carbon N. Y.* 42 (2004) 1219–1225. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2004.01.023>.
- [149] H.P. Boehm, Surface oxides on carbon and their analysis: A critical assessment, *Carbon N. Y.* 40 (2002) 145–149. [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(01\)00165-8](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(01)00165-8).
- [150] M.S. Berber-Mendoza, R. Leyva-Ramos, F.J. Cerino-Cordoba, J. Mendoza-Barron, H.J.A. Garcia, J. V. Flores-Cano, Role of Carboxylic Sites in the Adsorption of Nickel (II) and Zinc (II) onto Plain and Oxidized Activated Carbon Fibers, *Water. Air. Soil Pollut.* 224 (2013). <https://doi.org/10.1007/s11270-013-1604-3>.

- [151] 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>.
- [152] 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>.
- [153] C.F. Baes, R.E. Mesmer, *The Hydrolysis of Cations*, John Wiley & Sons, Inc., Florida, 1986.
- [154] D.A. Palmer, C. Nguyen-Trung, Aqueous Uranyl complexes. 3. Potentiometric Measurements of the Hydrolysis of Uranyl(VI) Ion at 25°C, *J. Solution Chem.* 24 (1995) 1281–1291. <https://doi.org/10.1007/BF00972833>.
- [155] R. Guillaumont, T. Fanghänel, V. Neck, J. Fuger, D.A. Palmer, I. Grenthe, M.H. Rand, Update on the Chemical Thermodynamics of Uranium, Neptunium, Plutonium, Americium and Technetium, OECD Nuclear Energy Agency, Data Bank, Palaiseau, 2003.
- [156] C. Ekberg, P.L. Brown, *Hydrolysis of Metal Ions*, Wiley-VCH, 2016. <http://journal.um-surabaya.ac.id/index.php/JKM/article/view/2203>.
- [157] F. Quilès, A. Burneau, Infrared and Raman spectra of uranyl(VI) oxo-hydroxo complexes in acid aqueous solutions: A chemometric study, *Vib. Spectrosc.* 23 (2000) 231–241. [https://doi.org/10.1016/S0924-2031\(00\)00067-9](https://doi.org/10.1016/S0924-2031(00)00067-9).
- [158] L.M. Toth, G.M. Begun, Raman Spectra of Uranyl Ion and Its Hydrolysis Products in Aqueous HNO₃, *J. Phys. Chem.* 85 (1981) 547–549.
- [159] G. IL PARK, H.S. PARK, S.I. WOO, Influence of pH on the Adsorption of Uranium Ions by Oxidized Activated Carbon and Chitosan, *Sep. Sci. Technol.* 34 (1999) 833–854. <https://doi.org/10.1080/01496399908951149>.
- [160] C. De Stefano, A. Gianguzza, T. Leggio, S. Sammartano, Dependence on Ionic Strength of the Hydrolysis Constants for Dioxouranium(VI) in NaCl(aq) and NaNO₃(aq), at pH < 6 and t = 25 °C, *J. Chem. Eng. Data*. 47 (2002) 533–538. <https://doi.org/10.1021/je010300b>.

- [161] P.L. Brown, The hydrolysis of uranium(VI), *Radiochim. Acta.* 90 (2002) 589–593. http://www.degruyter.com/view/j/ract.2002.90.issue-9-11/ract.2002.90.9-11_2002.589/ract.2002.90.9-11_2002.589.xml.
- [162] J.H. Chen, D.Q. Lu, B. Chen, P.K. Ouyang, Removal of U(VI) from aqueous solutions by using MWCNTs and chitosan modified MWCNTs, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 295 (2013) 2233–2241. <https://doi.org/10.1007/s10967-012-2276-y>.
- [163] A. Gianguzza, D. Milea, F.J. Millero, S. Sammartano, Hydrolysis and chemical speciation of dioxouranium(VI) ion in aqueous media simulating the major ion composition of seawater, *Mar. Chem.* 85 (2004) 103–124. <https://doi.org/10.1016/j.marchem.2003.10.002>.
- [164] R.N. Sylva, M.R. Davidson, The Hydrolysis of Metal Ions. Part 2. Dioxouranium(VI), *J. Chem. Soc. Dalt. Trans.* (1979) 465–471.
- [165] C. Nguyen-Trung, D.A. Palmer, G.M. Begun, C. Peiffert, R.E. Mesmer, Aqueous uranyl complexes 1. Raman spectroscopic study of the hydrolysis of uranyl(VI) in solutions of trifluoromethanesulfonic acid and/or tetramethylammonium hydroxide at 25°C and 0.1 MPa, *J. Solution Chem.* 29 (2000) 101–129. <https://doi.org/10.1023/A:1005197030188>.
- [166] F. Quilès, C. Nguyen-Trung, C. Carteret, B. Humbert, Hydrolysis of uranyl(VI) in acidic and basic aqueous solutions using a noncomplexing organic base: A multivariate spectroscopic and statistical study, *Inorg. Chem.* 50 (2011) 2811–2823. <https://doi.org/10.1021/ic101953q>.
- [167] A. Sandino, J. Bruno, The solubility of $(\text{UO}_2)_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}(\text{s})$ and the formation of U(VI) phosphate complexes: Their influence in uranium speciation in natural waters, *Geochim. Cosmochim. Acta.* 56 (1992) 4135–4145. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(92\)90256-I](https://doi.org/10.1016/0016-7037(92)90256-I).
- [168] K. Müller, H. Foerstendorf, S. Tsushima, V. Brendler, G. Bernhard, Direct Spectroscopic Characterization of Aqueous Actinyl(VI) Species: A Comparative Study of Np and U, *J. Phys. Chem. A.* 113 (2009) 6626–6632. <https://doi.org/10.1021/jp9008948>.
- [169] P.S. Hooda, *Trace Elements in Soils*, Wiley, 2010.
- [170] M.T. Pope, Polyoxometalates, in: *Encycl. Inorg. Bioinorg. Chem.*, John Wiley & Sons, Ltd., 2011: pp. 1–11. <https://doi.org/10.1002/9781119951438.eibc0185>.

- [171] K.H. Tytko, G. Baethe, J.J. Cruywagen, Equilibrium Studies of Aqueous Polymolybdate Solutions in 1 M NaCl Medium at 25 °C, *Inorg. Chem.* 24 (1985) 3132–3136. <https://doi.org/10.1021/ic00214a010>.
- [172] J.J. Cruywagen, Potentiometric Investigation of Molybdenum(VI) Equilibria at 25 °C in 1 M NaCl Medium, *Inorg. Chem.* 19 (1980) 552–554.
- [173] J.J. Cruywagen, J.B.B. Heyns, E.F.C.H. Rohwer, Dimeric cations of molybdenum(VI), *J. Inorg. Nucl. Chem.* 40 (1978) 53–59. [https://doi.org/10.1016/0022-1902\(78\)80306-6](https://doi.org/10.1016/0022-1902(78)80306-6).
- [174] J.J. Cruywagen, J.B.B. Heyns, E.F.C.H. Rohwer, Spectrophotometric investigation of the protonation of monomeric molybdic acid in sodium perchlorate medium, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 38 (1976) 2033–2036. [https://doi.org/10.1016/0022-1902\(76\)80463-0](https://doi.org/10.1016/0022-1902(76)80463-0).
- [175] M.A. Olazabal, M.M. Orive, L.A. Fernández, J.M. Madariaga, SELECTIVE EXTRACTION OF VANADIUM (V) FROM SOLUTIONS CONTAINING MOLYBDENUM (VI) BY AMMONIUM SALTS DISSOLVED IN TOLUENE, *Solvent Extr. Ion Exch.* 10 (1992) 623–635.
- [176] R.B. Bhappu, D.H. Reynolds, R.J. Roman, D.A. Schwab, Hydrometallurgical Recovery of Molybdenum from the Questa Mine, *Bur Mines Miner. Resour.* 81 (1965) 24.
- [177] P. Zhang, K. Inoue, H. Tsuyama, Recovery of Metal Values from Spent Hydrodesulfurization Catalysts by Liquid-Liquid Extraction, *Energy & Fuels.* 9 (1995) 231–239.
- [178] L.A. Zemskova, A. V. Voit, D.K. Shlyk, N.N. Barinov, Carbon Fibers Modified with Molybdenum for Sorption of Arsenic (V), *Russ. J. Appl. Chem.* 89 (2016) 727–731. <https://doi.org/10.1134/S1070427216050074>.
- [179] S. Boutamine, Z. Hank, M. Meklati, O. Benali-Baitich, Alpha-benzoinomix: Extracting agent for uranium(VI), tungsten(VI), molybdenum(VI) and some transition metals of the iron family, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 185 (1994) 347–353.
- [180] J.J. Cruywagen, H.F. De Wet, EQUILIBRIUM STUDY OF THE ADSORPTION OF MOLYBDENUM (VI) ON ACTIVATED CARBON, *Polyhedron.* 7 (1988) 547–556.
- [181] E. Guibal, C. Milot, J. Roussy, Influence of Hydrolysis Mechanisms on Molybdate Sorption Isotherms Using Chitosan, *Sep. Sci. Technol.* 35 (2000) 1021–1038.

<https://doi.org/10.1081/SS-100100208>.

- [182] K.D. Hristovski, J. Markovski, Engineering metal (hydr)oxide sorbents for removal of arsenate and similar weak-acid oxyanion contaminants: A critical review with emphasis on factors governing sorption processes, *Sci. Total Environ.* 598 (2017) 258–271. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.04.108>.
- [183] I. Saucedo, E. Guibal, C.H. Roulph, P. Le Cloirec, Sorption of uranyl ions by a modified chitosan: Kinetic and equilibrium studies, *Environ. Technol.* 13 (1992) 1101–1115. <https://doi.org/10.1080/09593339209385250>.
- [184] W.H. Cheung, Y.S. Szeto, G. McKay, Intraparticle diffusion processes during acid dye adsorption onto chitosan, *Bioresour. Technol.* 98 (2007) 2897–2904. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2006.09.045>.
- [185] Q.S. Liu, T. Zheng, P. Wang, J.P. Jiang, N. Li, Adsorption isotherm, kinetic and mechanism studies of some substituted phenols on activated carbon fibers, *Chem. Eng. J.* 157 (2010) 348–356. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2009.11.013>.
- [186] L. Axe, P. Trivedi, Intraparticle surface diffusion of metal contaminants and their attenuation in microporous amorphous Al, Fe, and Mn oxides, *J. Colloid Interface Sci.* 247 (2002) 259–265. <https://doi.org/10.1006/jcis.2001.8125>.
- [187] P. Michard, E. Guibal, T. Vincent, P. Le Cloirec, Sorption and desorption of uranyl ions by silica gel: pH, particle size and porosity effects, *Microporous Mater.* 5 (1996) 309–324. [https://doi.org/10.1016/0927-6513\(95\)00067-4](https://doi.org/10.1016/0927-6513(95)00067-4).
- [188] E. Lorenc-Grabowska, G. Gryglewicz, Adsorption characteristics of Congo Red on coal-based mesoporous activated carbon, *Dye. Pigment.* 74 (2007) 34–40. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2006.01.027>.
- [189] 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>.
- [190] Y.S. Ho, G. McKay, A Comparison of chemisorption kinetic models applied to pollutant

removal on various sorbents, *Process Saf. Environ. Prot.* 76 (1998) 332–340.
<https://doi.org/10.1205/095758298529696>.

- [191] F. Deng, X.B. Luo, L. Ding, S.L. Luo, Application of Nanomaterials and Nanotechnology in the Reutilization of Metal Ion From Wastewater, in: *Nanomater. Remov. Pollut. Resour. Reutil.*, Elsevier Inc., 2018: pp. 149–178. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-814837-2.00005-6>.
- [192] D.M. Ruthven, Fundamentals of Adsorption Equilibrium and Kinetics in Microporous Solids, in: H.G. Karge, J. Weitkamp (Eds.), *Mol. Sieves*, Springer, Berlin, Heidelberg, 2006: pp. 1–43. https://doi.org/10.1007/3829_007.
- [193] G. Dongarra, D. Langmuir, The stability of UO_2OH^+ and $\text{UO}_2[\text{HPO}_4]_2^{2-}$ complexes at 25 ° C, *Geochemica Cosmochim. Acta.* 44 (1980) 1747–1751.
- [194] G. Crini, H.N. Peindy, F. Gimbert, C. Robert, Removal of C.I. Basic Green 4 (Malachite Green) from aqueous solutions by adsorption using cyclodextrin-based adsorbent: Kinetic and equilibrium studies, *Sep. Purif. Technol.* 53 (2007) 97–110. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2006.06.018>.
- [195] M. Greluk, Z. Hubicki, Sorption of SPADNS azo dye on polystyrene anion exchangers: Equilibrium and kinetic studies, *J. Hazard. Mater.* 172 (2009) 289–297. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.07.007>.
- [196] 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>.
- [197] J. Li, D.H.L. Ng, P. Song, C. Kong, Y. Song, P. Yang, Preparation and characterization of high-surface-area activated carbon fibers from silkworm cocoon waste for congo red adsorption, *Biomass and Bioenergy.* 75 (2015) 189–200. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2015.02.002>.
- [198] B.M. Ekmešćić, D.D. Maksin, J.P. Marković, Z.M. Vuković, R. V. Hercigonja, A.B. Nastasović, A.E. Onjia, Recovery of molybdenum oxyanions using macroporous copolymer grafted with diethylenetriamine, *Arab. J. Chem.* 12 (2019) 3628–3638. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2015.11.010>.

- [199] O. Sahu, N. Singh, Significance of bioadsorption process on textile industry wastewater, in: S. Ul-Islam, B.S. Butola (Eds.), *Impact Prospect. Green Chem. Text. Technol.*, Elsevier Ltd., 2018: pp. 367–416. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-102491-1.00013-7>.
- [200] L. Dolatyari, M.R. Yaftian, S. Rostamnia, Removal of uranium(VI) ions from aqueous solutions using Schiff base functionalized SBA-15 mesoporous silica materials, *J. Environ. Manage.* 169 (2016) 8–17. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2015.12.005>.
- [201] S.M. Hong, J.H. Yang, C.H. Lee, K.R. Lee, H.S. Park, Development of a CaO-based pellet for capturing gaseous technetium-99 from spent nuclear fuel, *J. Environ. Chem. Eng.* 10 (2022) 1–8. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2022.108971>.
- [202] T. Jin, D. Kim, A.E. Tucker, M.J. Schweiger, A.A. Kruger, Reactions during melting of low-activity waste glasses and their effects on the retention of rhenium as a surrogate for technetium-99, *J. Non. Cryst. Solids.* 425 (2015) 28–45. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2015.05.018>.
- [203] K.A. Venkatesan, V. Sukumaran, M.P. Antony, T.G. Srinivasan, Studies on the feasibility of using crystalline silicotitanates for the separation of cesium-137 from fast reactor high-level liquid waste, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 280 (2009) 129–136. <https://doi.org/10.1007/s10967-008-7422-1>.
- [204] M.K. Andrews, T.L. Fellinaer, D.M. Ferrara, J.R. Harbour, D.T. Herman, *Vitrification of Cesium-Loaded Crystalline Silicotitanate (CST) in the Shielded Cells Melter*, Report no WSRC-TR-97-O0314, South Carolina, 1997.
- [205] T. Lee, C.H. Ooi, R. Othman, F.Y. Yeoh, Activated carbon fiber - The hybrid of carbon fiber and activated carbon, *Rev. Adv. Mater. Sci.* 36 (2014) 118–136.
- [206] S.Y. Moon, M.S. Kim, Y.S. Lim, Preparation and Characterization of Chemical Activated Fibers on Various Carbon Fibers, *Mater. Sci. Forum.* 510–511 (2006) 314–317. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/msf.510-511.314>.
- [207] J. Chen, *Activated Carbon Fiber and Textiles*, Elsevier, 2017.
- [208] B. Rand, B. McEnaney, Carbon Binders From Polymeric Resins and Pitch: Part I - Pyrolysis Behaviour and Structure of the Carbons., *Br. Ceram. Trans.* 84 (1985) 157–165.

- [209] C.E. Precker, P.D. Esquinazi, A. Champi, J. Barzola-Quiquia, M. Zoraghi, S. Muiños-Landin, A. Setzer, W. Böhlmann, D. Spemann, J. Meijer, T. Muenster, O. Baehre, G. Kloess, H. Beth, Identification of a possible superconducting transition above room temperature in natural graphite crystals, *New J. Phys.* 18 (2016) 1–18. <https://doi.org/10.1088/1367-2630/18/11/113041>.
- [210] Y. Huang, Q. Yu, M. Li, S. Jin, J. Fan, L. Zhao, Z. Yao, Surface modification of activated carbon fiber by low-temperature oxygen plasma: Textural property, surface chemistry, and the effect of water vapor adsorption, *Chem. Eng. J.* 418 (2021) 1–16. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.129474>.
- [211] P.E. Fanning, M.A. Vannice, A DRIFTS study of the formation of surface groups on carbon by oxidation, *Carbon N. Y.* 31 (1993) 721–730. [https://doi.org/10.1016/0008-6223\(93\)90009-Y](https://doi.org/10.1016/0008-6223(93)90009-Y).
- [212] G. Socrates, *Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies*, Third edit, John Wiley & Sons, Chichester, 2001. <http://doi.wiley.com/10.1002/jrs.1238>.
- [213] L.J. Bellamy, The infrared spectra of complex molecules, vol. 2, in: *Adv. Infrared Gr. Frequencies*, Second edi, Chapman and Hall, London, 1980: p. 299. [https://doi.org/10.1016/s0022-328x\(00\)85832-5](https://doi.org/10.1016/s0022-328x(00)85832-5).
- [214] N. Maheswari, G. Muralidharan, Controlled synthesis of nanostructured molybdenum oxide electrodes for high performance supercapacitor devices, *Appl. Surf. Sci.* 416 (2017) 461–469. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.04.094>.
- [215] 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>.
- [216] 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>.
- [217] M.J. Manos, M.G. Kanatzidis, Layered metal sulfides capture uranium from seawater, *J. Am. Chem. Soc.* 134 (2012) 16441–16446. <https://doi.org/10.1021/ja308028n>.

- [218] A. Mellah, S. Chegrouche, M. Barkat, The removal of uranium(VI) from aqueous solutions onto activated carbon: Kinetic and thermodynamic investigations, *J. Colloid Interface Sci.* 296 (2006) 434–441. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2005.09.045>.
- [219] A. Soba, A. Denis, L. Romero, E. Villarino, F. Sardella, A high burnup model developed for the DIONISIO code, *J. Nucl. Mater.* 433 (2013) 160–166. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2012.08.016>.
- [220] E. Goldberg, M.E. Loza Peralta, A. Soba, DIONISIO 3.0: Comprehensive 3D nuclear fuel simulation through PCMI cohesive and PLENUM models, *J. Nucl. Mater.* 523 (2019) 121–134. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2019.06.005>.
- [221] B.T. Rearden, M.A. Jessee, SCALE Code System, ORNL/TM-2005/39, Version 6.2.3, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee. Available from Radiation Safety Information Computational Center as CCC-834, (2018).
- [222] IAEA, Nuclear Structure and Decay Data, Live Chart Nuclides. (2023). <https://www-nds.iaea.org/relnsd/vcharthtml/VChartHTML.html>.
- [223] B.R.T. Frost, The carbides of uranium, *J. Nucl. Mater.* 10 (1963) 265–300. [https://doi.org/10.1016/0022-3115\(63\)90181-8](https://doi.org/10.1016/0022-3115(63)90181-8).
- [224] L.M. Litz, A.B. Garrett, F.C. Croxton, Preparation and Structure of the Carbides of Uranium, *J. Am. Chem. Soc.* 70 (1948) 1718–1722. <https://doi.org/10.1021/ja01185a015>.
- [225] D.A. Palmer, C. Nguyen-Trung, Aqueous uranyl complexes. 3. Potentiometric measurements of the hydrolysis of uranyl(VI) ion at 25°C, *J. Solution Chem.* 24 (1995) 1281–1291. <https://doi.org/10.1007/BF00972833>.
- [226] B.P.L. Brown, The hydrolysis of uranium (VI), *Radiochim. Acta.* 90 (2002) 589–593.
- [227] C. De Stefano, A. Gianguzza, T. Leggio, S. Sammartano, Dependence on ionic strength of the hydrolysis constants for dioxouranium(VI) in NaCl(aq) and NaNO₃(aq), at pH < 6 and t = 25 °C, *J. Chem. Eng. Data.* 47 (2002) 533–538. <https://doi.org/10.1021/je010300b>.
- [228] R. Guillaumont, T. Fanghänel, V. Neck, J. Fuger, D.A. Palmer, I. Grenthe, M.H. Rand, Update on the Chemical Thermodynamics of Uranium, Neptunium, Plutonium, Americium and

Technetium, 2003.

- [229] K. Rengan, Chelating resins: Sorption characteristics in chloride media, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 219 (1997) 211–215. <https://doi.org/10.1007/BF02038502>.
- [230] E. Arroza, K. Rengan, Sorption characteristics of chelating resins, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 242 (1999) 379–385. <https://doi.org/10.1007/bf02345566>.
- [231] K.L. Ang, D. Li, A.N. Nikoloski, The effectiveness of ion exchange resins in separating uranium and thorium from rare earth elements in acidic aqueous sulfate media. Part 2. Chelating resins, *Miner. Eng.* 123 (2018) 8–15. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2018.04.017>.
- [232] K. Oshita, A. Sabarudin, T. Takayanagi, M. Oshima, S. Motomizu, Adsorption behavior of uranium(VI) and other ionic species on cross-linked chitosan resins modified with chelating moieties, *Talanta*. 79 (2009) 1031–1035. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2009.03.035>.
- [233] F. Deng, X.B. Luo, L. Ding, S.L. Luo, Application of Nanomaterials and Nanotechnology in the Reutilization of Metal Ion From Wastewater, *Nanomater. Remov. Pollut. Resour. Reutil.* (2018) 149–178. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-814837-2.00005-6>.
- [234] M.O. Abd El-Magied, T.F. Mohammeden, I.K. El-Aassy, H.M.H. Gad, A.M. Hassan, M.A. Mahmoud, Decontamination of uranium-polluted groundwater by chemically-enhanced, sawdust-activated carbon, *Colloids and Interfaces*. 1 (2017) 1–17. <https://doi.org/10.3390/colloids1010002>.
- [235] O. Sahu, N. Singh, Significance of bioadsorption process on textile industry wastewater, in: S. Ul-Islam, B.S. Butola (Eds.), *Impact Prospect. Green Chem. Text. Technol.*, Elsevier Ltd., 2018: pp. 367–416. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-102491-1.00013-7>.
- [236] L. Dolatyari, M.R. Yaftian, S. Rostamnia, Removal of uranium(VI) ions from aqueous solutions using Schiff base functionalized SBA-15 mesoporous silica materials, *J. Environ. Manage.* 169 (2016) 8–17. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2015.12.005>.
- [237] S.M. El-Bahy, New Iminodiacetate Chelating Resin-Functionalized Fe₃O₄ Nanoparticles: Synthesis, Characterization, and Application for the Removal of Some Noxious Metal Ions from Wastewater, *J. Chem. Eng. Data*. 63 (2018) 2299–2313. <https://doi.org/10.1021/acs.jced.8b00241>.

- [238] D. Fabbri, C. Trombini, I. Vassura, Analysis of Polystyrene in Polluted Sediments by Pyrolysis-Gas Chromatography-Mass Spectrometry, *J. Chromatogr. Sci.* 36 (1998) 600–604. <https://doi.org/10.1093/chromsci/36.12.600>.
- [239] J.L. Boudenne, S. Boussetta, C. Brach-Papa, C. Branger, A. Margaillan, F. Théraulaz, Modification of poly(styrene-co-divinylbenzene) resin by grafting on an aluminium selective ligand, *Polym. Int.* 51 (2002) 1050–1057. <https://doi.org/10.1002/pi.918>.
- [240] F. Vanhaecke, G. Galbács, S. Boonen, L. Moens, R. Dams, Use of the Ar²⁺ 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>.
- [241] D. Humelnicu, E.S. Dragan, Evaluation of phosphate adsorption by porous strong base anion exchangers having hydroxyethyl substituents: kinetics, equilibrium, and thermodynamics, *Environ. Sci. Pollut. Res.* 28 (2021) 7105–7115. <https://doi.org/10.1007/s11356-020-10976-w>.
- [242] G. Socrates, *Infrared and Raman characteristic group frequencies*, Third edit, John Wiley & Sons, LTD, 2001.
- [243] K. Burdzy, Y.G. Chen, G.Y. Lv, S.H. Chen, D. Kołodzyńska, Application of Ion Exchangers with the N-Methyl-D-Glucamine Groups in the V(V) Ions Adsorption Process, *Materials (Basel)*. 15 (2022) 1–25. <https://doi.org/10.3390/ma15031026>.
- [244] S. Ghosh, K. Dhole, M.K. Tripathy, R. Kumar, R.S. Sharma, FTIR spectroscopy in the characterization of the mixture of nuclear grade cation and anion exchange resins, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 304 (2015) 917–923. <https://doi.org/10.1007/s10967-014-3906-3>.
- [245] E.S. Dragan, M.V. Dinu, G. Lisa, A.W. Trochimczuk, Study on metal complexes of chelating resins bearing iminodiacetate groups, *Eur. Polym. J.* 45 (2009) 2119–2130. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2009.03.012>.
- [246] P. Wiercik, B. Frączek, P. Chrobot, Fouling of anion exchanger by image and FTIR analyses, *J. Environ. Chem. Eng.* 8 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.103761>.
- [247] D. Tee, S.M. Francis, N. V. Richardson, C. Reid, L. McGhee, The interaction of sublimed

- iminodiacetic acid with a Cu{110} surface, *Solid State Phenom.* 145–146 (2009) 335–338. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/SSP.145-146.335>.
- [248] K. Müller, V. Brendler, H. Foerstendorf, Aqueous uranium(VI) hydrolysis species characterized by attenuated total reflection fourier-transform infrared spectroscopy, *Inorg. Chem.* 47 (2008) 10127–10134. <https://doi.org/10.1021/ic8005103>.
- [249] G.I. Nkou Bouala, N. Clavier, R. Podor, J. Cambedouzou, A. Mesbah, H.P. Brau, J. Léchelle, N. Dacheux, Preparation and characterisation of uranium oxides with spherical shapes and hierarchical structures, *CrystEngComm.* 16 (2014) 6944–6954. <https://doi.org/10.1039/c4ce00850b>.
- [250] S. Picart, P. Parant, M. Caisso, E. Remy, H. Mokhtari, I. Jobelin, J.P. Bayle, C.L. Martin, P. Blanchart, A. Ayral, T. Delahaye, Porous metal oxide microspheres from ion exchange resin, *Eur. Phys. J. Spec. Top.* 224 (2015) 1675–1687. <https://doi.org/10.1140/epjst/e2015-02490-y>.
- [251] W.N. Wang, W. Widiyastuti, T. Ogi, I.W. Lenggoro, K. Okuyama, Correlations between crystallite/particle size and photoluminescence properties of submicrometer phosphors, *Chem. Mater.* 19 (2007) 1723–1730. <https://doi.org/10.1021/cm062887p>.
- [252] E. Remy, S. Picart, S. Grandjean, T. Delahaye, N. Herlet, P. Allegri, O. Dugne, R. Podor, N. Clavier, P. Blanchart, A. Ayral, Calcined resin microsphere pelletization (CRMP): A novel process for sintered metallic oxide pellets, *J. Eur. Ceram. Soc.* 32 (2012) 3199–3209. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2012.04.011>.
- [253] L. Wang, R. Zhao, C.Z. Wang, L.Y. Yuan, Z.J. Gu, C.L. Xiao, S.A. Wang, X.W. Wang, Y.L. Zhao, Z.F. Chai, W.Q. Shi, Template-Free Synthesis and Mechanistic Study of Porous Three-Dimensional Hierarchical Uranium-Containing and Uranium Oxide Microspheres, *Chem. - A Eur. J.* 20 (2014) 12655–12662. <https://doi.org/10.1002/chem.201403724>.
- [254] S. Lowell, J.E. Shields, *Powder Surface Area and Porosity*, Third edit, Springer-Science+Business Media, B.V., 1991.
- [255] M. Thommes, K. Kaneko, A. V. Neimark, J.P. Olivier, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol, K.S.W. Sing, *Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area*

and pore size distribution (IUPAC Technical Report), 2015. <https://doi.org/10.1515/pac-2014-1117>.

- [256] A. Husain, Charge development at the uranium oxide-solution interface, *J. Colloid Interface Sci.* 102 (1984) 389–399. [https://doi.org/10.1016/0021-9797\(84\)90241-8](https://doi.org/10.1016/0021-9797(84)90241-8).
- [257] J. Bruno, I. Casas, I. Puigdomènech, The kinetics of dissolution of UO₂ under reducing conditions and the influence of an oxidized surface layer (UO₂+x): Application of a continuous flow-through reactor, *Geochim. Cosmochim. Acta.* 55 (1991) 647–658. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(91\)90330-8](https://doi.org/10.1016/0016-7037(91)90330-8).
- [258] F. Roelofs, J. Sonnefeld, W. Vogelsberger, Solubility kinetics of a synthetic uranium(VI) oxide at different pH and controlled O₂ partial pressure and evaluation of substantial interface properties, *Radiochim. Acta.* 95 (2007) 381–389. <https://doi.org/10.1524/ract.2007.95.7.381>.
- [259] G.A. PARKS, Aqueous Surface Chemistry of Oxides and Complex Oxide Minerals, in: *Adv. Chem., American Chemical Society, Washington, 1967: pp. 121–160.* <https://doi.org/10.1021/ba-1967-0067.ch006>.
- [260] X. Tan, Q. Fan, X. Wang, B. Grambow, Eu(III) sorption to TiO₂ (anatase and rutile): Batch, XPS, and EXAFS studies, *Environ. Sci. Technol.* 43 (2009) 3115–3121. <https://doi.org/10.1021/es803431c>.
- [261] M.J. Comarmond, T.E. Payne, J.J. Harrison, S. Thiruveth, H.K. Wong, R.D. Aughterson, G.R. Lumpkin, K. Müller, H. Foerstendorf, Uranium sorption on various forms of titanium dioxide - Influence of surface area, surface charge, and impurities, *Environ. Sci. Technol.* 45 (2011) 5536–5542. <https://doi.org/10.1021/es201046x>.
- [262] N.N. Gracheva, A.Y. Romanchuk, E.A. Smirnov, M.A. Meledina, A. V. Garshev, E.A. Shirshin, V. V. Fadeev, S.N. Kalmykov, Am(III) sorption onto TiO₂ samples with different crystallinity and varying pore size distributions, *Appl. Geochemistry.* 42 (2014) 69–76. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2014.01.006>.
- [263] S. Chitra, A.G. Shanmugamani, R. Sudha, S. Kalavathi, B. Paul, Selective removal of cesium and strontium by crystalline silicotitanates, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 312 (2017) 507–515.

<https://doi.org/10.1007/s10967-017-5249-3>.

- [264] X. Zhao, Q. Meng, G. Chen, Z. Wu, G. Sun, G. Yu, L. Sheng, H. Weng, M. Lin, An acid-resistant magnetic Nb-substituted crystalline silicotitanate for selective separation of strontium and/or cesium ions from aqueous solution, *Chem. Eng. J.* 352 (2018) 133–142. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.06.175>.
- [265] M. Iqbal, M. Ejaz, Chemical separation of molybdenum from uranium and fission product nuclides, *J. Radioanal. Chem.* 47 (1978) 25–28. <https://doi.org/10.1007/BF02517151>.
- [266] W.C. Babcock, D.T. Friesen, E.D. Lachapelle, Liquid membranes for separating uranium from vanadium and uranium from molybdenum, *J. Memb. Sci.* 26 (1986) 303–312.
- [267] M.E. Ibrahim, T.A. Lasheen, H.B. Hassib, A.S. Helal, Separation and Extraction of Uranium from Leach Liquor Containing Uranium and Molybdenum by Solvent Extraction with LIX 622N, *J. Dispers. Sci. Technol.* 35 (2014) 599–606. <https://doi.org/10.1080/01932691.2013.811685>.
- [268] V. Migeon, B. Bourdon, E. Pili, C. Fitoussi, Enhanced method for molybdenum separation and isotopic determination in uranium-rich materials and geological samples, *J. Anal. At. Spectrom.* 30 (2015) 1988–1996. <https://doi.org/10.1039/c5ja00106d>.
- [269] J.J. Cruywagen, H.F. de Wet, Equilibrium study of the adsorption of molybdenum(VI) on activated carbon, *Polyhedron* 7 (1988) 547–556. [https://doi.org/10.1016/S0277-5387\(00\)86331-7](https://doi.org/10.1016/S0277-5387(00)86331-7).
- [270] C.F. Baes, R.E. Mesmer, *The Hydrolysis of Cations*, Wiley, New York, 1986.
- [271] K. Rengan, Chelating resins: Sorption characteristics in chloride media, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 219 (1997) 211–215.
- [272] Y.S. Ho, G. McKay, Kinetic models for the sorption of dye from aqueous solution by wood, *Process Saf. Environ. Prot.* 76 (1998) 183–191. <https://doi.org/10.1205/095758298529326>.
- [273] E. Guibal, C. Milot, J. Roussy, Influence of hydrolysis mechanisms on molybdate sorption isotherms using chitosan, *Sep. Sci. Technol.* 35 (2000) 1021–1038. <https://doi.org/10.1081/SS-100100208>.

- [274] F.Q. An, R.Y. Wu, M. Li, T.P. Hu, J.F. Gao, Z.G. Yuan, Adsorption of heavy metal ions by iminodiacetic acid functionalized D301 resin: Kinetics, isotherms and thermodynamics, *React. Funct. Polym.* 118 (2017) 42–50. <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2017.07.005>.
- [275] J. Jachuta, Z. Hubicki, Removal of Cr(VI) and As(V) ions from aqueous solutions by polyacrylate and polystyrene anion exchange resins, *Appl. Water Sci.* 3 (2013) 653–664. <https://doi.org/10.1007/s13201-013-0110-5>.
- [276] W. Rudzinski, W. Plazinski, Theoretical description of the kinetics of solute adsorption at heterogeneous solid/solution interfaces. On the possibility of distinguishing between the diffusional and the surface reaction kinetics models, *Appl. Surf. Sci.* 253 (2007) 5827–5840. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2006.12.038>.
- [277] M.S. Bilgili, Adsorption of 4-chlorophenol from aqueous solutions by xad-4 resin: Isotherm, kinetic, and thermodynamic analysis, *J. Hazard. Mater.* 137 (2006) 157–164. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.01.005>.
- [278] M. Chabani, A. Amrane, A. Bensmaili, Kinetic modelling of the adsorption of nitrates by ion exchange resin, *Chem. Eng. J.* 125 (2006) 111–117. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2006.08.014>.
- [279] M. Monier, D.M. Ayad, Y. Wei, A.A. Sarhan, Adsorption of Cu(II), Co(II), and Ni(II) ions by modified magnetic chitosan chelating resin, *J. Hazard. Mater.* 177 (2010) 962–970. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.01.012>.
- [280] S. Tunalı, T. Akar, A.S. Özcan, I. Kiran, A. Özcan, Equilibrium and kinetics of biosorption of lead(II) from aqueous solutions by *Cephalosporium aphidicola*, *Sep. Purif. Technol.* 47 (2006) 105–112. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2005.06.009>.
- [281] S. Dai, Y. Cheng, B. Quan, X. Liang, W. Liu, Z. Yang, G. Ji, Y. Du, Porous-carbon-based Mo₂C nanocomposites as excellent microwave absorber: A new exploration, *Nanoscale*. 10 (2018) 6945–6953. <https://doi.org/10.1039/c8nr01244j>.
- [282] Y. Ma, G. Guan, X. Hao, J. Cao, A. Abudula, Molybdenum carbide as alternative catalyst for hydrogen production – A review, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 75 (2017) 1101–1129.

<https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.11.092>.

- [283] G. Socrates, *Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies*, Third edit, John Wiley & Sons, LTD, 2001.
- [284] D. Humelnicu, E.S. Dragan, Evaluation of phosphate adsorption by porous strong base anion exchangers having hydroxyethyl substituents: kinetics, equilibrium, and thermodynamics, *Environ. Sci. Pollut. Res.* 28 (2020) 7105–7115. <https://doi.org/10.1007/s11356-020-10976-w>.
- [285] P. Wiercik, B. Frączek, P. Chrobot, Fouling of anion exchanger by image and FTIR analyses, *J. Environ. Chem. Eng.* 8 (2020) 1–9. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.103761>.
- [286] G. Nagaraju, C.N. Tharamani, G.T. Chandrappa, J. Livage, Hydrothermal synthesis of amorphous MoS₂ nanofiber bundles via acidification of ammonium heptamolybdate tetrahydrate, *Nanoscale Res. Lett.* 2 (2007) 461–468. <https://doi.org/10.1007/s11671-007-9087-z>.
- [287] N. Maheswari, G. Muralidharan, Controlled synthesis of nanostructured molybdenum oxide electrodes for high performance supercapacitor devices, *Appl. Surf. Sci.* 416 (2017) 461–469. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.04.094>.
- [288] W. Wang, G. Sun, X. Sun, M. Huang, Y. Liang, J. Bi, Electromagnetic microwave absorption property of MoC synthesized via a facile solid-state reaction method, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 32 (2021) 24351–24362. <https://doi.org/10.1007/s10854-021-06906-2>.
- [289] J. Guardia-Valenzuela, A. Bertarelli, F. Carra, N. Mariani, S. Bizzaro, R. Arenal, Development and properties of high thermal conductivity molybdenum carbide - graphite composites, *Carbon N. Y.* 135 (2018) 72–84. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2018.04.010>.
- [290] J. Kouvetakis, L. Brewer, Temperature Stability Range of the Binary MoC Phase, *J. Phase Equilibria.* 13 (1992) 601–604.
- [291] T.Y. Velikanova, V.Z. Kublii, B. V. Khaenko, Solid State Transformations and Phase Equilibria in the Molybdenum-Carbon System, *Sov. Powder Metall. Met. Ceram.* 27 (1988) 891–896.
- [292] S. Lowel, J.E. Shields, M.A. Thomas, M. Thommes, Characterization of porous solids and

powders: surface area, pore size, and density, Kluwer Academic Publishers, New York, 2004.
<https://doi.org/10.5860/choice.42-5288>.

- [293] F. Rouquerol, J. Rouquerol, K.S.W. Sing, P. Llewellyn, G. Maurin, Adsorption by Powders and Porous Solids. Principles, Methodology and Applications, Second edi, Elsevier, 2014.
- [294] E. Iglesia, F.H. Ribeiro, M. Boudart, J.E. Baumgartner, Synthesis, characterization, and catalytic properties of clean and oxygen-modified tungsten carbides, 1992.
[https://doi.org/10.1016/0920-5861\(92\)80181-L](https://doi.org/10.1016/0920-5861(92)80181-L).
- [295] K.J. Leary, J.N. Michaels, A.M. Stacy, The use of TPD and TPR to study subsurface mobility: Diffusion of oxygen in Mo₂C, J. Catal. 107 (1987) 393–406. [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(87\)90304-6](https://doi.org/10.1016/0021-9517(87)90304-6).
- [296] K.J. Leary, J.N. Michaels, A.M. Stacy, Carbon and oxygen atom mobility during activation of Mo₂C catalysts, J. Catal. 101 (1986) 301–313. [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(86\)90257-5](https://doi.org/10.1016/0021-9517(86)90257-5).
- [297] V.S. Le, Tc 99 m generator development: Up-to-date tc99m recovery technologies for increasing the effectiveness of 99mo utilisation, Sci. Technol. Nucl. Install. 2014 (2014) 1–41.
<https://doi.org/10.1155/2014/345252>.
- [298] L. Szilard, T.A. Chalmers, Chemical separation of the radioactive element from its bombarded isotope in the Fermi effect, Nature. 134 (1934) 462. <https://doi.org/10.1038/134462b0>.
- [299] E. Amaldi, O.D. Agostino, E. Fermi, B. Pontecorvo, F. Rasetti, E. Segre, Artificial adioactivity produced by neutron bombardment. II, Proc. R. Soc. London. 149 (1935) 522–558.
<https://doi.org/10.1098/rspa.1935.0080>.
- [300] K.H. Lieser, Nuclear and Radiochemistry, Second edi, Wiley-VCH, Weinheim, 2001.
- [301] J.L.T.M. Moret, Novel approaches to produce radionuclides using hot atom chemistry principles, Delft University of Technology, 2020. <https://doi.org/10.4233/uuid>.
- [302] X. Liu, D. Cao, T. Yang, H. Li, H. Ge, M. Ramos, Q. Peng, A.K. Dearden, Z. Cao, Y. Yang, Y.W. Li, X.D. Wen, Insight into the structure and energy of Mo₂₇S_xO_y clusters, RSC Adv. 7 (2017) 9513–9520. <https://doi.org/10.1039/c6ra26264c>.

- [303] J.K. Tuli, Thermal-neutron-capture gamma rays, 1983.
- [304] M.W. Barsoum, The MN+1AXN phases: A new class of solids, *Prog. Solid State Chem.* 28 (2000) 201–281. [https://doi.org/10.1016/s0079-6786\(00\)00006-6](https://doi.org/10.1016/s0079-6786(00)00006-6).
- [305] T. Liao, J. Wang, Y. Zhou, Chemical bonding and mechanical properties of M₂AC (M = Ti, V, Cr, A = Al, Si, P, S) ceramics from first-principles investigations, *J. Mater. Res.* 24 (2009) 556–564. <https://doi.org/10.1557/jmr.2009.0066>.
- [306] Z.M. Sun, Progress in research and development on MAX phases: A family of layered ternary compounds, *Int. Mater. Rev.* 56 (2011) 143–166. <https://doi.org/10.1179/1743280410Y.0000000001>.
- [307] C. Hu, J. Zhang, J. Wang, F. Li, J. Wang, Y. Zhou, Crystal structure of V₄AlC₃: A new layered ternary carbide, *J. Am. Ceram. Soc.* 91 (2008) 636–639. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2007.02136.x>.
- [308] O. Aizawa, T. Matsumoto, H. Kadotani, Total Neutron Cross Sections of Magnesium, Aluminum, Silicon, Zirconium, Niobium and Molybdenum in Energy Range from 0.001 to 0.3 eV, *J. Nucl. Sci. Technol.* 20 (1983) 713–721. <https://doi.org/10.1080/18811248.1983.9733458>.
- [309] L. Venturini, B.R.S. Pecequillo, Thermal Neutron Capture Cross Section of Chromium, Vanadium, Titanium and Nickel Isotopes, Sao Paulo, 1990.
- [310] Y. Zhou, F. Meng, J. Zhang, New MAX-phase compounds in the V-Cr-Al-C system, *J. Am. Ceram. Soc.* 91 (2008) 1357–1360. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2008.02279.x>.
- [311] Y. Zhou, Z. Sun, S. Chen, Y. Zhang, In-situ hot pressing/solid-liquid reaction synthesis of dense titanium silicon carbide bulk ceramics, *Mater. Res. Innov.* 2 (1998) 142–146. <https://doi.org/10.1007/s100190050076>.
- [312] S. Amini, A. Zhou, S. Gupta, A. Devillier, P. Finkel, M.W. Barsoum, Synthesis and elastic and mechanical properties of Cr₂GeC, *J. Mater. Res.* 23 (2008) 2157–2165. <https://doi.org/10.1557/JMR.2008.0262>.
- [313] J.H. Han, S.S. Hwang, D. Lee, S.W. Park, Synthesis and mechanical properties of Ti₃AlC₂ by

- hot pressing TiCx/Al powder mixture, *J. Eur. Ceram. Soc.* 28 (2008) 979–988. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2007.09.015>.
- [314] W. Pan, S.L. Shi, Microstructure and mechanical properties of Ti₃SiC₂/3Y-TZP composites by spark plasma sintering, *J. Eur. Ceram. Soc.* 27 (2007) 413–417. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2006.05.072>.
- [315] M.T. Agne, B. Anasori, M.W. Barsoum, Reactions Between Ti₂AlC, B₄C, and Al and Phase Equilibria at 1000 °C in the Al-Ti-B-C Quaternary System, *J. Phase Equilibria Diffus.* 36 (2015) 169–182. <https://doi.org/10.1007/s11669-015-0371-9>.
- [316] M.W. Barsoum, *MAX Phases: Properties of Machinable Ternary Carbides and Nitrides*, John Wiley & Sons, Weinheim, 2013.
- [317] W.J. Wang, V. Gauthier-Brunet, G.P. Bei, G. Laplanche, J. Bonneville, A. Joulain, S. Dubois, Powder metallurgy processing and compressive properties of Ti₃AlC₂/Al composites, *Mater. Sci. Eng. A.* 530 (2011) 168–173. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2011.09.068>.
- [318] C. Hu, Y. Sakka, H. Tanaka, T. Nishimura, S. Grasso, Low temperature thermal expansion, high temperature electrical conductivity, and mechanical properties of Nb₄AlC₃ ceramic synthesized by spark plasma sintering, *J. Alloys Compd.* 487 (2009) 675–681. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2009.08.036>.
- [319] M. Hossein-Zadeh, O. Mirzaee, H. Mohammadian-Semnani, An investigation into the microstructure and mechanical properties of V₄AlC₃ MAX phase prepared by spark plasma sintering, *Ceram. Int.* 45 (2019) 7446–7457. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.01.036>.
- [320] M. Aureliano, D.C. Crans, Decavanadate (V₁₀O₂₈6-) and oxovanadates: Oxometalates with many biological activities, *J. Inorg. Biochem.* 103 (2009) 536–546. <https://doi.org/10.1016/j.jinorgbio.2008.11.010>.
- [321] L. Pettersson, I. Andersson, A. Gorzsás, Speciation in peroxovanadate systems, *Coord. Chem. Rev.* 237 (2003) 77–87.
- [322] G. Chen, H. Liu, Understanding the Reduction Kinetics of Aqueous Vanadium(V) and Transformation Products Using Rotating Ring-Disk Electrodes, *Environ. Sci. Technol.* 51

- (2017) 11643–11651. <https://doi.org/10.1021/acs.est.7b02021>.
- [323] M. Aureliano, C.A. Ohlin, M.O. Vieira, M.P.M. Marques, W.H. Casey, L.A.E. Batista De Carvalho, Characterization of decavanadate and decaniobate solutions by Raman spectroscopy, *Dalt. Trans.* 45 (2016) 7391–7399. <https://doi.org/10.1039/c5dt04176g>.
- [324] I.E. Wachs, Catalysis science of supported vanadium oxide catalysts, *Dalt. Trans.* 42 (2013) 11762–11769. <https://doi.org/10.1039/c3dt50692d>.
- [325] V. Luca, J.M. Hook, Study of the Structure and Mechanism of Formation through Self-Assembly of Mesoporous Vanadium Oxide, *Chem. Mater.* 9 (1997) 2731–2744. <https://doi.org/10.1021/cm960641m>.
- [326] M.A. Habayeb, ⁵¹V, ¹³C and ¹H FT-NMR Studies on Vanadium (V) Species in Aqueous Solutions, McMaster University, 1981.
- [327] L.J. Evans, S.J. Barabash, Molybdenum, Silver, Thallium and Vanadium, in: P. Hooda (Ed.), *TRACE Elem. SOILS*, Wiley, 2010: pp. 534–540.
- [328] N.N. Greenwood, A. Earnshaw, *Chemistry of the elements*, Butterworth Heinemann, 1997.
- [329] C.F. Baes, R.E. Mesmer, *The Hydrolysis of Cations*, (1970).
- [330] S. Yamada, Y. Ukei, M. Tanaka, Kinetics and Mechanism of the Complexation Reactions of Pervanadyl Ion with Some Aminopolycarboxylates, *Inorg. Chem.* 15 (1976) 964–967. <https://doi.org/10.1021/ic50158a048>.
- [331] K.D. Hristovski, J. Markovski, Engineering metal (hydr)oxide sorbents for removal of arsenate and similar weak-acid oxyanion contaminants: A critical review with emphasis on factors governing sorption processes, *Sci. Total Environ.* 598 (2017) 258–271. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.04.108>.
- [332] A. Wolowicz, Z. Hubicki, Vanadium(V) Removal from Aqueous Solutions and Real Wastewaters onto Anion Exchangers and Lewatit AF5, *Molecules*. 27 (2022) 1–27.
- [333] X. Zhu, X. Yang, W. Li, Y. Liu, Efficient removal and recovery of vanadium (IV and V) from high acidic waste water with resins D851 and D201 : A comparative study, *J. Water Process Eng.* 49 (2022) 1–14.

- [334] G. Socrates, *Infrared and Raman characteristic group frequencies*, Third edit, John Wiley & Sons, Chichester, 2001.
- [335] I. Polowczyk, P. Cyganowski, B.F. Urbano, B.L. Rivas, M. Bryjak, N. Kabay, Amberlite IRA-400 and IRA-743 chelating resins for the sorption and recovery of molybdenum(VI) and vanadium(V): Equilibrium and kinetic studies, *Hydrometallurgy*. 169 (2017) 496–507. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2017.02.017>.
- [336] G.N. Barbosa, C.F.O. Graeff, H.P. Oliveira, Thermal annealing effects on vanadium pentoxide xerogel films, *Eclet. Quim.* 30 (2005) 7–15. <https://doi.org/10.1590/S0100-46702005000200001>.
- [337] R. Kapoor, S.T. Oyama, Synthesis of vanadium carbide by temperature programmed reaction, *J. Solid State Chem.* 120 (1995) 320–326. <https://doi.org/10.1006/jssc.1995.1415>.
- [338] R. Kapoor, S.T. Oyama, Comparison of the Syntheses of Vanadium, Niobium, and Molybdenum Carbides and Nitrides by Temperature-Programmed Reaction, *ACS Symp. Ser.* 681 (1997) 211–218. <https://doi.org/10.1021/bk-1998-0681.ch018>.
- [339] T. S. Lowell; Johan, Shields; Martin, Thomas; Matthias, *Characterization of porous solids and powders: surface area, pore size, and density*, Kluwer Academic Publishers, 2005. <https://doi.org/10.5860/choice.42-5288>.
- [340] L.S. Čerović, S.K. Milonjić, M.B. Todorović, M.I. Trtanj, Y.S. Pogozhev, Y. Blagoveschenskii, E.A. Levashov, Point of zero charge of different carbides, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 297 (2007) 1–6. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2006.10.012>.
- [341] C. Ekberg, P.L. Brown, *Hydrolysis of Metal Ions*, Wiley-VCH, 2016.
- [342] 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) 113–129.