

Proyecto Final Integrador

Implementación de Polímeros de Coordinación para la Separación de Elementos f

Alumno: Liendo, Hernán

Director: Dr. Vittorio, Luca

Co-director: Mg. Ing. Dos Santos, Lucas



HERNÁN LIENDO

Agradecimientos

- A Dan Beninson por su legado.
- A mis compañeros del instituto (especialmente a Rosana Gomez de la Peña) que siempre me apoyaron.
- Al cuerpo de docentes del Instituto Dan Beninson (especialmente al Dr. Ricardo Ramos).
- A Natalia y Valeria por su buena predisposición y atención.
- A Lucas Fabián Dos Santos por brindarme su apoyo en el momento más complicado de la carrera.
- A Ayelén, Adrián, Juan Pablo, Lucas, Mariana, los Rodrigos y Whitney por generar un lindo ambiente de trabajo y hacerme reír todos los días.
- A Florencia y Roxana por ayudarme y disponer su tiempo para las mediciones por TXRF.
- A Melanie por ser mi soporte emocional todos estos años.
- A Victoria por sus consejos y apoyo en los tiempos de mayor crisis.
- A mi hermano Lucas, que a pesar de estar a la distancia siempre me alentó a no bajar los brazos.
- A mis padres que me apoyaron desde el comienzo.
- A todos los aportaron su parte para la realización de este trabajo.

Resumen

El presente trabajo se realizó en el contexto de Programa Nacional de Gestión de Residuos Radiactivos (PNGRR), en el marco general del desarrollo e implementación de novedosos materiales con buenas propiedades para la adsorción de productos fisión y elementos radiactivos presentes al final del ciclo del combustible nuclear.

En este trabajo se sintetizó un polímero de coordinación utilizando Zr(IV) como centros metálicos y como ligantes orgánicos polifosfonatos, el amino ácido fosfónico trimetileno (ATMP) con el fin de evaluar su potencialidad para la extracción selectiva de elementos del bloque f (lantánidos/tierras raras, Th y U). El objetivo principal consistió en caracterizar el compuesto Zr-ATMP puro como también incluido en un soporte polimérico de poliacrilonitrilo (PAN), y evaluar su desempeño en columnas cromatográficas para la adsorción y separación intra-lantánidos (tierras raras).

El compuesto Zr-ATMP fue sintetizado con distintas fracciones molares de fósforo (0.6, 0.8 y 0.9) mediante métodos hidrotermales. A partir de los patrones de difracción se infirió que el compuesto obtenido es altamente amorfo.

Fue necesario utilizar un método de granulación e inclusión (esferas pequeñas y hebras) para el compuesto Zr-ATMP utilizando de soporte polimérico PAN. El compuesto Zr-ATMP PAN en forma granular y de hebras fue ensayado en columnas cromatográficas, ya que resulta inapropiado el uso del polvo Zr-ATMP directo sin una morfología adecuada. Luego se empacó en columnas de intercambio iónico y se midieron sus curvas de ruptura.

Se evaluó la selectividad del material por los diferentes elementos, especialmente la serie

de los lantánidos, Th y U a partir de una solución simulante multielemental con dichos elementos. A través del uso de diferentes ácidos a concentraciones variables se intentó ajustar las propiedades de adsorción.

En los ensayos llevados a cabo, se observó que el compuesto presenta una alta afinidad por Sc^{3+} , definido por IUPAC como tierra rara. A partir de este resultado se llevaron a cabo ensayos para evaluar una posible aplicación minera para su extracción.

El material sintetizado posee una alta afinidad por Sc, Th y U en un amplio rango de pH. Asimismo dichos elementos se mantuvieron fuertemente adsorbidos en el mismo rango de pH evaluado al momento de eluir la columna, mientras que algunos elementos fueron desorbidos prácticamente en conjunto. Desde el punto de vista de separación selectiva intra-lantánidos, en este trabajo se observa que el compuesto Zr-ATMP muestra una capacidad de adsorción mucho mayor para los lantánidos pesados como Dy respecto de lantánidos livianos como La. Sin embargo, en este trabajo no fue posible lograr una separación cuantitativa entre elementos de la serie de los lantánidos.

También se ensayó el material irradiado (3 MGy de radiación γ) con el objetivo de simular las condiciones reales de aplicación del material. Los resultados mostraron que el material posee una alta resistencia a la radiación, manteniendo algunas de sus principales características.

Finalmente se calcinó el material cargado con cationes a fin de investigar si es posible la transformación del mismo en algún tipo de cerámico y evaluar su resistencia a la lixiviación.

Palabras claves: Polímeros de Coordinación, Zirconio(IV), Intercambio iónico, Adsorción selectiva, Lantánidos

Abreviaturas

Se detallaran las abreviaturas y terminologías utilizadas en este trabajo.

AGP	Almacenamiento Geológico Profundo
ALARA	As Low As Reasonably Achievable
ARN	Autoridad Regulatoria Nuclear
ATMP	Amino Ácido Fosfónico Trimetileno
BTP	Ácido Benzeno-1,3,5-triyltris(Fosfónico)
CNEA	Comisión Nacional de Energía Atómica
DMSO	Dimetilsulfóxido
EBS	Engineered Barrier System
EW	Exempt Waste - (Residuos Exentos)
HLW	High Level Waste - (Residuos de Alta Actividad)
ILW	Intermediate Level Waste (Residuos de Actividad Intermedia)
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
LLW	Low Level Waste - (Residuos de Baja Actividad)
MOF	Metal-Organic Framework
MOX	Mixed Oxide Fuel
OIEA	Organismo Internacional de Energía Atómica
PAN	Poliacrilonitrilo
PNGRR	Programa Nacional de Gestión de Residuos Radiactivos
PUREX	Plutonium-Uranium Extraction
SEM	Microscopía Electrónica de Barrido
TGA	Análisis Termogravimétrico

TXRF	Fluorescencia de Rayos-X por Reflexión Total
VLLW	Very Low Level Waste - (Residuos de Muy Baja Actividad).
VSLW	Very Short Lived Waste - (Residuos de Período de Semidesintegración Muy Corto)
XRD	Difracción de Rayos-X
Zr-ATMP	Polímero de Coordinación de Zr y ATMP
Zr-ATMP PAN	Polímero de Coordinación de Zr y ATMP incluido en PAN
Zr-BTP	Polímero de Coordinación de Zr y BTP

Índice general

Agradecimientos	II
Resumen	III
Lista de abreviaturas	V
1. Introducción	1
1.1. Antecedentes	1
1.2. Objetivos	3
2. Marco y desarrollo del trabajo	4
2.1. Programa Nacional de Gestión de Residuos Radiactivos	4
2.2. Contexto de los residuos radiactivos	5
2.3. Ciclo del combustible nuclear	8
2.4. Marco regulatorio y normativo	10
2.5. Etapas de la gestión de residuos radiactivos	12
2.6. El concepto “from the cradle to the grave”	14
2.7. Polímeros de coordinación	16
2.7.1. Síntesis	17
2.7.2. Fuerzas intermoleculares y enlaces	18
2.7.3. Coordinación	18
2.7.4. Centros metálicos	18
2.7.5. Ligandos	19
2.7.6. Otros factores	19
2.8. Metal-organic frameworks (MOF)	20

2.8.1. Estructura	20
2.8.2. Aplicaciones	21
2.9. Daño por radiación	22
2.9.1. Efectos sobre materiales y dispositivos	23
2.10. Importancia del escandio	24
3. Técnicas experimentales	26
3.1. Fluorescencia de rayos-X por reflexión total (TXRF)	26
3.2. Difracción de rayos-X en polvo (XRD)	29
3.3. Microscopía electrónica de barrido (SEM)	33
3.4. Análisis termogravimétrico (TGA)	36
3.5. Porosimetría	38
4. Síntesis y ensayos	42
4.1. Síntesis de Zr-ATMP 0.8	42
4.2. Granulación e inclusión de Zr-ATMP	43
4.3. Adsorción y capacidad	46
4.4. Cinética	47
4.5. Ensayos en columna	47
4.6. Irradiación de muestras	50
4.7. Calcinación y lixiviación	50
5. Análisis y resultados	52
5.1. Síntesis de Zr-ATMP	52
5.2. Verificación de Zr-ATMP	52
5.3. XRD	53
5.4. Porosimetría	55
5.4.1. Distribución de tamaño de poro	59
5.5. TGA	62
5.6. SEM	69
5.6.1. Zr-ATMP 0.8	69
5.6.2. Zr-ATMP 0.8 PAN (esferas)	70
5.6.3. Zr-ATMP 0.8 PAN (fibras)	70

5.6.4. PAN (fibras)	72
5.7. Sensibilidad TXRF	72
5.8. Extracción en batch	74
5.9. Competencia de Al^{3+} y Fe^{3+} con Sc^{3+}	79
5.10. Capacidad de adsorción	80
5.10.1. Uranio	80
5.11. Cinética	83
5.11.1. Uranio	84
5.11.2. Escandio	85
5.12. DIAION CR11	86
5.13. Ensayos en columna	87
5.14. Elución	93
5.15. Transformaciones térmicas	95
5.16. Lixiviación	100
6. Conclusiones/Trabajos a futuro.	102
Bibliografía	104

Índice de figuras

2.1. Clasificación de residuos según periodo de semidesintegración y actividad. . .	8
2.2. Diagrama del ciclo del combustible nuclear. Se muestran los distintos tipos: ciclo abierto (once-through); parcialmente cerrado; avanzado con particionamiento y transmutación. También se indican las corrientes de residuos de alta.	9
2.3. Ejemplo de confinamiento definitivo, donde se combinan barreras de ingeniería y geológicas para el confinamiento de los residuos.	14
2.4. Dimensionalidad de un polímero de coordinación.	17
3.1. Las particularidades geométricas más importantes en el TXRF.	27
3.2. Equipo TXRF dispersivo en energía S2 PICOFOX.	28
3.3. Deducción de ley de Bragg por diferencia de camino óptico. Ocurre interferencia constructiva cuando la diferencia de camino es un número entero de la longitud de onda de la radiación incidente.	30
3.4. (a) Patrón de difracción de un material cristalino. (b) Difractograma del mismo material en forma amorfa.	31
3.5. Cámara de alta temperatura Anton Paar HTK 16N para realizar ensayos de transiciones de fases.	31
3.6. Difractómetro PANalytical Empyrean.	32
3.7. Esquema de las diferentes señales generadas por la interacción del haz primario con la superficie de la muestra.	33
3.8. Microscopio electrónico de barrido (SEM) FEI Inspect F50.	36
3.9. Equipo de análisis termogravimétrico TA Instruments SDT Q600.	37
3.10. Los seis tipos de isothermas de adsorción según IUPAC.	39
3.11. Equipo de porosimetría Micromeritics ASAP 2420.	41

4.1. Reacción hidrotermal de síntesis del Zr-ATMP [5].	43
4.2. Mecanismos de formación de gotas en función de la velocidad del chorro de salida.	44
4.3. Esquema del proceso de intercambio de solventes para la formación de una esfera de polímero poroso [49].	45
4.4. Zr-ATMP incluido en PAN	46
4.5. Curva de ruptura típica. El eje x puede representar tanto el volumen de la solución que paso por la columna (V) como el tiempo empleado desde el inicio del proceso (t). El punto t_B es el momento de la ruptura; C_d es prácticamente es el momento en que se alcanza la saturación de la columna. El punto t_B es el momento en que el proceso de separación podría ser interrumpido si la idea es separar un determinado ion.	49
4.6. Comparación entre las fibras no irradiadas e irradiadas.	50
5.1. Análisis por EDAX de una muestra Zr-ATMP 0.8.	53
5.2. Comparación de los difractogramas de Zr-ATMP 0.6, 0.8, 0.9 obtenidos mediante síntesis solvotermal (material no irradiado).	54
5.3. Comparación de los difractogramas de Zr-ATMP 0.6, 0.8, 0.9 obtenidos mediante síntesis solvotermal (material irradiado).	55
5.4. Superficie BET vs. Composición para las muestras no irradiadas.	56
5.5. Superficie BET vs. Composición para las muestras irradiadas.	56
5.6. Isotermas de adsorción de las distintas composiciones de Zr-ATMP en condiciones de no irradiación.	57
5.7. Isotermas de adsorción de las distintas composiciones de Zr-ATMP en condiciones de irradiación.	58
5.8. Comparación de isotermas de adsorción de Zr-ATMP 0.8 incluido en PAN (no irradiado e irradiado).	58
5.9. Distribución de tamaño de poro del Zr-ATMP 0.8 (no irradiado).	59
5.10. Distribución de tamaño de poro del Zr-ATMP 0.8 (irradiado).	59
5.11. Distribución de tamaño de poro del Zr-ATMP 0.8 incluido en PAN (no irradiado).	60
5.12. Distribución de tamaño de poro del Zr-ATMP 0.8 incluido en PAN (irradiado).	60

5.13. Distribución de tamaño de poro del PAN.	61
5.14. Termograma de las muestras Zr-ATMP 0.8 y Zr-ATMP 0.8 PAN calentadas en aire.	62
5.15. Termograma de las muestras Zr-ATMP 0.8 y Zr-ATMP 0.8 PAN calentadas en atmósfera de N ₂	63
5.16. Termograma de ATMP calentado en N ₂	64
5.17. Gráfico de superficie del espectrómetro de masas del ATMP calentado en atmósfera de N ₂	64
5.18. Especies químicas que se liberan por descomposición del ATMP por tempe- ratura.	65
5.19. Mapa de colores del espectrómetro de masas del ATMP calentado en atmósfera de N ₂	65
5.20. Gráfico de superficie del espectrómetro de masas del Zr-ATMP 0.8 calentado en atmósfera de N ₂	66
5.21. Mapa de colores del espectrómetro de masas del Zr-ATMP 0.8 calentado en atmósfera de N ₂	66
5.22. Espectro de masas del ATMP. Gráfico tomado de [51].	67
5.23. Termogramas de las muestras Zr-ATMP 0.8 no irradiadas tanto en aire como atmósfera de N ₂	68
5.24. Termogramas de las muestras Zr-ATMP 0.8 irradiadas tanto en aire como atmósfera de N ₂	68
5.25. Zr-ATMP 0.8	69
5.26. Zr-ATMP 0.8 incluido en matriz polimérica de PAN en forma de esferas. . .	70
5.27. Zr-ATMP 0.8 incluido en PAN en forma de fibras.	71
5.28. Zr-ATMP 0.8 incluido en PAN en forma de fibras.	71
5.29. Fibras de PAN observadas al SEM.	72
5.30. Gráfico a partir del cual se determina sensibilidad para uranio realizada con soluciones de concentración variable (1, 3, 5 y 10 ppm).	73
5.31. Comparación del K _d para los distintos elementos en función de las composi- ciones de Zr-ATMP sintetizadas.	75
5.32. Comparación del K _d para Zr-ATMP 0.6 irradiado vs. no irradiado.	76

5.33. Comparación del K_d para Zr-ATMP 0.8 irradiado vs. no irradiado.	76
5.34. Comparación de los % extracción para Zr-ATMP 0.6, 0.8 y 0.9.	77
5.35. Comparación de eficiencia de extracción para Zr-ATMP 0.6 y 0.8.	78
5.36. Comparación de eficiencia de extracción para Zr-ATMP 0.8 no irradiado vs. irradiado.	79
5.37. Diagrama de especiación del U a 25 °C.	81
5.38. Curva de capacidad para Zr-ATMP 0.8.	81
5.39. Curva de capacidad para Zr-ATMP 0.8 incluido en fibras de PAN.	82
5.40. Curva de capacidad para las fibras de PAN.	83
5.41. Curva de cinética de carga de UO_2^{2+} en Zr-ATMP 0.8.	84
5.42. Curva de cinética de carga de UO_2^{2+} en Zr-ATMP 0.8 incluido en PAN. . . .	84
5.43. Curva de cinética de carga de Sc^{3+} en Zr-ATMP 0.8.	85
5.44. Curva de cinética de carga de Sc^{3+} en Zr-ATMP 0.8 incluido en PAN.	86
5.45. Curva de ruptura de U en Zr-ATMP 0.8 incluido en fibras de PAN.	88
5.46. Ajuste según modelo de Thomas para la curva de ruptura de la Figura 5.45. .	89
5.47. Curva de ruptura de Sc, Y, La, Ce, Pr y Nd en Zr-ATMP 0.8 incluido en fibras de PAN.	90
5.48. Curva de ruptura de Sm, Eu, Gd, Tb, Dy y Ho en Zr-ATMP 0.8 incluido en fibras de PAN.	91
5.49. Curva de ruptura de La, Ce, Dy, Ho, Th y U en Zr-ATMP 0.8 incluido en fibras de PAN.	92
5.50. Comparación de las curvas de ruptura para distintos elementos dentro de la serie de los lantánidos, Th y U.	93
5.51. Curva de elución columna con Zr-ATMP 0.8 incluido en PAN en forma de esferas cargado con La y Dy.	94
5.52. Dependencia del K_d en función de la concentración de HNO_3 (0.1, 0.5, 1, 2, 4 y 6 M).	95
5.53. Patrones de difracción de rayos-X in situ obtenidos a distintas temperaturas (25 °C hasta 900 °C) del Zr-ATMP 0.8 sin carga.	96

5.54. Patrones de difracción de rayos-X in situ del Zr-ATMP 0.8 sin carga. (a) Patrón a 25 °C antes de la transformación térmica (rojo). (b) Patrón a 25 °C 25 °C luego del proceso térmico (azul).	97
5.55. Patrones de difracción de rayos-X in situ obtenidos a distintas temperaturas (25 °C hasta 900 °C) del Zr-ATMP 0.8 con carga.	97
5.56. Patrones de difracción de rayos-X in situ del Zr-ATMP 0.8 con carga. (a) Patrón a 25 °C antes de la transformación térmica (rojo). (b) Patrón a 25 °C 25 °C luego del proceso térmico (azul).	98
5.57. Comparación de los difractogramas in situ de del Zr-ATMP 0.8 sin carga y Zr-ATMP 0.8 sin carga a 25 °C luego de haber experimentado un tratamiento térmico hasta 900 °C ambas muestras.	99

Capítulo 1

Introducción

La generación de residuos radiactivos en todas las etapas del ciclo combustible nuclear convencional es la principal desventaja que perjudica su propia sustentabilidad. Los residuos radiactivos provienen de la minería de uranio, la operación de centrales nucleares, la producción de radioisótopos para medicina nuclear y reprocesamiento del combustible nuclear, etc. En todas estas etapas se pueden utilizar métodos separativos tipo líquido-líquido y/o sólido-líquido con el fin de recuperar elementos de interés o separar aquellos que sean más radiotóxicos. Los procesos sólido-líquido (principalmente adsorción e intercambio iónico) tienen ciertas ventajas y se está trabajando intensamente a nivel internacional para desarrollar compuestos separativos, selectivos y eficientes. La estrategia del grupo de investigación a cargo del Dr. Luca comprende el desarrollo de extractantes sólidos con la característica que, una vez cumplido su ciclo de uso y se encuentren cargados con radionucleidos, se puedan convertir en fases que permitan obtener cerámicos estables por miles de años para ser utilizados para disposición final.

1.1. Antecedentes

Los primeros trabajos del grupo de investigación han demostrado que el ácido zoledrónico tiene excelente capacidad para la extracción selectiva de lantánidos y actínidos [1]. En el año 2014, parte del trabajo del grupo de investigación en colaboración con el Institut de Chimie Separative de Marcoule (ICSM), se concentró en el desarrollo de polímeros de coor-

dinación basado en ligantes tipo polifosfonatos de benceno [2]. Este ligante fue promovido pensando en que la rigidez del ligante daría materiales más estructurados y estables radio-líticamente e hidrolíticamente. Durante los años 2015 y 2016, se avanzó en el desarrollo de métodos de extracción en contacto continuo mediante columnas cargadas con los polímeros de coordinación sintetizados. Seguido de ello, durante el período 2016-2017, se continuaron las líneas de investigación proveyendo otras formas de síntesis blandas y completando diagramas de fase de síntesis ternarias para el sistema Zr-BTP. También se caracterizaron todos los materiales obtenidos y se compararon sus desempeños de extracción selectiva con otros materiales extractantes utilizados en la industria, por ejemplo UiO-66.

El conjunto de resultados apunta a una clase de materiales que se han mostrado extremadamente selectivos para lantánidos y convertibles fácilmente y a relativamente bajas temperaturas a cerámicos muy resistentes a la lixiviación y por ende, posiblemente aptos para disposición en repositorios. Además, se mostró que la selectividad podría ser sintonizada para obtener extracción de actínidos en favor de lantánidos.

Dada la poca cantidad de material ligante, se continuó la línea de investigación iniciada por el Dr. Luca y la Dra. Veliscek-Carolan utilizando el sistema Zr-ATMP enfocados en la preparación de ensayos continuos en columnas de sorción y ensayos de material irradiados [3] [4].

Este trabajo pretende continuar la línea de investigación iniciada por el grupo de investigación del Dr. Vittorio Luca, en la cual habían preparado diferentes polímeros de coordinación por síntesis hidrotermal [5] a partir de bloques de zirconio y una variedad de ácidos fosfónicos como BTP, ácido zoledrónico. Estos presentaron una alta selectividad y capacidad para la extracción de lantánidos. La motivación principal de presente trabajo es la posible aplicación nuclear y minera de un polímero de coordinación que presenta alta selectividad, capacidad y cinética para ciertos radionucleidos particulares. El presente trabajo no pretende lograr un riguroso nivel de profundidad (debido a cuestiones de tiempo, uso de equipos bajo supervisión y problemas cotidianos que surgen en cualquier ámbito laboral) sino aprender de la investigación realizada y adquirir experiencia en técnicas con equipos complejos.

1.2. Objetivos

El objetivo general de este trabajo es continuar con el desarrollo de materiales MOF iniciado por el grupo de investigación a cargo del Dr. Vittorio Luca. En particular el compuesto Zr-ATMP permitiría la eficiente extracción de lantánidos desde corrientes de residuos radiactivos y posterior separación intra-lantánido. Al mismo tiempo éstos podrían ser convertidos en materiales cerámicos estables.

Para lograr lo mencionado anteriormente se realizaron las siguientes etapas:

1. Síntesis de Zr-ATMP por método hidrotermal a partir de propóxido de zirconio(IV) y ATMP.
2. Inclusión del compuesto en un soporte polimérico de PAN.
3. Caracterizar el compuesto mediante diferentes técnicas.
4. Estudiar las propiedades de adsorción selectiva de lantánidos, U y Th.
5. Estudios de transiciones de fases en función de temperatura.

Capítulo 2

Marco y desarrollo del trabajo

2.1. Programa Nacional de Gestión de Residuos Radiactivos

El PNGRR que forma parte de la CNEA es responsable de la gestión segura de los residuos radiactivos generados en todas las actividades nucleares que se llevan a cabo en Argentina (incluyendo los combustibles gastados de las centrales de potencia) (conforme ley N° 25.018).

Los residuos radiactivos son sustancias constituidas tanto por átomos estables como inestables que emiten radiación ionizante (ondas electromagnéticas y partículas de alta energía). Éstos tienen la particularidad que se desintegran a lo largo del tiempo, disminuyendo su radiactividad. Éste fenómeno puede extenderse períodos de tiempo desde minutos hasta miles de años inclusive. Es precisamente por esto que es necesario una gestión eficiente para evitar dispersión de material radiactivo.

Si bien los residuos radiactivos deben tratarse con cuidado especial debido a su naturaleza y por cuestiones de posible proliferación, para ellos rigen las mismas normas y procedimientos que para cualquier tipo de residuos. Se los caracteriza, clasifica y separa; se reduce su volumen; se reutiliza y recicla todo lo posible.

La gestión de residuos radiactivos tiene como finalidad el confinamiento y aislamiento de

por largos periodos de tiempo y en condiciones tales que no implique un riesgo radiológico para la humanidad ni el medio ambiente. Ésto contempla las generaciones presentes como futuras. Todas las etapas mencionadas de la gestión se realizan cumpliendo y tomando las medidas y principios correspondientes de protección radiológica, principalmente el principio de ALARA, minimizando la dosis de exposición.

Todas las actividades de gestión se realizan de acuerdo con el marco regulatorio y normativo nacional e internacional. Para ello el PNGRR cuenta con las instalaciones adecuadas para cada una de las etapas de la gestión. Asimismo desarrolla actividades de investigación con el objetivo de introducir tecnologías innovativas para una mejor gestión [6].

2.2. Contexto de los residuos radiactivos

Los residuos radiactivos son materiales producidos por distintos procesos y actividades de la industria. Ya sea minería del uranio, enriquecimiento de uranio, fabricación de combustibles nucleares, generación de energía nucleoelectrica, reprocesamiento de combustibles quemados, producción de radioisótopos de uso medicinal, etc [7]. Éstos por su actividad o concentración de actividad deben disponerse de forma adecuada asegurando que no sean dispersados en el medio ambiente. Esto se logra mediante una correcta gestión de residuos radiactivos. Se deben segregar, registrar, caracterizar, tratar, acondicionar, almacenar, transportar y finalmente disponerlos.

La mayor cantidad de los residuos que se producen en nuestro país provienen de las actividades asociadas a la producción de energía nucleoelectrica, incluyendo el ciclo del combustible nuclear en su totalidad. Asimismo, cabe agregar los correspondientes a la producción de radioisótopos, medicina nuclear, investigación, industria y demás que si bien aportan menores cantidades de actividad y su volumen suele ser reducido, su concentración de actividad suele ser considerable.

Los residuos radiactivos se clasifican de acuerdo a alguna propiedad radiológica, física o química que influya en su manera de gestionarlos. Según el OIEA (Figura 2.1) [8], actualmen-

te los residuos se clasifican teniendo en cuenta la vida media y actividad de los radioisótopos que contienen.

El principal problema de la producción de energía nucleoelectrónica, es el seguro confinamiento y disposición de los residuos de la clase ILW y HLW, dado que hasta la fecha no se ha logrado implementar un sistema seguro y apropiado.

A continuación se describen todas las categorías de residuos radiactivos según la OIEA:

EW (Exempt Waste): contienen concentraciones tan pequeñas de radionucleidos que no requieren disposiciones para la protección radiológica, independientemente de si los residuos se eliminan en vertederos convencionales o se reciclan. Dicho material puede eliminarse del control reglamentario y no requiere ninguna consideración adicional desde la perspectiva del control reglamentario. En la Argentina quedan exentos, siempre que la ARN no disponga lo contrario, toda práctica en la que se demuestre que no originará a los individuos más expuestos dosis efectivas superiores a los $10 \mu\text{Sv}$ ni dosis efectivas colectivas mayores a 1 Sv/hombre .

VSLW (Very Short Lived Waste): desechos que pueden almacenarse para su descomposición durante un período limitado de hasta unos pocos años y posteriormente eliminarse del control reglamentario de acuerdo con las disposiciones aprobadas por el organismo regulador, para su eliminación, uso o descarga no controlados. Esta clase incluye residuos que contienen principalmente radionucleidos con vidas medias muy cortas que a menudo se utilizan para fines médicos y de investigación. Algunos ejemplos pueden ser, ^{192}Ir y ^{99m}Tc . Así como radionucleidos provenientes de aplicaciones industriales y médicas.

VLLW (Very Low Level Waste): desechos que no necesariamente cumplen con los criterios de EW, pero que no requieren un alto nivel de contención y aislamiento y, por lo tanto, son adecuados para su eliminación en instalaciones de tipo de vertedero cerca de la superficie con un control reglamentario limitado. Tales instalaciones de tipo de relleno sanitario también pueden contener otros residuos peligrosos. Los desechos típicos en esta clase incluyen suelo y escombros con bajos niveles de concentración de actividad. Las concentraciones de

radionucleidos de vida más larga en VLLW son generalmente muy limitadas.

LLW (Low Level Waste): son aquellos que están por encima de los niveles de eliminación, pero con cantidades limitadas de radionucleidos de larga duración (≤ 30 años). Dichos desechos requieren un aislamiento y una contención sólidos durante períodos de hasta unos pocos cientos de años y son adecuados para su eliminación en instalaciones de ingeniería con una profundidad intermedia (desde algunas decenas hasta cientos de metros). Esta clase cubre una gama muy amplia de residuos. LLW puede incluir radionucleidos de vida corta a niveles más altos de concentración de actividad, y también radionucleidos de vida larga, pero sólo a niveles relativamente bajos de concentración de actividad.

ILW (Intermediate Level Waste): residuos que debido a su contenido, en particular a los de larga vida, requieren un mayor grado de contención y aislamiento que los provistos por la eliminación cerca de la superficie. Sin embargo, ILW no necesita provisiones, o sólo provisiones limitadas, para la disipación de calor durante su almacenamiento y eliminación. Los ILW pueden contener de larga vida, en particular, emisores alfa que no se degradarán a un nivel de concentración de actividad aceptable para la eliminación cerca de la superficie durante el tiempo en el que se puede confiar en los controles institucionales. Por lo tanto, los residuos de esta clase requieren su eliminación a profundidades mayores, del orden de decenas de metros a unos pocos cientos de metros. Algunos ejemplos de esta clase son: ^{137}Cs , ^{90}Sr y ^{60}Co .

HLW (High Level Waste): residuos con niveles de concentración de actividad lo suficientemente altos como para generar cantidades significativas de calor por el proceso de desintegración radioactiva o residuos con gran cantidad de radionucleidos de largo periodo de semidesintegración (superior a 30 años) que deben considerarse en el diseño de una instalación de eliminación para dichos residuos. La eliminación en formaciones geológicas profundas (AGP) [9] y estables, generalmente a varios cientos de metros o más por debajo de la superficie (>200 m), es la opción generalmente reconocida para la eliminación de HLW. Los HLW generalmente provienen del reprocesamiento de combustible nuclear irradiado.

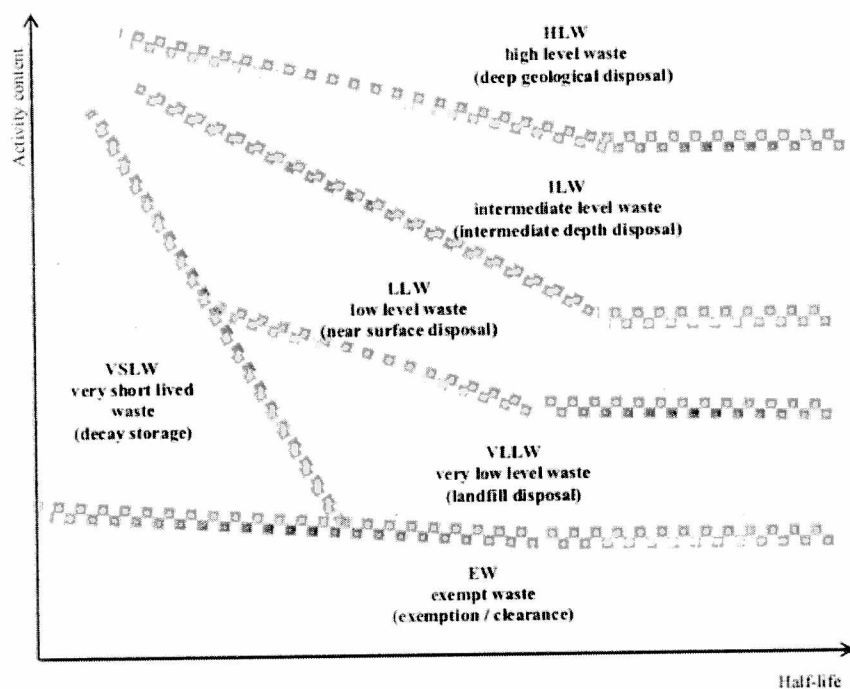


Figura 2.1: Clasificación de residuos según periodo de semidesintegración y actividad.

2.3. Ciclo del combustible nuclear

Se conoce como ciclo del combustible nuclear al conjunto de operaciones necesarias para la fabricación del combustible destinado a las centrales nucleares, así como al tratamiento del combustible gastado producido por la operación de las mismas. El ciclo abarca, por consiguiente, el proceso de la salida del mineral de la “mina” para la fabricación del combustible y su devolución en forma transformada, ya utilizado, para almacenamiento subterráneo [10].

Se definen tres tipos de ciclos: ciclo abierto, ciclo parcialmente cerrado y ciclo cerrado avanzado (Figura 2.2).

- Ciclo abierto: si el combustible irradiado no se reelabora es considerado en su totalidad como residuo radiactivo, lo que se denomina ciclo abierto, con lo que no se completa el denominado ciclo del combustible nuclear. Se almacenan temporalmente hasta su disposición final en un repositorio geológico profundo.
- Ciclo parcialmente cerrado: en este caso, el ciclo cerrado incluye la minería, la produc-

ción de concentrados de uranio, el enriquecimiento (si procede), la fabricación de los elementos combustibles, su empleo en el reactor y el reprocesamiento de los elementos combustibles irradiados, para recuperar el uranio remanente y el plutonio y torio producido, separando ambos de los residuos radiactivos de alta actividad que hay que evacuar definitivamente. En este caso, no se lo considera un residuo radiactivo.

- Ciclo cerrado avanzado: se extraen del combustible gastado no sólo el uranio, plutonio y torio sino también los isótopos radiactivos de vida larga (principalmente actínidos). Estos se transmutan (transforman) en otros de vida corta, o incluso no radiactivos. El proceso de transmutación se encuentra actualmente en fase de investigación (una vez disponible a escala industrial) generará una menor cantidad y toxicidad de residuos de alta actividad.

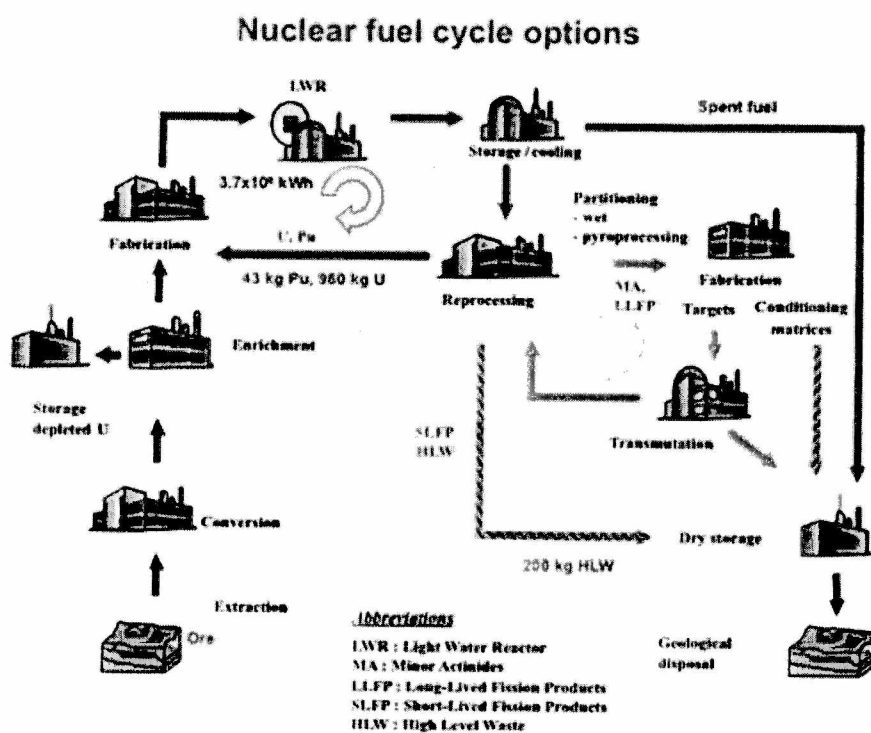


Figura 2.2: Diagrama del ciclo del combustible nuclear. Se muestran los distintos tipos: ciclo abierto (once-through); parcialmente cerrado; avanzado con particionamiento y transmutación. También se indican las corrientes de residuos de alta.

La estrategia a seguir en relación a la parte final del ciclo de combustible (reprocesamiento o no) depende de consideraciones económicas y estratégicas [11]. Los combustibles

gastados permanecerán en almacenamiento interino hasta la toma de decisión. Cabe destacar que en muchos países el combustible irradiado o quemado no se considera un residuo, como es el caso de la Argentina. De acuerdo a lo propuesto en el Plan Estratégico, esta definición debería tomarse antes del año 2030. Países como Estados Unidos, Canadá, Suecia, Finlandia y España entre otros, han decidido no reprocesar los combustibles gastados. En cambio Francia, Japón, Gran Bretaña, Corea del Sur e India han optado por el reprocesamiento de combustibles gastados.

Para los países que no consideran el combustible irradiado un residuo sino una fuente de energía son consideradas otras opciones como el reprocesamiento parcial para la generación de combustibles tipo MOX (combustible nuclear de mezcla de óxidos) [12] o el reciclo completo que requiere operaciones complejas y generan residuos radiactivos de distintas clasificaciones. En la actualidad la propuesta de confinamiento definitivo es construir sitios de Almacenamiento Geológico Profundo (AGP) [9], o bien enviar el combustible gastado a una planta de reprocesamiento dónde se recupera el uranio y el plutonio, mediante algún proceso como por ejemplo PUREX (acrónimo de Plutonium-URanium EXtraction) [13], pero este proceso aún genera residuos, los cuales también serían candidatos para confinarlos en un AGP.

2.4. Marco regulatorio y normativo

En Argentina existen una serie de leyes –nacionales y provinciales– que regulan las actividades nucleares en general y la gestión de residuos radiactivos en particular. Además, la Autoridad Regulatoria Nuclear (ARN) [14] es la entidad responsable de fijar un marco normativo que garantiza la seguridad de las instalaciones y tareas en todo el territorio nacional.

Entre las leyes nacionales más importantes, se encuentran:

- La Ley 24.804, Ley de la Actividad Nuclear (de abril de 1997), que designa a la CNEA como responsable de la gestión de los residuos radiactivos y de los combustibles nucleares gastados y del desmantelamiento de las instalaciones nucleares.

- La Ley 25.018, Régimen de Gestión de Residuos Radiactivos (de octubre de 1998), que crea el PNGRR y establece sus potestades y responsabilidades.

Entre las obligaciones y responsabilidades del PNGRR se destacan [15]:

- Diseño de la estrategia de gestión de los residuos radiactivos.
- Propuesta de líneas de Investigación y Desarrollo (I+D) referentes a tecnologías y métodos de gestión de residuos radiactivos.
- Estudio de la posibilidad de establecer repositorios o instalaciones para la gestión de residuos radiactivos generados.
- Promoción de estudios sobre seguridad y preservación del medio ambiente.
- Proyección, construcción y operación de los sistemas, equipos, instalaciones y repositorios para la gestión de residuos radiactivos.
- Propuesta de criterios de aceptación y condiciones de transferencia de residuos radiactivos.
- Gestión los residuos provenientes de la actividad estatal o privada.
- Implementación y operación de un sistema de información y registro.
- Información permanente a la comunidad sobre los aspectos científicos y tecnológicos de la gestión de los residuos radiactivos.
- Estudios técnicos y económicos financieros necesarios para establecer la política económica adecuada.

Por otra parte, nuestro país ha suscripto a la “Convención Conjunta sobre Seguridad en la Gestión del Combustible Gastado y sobre Seguridad en la Gestión de los Desechos Radiactivos”, un tratado internacional que establece criterios para la gestión segura y que compromete al país a implementar procesos de mejora continua, a informar periódicamente al resto de los estados miembros sobre sus estrategias de gestión y a someterse a la revisión de los demás países.

2.5. Etapas de la gestión de residuos radiactivos

La gestión de los residuos radiactivos comprende todas las actividades técnicas y administrativas desde que se generan hasta que se almacenan de forma definitiva, incluyendo todas las operaciones intermedias de manejo, tratamiento, acondicionamiento y almacenamiento temporal, además del almacenamiento definitivo. Esta gestión debe poner los medios necesarios para que se realice sin perjuicio para los trabajadores, la sociedad y el medio ambiente. A continuación se comentan las principales etapas llevadas a cabo durante la gestión [16].

Caracterización: es una técnica que proporciona información sobre las propiedades físicas, químicas y radiológicas de los desechos para determinar los requisitos de seguridad adecuados y las posibles opciones de tratamiento, y para asegurar que se cumplan los criterios de almacenamiento y disposición final aceptados.

Tratamiento previo: actividades que preparan los desechos para su procesamiento y pueden incluir la clasificación y separación de los diferentes tipos de desechos, así como la reducción de tamaño o trituración para optimizar el tratamiento y la disposición final. Las técnicas de descontaminación reducen el volumen de los desechos que requieren tratamiento, minimizando así los costos de la disposición final.

Tratamiento: actividades que se centran en reducir el volumen de los desechos, extraer de ellos determinados radionucleidos y, con frecuencia, modificar su composición física y química. Existen tecnologías para tratar los desechos líquidos y sólidos.

Acondicionamiento: en esta fase, se da a los desechos una forma segura, estable y manejable, apta para el transporte, el almacenamiento y la disposición final. Dos formas comunes de acondicionamiento de los desechos consisten en su encapsulamiento o solidificación en cemento, asfalto o vidrio. Las técnicas de acondicionamiento están diseñadas para reducir la tasa de emisión de radionucleidos del bulto de desechos radiactivos al medio ambiente durante la disposición final.

Almacenamiento: los desechos tratados y sin tratar deben almacenarse de forma segura,

inocua y recuperable. Los requisitos del almacenamiento dependen del tipo de desecho de que se trate. El almacenamiento puede ser a corto plazo, mientras se desintegran los componentes radiactivos, o a largo plazo, hasta que los desechos puedan ser transportados en forma segura a un emplazamiento de disposición final adecuado. Todas las instalaciones de almacenamiento de desechos deben tener un régimen de control de la integridad de los bultos para garantizar la seguridad y protección del medio ambiente.

Disposición final: la opción adecuada para la disposición final y el grado de aislamiento y contención requerido dependen de las propiedades de los desechos y del período de tiempo durante el cual seguirán siendo radiactivos. Esto se logra mediante una serie de barreras físico-químicas entre el residuo y el ambiente. La idoneidad de un determinado tipo de desecho para su disposición final en una instalación particular debe demostrarse mediante la justificación de la seguridad y la evaluación de la seguridad complementaria.

El aislamiento de residuos se realiza mediante la interposición de barreras naturales y artificiales entre los residuos y los seres humanos, de forma que impidan el escape de radionucleidos al medio ambiente. El objetivo es suprimir todas las vías de escape al medio ambiente, impidiendo o retardando la migración de los radionucleidos a través del agua subterránea hacia la superficie. Las barreras naturales están constituidas por formaciones geológicas diversas, y las barreras artificiales están compuestas por matrices de inmovilización, paredes de hormigón y arcillas especiales.

Las cuatro barreras empleadas son las siguientes (Figura 2.3):

- Barrera química: inmoviliza el residuo en una matriz sólida, estable, duradera y químicamente inerte [17]. Deben presentar lixiviación nula, soportar altas temperaturas y ser mecánicamente resistente. Los materiales más empleados para la matriz son: vidrios [18], cerámicos, cemento, asfalto y polímeros.
- Barrera física: son contenedores donde están confinados los residuos inmovilizados, evitando su contacto y dispersión con el exterior [19] [20]. Deben presentar resistencia mecánica y a la corrosión, retardando los procesos de radiólisis en la superficie de la matriz sólida. Además deben tener alta conductividad calorífica para disipar el

calor residual, ser estables al calor y a la radiación. Los materiales más utilizados son aleaciones de Ti/Fe, acero, compuesto de Cu.

- Barrera de ingeniería: constituida por las estructuras, blindajes y sistemas de almacenamiento. Estos son utilizados como relleno o amortiguador, protegiendo los contenedores de deformaciones mecánicas y minimizando el flujo de agua con el fin de evitar la migración de radionucleidos hacia la geosfera [21].
- Barrera geológica: corresponde a la formación geológica de la corteza terrestre donde se almacenan los residuos. Debe ser estable e impermeable, deteniendo así el escape de los radionucleidos al medio ambiente en el caso de que superasen las tres barreras anteriores.

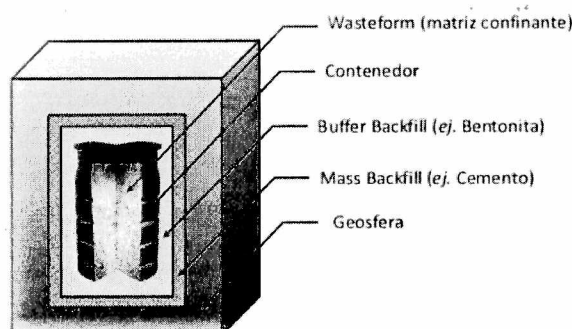


Figura 2.3: Ejemplo de confinamiento definitivo, donde se combinan barreras de ingeniería y geológicas para el confinamiento de los residuos.

2.6. El concepto “from the cradle to the grave”

Este concepto es utilizado en varias áreas, y no es exclusivo de la gestión de residuos radiactivos. En el área nuclear, engloba como su nombre indica, es tener la responsabilidad y control sobre los radioisótopos desde el momento que son generados (cuna) hasta su disposición final (tumba). Esto implica el desarrollo o utilización de materiales que permitan retener e inmovilizar ciertos radioisótopos de manera selectiva y posteriormente con la posibilidad de convertirlo mediante algún tratamiento o proceso en otro compuesto, a partir del cual dichos radioisótopos no lixivien. Finalmente estos serán dispuestos donde correspondan acorde a su clasificación.

Un ejemplo bien documentado de este tipo de materiales, fue el desarrollado por un grupo de investigadores del DOE (Department of Energy) de Estados Unidos durante la década de los noventa. Se trata de un adsorbente inorgánico (silicotionato) con alta afinidad al ^{137}Cs a partir de soluciones agresivas. Una vez cargado con ^{137}Cs , lograron transformar el material en un compuesto cerámico de alta estabilidad similar al mineral polucita (grupo de las zeolitas). El material obtenido puede ser utilizado para disposición final [22].

La idea general de la aplicación de este concepto impulsa el desarrollo de materiales adsorbentes con alta capacidad y selectividad por ciertos radioisótopos de interés encontrados en las principales corrientes de residuos que se generan en la industria nuclear. A su vez éstos deben poseer gran estabilidad química y ser radio-resistentes por cientos a miles de años al ser transformados en otros compuestos.

Una aplicación de adsorbentes selectivos para lantánidos es en la producción de ^{99}Mo en la planta de producción del Centro Atómico Ezeiza. Las placas de blancos de siliciuro de uranio (U_3Si_2) enriquecido en ^{235}U una vez irradiadas, son disueltas en hidróxido de sodio para solubilizar el ^{99}Mo . Queda un precipitado de hidróxido de uranio que contiene la gran parte de ^{90}Sr generado junto con una cantidad de isótopos radioactivos de lantánidos que contribuyen muchísimo a la actividad del precipitado. En Ezeiza se está reprocesando ese concentrado para recuperar el ^{235}U utilizando un proceso sólido-líquido. Éste es disuelto en ácido nítrico concentrado y esa solución pasa por una columna de resina XAD7 impregnada en tributilfosfato (TBP). Los lantánidos pasan de largo por esta columna y podrían ser adsorbidos selectivamente en otra columna conteniendo para ello un material específico de adsorción de los mismos.

Mucho de estos lantánidos adsorbidos podrían ser recuperados, debido a su gran importancia. Son utilizados en la fabricación de componentes que utilizan las distintas energías alternativas, por ejemplo los imanes que se utilizan en los motores instalados en autos eléctricos, molinos de viento, etc [23].

2.7. Polímeros de coordinación

Los polímeros de coordinación son un tipo de nuevos compuestos supramoleculares, formados mediante el autoensamblaje de iones de metales de transición y ligandos orgánicos. Más formalmente, un polímero de coordinación es un compuesto de coordinación con entidades de coordinación repetidas que se extienden en 1, 2 o 3 dimensiones [24].

También se puede describir como un polímero cuyas unidades de repetición son complejos de coordinación. Los polímeros de coordinación contienen las redes de coordinación de subclases que son compuestos de coordinación que se extienden, a través de entidades de coordinación repetitivas, en una dimensión, pero con enlaces cruzados entre dos o más cadenas, bucles o espiro-enlaces individuales, o un compuesto de coordinación que se extiende a través de entidades de coordinación repetitivas en 2 o 3 dimensiones. Una subclase de estos son las estructuras metal-orgánicas, o MOF, que son redes de coordinación con ligandos orgánicos que contienen potenciales vacíos. Estos son considerados una nueva clase de materiales supramoleculares híbridos, que presentan propiedades únicas con infinitud de aplicaciones [24].

Los polímeros de coordinación son relevantes para muchos campos, como la química orgánica e inorgánica, la bioquímica, la ciencia de los materiales, la electroquímica y la farmacología, y tienen muchas aplicaciones potenciales [25]. Esta naturaleza interdisciplinaria ha llevado a un estudio extenso en las últimas décadas [26].

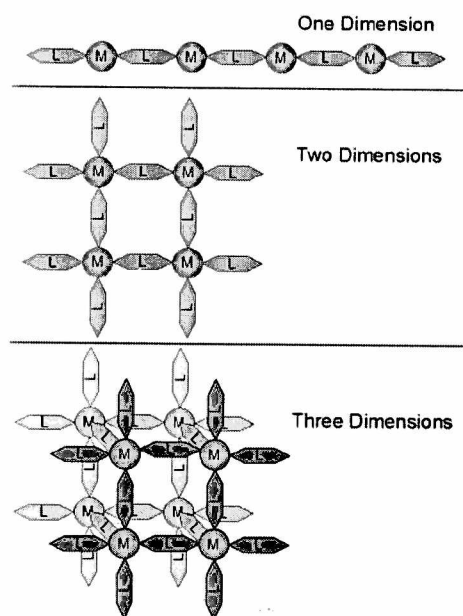


Figura 2.4: Dimensionalidad de un polímero de coordinación.

Los polímeros de coordinación se pueden clasificar de varias formas diferentes según su estructura y composición. Una clasificación importante se conoce como dimensionalidad. Se puede determinar que una estructura es unidimensional, bidimensional o tridimensional, dependiendo del número de direcciones en el espacio en que se extiende la matriz. Una estructura unidimensional se extiende en línea recta (a lo largo del eje x); una estructura bidimensional se extiende en un plano (dos direcciones, ejes x e y); y una estructura tridimensional se extiende en las tres direcciones (ejes x , y , z). Esto se muestra en la Figura 2.4 [27].

2.7.1. Síntesis

Los polímeros de coordinación a menudo se preparan por autoensamblaje, lo que implica la cristalización de una sal metálica con un ligando, donde los mecanismos de la ingeniería de cristales y el autoensamblaje molecular son importantes [25].

Los métodos de síntesis utilizados para producir polímeros de coordinación son generalmente los mismos métodos utilizados para hacer crecer cualquier cristal. Estos generalmente incluyen capas de solventes (difusión lenta), evaporación lenta y enfriamiento lento. Dado que el método principal de caracterización de los polímeros de coordinación es la cristalografía de

rayos-X, es importante cultivar un cristal de tamaño y calidad suficientes.

2.7.2. Fuerzas intermoleculares y enlaces

Las fuerzas que determinan los complejos metal-ligando incluyen fuerzas de Van der Waals, interacciones $\pi - \pi$, enlaces de hidrógeno y estabilización de enlaces π mediante enlaces polarizados, además del enlace de coordinación formado entre el metal y el ligando. Estas fuerzas intermoleculares tienden a ser débiles, con una distancia de equilibrio larga (longitud del enlace) en comparación con los enlaces covalentes.

2.7.3. Coordinación

La estructura cristalina y la dimensionalidad del polímero de coordinación están determinadas por la funcionalidad del enlazador y la geometría de coordinación del centro metálico. La dimensionalidad generalmente es impulsada por el centro metálico que puede tener la capacidad de unirse a hasta 16 sitios funcionales en los enlazadores; sin embargo, este no es siempre el caso, ya que la dimensionalidad puede ser impulsada por el enlazador cuando el enlazador se une a más centros metálicos que el centro metálico a los enlazadores [28]. El número de coordinación más alto conocido de un polímero de coordinación es 14 [29], aunque los números de coordinación suelen estar entre 2 y 10 [30].

2.7.4. Centros metálicos

Los centros metálicos, a menudo llamados nodos o concentradores, se unen a un número específico de enlazadores en ángulos bien definidos. El número de enlazadores enlazados a un nodo se conoce como el número de coordinación, que, junto con los ángulos en los que se encuentran, determina la dimensionalidad de la estructura. El número de coordinación y la geometría de coordinación de un centro metálico están determinados por la distribución no uniforme de la densidad de electrones a su alrededor y, en general, el número de coordinación aumenta con el tamaño del catión. Varios modelos, en particular el modelo de hibridación y la teoría de orbitales moleculares, utilizan la ecuación de Schrödinger para predecir y explicar la geometría de coordinación, sin embargo, esto es difícil en parte debido al complejo efecto del ambiente en la distribución de densidad de electrones [31].

2.7.5. Ligandos

En la mayoría de los polímeros de coordinación, un ligando (átomo o grupo de átomos) donará formalmente un par de electrones a un catión metálico y formará un complejo de coordinación a través de una relación ácido/base de Lewis. Los polímeros de coordinación se forman cuando un ligando tiene la capacidad de formar múltiples enlaces de coordinación y actuar como un puente entre múltiples centros metálicos. Los ligandos que pueden formar un enlace de coordinación se denominan monodentados, pero los que forman enlaces de coordinación múltiples, que podrían conducir a polímeros de coordinación, se llaman polidentados. Los ligandos polidentados son particularmente importantes porque es a través de ligandos que conectan múltiples centros metálicos que se forma una matriz infinita. Los ligandos polidentados también pueden formar enlaces múltiples al mismo metal (lo que se llama quelación). Los ligandos monodentados también se conocen como terminales porque no ofrecen un lugar para que la red continúe. A menudo, los polímeros de coordinación consistirán en una combinación de polidentados, monodentados, puentes, quelantes y ligandos terminales.

2.7.6. Otros factores

- **Contraíón:** además de la elección del metal y el ligando, hay muchos otros factores que afectan la estructura del polímero de coordinación. Por ejemplo, la mayoría de los centros metálicos son iones cargados positivamente que existen como sales. El contraíón en la sal puede afectar la estructura general. Es decir, que todas cristalizan con el mismo ligando pero sus estructuras varían según el entorno de coordinación del metal, así como la dimensionalidad de todo el polímero [32].
- **Entorno de cristalización:** Adicionalmente, las variaciones en el entorno de cristalización también pueden cambiar la estructura. Los cambios en el pH, la exposición a la luz, o los cambios en la temperatura pueden cambiar la estructura resultante. Las influencias en la estructura basadas en cambios en el entorno de cristalización se determinan puntualmente [33] [34].
- **Moléculas huéspedes:** La estructura de los polímeros de coordinación a menudo incorpora un espacio vacío en forma de poros o canales. Este espacio vacío es termo-

dinámicamente desfavorable. Con el fin de estabilizar la estructura y evitar el colapso, los poros o canales a menudo están ocupados por moléculas huésped. Las moléculas huésped no forman enlaces con la red circundante, pero a veces interactúan a través de fuerzas intermoleculares, como la unión de hidrógeno o apilamiento π . La mayoría de las veces, la molécula huésped será el disolvente en el que se cristalizó el polímero de coordinación, pero en realidad puede ser cualquier cosa (otras sales presentes, gases atmosféricos como oxígeno, nitrógeno, dióxido de carbono, etc.) La presencia de la molécula huésped a veces puede influir en la estructura mediante el apoyo de un poro o canal, donde de lo contrario no existiría.

2.8. Metal-organic frameworks (MOF)

Las estructuras metálico-orgánicas (MOF) son una subclase de polímeros de coordinación, con las características únicas dentro de las diferentes clases de materiales microporosos y mesoporosos. Suelen ser materiales cristalinos, aunque también existen amorfos. Estos compuestos suelen presentar áreas superficiales muy altas, que pueden funcionalizarse y ajustar el tamaño de poro lo que permite la adsorción de distintas entidades químicas. La capacidad de “ajuste” a nivel molecular que tienen estos compuestos se ve influenciada tanto por la parte orgánica como inorgánica.

2.8.1. Estructura

Los MOF constan de dos componentes principales: un ión metálico o grupo de iones metálicos y una molécula orgánica llamada enlazador. Por esta razón, los materiales a menudo se denominan materiales híbridos orgánicos-inorgánicos. Las unidades orgánicas son típicamente ligandos mono, di, tri o tetraivalentes [35]. La elección del metal y el conector determina la estructura y, por lo tanto, las propiedades del MOF. Por ejemplo, la preferencia de coordinación del metal influye en el tamaño y la forma de los poros al dictar cuántos ligandos pueden unirse al metal y en qué orientación.

Para describir y organizar las estructuras de las MOF, se ha desarrollado un sistema de nomenclatura. Las subunidades de un MOF, denominadas unidades de construcción secunda-

rias (SBU), establecen la simetría de la red y pueden describirse mediante topologías comunes a varias estructuras. Unidas a las SBU hay ligandos puente. Para los MOF, los ligandos puente típicos son ácidos di y tricarboxílicos. Estos ligandos tienen típicamente esqueletos rígidos.

2.8.2. Aplicaciones

Si bien el estudio de las propiedades y aplicaciones de los MOF inicialmente se centró principalmente en el almacenamiento de gases como H_2 y CH_4 , actualmente el interés por la captura de CO_2 también viene creciendo a gran paso.

Sin embargo, debido al alto potencial que presentan los MOF, la cantidad de aplicaciones que se están investigando actualmente son diversas.

- **Catálisis:** su gran área de superficie, su porosidad ajustable, su diversidad en el metal y sus grupos funcionales los hacen especialmente atractivos para su uso como catalizadores heterogéneos.
- **Semiconductores:** algunos compuestos han demostrado ser análogos de grafeno metal-orgánico que tienen un “band-gap”, lo que los convierte en un semiconductor y son capaces de autoensamblarse.
- **Administración de medicamentos:** la síntesis, caracterización y estudios relacionados con los fármacos de baja toxicidad y de MOF biocompatibles han demostrado que tienen potencial para aplicaciones médicas. Se han sintetizado varios MOF de baja toxicidad y han estudiado sus usos para cargar y liberar diversos fármacos terapéuticos [36].
- **Desalinización y separación de iones:** las membranas de MOF pueden imitar una selectividad sustancial de iones. Esto ofrece el potencial para su uso en desalinización y tratamiento de agua. Los MOF podrían usarse para extraer metales como el litio del agua de mar y las corrientes de desechos [37].
- **Materiales para desecho nuclear:** la síntesis de nuevos materiales capaces de secuestrar y separar selectivamente el actínido es uno de los desafíos actuales reconocidos

en el sector de los residuos nucleares. Los MOF son una clase prometedora de materiales para abordar este desafío debido a su porosidad, modularidad, cristalinidad y capacidad de ajuste. Podemos utilizar todos los componentes básicos de la estructura de MOF para la incorporación de actínidos. También es posible usar enlazadores orgánicos y funcionalizarlo con grupos capaces de absorber actínidos [38].

2.9. Daño por radiación

Los intercambiadores de iones siempre han tenido un papel importante en la reducción de la contaminación en la naturaleza. Los intercambiadores de iones naturales, como los suelos, la arena, las arcillas, las rocas y los materiales vegetales en descomposición ayudan a proteger los acuíferos eliminando una variedad de contaminantes de la superficie. El advenimiento de los intercambiadores de iones sintéticos justo antes del descubrimiento de la fisión nuclear permitió un sincronismo entre estas dos tecnologías que contribuyó a avances significativos en ambos campos. En consecuencia, la industria nuclear se ha convertido en un usuario importante de la tecnología de intercambio iónico.

Los principales usuarios de los intercambiadores de iones dentro de la industria nuclear son las centrales de energía nuclear, reactor de producción de radioisótopos y los productores de material físil y fértil para aplicaciones civiles y de defensa. En particular, las resinas modernas de intercambio iónico orgánico se utilizan ampliamente para purificar los sistemas de refrigerante acuoso de las centrales nucleares. Numerosos sistemas y tecnologías de intercambio de iones se utilizan en todo el mundo para mantener los sistemas de refrigerante acuoso de aproximadamente 440 plantas de energía nuclear. Los exigentes requisitos de los sistemas de refrigeración del reactor hacen que la mayoría de las instalaciones nucleares sean usuarios a gran escala de resinas orgánicas de intercambio iónico. Se utilizan anualmente entre 15.000 y 28.000 litros de intercambiadores de iones para el mantenimiento del refrigerante en una instalación nuclear típica [39]. Estas instalaciones también utilizan grandes cantidades de intercambiadores de iones orgánicos e inorgánicos para la gestión de desechos.

Los intercambiadores de iones utilizados en la industria nuclear están sujetos a campos

de radiación ionizante de intensidades variables. Debido a que la exposición prolongada a la radiación ionizante daña los intercambiadores de iones [40] [41], hay gran interés en comprender los mecanismos de daño radiolítico y en el desarrollo de materiales que ofrezcan una mayor resistencia en entornos hostiles. Las propiedades de los sustratos resistentes a la radiación se han identificado y utilizado para hacer mejores intercambiadores de iones para la industria nuclear. Tales cambios en el diseño molecular de las resinas orgánicas han mejorado su resistencia a la radiación, lo que a su vez ha dado como resultado materiales superiores para aplicaciones especializadas.

Los materiales de intercambio iónico utilizados en el procesamiento de material nuclear no sólo están sujetos a radiación ionizante, sino que a menudo también se encuentran en un entorno químico hostil. Esta combinación de condiciones agresivas puede degradar muchos materiales de intercambio iónico [42].

La técnica de intercambio iónico se usa ampliamente en el campo de la ingeniería nuclear para procesos que involucran radionucleidos, por lo que las resinas están expuestas a diversos niveles de radiación susceptibles de infligir daños a su estructura.

La radiación puede tomar varias formas:

- Partículas energéticas de un acelerador de partículas.
- Partículas energéticas o radiación electromagnética (rayos-X) liberadas de colisiones de tales partículas con un objetivo, como en un generador de rayos-X o incidentalmente en el uso de un acelerador de partículas.
- Partículas o diversos tipos de rayos liberados por la desintegración radiactiva de elementos, que pueden ser naturales, creados por colisiones de aceleradores o creados en un reactor nuclear.

2.9.1. Efectos sobre materiales y dispositivos

- Hacer que los materiales se vuelvan radioactivos (principalmente por activación de neutrones, o en presencia de radiación gamma de alta energía por fotodesintegración).

- Mediante la transmutación nuclear de los elementos dentro del material, incluida, por ejemplo, la producción de hidrógeno y helio, que a su vez puede alterar las propiedades mecánicas de los materiales y causar hinchazón y fragilidad.
- Por radiólisis (rompiendo enlaces químicos) dentro del material, que puede debilitarlo, hacer que se hinche, polimerizar, promover la corrosión, causar daños, promover el agrietamiento o cambiar sus propiedades mecánicas, ópticas o electrónicas.
- Por la formación de compuestos reactivos, que afectan a otros materiales (por ejemplo, agrietamiento del ozono formado por ionización del aire).

La mayoría de los efectos de la radiación en los materiales son producidos por cascadas de colisiones.

2.10. Importancia del escandio

El escandio (Sc) es uno de los elementos de mayor valor en la tabla periódica y generalmente se lo ha considerado históricamente como parte del grupo de elementos de tierras raras junto con ytrio (Y) y los lantánidos. El término tierras raras se refiere a la rareza de depósitos concentrados de Sc, Y y lantánidos a pesar de su abundancia en la corteza terrestre es comparable a elementos como el Cobalto (Co).

Las aplicaciones tecnológicas del escandio son únicas, debido a sus propiedades superiores, tales como alta relación resistencia peso, resistencia térmica y durabilidad mecánica, que son utilizadas en aleaciones de aluminio de alta resistencia en la industria aeroespacial y aplicaciones de impresión 3D. Otras aplicaciones importantes incluyen óxidos raros estabilizados para celdas de combustible de óxido sólido, lámparas de descarga de alta intensidad, catálisis química orgánica y agentes de rastreo en refinerías de petróleo (^{46}Sc). Sin embargo, el suministro de escandio es limitado debido a su escasez y al alto costo de su producción, que actualmente tiene lugar en Asia y Rusia [43].

El residuo de bauxita de la producción de alúmina, producción de pigmento de óxido de Titanio (TiO_2) y el mineral de laterita de Ni se han propuesto como fuentes explotables

prometedoras de Sc, sin embargo, utilizar estos materiales como materias primas requieren una separación eficiente de Sc^{3+} desde soluciones que contiene concentraciones mayores en Al^{3+} y Fe^{3+} . Estos iones compiten en el proceso de adsorción de Sc^{3+} . Por lo que la dificultad de la separación radica principalmente en desarrollar compuestos con factores de separación altos para Sc.

Actualmente se encuentran en vías de desarrollo tecnologías innovadoras, que permitirán la extracción de Sc a partir de residuos comentados. Esto se logrará a través del desarrollo de una serie de tecnologías innovadoras de extracción, separación, refinación donde el campo de aplicación de los polímeros de coordinación tiene un papel importante.

Capítulo 3

Técnicas experimentales

A continuación se describen las principales técnicas experimentales y equipos utilizados en este trabajo para la caracterización y evaluación del material de estudio, asimismo para la cuantificación de soluciones de trabajo.

3.1. Fluorescencia de rayos-X por reflexión total (TXRF)

La fluorescencia de rayos-X por reflexión total es una técnica analítica multielemental de análisis de trazas de partículas e impurezas de muestras. Consiste en la emisión de rayos-X secundarios característicos de un material que ha sido excitado al ser “bombardeado” con rayos-X de alta energía o rayos gamma sobre una superficie ópticamente plana (que puede ser el objeto a analizar o funcionar como portamuestra) con ángulos de incidencia menores al crítico para el cual se produce reflexión total en la superficie. Esto logra que la intensidad del haz reflejado se duplique. Adicionalmente, al haber baja profundidad de penetración del haz incidente en la muestra, no es casi nula la contribución al fondo del espectro. Este fenómeno es muy utilizado para el análisis elemental y químico.

El haz de rayos-X es generado por un tubo de Mo que es refrigerado por aire. Este haz incide sobre un monocromador cuya función es modificar tanto su geometría como distribución espectral para que resulte óptima para la excitación por reflexión total. A continuación, el haz acondicionado incide sobre un disco portamuestra donde se encuentra sembrada la muestra, emitiendo radiación de fluorescencia característica. Finalmente esta radiación ca-

racterística llega a un detector semiconductor que funciona según el principio de deriva de silicio (SSD), luego la señal es amplificada, digitalizada, distribuida en canales. A partir de esto, el software del equipo muestra la información en un espectro sobre el cual se realiza un análisis cuantitativo elemental [44]. En la Figura 3.1 se muestra un esquema básico de la configuración geométrica utilizada por los equipos de TXRF.

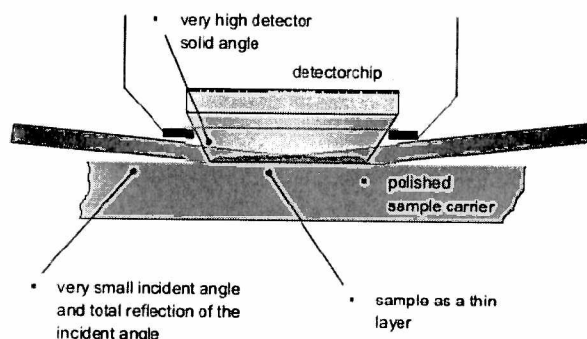


Figura 3.1: Las particularidades geométricas más importantes en el TXRF.

El espectro se analiza con el software proporcionado por el fabricante del equipo y se puede determinar qué elementos componen la muestra y las proporciones de cada uno de ellos en la cantidad total de la muestra.

Equipo utilizado:

El S2 PICOFOX es un equipo de sobremesa transportable para el rápido microanálisis multielemental cuantitativo y semicuantitativo de líquidos y sólidos siguiendo el principio del análisis de TXRF. Con límites de detección en el rango de partes por mil millones (ppb) a partes por millón (ppm). El S2 PICOFOX es un equipo dispersivo en energía (EDXR) con un generador de alta tensión de 50 kV, 2 mA que alimenta al tubo de rayos-X de Mo; monocromador multicapa; detector semiconductor (SDD). A continuación se muestra una imagen del equipo, Figura 3.2.

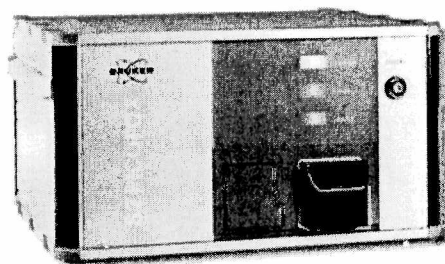


Figura 3.2: Equipo TXRF dispersivo en energía S2 PICOFOX.

Preparación de la Muestra:

Las muestras tienen que ser preparados como soluciones, suspensiones o polvo fino. Para la determinación de los ensayos de adsorción y curvas de capacidad se compararon las concentraciones de los analitos en las soluciones multielementales antes y después de cada ensayo de adsorción. Para ello, primeramente se estima la concentración aproximada de los analitos a medir para poder seleccionar correctamente la concentración del estándar interno (que debe estar en un rango similar). Es conveniente que la misma esté comprendida entre 1 y 20 mg/L (ppm), en las cuales los resultados del equipo son más exactos. Caso contrario se diluye la muestra o se modifica la concentración del trazador.

Se trabaja siempre bajo campana con presión negativa para impedir cualquier tipo de contaminación de la muestra. En un eppendorf con tapa de 1,50 mL se colocan 990 μL de la muestra a analizar ya filtrada, se le agregan 10 μL de estándar interno en una concentración de 1000 mg/L y se agita el contenido en un agitador tipo vortex hasta homogeneizar la muestra.

Con el fin de cumplir con el requisito de espesor fino, sólo una cantidad relativamente pequeña de la muestra se debe colocar sobre el soporte limpio. Luego, se siembra en el centro de un disco portamuestra de cuarzo o polipropileno una cantidad aproximada de 5 μL . Estos líquidos se depositan en el centro del portamuestras, con un alto grado de reproducibilidad mediante el uso de pipetas. La gota depositada se seca por evaporación en un horno de vacío. Luego, se colocan los distintos discos en un cassette para 25 muestras que se insertan

directamente en el equipo para su medición.

3.2. Difracción de rayos-X en polvo (XRD)

La difracción de rayos-X es una técnica no destructiva para el análisis de los materiales. La aplicación de los rayos-X es la identificación cualitativa de las fases cristalinas presentes en un cristal, así como la determinación estructural en cada fase cristalina. Otras aplicaciones son: el análisis cuantitativo de compuestos cristalinos, la determinación de tamaños de cristales, también cálculos sobre la simetría del propio cristal, en especial la asignación de planos atómicos, la obtención de parámetros de red, e incluso la determinación de las posiciones atómicas.

La técnica consiste en hacer incidir un haz de rayos-X sobre el sólido sujeto a estudio. La interacción entre el vector eléctrico de la radiación X y los electrones de la materia que atraviesa dan lugar a una dispersión. Al producirse la dispersión tienen lugar interferencias (tanto constructivas como destructivas) entre los rayos dispersados, ya que las distancias entre los centros de dispersión son del mismo orden de magnitud que la longitud de onda de la radiación. El resultado es la difracción, que da lugar a un patrón de intensidades que puede interpretarse según la ubicación de los átomos en el cristal, por medio de la ley de Bragg. El efecto acumulativo de esta dispersión producida por los centros regularmente espaciados del cristal es la difracción del haz [45].

De acuerdo con la ley de Bragg (Ecuación 3.1), las interferencias constructivas tienen lugar sólo para aquellos planos cristalinos que cumplan la relación:

$$2d \sin \theta = n \lambda \quad (3.1)$$

donde d es la distancia interplanar, θ es el ángulo de incidencia medido desde el plano cristalino que produce la reflexión, λ es la longitud de onda de los rayos-X incidentes y n es el orden de la reflexión ($n = 1, 2, 3, \dots$). Los máximos de difracción a los que dan lugar, tendrán mayor o menor intensidad dependiendo del poder dispersor de los átomos implicados

en la excitación.

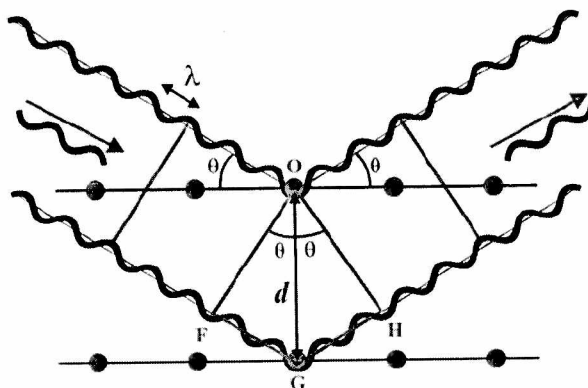


Figura 3.3: Deducción de ley de Bragg por diferencia de camino óptico. Ocurre interferencia constructiva cuando la diferencia de camino es un número entero de la longitud de onda de la radiación incidente.

Moliendo la muestra, obtenemos un polvo, facilitando que los pequeños cristales puedan adquirir cualquier posible orientación. Asegurando por lo tanto que hayan cristales correctamente orientados para que sus planos cristalográficos cumplan las condiciones para la difracción. También se ha encontrado un pequeño grupo de MOF que no son cristalinos, es decir, no hay un orden de largo alcance dentro de la estructura, lo que resulta en una ausencia de picos de Bragg en su patrón de difracción de rayos-X (Figura 3.4).

Esta ausencia de picos en los patrones de difracción de un MOF amorfo obviamente impide la determinación de la posición de los átomos individuales pero como la naturaleza del material tiene poco de orden da lugar a la dispersión difusa y se puede utilizar para tener una idea sobre el ordenamiento de corto y medio alcance.

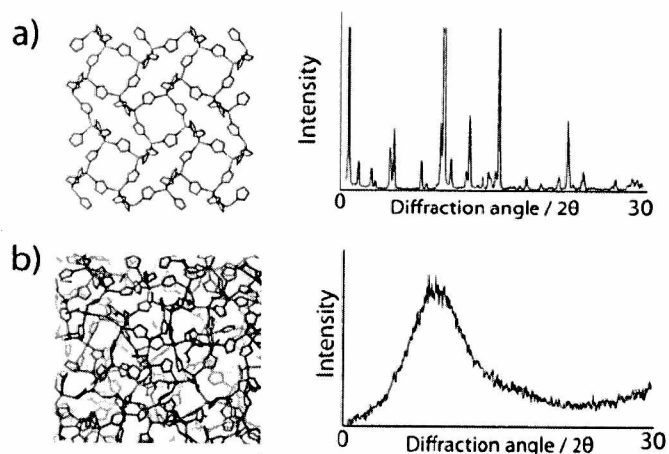


Figura 3.4: (a) Patrón de difracción de un material cristalino. (b) Difractograma del mismo material en forma amorfa.

El difractómetro permite acoplar una cámara de alta temperatura, la cual permite obtener información de transiciones de fases de una muestra en función de la temperatura. El equipo Anton Paar HTK 16N (Figura 3.5) es una cámara del tipo de calentador de tiras para estudios de rayos-X con calentamiento directo de la muestra a temperaturas muy altas. Los ensayos se pueden realizar al vacío o en diferentes atmósferas según el ensayo. El filamento calefactor suele ser de Pt, W, C, etc. El equipo está optimizado para gradientes de temperatura mínimos en la muestra. Posee una termocupla soldado por puntos en la tira de calentamiento proporcionando una medición y control de la temperatura confiable y precisa. El pre tensado de la tira de calentamiento con una etapa lineal sofisticada garantiza una alta estabilidad de la posición de la muestra en todo el rango de temperatura. Las ranuras de alineación integradas permiten la alineación de altura exacta de la tira a todas las temperaturas.

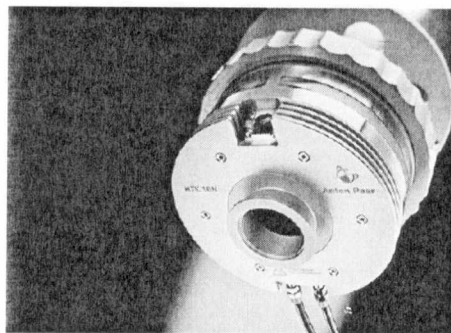


Figura 3.5: Cámara de alta temperatura Anton Paar HTK 16N para realizar ensayos de transiciones de fases.

Equipo utilizado:

Los ensayos se realizaron con un difractómetro PANalytical Empyrean, que utiliza una fuente de rayos-X de Cu K_{α} ($\lambda = 1.541 \text{ \AA}$) y un detector PIXcel^{3D}. Como accesorios se utilizaron una rendija de divergencia automática, filtro de Ni (beta) y rendijas Soller de 0,04 rad sobre el haz incidente y el haz difractado.

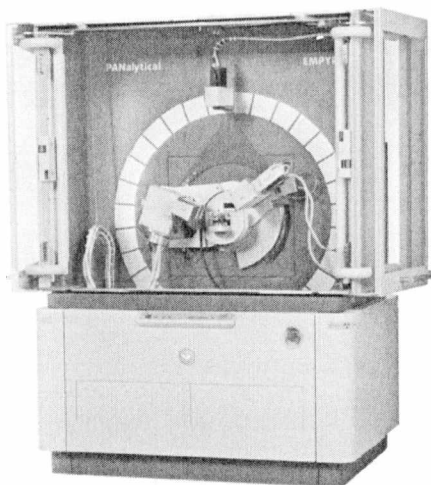


Figura 3.6: Difractómetro PANalytical Empyrean.

Preparación de la muestra:

La muestra cristalina se muele hasta obtener un polvo fino y homogéneo. De esta forma, los numerosos pequeños cristales están orientados en todas las direcciones posibles; y, por tanto, cuando un haz de rayos-X atraviesa el material, se puede esperar que un número significativo de partículas estén orientadas de tal manera que cumplan la condición de Bragg de la reflexión para todos los espacios interplanares posibles.

Las muestras en polvo alisadas, van colocadas en un portamuestra que se ubica en forma horizontal con rotación o no, según sea el dispositivo del equipo. El difractómetro cuenta con un detector móvil de rayos-X que para cada ángulo 2θ registra la intensidad permitiendo obtener el difractograma propio del material.

3.3. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

La microscopía electrónica de barrido (SEM) permite la observación y caracterización de superficies de materiales, entregando información morfológica de la muestra analizada. A su vez, se pueden obtener imágenes de todo tipo de muestras con mínimo acondicionamiento de la muestra. Las consideraciones a tener en cuenta son, que las muestras sean limpias, secas, eléctricamente conductoras, y ser compatibles con el alto vacío del equipo. Para observar un material no conductor, normalmente se obtiene una buena conductividad eléctrica recubriendo las muestras con una delgada capa metálica, por ejemplo cromo. Para éste fin, se utiliza una maquina metalizadora.

El microscopio electrónico de barrido o SEM (Scanning Electron Microscope), utiliza un haz de electrones que incide en la muestra en lugar de un haz de luz para formar la imagen. A diferencia de una imagen óptica, el microscopio electrónico de barrido no forma la imagen real del objeto, sino que construye una imagen a partir de las señales emitidas por los electrones al penetrar una cierta distancia e interactuar con los átomos de muestra en dicha distancia recorrida. Es decir que la imagen se forma con los electrones secundarios o retrodispersados.

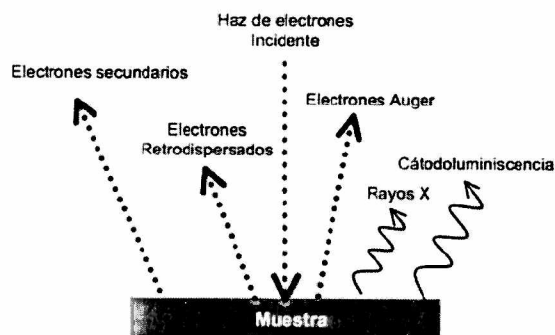


Figura 3.7: Esquema de las diferentes señales generadas por la interacción del haz primario con la superficie de la muestra.

De la interacción entre los electrones incidentes con los átomos que componen la muestra se generan señales, las cuales pueden ser captadas con detectores adecuados para cada una de ellas. Los detectores registran señales originadas por la intervención entre el haz de electrones y la muestra, que son procesadas y visualizadas en el sistema final de observación (monitor

de computadora). El detector capta una señal y las convierte en una señal electrónica que es proyectada en un tubo de rayos catódicos (CRT). El barrido del haz está sincronizado con el barrido del CRT y produce una relación uno a uno entre puntos de la muestra y puntos en el interfaz de visualización.

Mediante la detección de los electrones secundarios se obtiene muy buena resolución y se puede revelar información sobre la topografía de la muestra. En cambio, detectando los electrones retrodifundidos se logra el contraste de zonas con distinto número atómico medio. Por su parte, la señal de rayos-X característicos brinda información cualitativa y cuantitativa acerca de la composición de la muestra.

El contraste de una micrografía generado por electrones secundarios proviene de las variaciones en la topografía de la muestra. Los salientes aparecen entonces más brillantes que las depresiones, hecho que hace que la interpretación de las micrografías sea inmediata. Las micrografías SEM en el modo de electrones secundarios, tienen entonces los mismos efectos de luz y sombra que una imagen óptica de la misma superficie.

Las principales características de esta técnica son: la mayor resolución que se puede obtener es cercana a los 0,8 nm, la gran profundidad de campo que da apariencia tridimensional a las imágenes, el enfoque a la vez de una gran parte de la muestra y la sencilla preparación de las mismas. La alta resolución permite observar características espacialmente cercanas en la muestra con alta ampliación. Un generador de barrido es el responsable de producir el movimiento de dicho haz, recorriendo la muestra punto a punto. Todos los microscopios de barrido cuentan con un cañón electrónico compuesto por un filamento de tungsteno en una columna de alto vacío, del orden $9 \cdot 10^{-4}$ Pa, en el cual se genera el haz de electrones de alta energía variando la tensión (5-30 keV). Este haz es colimado por una serie de lentes magnéticas y focalizado sobre la muestra a analizar. El diámetro del haz es uno de los factores que determina la resolución final de la imagen [46].

La versatilidad de los microscopios electrónicos y de los sistemas de microanálisis modernos, proviene de la detección, procesamiento y visualización de las señales resultantes de las

interacciones entre el haz de electrones de alta energía con la materia. Estas interacciones pueden proporcionar información sobre la topografía, composición, estructura cristalográfica. Uno de los detectores más comunes es el detector de electrones secundarios SEI (Secondary Electron Image). Dichos electrones son emitidos desde la muestra como consecuencia de las ionizaciones surgidas de las interacciones inelásticas. Por esta razón, poseen baja energía (50 eV). Ellos brindan una imagen de la morfología superficial de la muestra.

Además puede utilizarse un detector de electrones retrodispersados que permite la obtención de imágenes de composición y topografía de la superficie BEI (Backscattered Electron Image), y un detector de energía dispersiva EDS (Energy Dispersive Spectrometer) que permite coleccionar los rayos-X generados por la muestra y realizar diversos análisis e imágenes de distribución de elementos en superficies pulidas. Sus análisis proporcionan datos como textura, tamaño y forma de la muestra.

Equipo utilizado:

Con el fin de evaluar la morfología y distribución de partículas en el material granulado, se obtuvieron imágenes utilizando un el microscopio electrónico de barrido FEI Inspect F50 (Figura 3.9). Con detectores de SE, BSE y EDS para rayos-X.

Preparación de muestra:

Dado que las muestras que se analizaron no eran eléctricamente conductoras, fue necesario tratarlas con un delgado recubrimiento con cromo mediante una metalizadora (sputter coater) Quorum Technologies Q150T ES.

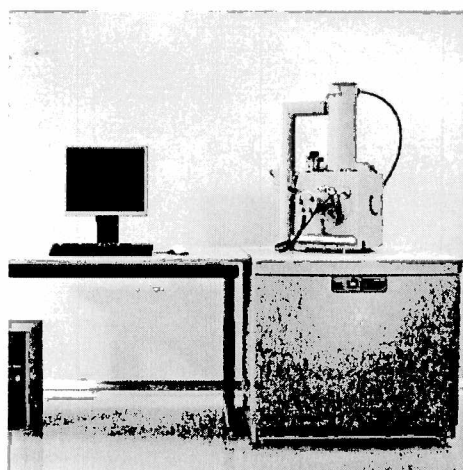


Figura 3.8: Microscopio electrónico de barrido (SEM) FEI Inspect F50.

3.4. Análisis termogravimétrico (TGA)

El análisis termogravimétrico (TGA) registra, de manera continua, la masa de una muestra colocada en una atmósfera controlada, en función de la temperatura, o en función del tiempo. En el primer caso (dinámico) la temperatura de la muestra va aumentando de manera controlada (normalmente de forma lineal con el tiempo), y en el segundo (isotérmico), la temperatura se mantiene constante durante todo el experimento. La representación de la masa, o del porcentaje de masa, en función del tiempo o de la temperatura, se denomina termograma o curva de descomposición térmica [47].

Los métodos termogravimétricos están limitados por las reacciones de descomposición y de oxidación, y por procesos tales como la vaporización, la sublimación y la desorción. En el estudio de nanocompuestos poliméricos es importante para comparar estabilidad térmica y determinar porcentajes de carga inorgánica. La atmósfera puede ser estática o dinámica con un caudal determinado. Los gases más habituales son aire, N_2 y Ar.

Una de las aplicaciones más importantes de los métodos termogravimétricos es el estudio de polímeros. Esta técnica permite obtener información sobre los mecanismos de descomposición de diversos materiales poliméricos. A veces pueden ser usados con el objetivo de identificación, mediante modelos de descomposición. Esto depende de las características de

cada polímero.

Equipo Utilizado:

Los análisis de caracterización se realizaron con un equipo TA Instruments SDT Q600. El programa de calentamiento consistió en una rampa de 10 °C/min desde temperatura ambiente (25 °C) hasta 1000 °C de temperatura. Seguido de un enfriamiento con purga de aire. Los análisis fueron en atmósfera de aire como N₂ con un caudal de 100 mL/min.

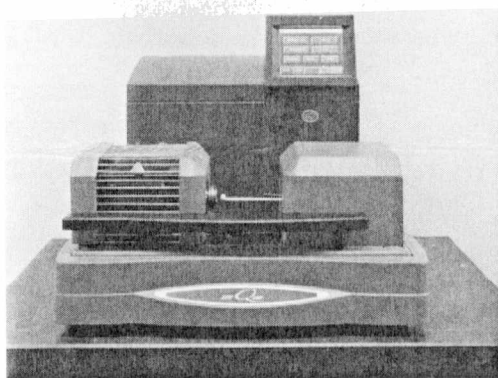


Figura 3.9: Equipo de análisis termogravimétrico TA Instruments SDT Q600.

El equipo que consiste de 5 partes principales:

1. Microbalanza electrónica y su equipo de control.
2. Horno y sensores de temperatura.
3. Programador de temperatura.
4. Controlador de la atmósfera (tipo de gas y caudal).
5. Dispositivo para almacenar los datos de peso y temperatura.

Preparación de las muestras:

Se requiere una pequeña cantidad de muestra, la cual no es necesaria acondicionar. Las muestras a analizar se colocan directamente en el crisol de alúmina y se inicia el ciclo de calor programado.

3.5. Porosimetría

Esta técnica se basa en medir la adsorción de un gas a presión en una muestra (sólido poroso) que está expuesta al mismo en un recipiente cerrado. El proceso es acompañado de un aumento en el peso del sólido (el que puede ser medido en una balanza) y una disminución de la presión. Esto continúa hasta que luego de un tiempo la presión se estabiliza en un valor P y el peso del sólido alcanza su valor máximo. A partir de la caída de presión, conociendo los volúmenes de la muestra y el recipiente y utilizando la ley del gas ideal podemos determinar la cantidad de gas adsorbido [48].

Los conceptos y parámetros más importantes a tener en cuenta en el estudio de un material poroso son:

1. La cantidad de gas adsorbido por unidad de masa de adsorbente.
2. La isoterma de adsorción que relaciona la cantidad de gas adsorbido con la presión de adsorción a una temperatura constante. La isoterma de adsorción es la herramienta principal para el estudio de la adsorción en adsorbentes sólidos.
3. La superficie específica que es el área superficial del adsorbente sobre la masa de adsorbente desgasificado. Se mide en m^2/g .

También se pueden medir el volumen total de poros y la distribución de tamaños de los poros. Si la temperatura es mantenida por debajo de la temperatura crítica de condensación del vapor la relación a temperatura constante entre la cantidad de gas adsorbido y la presión relativa P/P_0 es la forma usual de la isoterma de adsorción. Existe una clasificación, establecida por la IUPAC, la cual agrupa las isotermas en seis clases según la interacción que presente el material (Figura 4.2). A partir de las mismas, se puede determinar el tipo de material poroso.

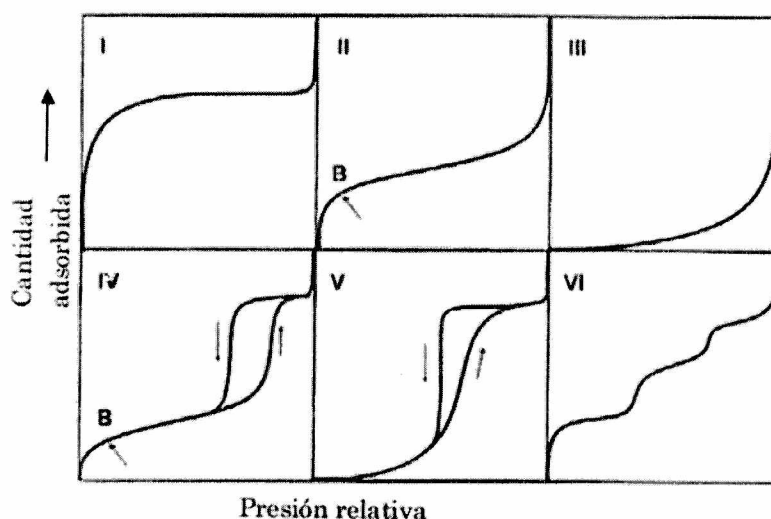


Figura 3.10: Los seis tipos de isothermas de adsorción según IUPAC.

- Tipo I : Este tipo corresponde a sólidos microporosos. La cantidad adsorbida se va aproximando a un valor constante al aumentar la presión relativa. Es decir, una vez que han completado todo el volumen de microporos, la isoterma permanece prácticamente invariable sobre un amplio rango de presión indicando que se saturó el sólido. Presiones bajas la absorción rápida.
- Tipo II: Este tipo es característico de sólidos no-porosos o macroporosos. Indica una adsorción en monocapa y multicapa sin restricciones. El punto B señalado en la Figura 4.2 generalmente se admite como el valor de presión relativa donde comienza la adsorción multicapa.
- Tipo III: La curva que representa este tipo es convexa respecto al eje de presión relativa en todo el intervalo. Este tipo es típico de materiales macroporosos o no porosos cuando existe poca afinidad entre adsorbato y el adsorbente. Las interacciones son muy débiles a presiones relativas bajas.
- Tipo IV: Este tipo presenta un ciclo de histéresis, que está relacionado con la condensación capilar propia de la adsorción/desorción en materiales mesoporosos y un valor límite de la cantidad adsorbida para el intervalo superior de presión relativa. La parte inicial de la isoterma se atribuye a la adsorción en monocapa, puesto que coincide con la primera región de la isoterma de tipo II. Este tipo de isoterma se presenta en los materiales adsorbentes mesoporosos.

- Tipo V: Este tipo es muy poco frecuente en la práctica. Se obtiene para materiales mesoporosos cuando existe poca afinidad entre el adsorbato y el adsorbente. Se observa un ciclo de histéresis, relacionado con el mecanismo de llenado y vaciado de poros.
- Tipo VI: Este tipo representa la adsorción escalonada en multicapa en una superficie uniforme no porosa. Cada uno de los escalones representa una capa adsorbida. Suele ser la menos común de todas las isothermas.

Equipo utilizado:

Las ensayos de adsorción se realizaron con un equipo de fisisorción Micromeritics ASAP 2420, basado en fundamentos físicos de adsorción de nitrógeno para obtener información sobre la superficie específica y la porosidad de los materiales. El equipo cuenta con un sector para la etapa de desgasificación de la muestra y otro para el análisis de la misma. El programa del equipo permite controlar las condiciones de análisis y adquirir datos. Asimismo interpretarlos según diferentes modelos de adsorción. Para la medición de la superficie específica el método de Brunauer-Emmett-Teller (BET) es más utilizado y para la distribución de tamaños de poros los cálculos se realizaron con el método de Barrett-Joyner-Halenda (BJH) tanto para la rama de adsorción como desorción.

Preparación de la muestra:

Antes de comenzar el análisis de adsorción de nitrógeno, se debe pesar el tubo portamuestras con la varilla de vidrio introducida en su interior y el tapón colocado sin carga de muestra. Posteriormente, se introduce en el tubo portamuestras una cantidad de muestra representativa del material que se quiere analizar (de 0,2 a 1 g de muestra seca y molida). A continuación se pesa el portamuestras con la muestra, la varilla de vidrio introducida y el tapón colocado.

Antes de la determinación de una isoterma de adsorción deben eliminarse todas las especies fisisorbidas de la superficie del adsorbente. Tras desgasificar la muestra mediante vacío y calor, se inserta el tubo portamuestras en el puerto de análisis, recubierto por la camisa térmica de teflón poroso. Esta camisa permite mantener un nivel constante de frío a lo largo de toda la longitud del portamuestras a lo largo del análisis (>6 horas de duración).

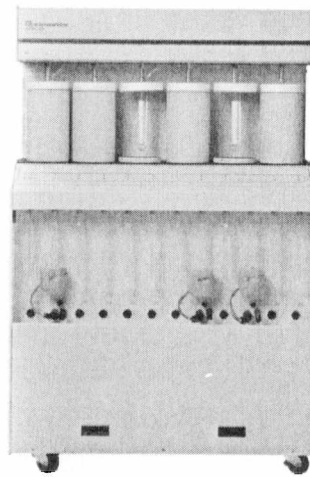


Figura 3.11: Equipo de porosimetría Micromeritics ASAP 2420.

Capítulo 4

Síntesis y ensayos

4.1. Síntesis de Zr-ATMP 0.8

Para llevar a cabo la síntesis del Zr-ATMP, se utilizaron los siguientes reactivos:

- Propóxido de zirconio (70 % en propanol) Sigma Aldrich
- Ácido amino trimetilen fosfónico (ATMP) (50 % en agua) Sigma Alrich
- Solución de hidróxido de potasio 2 M (KOH)
- Agua ultra-pura calidad Clase 1
- Reactor autoclave de síntesis hidrotermal revestido de teflón
- Horno de convección

Primero se mezcló 2,00 g de ATMP con agua ultra-pura para obtener un volumen total de 10,00 mL. A continuación se agregó 1,18 g de propóxido de zirconio (IV). El pH se ajustó entre 4,20 y 4,60 por adición de 3,50 mL de hidróxido de potasio 2 M. Toda la mezcla se preparó en un vaso de precipitados lo más rápido posible, agitándolo para evitar el precipitado de óxido de zirconio debido al contacto del propóxido con el agua. Luego, la suspensión resultante se dejó en agitación magnética a temperatura ambiente durante 1 hora para lograr su homogeneización antes de transferir al reactor autoclave. El paso siguiente fue transferir el contenido del vaso de precipitados al reactor autoclave y se lo tapó con la herramienta correspondiente. Este fue colocado en un horno de convección durante 24 horas ajustando la

temperatura a 160 °C para que tenga lugar el proceso hidrotérmico.

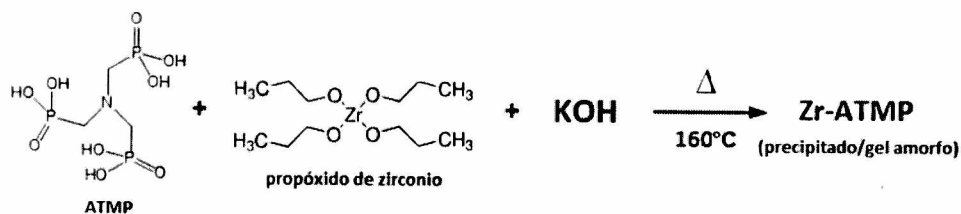


Figura 4.1: Reacción hidrotérmica de síntesis del Zr-ATMP [5].

Al retirar el reactor del horno, se lo dejó reposar hasta alcanzar temperatura ambiente. Los productos se centrifugaron durante 10 minutos a 3500 rpm separando el sobrenadante y lavando el precipitado con 20,00 mL de agua ultra-pura. Esta operación se repitió 3 veces.

Por último, se secó el precipitado a 60 °C durante 16 horas para asegurar que el contenido de agua sea prácticamente nulo. El precipitado sólido blanco final se pulverizó en mortero de ágata y posteriormente se lo tamizó en malla #60 seguido de un tamiz malla #140.

4.2. Granulación e inclusión de Zr-ATMP

Para el granulado del Zr-ATMP se utilizó PAN tamizado en malla #140 y (DMSO) Biopack en una proporción PAN/Zr-ATMP = 1.5 w/w, siendo el porcentaje de PAN + Zr-ATMP = 4 % y de DMSO = 96 %.

Primero se pone en contacto el PAN con el DMSO en un vaso de precipitados que es llevado a 50 °C en un plancha con agitación alrededor de 4 horas o hasta que se disuelva por completo PAN en el DMSO. Posteriormente, se agregó el Zr-ATMP y se puso en agitación durante 16 horas seguido de tres etapas de sonicado de 20 minutos cada una.

La solución de PAN en DMSO con el Zr-ATMP 0.8 ya dispersado se hizo fluir a alta velocidad a través de una aguja de jeringa modificada para obtener un chorro continuo mediante una bomba de jeringa de alta presión Cole Palmer garantizando un caudal constante de 10 mL/min.

A medida que se impulsa la solución a través de un orificio tenemos cinco mecanismos diferentes de formación de gotitas que ocurren a la salida del mismo en función de la velocidad de salida del chorro. Esto se debe a la interacción de la fuerza gravedad, cantidad de movimiento, tensión superficial y fricción.

A baja velocidad de salida ($V < V_a$), se forman gotitas individuales en el orificio (mecanismos 0 y 1). A medida que aumenta la velocidad, el aumento de la energía cinética provoca un flujo sin interrupciones del chorro, el cual se corta por vibraciones simétricas axiales y tensión superficial formándose gotas (mecanismo II). Esto es la condición buscada.

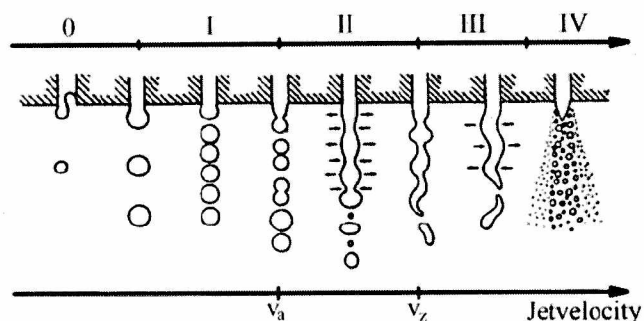


Figura 4.2: Mecanismos de formación de gotas en función de la velocidad del chorro de salida.

Se hizo gotear la solución en un vaso de precipitados de 4.50 L conteniendo agua con tensioactivo (detergente) en agitación. Ésto ayuda a que el material cure, al entrar en contacto con el agua el DMSO escapa del interior de la esfera condensando el PAN junto con el Zr-ATMP, formando partículas esféricas bastantes porosas de PAN con el Zr-ATMP incluido en su interior. Las esferas son bastantes similares en tamaño.

Debido a que el DMSO es altamente miscible en agua, debido a los gradientes de concentración de DMSO y agua en las esferas y en el baño de agua, el DMSO tiende a difundirse desde la esfera al baño de agua, y viceversa. Como el polímero tiene una baja solubilidad en agua, las cadenas del polímero tienden a particionar o “precipitar” con el agua intercambiada. Este mecanismo basado en “solvent-exchange” se ilustra en la Figura 4.3.

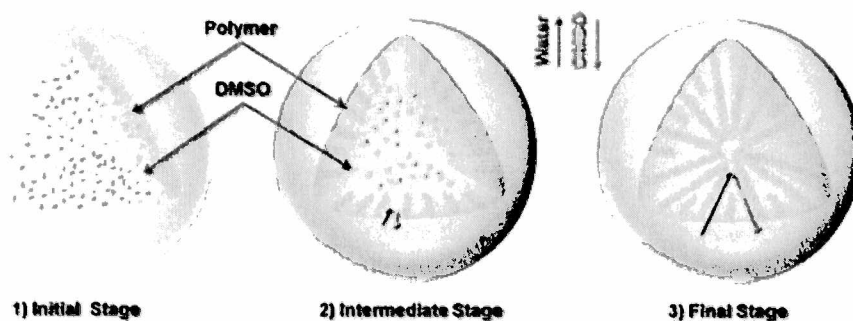


Figura 4.3: Esquema del proceso de intercambio de solventes para la formación de una esfera de polímero poroso [49].

A continuación se describen las etapas mostradas en la Figura 4.3.

1. Etapa inicial: el polímero se disuelve en una gota de solvente de DMSO.
2. Etapa intermedia: el intercambio de solventes ($\text{DMSO} \longleftrightarrow \text{H}_2\text{O}$) y la formación de canales alineados cerca de la superficie.
3. Etapa final: progresión del intercambio de solventes y la formación de canales más grandes y núcleo hueco.

Una vez formadas las esferas se recuperaron mediante un colador y se lavaron 3 veces durante 3 horas cada lavado dejando el colador en agua filtrada en el mismo recipiente con agitación. Finalmente se secan a 50°C durante 16 horas y se tamizan en malla #20 para obtener un tamaño uniforme de esferas (Figura 4.4 (a)).

También se incorporó el Zr-ATMP en fibras de PAN (Figura 4.4 (b)) con la finalidad de ensayar el material en columna debido a su mayor grado de compactación en la columna. Esto favorece a que el volumen muerto dentro de la misma sea menor que si se utilizan esferas.

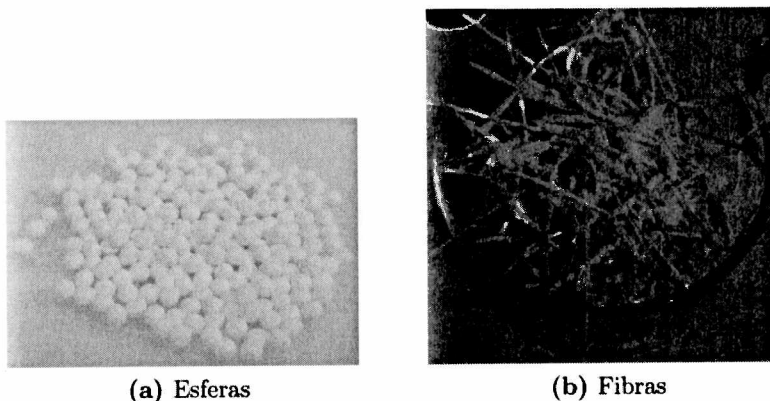


Figura 4.4: Zr-ATMP incluido en PAN

4.3. Adsorción y capacidad

La principal propiedad buscada en este material es la adsorción selectiva de lantánidos y actínidos (Uranio y Torio) en el proceso de separación líquido-sólido. El único actínido investigado por el grupo hasta el momento fue torio.

Para evaluar el desempeño del material sintetizados se utilizó una solución simulante de elementos de la serie de los lantánidos y otros elementos de interés como uranio, torio y escandio con distintas concentraciones. El uso de soluciones mixtas y relativamente complejas se debe a que refleja la real aplicación del material. Se utilizó una solución estándar de tierras raras MISA-01 conteniendo los siguientes elementos Ce, Dy, Er, Eu, Gd, Ho, La, Lu, Nd, Pr, Sc, Sm, Tb, Th, Tm, U, Yb y Y.

Para la cuantificación del material adsorbido se retiró una porción de 990 μL del sobrenadante (y misma cantidad de muestra de solución simulante para comparar). A los 990 μL de solución se añadió 10 μL de una solución de nitrato de galio de 1000 ppm como patrón interno. Se agito con vortex. Luego 5 μL de esta mezcla de soluciones se depositó sobre reflectores de cuarzo o acrílico para ser medida por TXRF. Los resultados dados por el instrumento se leen directamente en ppm. El error relacionado con los análisis TXRF para los elementos en cuestión se determinó mediante medidas repetidas de diferentes muestras de la misma concentración. Estas incertidumbres se estimaron en el orden de $\pm 10\%$.

Con estos datos se calculó el coeficiente de partición K_d que brinda una idea de la preferencia de adsorción de los materiales por cada catión en particular.

$$K_d = \frac{(C_i - C_f) V}{C_f m} \quad (4.1)$$

Dónde, K_d es el coeficiente de partición (mg de especie i/g de adsorbente), C_i la concentración inicial (ppm), C_f la concentración final (ppm), V el volumen de solución de contacto (mL) y m la masa del material adsorbente (g).

4.4. Cinética

Para evaluar la cinética de la adsorción se realizaron ensayos tanto con el material puro como el material incluido en PAN, poniendo en contacto aproximadamente 25 mg de Zr-ATMP o Zr-ATMP incluido en PAN con aproximadamente 2.5 mL de la solución en cuestión, dejándose en agitación rotatoria a 20 rpm. Se midieron las adsorciones en intervalos variables dependiendo de cada ensayo de cinética. Retirando una muestra de cada solución contactada con el material al tiempo correspondiente, se midió el sobrenadante mediante TXRF que previamente se filtró con filtros de nylon de 22 μ m. También se realizaron ensayos análogos con el material incluido en PAN. Se realizaron por duplicado para tener una mayor estadística.

Para evaluar el comportamiento del material a distintos pH y la resistencia a la acidez se pusieron en contacto, ya sea el material puro como el incluido en PAN, con solución simulante acidificada con HNO_3 desde concentraciones 10^{-3} hasta 4 M. Se dejó en contacto por 24 horas y a continuación se midieron las soluciones residuales (sobrenadante) mediante TXRF.

4.5. Ensayos en columna

Dado que uno de los objetivos del material ensayado es implementarlo en un proceso separativo a gran escala en una columna de intercambio, se realizaron ensayos a pequeña escala para estudiar su factibilidad. La columna más sencilla consiste por lo general de un

cilindro o cargado con partículas del material adsorbente, por ejemplo esferas.

La totalidad del volumen del intercambiador dentro de la columna que incluye los huecos entre las partículas se denomina lecho del intercambiador. Uno o dos lados del cilindro tienen un tamiz o rejilla que permiten un paso libre para soluciones pero mantienen el material de intercambio dentro de la columna. Las partículas no se mueven en el curso de la operación, mientras que el flujo de solución puede ser tanto laminar como turbulento. Tales columnas se denominan de lecho fijo. La dirección más convencional para bombear soluciones es hacia arriba. La composición de la solución que pasa a través del lecho va cambiando debido a la interacción con el material. Los cambios no son los mismos durante el proceso de la columna y dependen de las propiedades del intercambiador de iones, la composición de la solución de alimentación, las condiciones de operación (caudal, temperatura), la forma y dimensiones de la columna.

El proceso de intercambio ocurre mediante una serie de etapas:

1. Difusión (externa) de los iones hasta la superficie
2. Difusión (interna) a través de la partícula hasta el grupo funcional
3. Intercambio de los iones
4. Difusión (interna) del ión liberado
5. Difusión (externa) del ión liberado desde la superficie al seno del fluido

La cinética del proceso global depende de las velocidades de las etapas y de la existencia de una etapa controlante.

Si en el intercambio que tiene lugar en el lecho fijo no hubiera resistencia a la transferencia de materia en las distintas etapas y la cinética de intercambio en la resina fuera muy rápida en comparación a la velocidad de desplazamiento del agua en la columna, el intercambio iónico ocurriría en una zona muy estrecha de la columna que se desplazaría hacia la parte final del lecho, separando una zona de resina saturada, cada vez mayor, de una zona de resina intacta. La resistencia de las distintas etapas, así como la difusión de los iones en el agua

en todas direcciones hacen que, en la práctica, exista una zona relativamente ancha donde ocurre el intercambio de iones, y la concentraciones de iones a la salida muestra forma de "S", aumentando progresivamente hasta alcanzar la concentración inicial cuando la resina se halla completamente agotada, es lo que se denomina curva de ruptura. En la Figura 4.5, se muestra el perfil que se va generando a medida que la resina se agota, junto con su curva de ruptura.

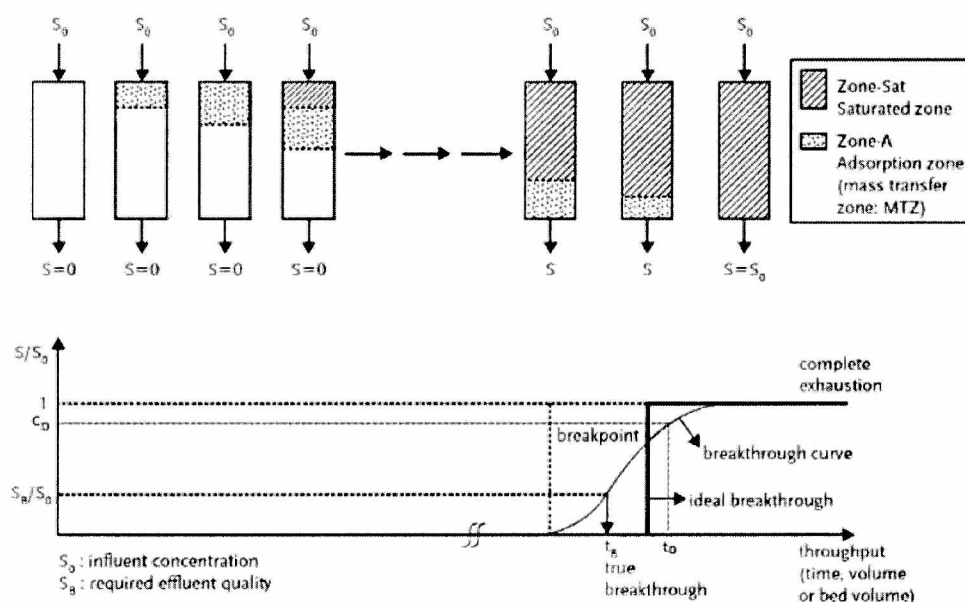


Figura 4.5: Curva de ruptura típica. El eje x puede representar tanto el volumen de la solución que paso por la columna (V) como el tiempo empleado desde el inicio del proceso (t). El punto t_B es el momento de la ruptura; C_d es prácticamente es el momento en que se alcanza la saturación de la columna. El punto t_B es el momento en que el proceso de separación podría ser interrumpido si la idea es separar un determinado ion.

Si el proceso apunta a la purificación de una solución, la operación se interrumpe justo antes de la ruptura. Cuando se completa la conversión, todo el material está en equilibrio con la solución de alimentación. Si se continúa el bombeo de la solución, no se producen más cambios en la composición de las fases.

En este trabajo se armaron columnas de intercambio para ensayar el comportamiento del material incluido en el PAN. Se armaron columnas de plástico empacadas con el material de interés. Las dimensiones de la columna confeccionadas fueron de 0.9 cm de diámetro y 3 cm de largo dónde se empacó el material entre dos topos porosos de polietileno. Para impulsar la

solución se utilizó una bomba peristáltica Masterflex L/S Easy-Load II Cole-Palmer y para recuperar la solución un colector de fracciones automático General Electric Frac-920. Luego las fracciones colectadas se midieron mediante TXRF.

4.6. Irradiación de muestras

Las muestras de Zr-ATMP fueron irradiadas en la Planta de Irradiación Semi Industrial (PISI) ubicada en el Centro Atómico Ezeiza (CAE). Las muestras fueron sometidas a una dosis total de 3MGy de radiación gamma usando como fuente ^{60}Co . La finalidad de la irradiación es estudiar los cambios en las propiedades del material debido al daño por radiación. Esto permite simular las condiciones reales de desempeño a las que estaría sometido el material. En la Figura 4.6 se muestra las fibras post irradiación.



Figura 4.6: Comparación entre las fibras no irradiadas e irradiadas.

4.7. Calcinación y lixiviación

El material empacado en la columna de intercambio se retiró una vez saturado el compuesto, se lavó con agua para asegurar que no haya cationes superficiales y finalmente se secó a 70 °C en plancha calefactora. La calcinación se realizó tanto en aire como en atmósfera inerte de N_2 , en ambos casos la temperatura final alcanzada fue de 1000 °C.

Ambos operaciones se llevaron a cabo en un horno de resistencia bajo una corriente controlada de aire y N_2 durante 2 horas respectivamente. Una vez finalizada esta operación, se procedió a realizar los ensayos de lixiviación. Este consiste en contactar el material cargado y calcinado con agua con el fin de evaluar si hay liberación de iones en el líquido de contacto. Esto nos permite conocer como se comportará el material en condiciones reales. Dado que

el material se pretende utilizar como matriz confinante de residuos radiactivos, es altamente deseable que los iones no se liberen.

Debido a la escasez de tiempo y cantidad de material no fue posible realizar ensayos de lixiviación normalizados. Para todas las pruebas se contactaron las muestras con se mantuvo relaciones V/m igual a 100. Las muestras se contactaron H₂O ultra-pura calidad clase 1 a temperatura ambiente (25 °C) durante 5 días. Luego de transcurrido el tiempo de contacto, se colectaron fracciones de 990 mL de cada tubo y se mezclaron con 10 μ L de estándar interno y se midieron por TXRF.

Capítulo 5

Análisis y resultados

5.1. Síntesis de Zr-ATMP

A continuación se muestra un Cuadro (5.1) con las diferentes composiciones de Zr-ATMP sintetizadas que se ensayaron. Se varió la cantidad de propóxido de zirconio como reactivo en la reacción de síntesis, obteniendo distintas fracciones molares de fósforo en el compuesto Zr-ATMP. Ésto se realizó con el fin de estudiar como influye la composición en las propiedades del compuesto tales como capacidad, selectividad, etc. Según lo reportado por Luca *et al.* [3], los polímeros de coordinación con centros de Zr y ligantes orgánicos similares a mayor fracción molar de fósforo suelen ser más selectivos por los lantánidos y el torio.

Zr-ATMP	ATMP (g)	n(P) (mol)	PrZr (g)	n(Zr) (mol)	H ₂ O (mL)	KOH (mL)	P/(P+Zr)
0.6	4.02	0.0403	8.12	0.0248	14.71	3.5	0.62
0.8	4.13	0.0414	2.34	0.0071	15.18	3.5	0.84
0.9	4.07	0.0408	1.04	0.0032	15.45	3.5	0.92

Cuadro 5.1: Lotes sintetizados de Zr-ATMP con diferentes fracciones molares de P.

En la última columna del Cuadro 5.1 se calculó la fracción molar de fósforo teórica a partir de las masas pesadas de los reactivos.

5.2. Verificación de Zr-ATMP

Se utilizó el equipo de Energy Dispersive X-ray Analysis (EDAX) acoplado al SEM, con el fin de estimar las fracciones de fósforo de las muestras sintetizadas y comparar los valo-

res con los obtenidos teóricamente. Para ésto, se colectaron datos en distintos puntos de las muestras. Estos datos se promediaron y se calcularon las fracciones molares de cada muestra.

En el Cuadro 5.2 se muestran los porcentajes atómicos promediados de los puntos medidos. En la Figura 5.1 se muestra a modo de ejemplo una micrografía donde se seleccionaron 4 puntos sobre una partícula de Zr-ATMP para la adquisición de datos por el sistema EDAX.

Zr-ATMP	Elemento	At %	P/(P+Zr)
0.6	PK	25.04	0.64
	ZrL	13.70	
0.8	PK	42.34	0.80
	ZrL	10.54	
0.9	PK	32.59	0.85
	ZrL	5.70	

Cuadro 5.2: Análisis por EDAX de las muestras sintetizadas.

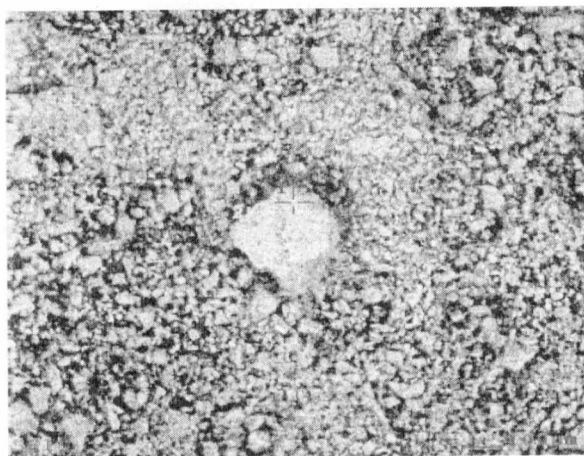


Figura 5.1: Análisis por EDAX de una muestra Zr-ATMP 0.8.

5.3. XRD

Se caracterizó el material sintetizado mediante la técnica de difracción de rayos-X para determinar si la estructura del mismo es cristalina o amorfa. A continuación se observan los difractogramas obtenidos de las muestras (Figura 5.2).

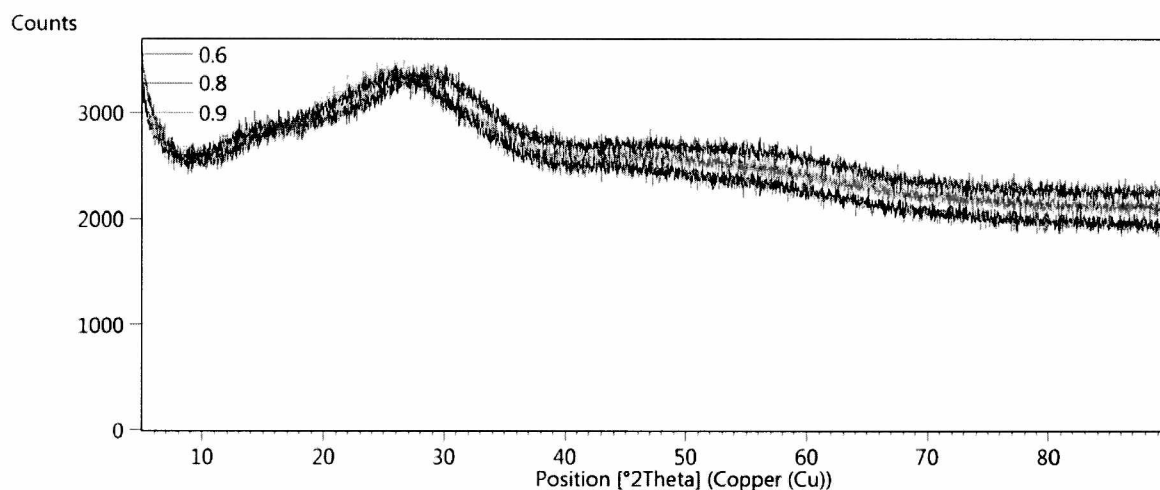


Figura 5.2: Comparación de los difractogramas de Zr-ATMP 0.6, 0.8, 0.9 obtenidos mediante síntesis solvotermal (material no irradiado).

Todos las composiciones resultaron amorfas dado que no se observan picos característicos pronunciados, típicos de estructuras cristalinas. Los difractogramas obtenidos muestran que si bien hay una leve diferencia entre las distintas composiciones, todos presentan un pico ancho centrado alrededor de $27^\circ 2\theta$. La ausencia de cristalinidad sugiere que no se han formado partículas de óxido de zirconio (ZrO_2) o algún tipo de fase cristalina de tamaños mayores a unos pocos nanómetros. Dado que si así fuera, se observarían picos característicos definidos.

También se muestran los difractogramas de las muestras luego de haber sido expuestas a una dosis de 3MGy de radiación gamma. (Figura 5.33).

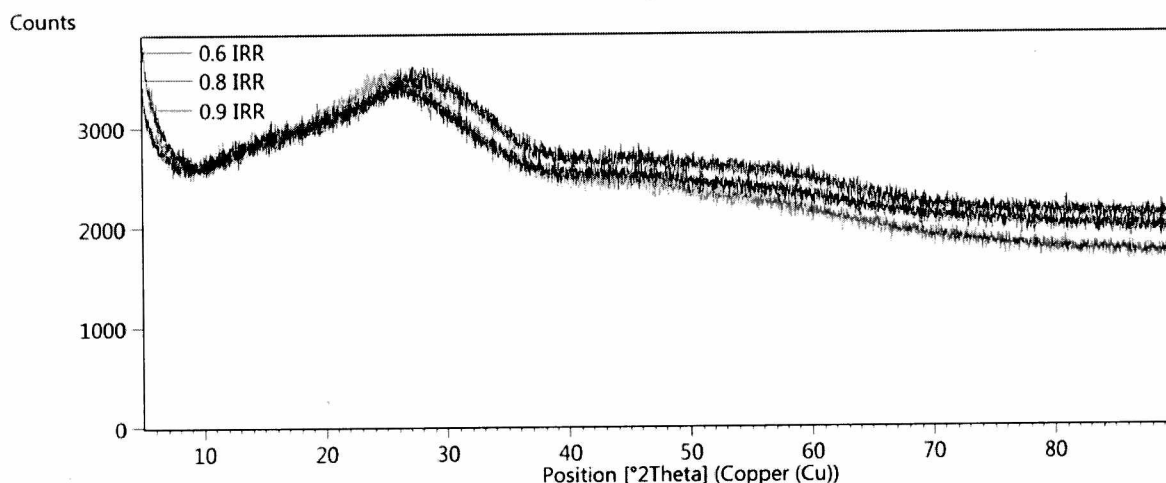


Figura 5.3: Comparación de los difractogramas de Zr-ATMP 0.6, 0.8, 0.9 obtenidos mediante síntesis solvotermal (material irradiado).

No se observan prácticamente cambios respecto a las muestras no irradiadas. Se mantiene la misma tendencia. En principio se puede inferir que la irradiación, no produce cambios estructurales donde se favorezca la formación de fases cristalinas Tanto las muestras no irradiadas como irradiadas presentan un alto grado de amorfismo.

5.4. Porosimetría

Con los datos obtenidos por porosimetría se pudo observar que el efecto de daño por radiación tiene gran impacto en las respectivas superficies BET de las muestras. Hay una reducción en las superficies BET de alrededor del 85 % en los casos donde el compuesto no fue incluido en PAN. Mientras que los incluidos en PAN presenta una reducción del 50 %. El siguiente Cuadro 5.3 muestra los valores obtenidos.

Superficie BET (m^2/g)		
Zr-ATMP	No irradiado	Irradiado
0.6	329.09	57.41
0.8	50.14	7.91
0.9	140.89	22.44
0.8 PAN	11.82	7.30

Cuadro 5.3: Superficie BET de las muestras de Zr-ATMP 0.6, 0.8, 0.9 y 0.8 incluido en PAN.

En las Figuras 5.4 y 5.5, se grafican los datos del Cuadro 5.3 para mostrar como varia

la superficie BET en función de la composición. Se mantiene la funcionalidad para ambos casos, ya que el daño por radiación produce una disminución en igual proporción para todas las muestras analizadas.

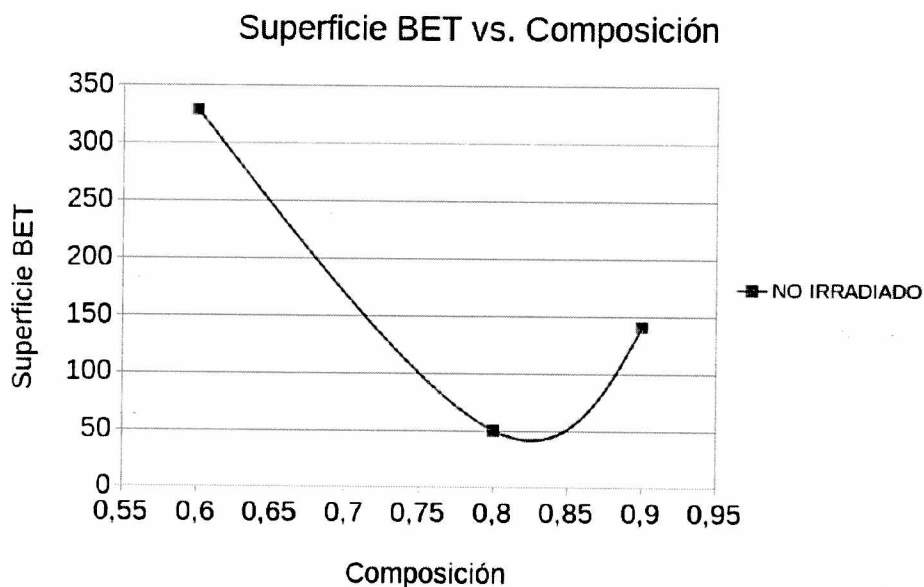


Figura 5.4: Superficie BET vs. Composición para las muestras no irradiadas.

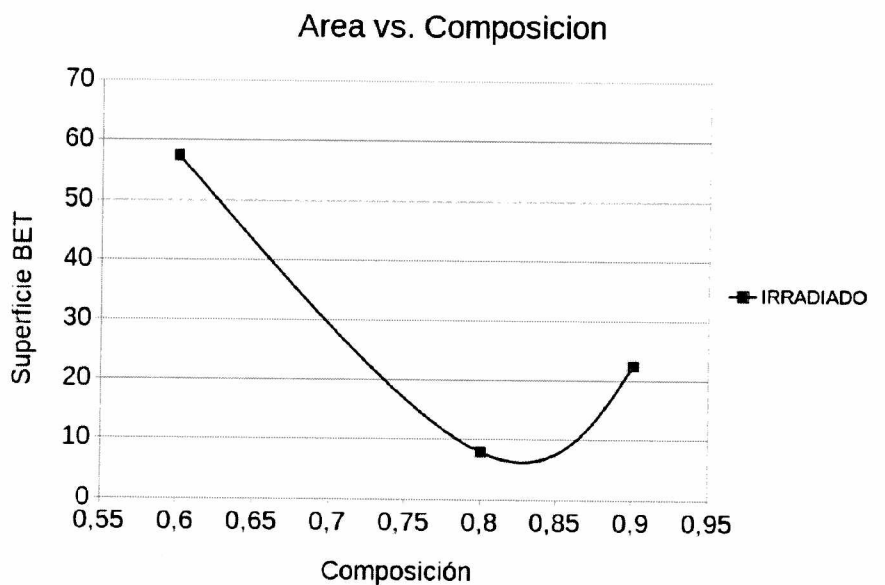


Figura 5.5: Superficie BET vs. Composición para las muestras irradiadas.

A continuación se muestran las isotermas obtenidas mediante el método de adsorción de

nitrógeno (N_2) de las muestras irradiadas y no irradiadas con el fin de verificar los cambios en el área superficial y la porosidad de las muestras (propiedades de las macroestructuras). También se muestran los gráficos correspondientes a la distribución de tamaños de poros calculados por el método Barrett-Joyner-Halenda (BJH).

Las isothermas obtenidas son típicas de sólidos macroporosos (Tipo II) según la clasificación de isothermas propuesta por la IUPAC según se comentó en la sección de técnicas experimentales.

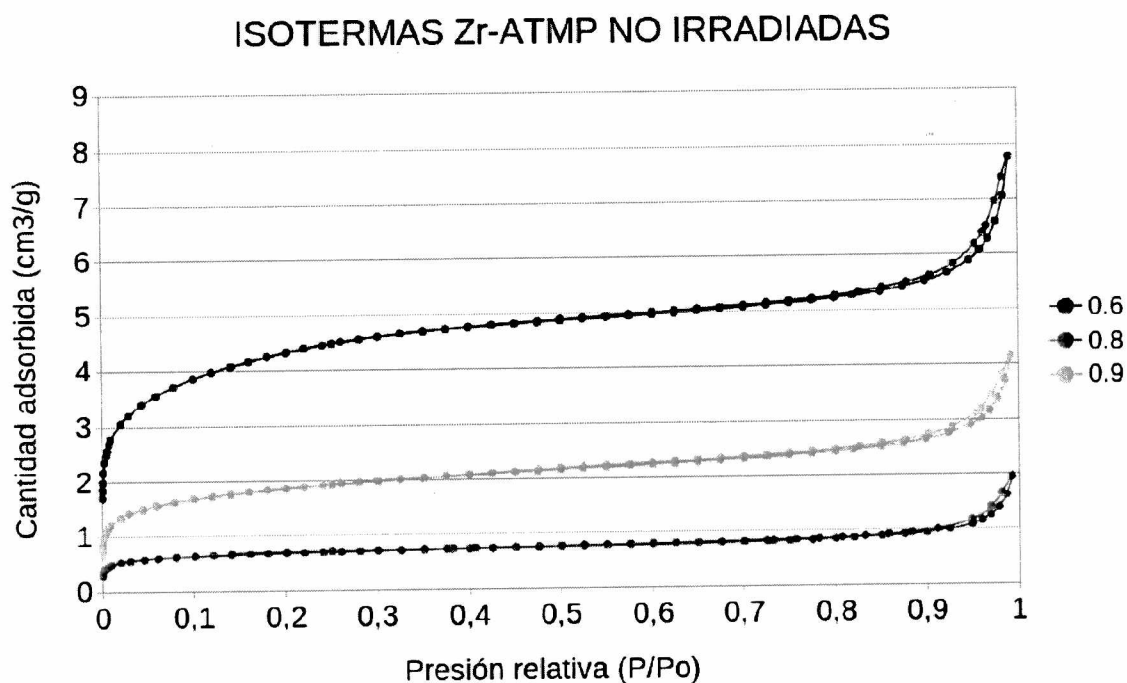


Figura 5.6: Isothermas de adsorción de las distintas composiciones de Zr-ATMP en condiciones de no irradiación.

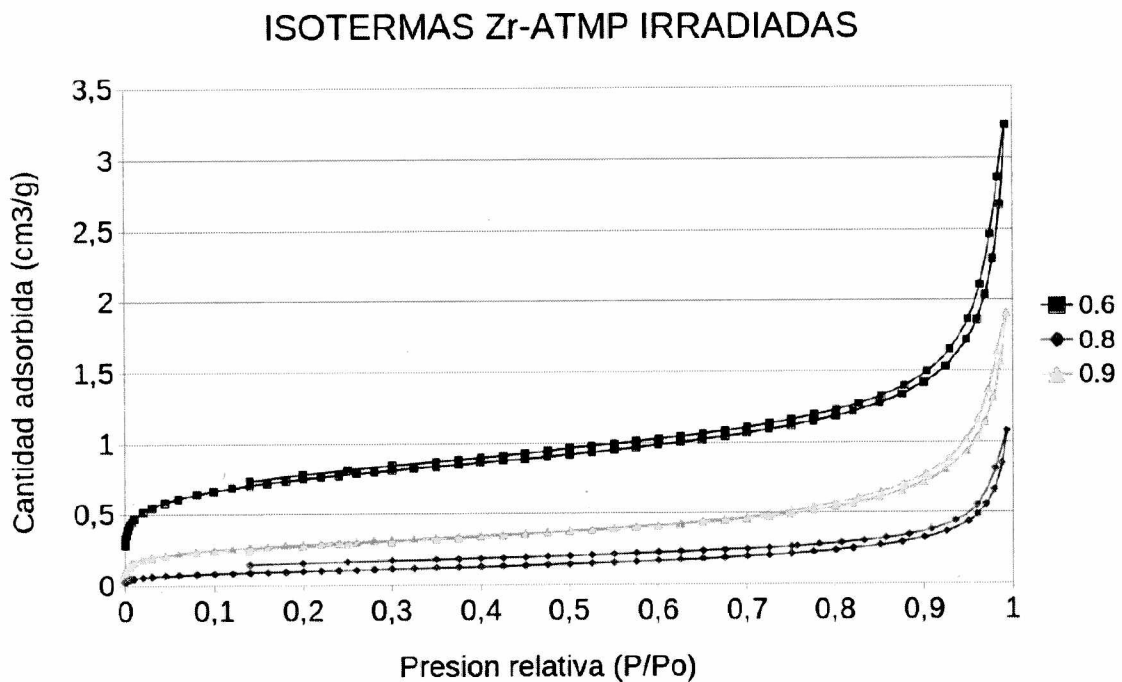


Figura 5.7: Isotermas de adsorción de las distintas composiciones de Zr-ATMP en condiciones de irradiación.

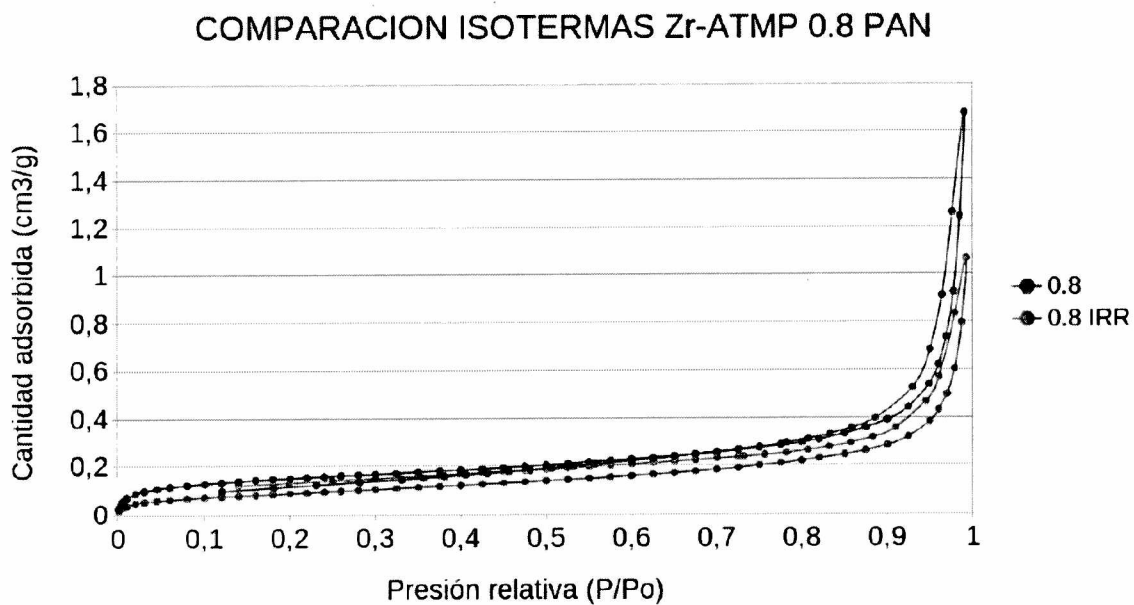


Figura 5.8: Comparación de isotermas de adsorción de Zr-ATMP 0.8 incluido en PAN (no irradiado e irradiado).

5.4.1. Distribución de tamaño de poro

A continuación, los gráficos de distribución de tamaño de poro obtenido para las muestras de Zr-ATMP 0.8 y Zr-ATMP 0.8 incluido en PAN, no irradiadas e irradiadas. También se muestra el gráfico correspondiente para la muestra de fibras de PAN.

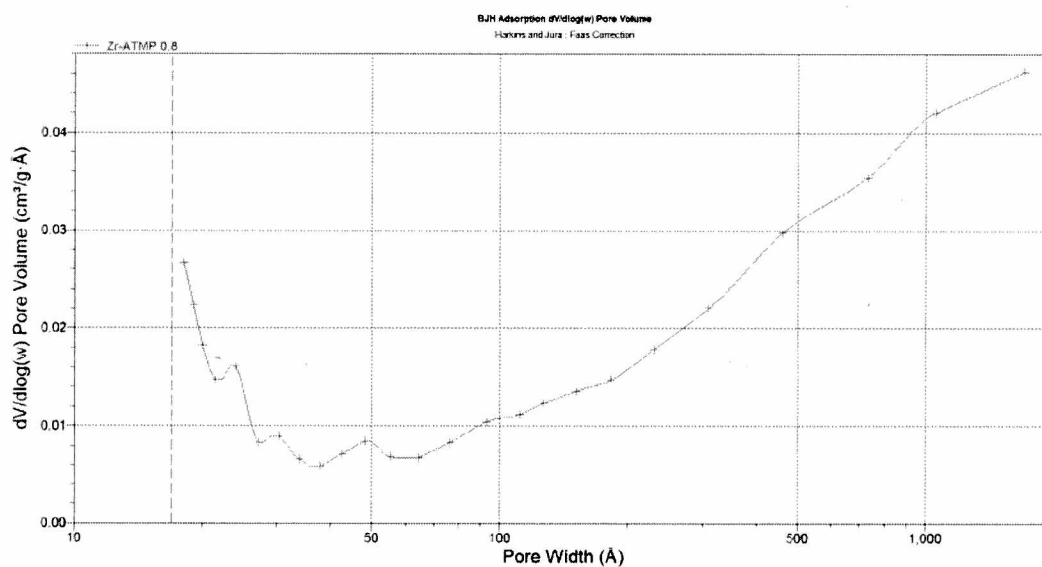


Figura 5.9: Distribución de tamaño de poro del Zr-ATMP 0.8 (no irradiado).

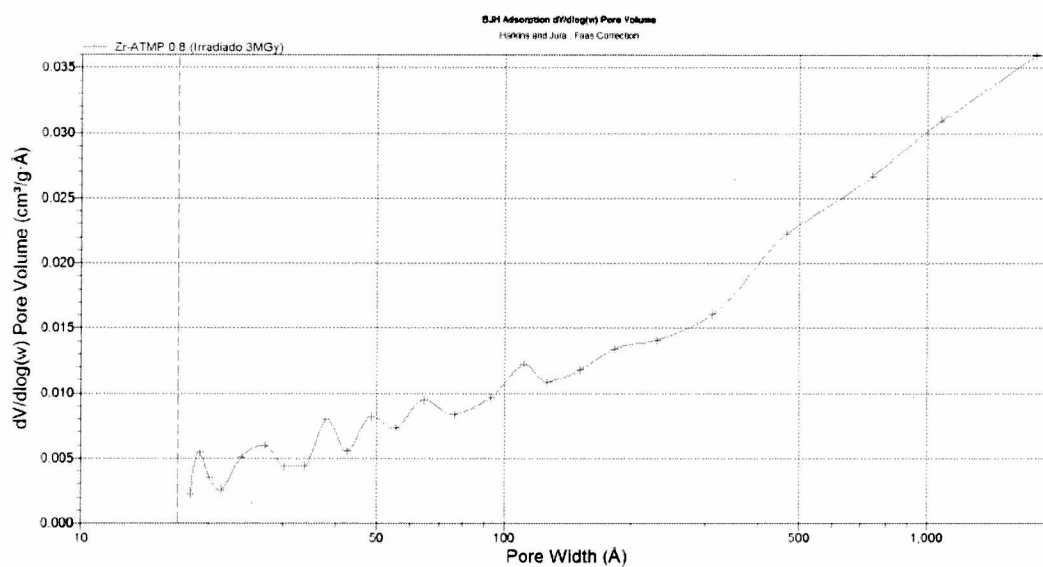


Figura 5.10: Distribución de tamaño de poro del Zr-ATMP 0.8 (irradiado).

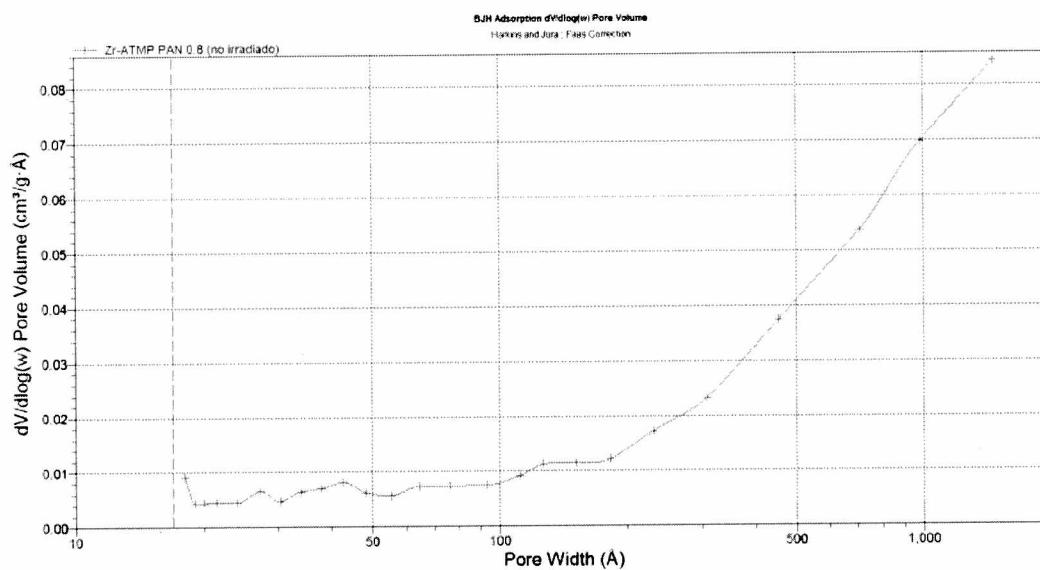


Figura 5.11: Distribución de tamaño de poro del Zr-ATMP 0.8 incluido en PAN (no irradiado).

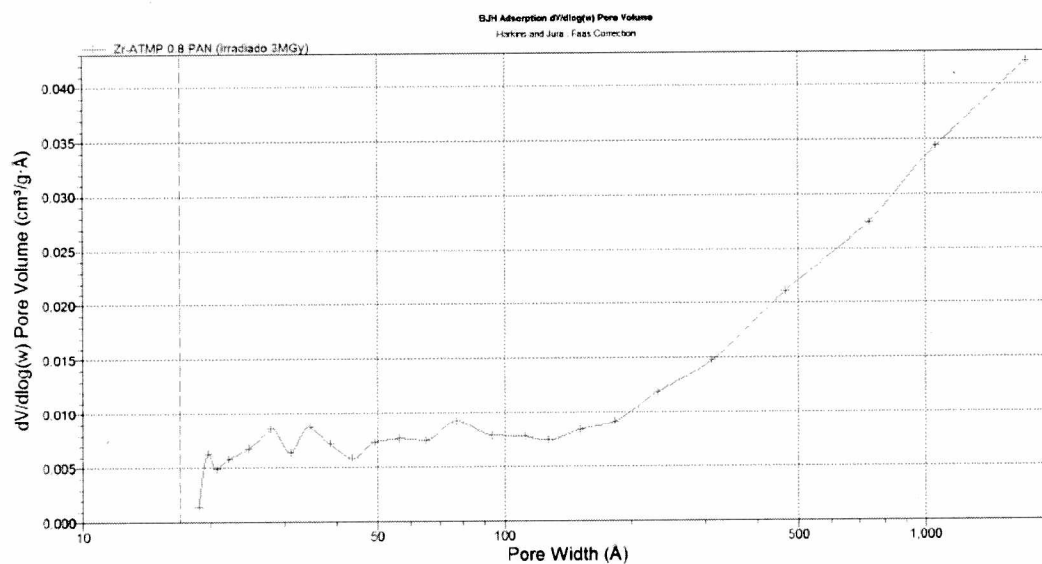


Figura 5.12: Distribución de tamaño de poro del Zr-ATMP 0.8 incluido en PAN (irradiado).

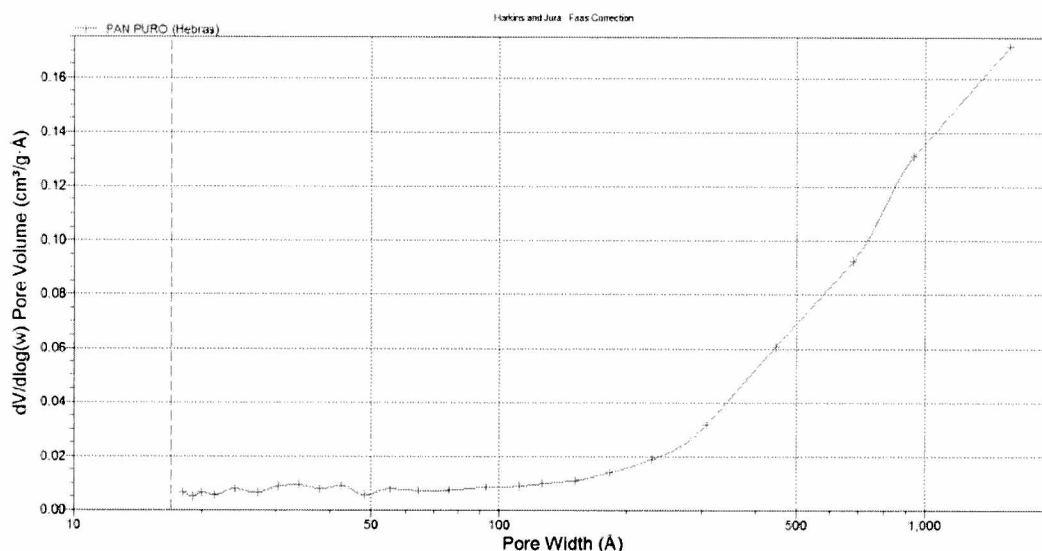


Figura 5.13: Distribución de tamaño de poro del PAN.

En las Figuras (5.9, 5.10, 5.11, 5.12, 5.13) se muestran los resultados del análisis por el método Barret-Joyner-Halenda (BJH). Las distribuciones de tamaño de poro difieren dependiendo de si la distribución se toma de la rama de la isoterma de adsorción o de la desorción, a modo de comparación entre los materiales obtenidos se utiliza la rama de adsorción.

Aunque los poros pueden no ser realmente cilíndricos, consideramos que tamaños como diámetros concuerdan con este modelo [50]. Teniendo en cuenta la clasificación de la IUPAC, la porosidad medida mediante esta técnica corresponde a la macroporosidad ($D \geq 500 \text{ Å}$) y a una parte de la mesoporosidad ($500 \text{ Å} \geq D \geq 20 \text{ Å}$), quedando excluida la microporosidad ($D \leq 20 \text{ Å}$).

Si bien, dado que se conoce la porosidad total de las muestras mediante las respectivas superficies BET, se puede obtener una aproximación del porcentaje de micro, meso y macroporos presentes. El área bajo las curvas de distribución de tamaño de poro para las 3 composiciones de Zr-ATMP no incluidos en PAN disminuye con el daño por radiación, lo cual es consistente con la disminución de la superficie BET de las respectivas muestras.

En estos materiales disminuyen los volúmenes correspondientes a los microporos y mesoporos, específicamente en el rango inferior a los 40 Å , manteniendo el volumen de los

macroporosos. A partir del análisis BJH se aprecia que los valores del Zr-ATMP 0.8 incluido en las fibras de PAN irradiadas y no irradiadas son relativamente similares.

Los valores de la distribución de tamaños de poros y superficie BET de las fibras de PAN ($14.24 \text{ m}^2/\text{g}$) son muy similares al material de Zr-ATMP 0.8 incluidas en PAN.

5.5. TGA

A continuación se muestran los termogramas obtenidos de las muestras sintetizadas con el fin de determinar la estabilidad térmica y el porcentaje de carga inorgánica luego de un tratamiento térmico (Figura 5.14 y 5.15).

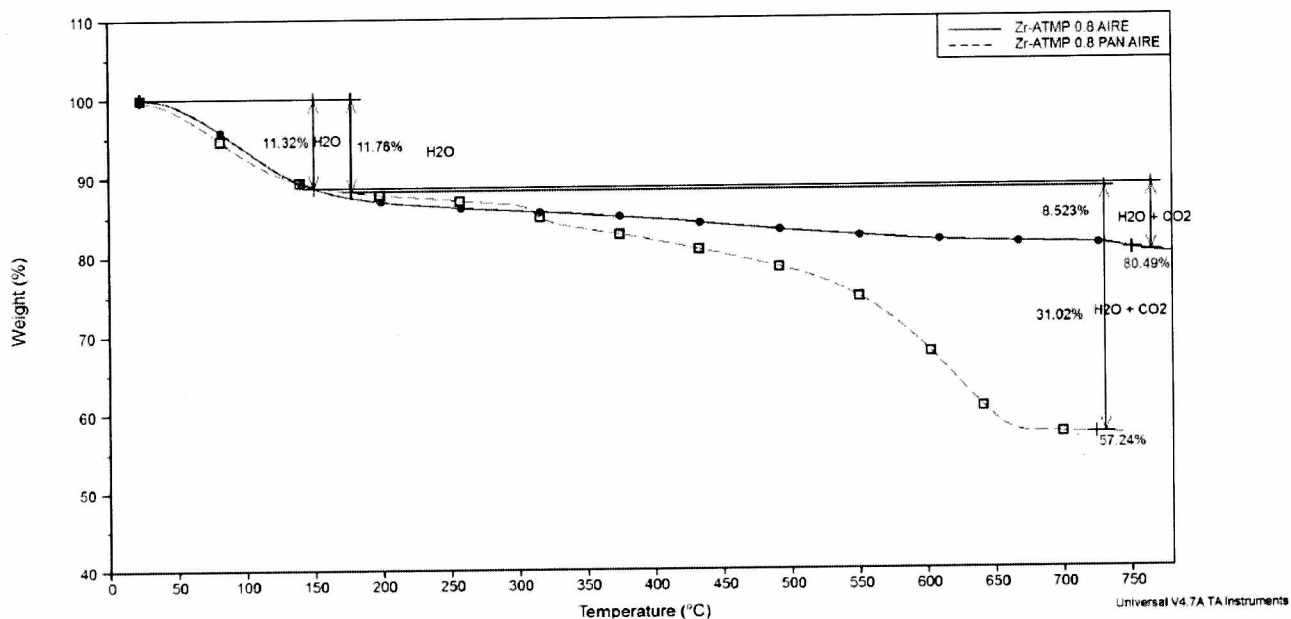


Figura 5.14: Termograma de las muestras Zr-ATMP 0.8 y Zr-ATMP 0.8 PAN calentadas en aire.

Como se observa en la Figura 5.14, para ambos materiales el primer evento de pérdida de peso es alrededor del 13 % entre los 50 °C y 150 °C se debe a la pérdida del agua adsorbida, suceso observado en el espectro de masas en tiempo real de los productos liberados en el flujo de salida del horno del TGA.

A mayores temperaturas se observan sucesivas pérdidas de peso para ambos materiales, esto podría deberse a la descomposición del ligante, ya que a partir del espectro de masas se

detectaron H_2O , CO_2 y eliminación del P. La muestra Zr-ATMP 0.8 PAN presenta mayor pérdida de peso por la descomposición del ligante en conjunto con el PAN, deduciendo que se logró incorporar alrededor del 57 % de carga inorgánica en las fibras.

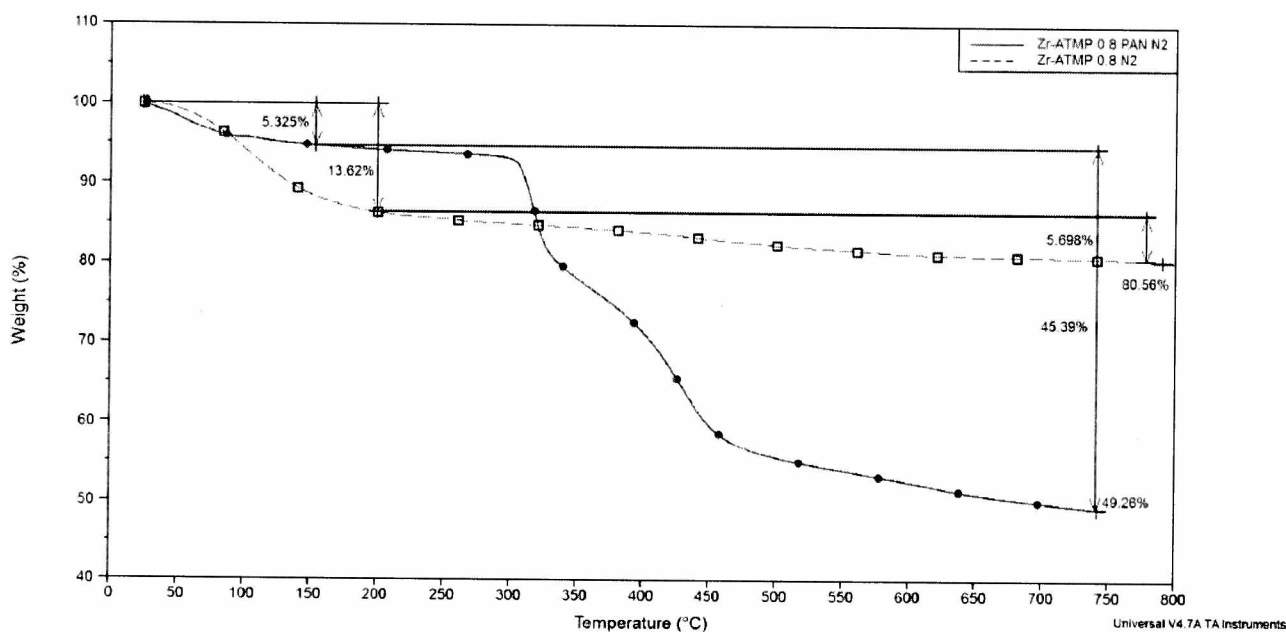


Figura 5.15: Termograma de las muestras Zr-ATMP 0.8 y Zr-ATMP 0.8 PAN calentadas en atmósfera de N_2 .

Como se observa en la Figura 5.15, el análisis térmico en atmósfera de nitrógeno para ambos materiales es muy similar al tratado en aire, donde el primer evento de pérdida de peso se debe al agua adsorbida, seguido posiblemente por los eventos de descomposición del ligante, el PAN y eliminación del fósforo. Al realizar un tratamiento térmico se pueden esperar diferentes vías de descomposición térmica del fósforo en los materiales sintetizados.

Para este análisis se estudiaron las estabilidades térmicas y productos de descomposición gaseosa del ATMP puro y el material sintetizado Zr-ATMP 0.8 (Figura 5.16) en atmósfera inerte (relación señal/ruido es mayor que en atmósfera de aire por la presencia de impurezas).

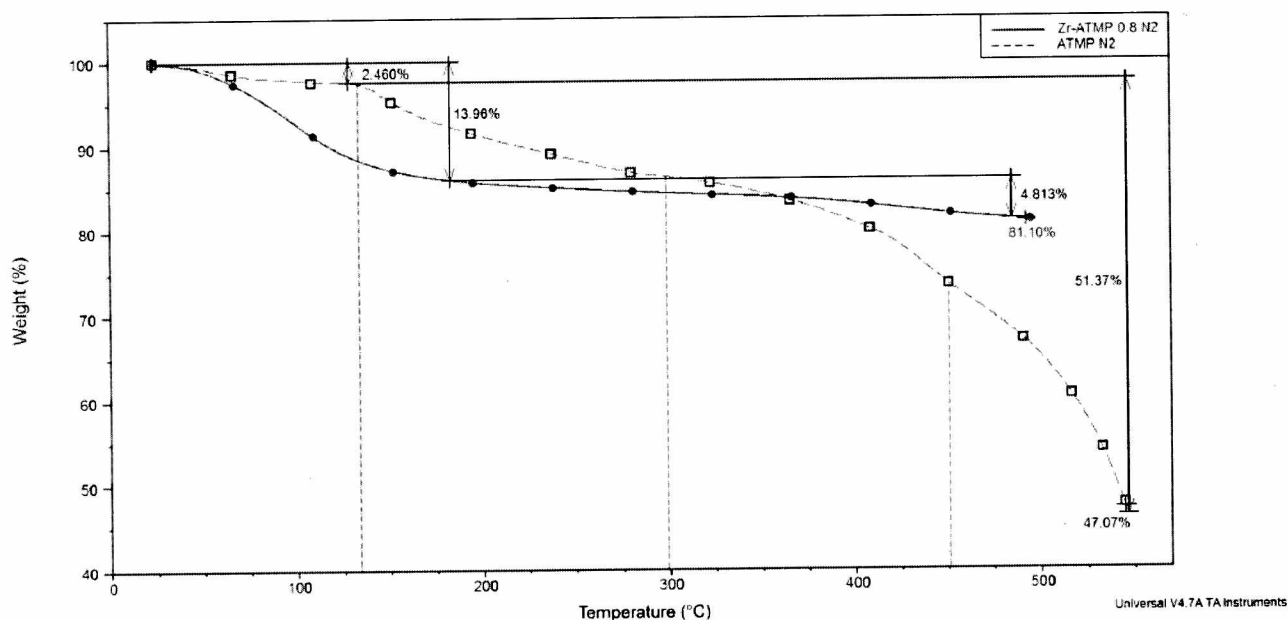


Figura 5.16: Termograma de ATMP calentado en N_2 .

El análisis termogravimétrico indicó 4 eventos de descomposición para el ATMP y 3 para Zr-ATMP 0.8. Sin embargo, para ambos materiales las pérdidas de peso que se dan por encima de los 200 °C son importantes para la identificación de los principales productos de descomposición como se muestra en la Figura 5.17.

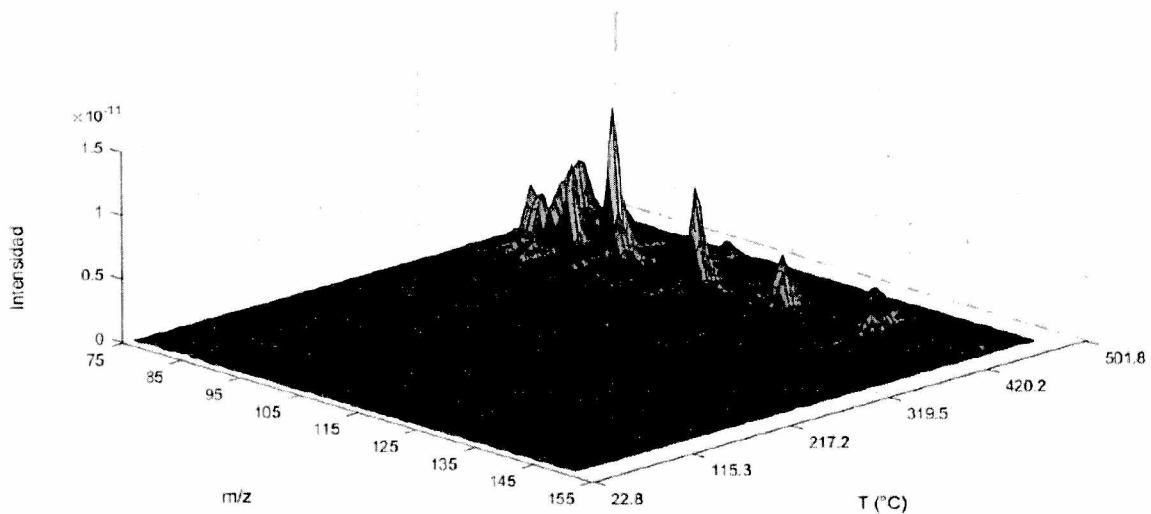


Figura 5.17: Gráfico de superficie del espectrómetro de masas del ATMP calentado en atmósfera de N_2 .

Las curvas de descomposición difieren significativamente entre sí, mostrando un orden

de intensidad superior del ATMP con respecto al Zr-ATMP 0.8 evaluados en el mismo rango de temperaturas y m/z. En el mapa de colores de la Figura 5.19 se aprecia mejor los productos de descomposición gaseosa que contienen fósforo y al comparar los resultados experimentales con los datos bibliográficos (Figura 5.22), se puede asegurar que los productos de descomposición comprenden diversas especies químicas (Figura 5.18). Éstos compuestos gaseosos se liberan en los procesos que implican mayores pérdidas de pesos del ATMP.

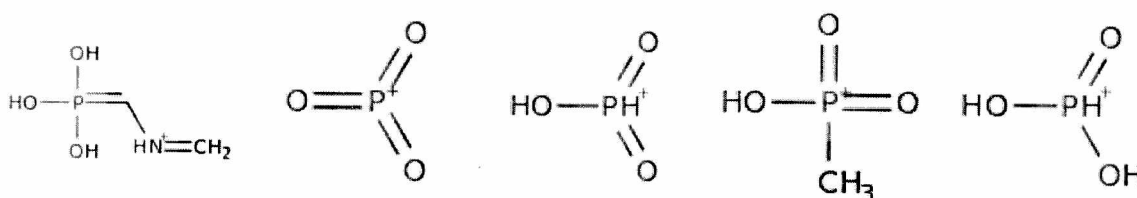


Figura 5.18: Especies químicas que se liberan por descomposición del ATMP por temperatura.

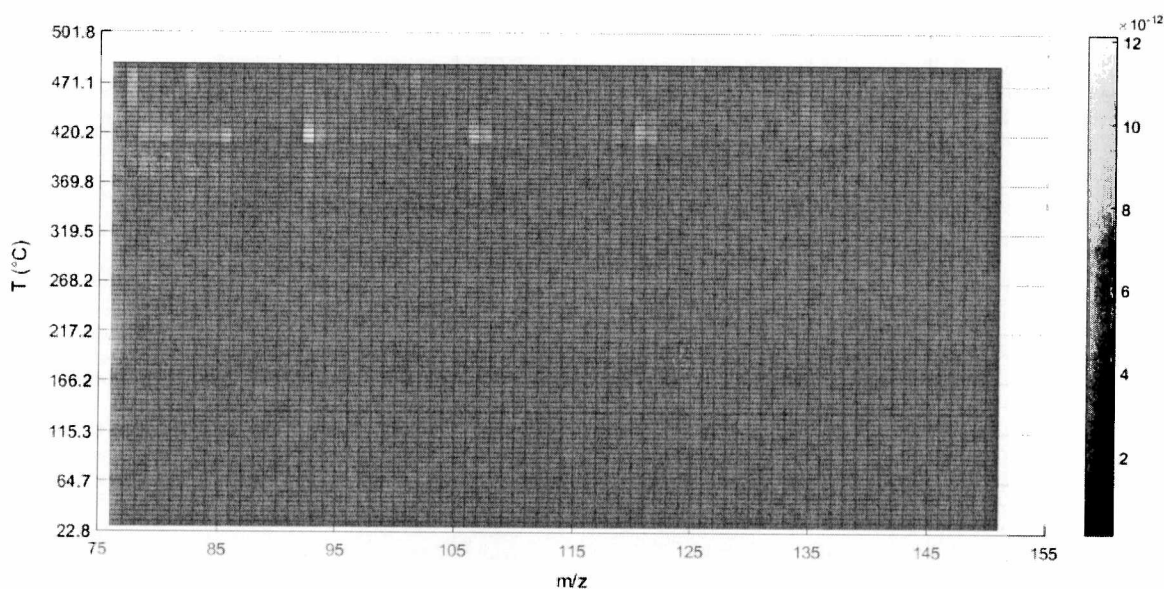


Figura 5.19: Mapa de colores del espectrómetro de masas del ATMP calentado en atmósfera de N₂.

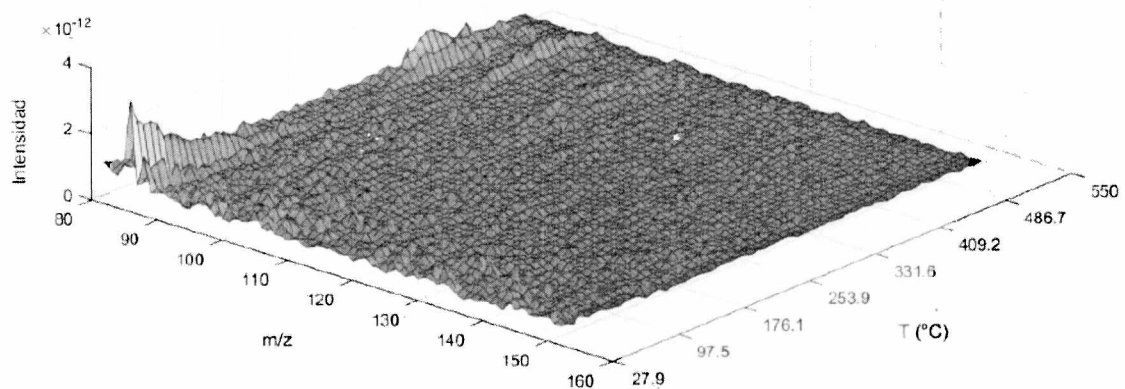


Figura 5.20: Gráfico de superficie del espectrómetro de masas del Zr-ATMP 0.8 calentado en atmósfera de N_2 .

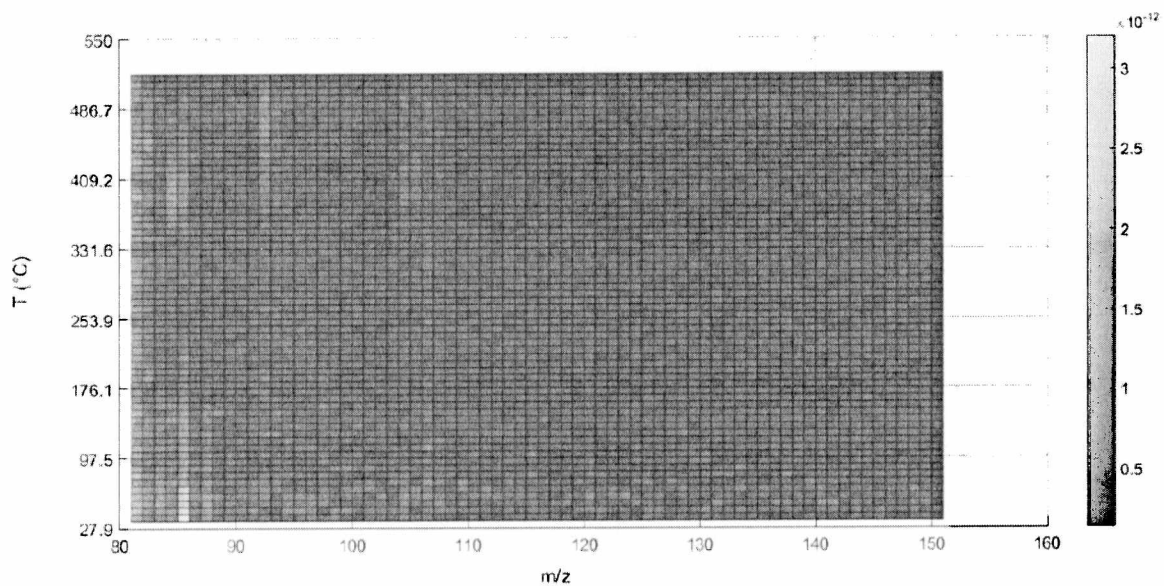


Figura 5.21: Mapa de colores del espectrómetro de masas del Zr-ATMP 0.8 calentado en atmósfera de N_2 .

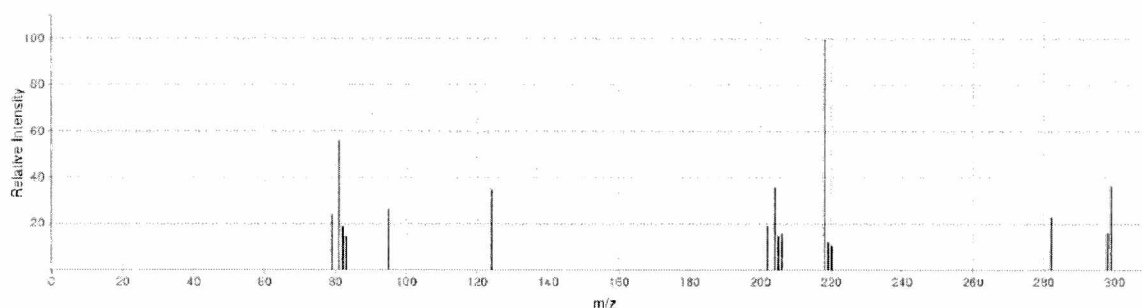


Figura 5.22: Espectro de masas del ATMP. Gráfico tomado de [51].

En las Figuras 5.20 y 5.21 se ilustran las descomposiciones gaseosas que contienen fósforo para el Zr-ATMP 0.8 e indican que se forman los mismos compuestos del ATMP pero con un orden menor en magnitud, que puede discutirse en términos de una mayor estabilidad térmica de los enlaces en conjunto con el zirconio. Para muestras calcinadas en aire, las relaciones molares $P/(P+Zr)$ dieron aproximadamente 0.71 y las calcinadas en nitrógeno 0.73. Estos valores son menores al del compuesto Zr-ATMP 0.8 que fue alrededor de 0.84. Una explicación posible de esto es que el fósforo está siendo eliminado parcialmente por las altas temperaturas.

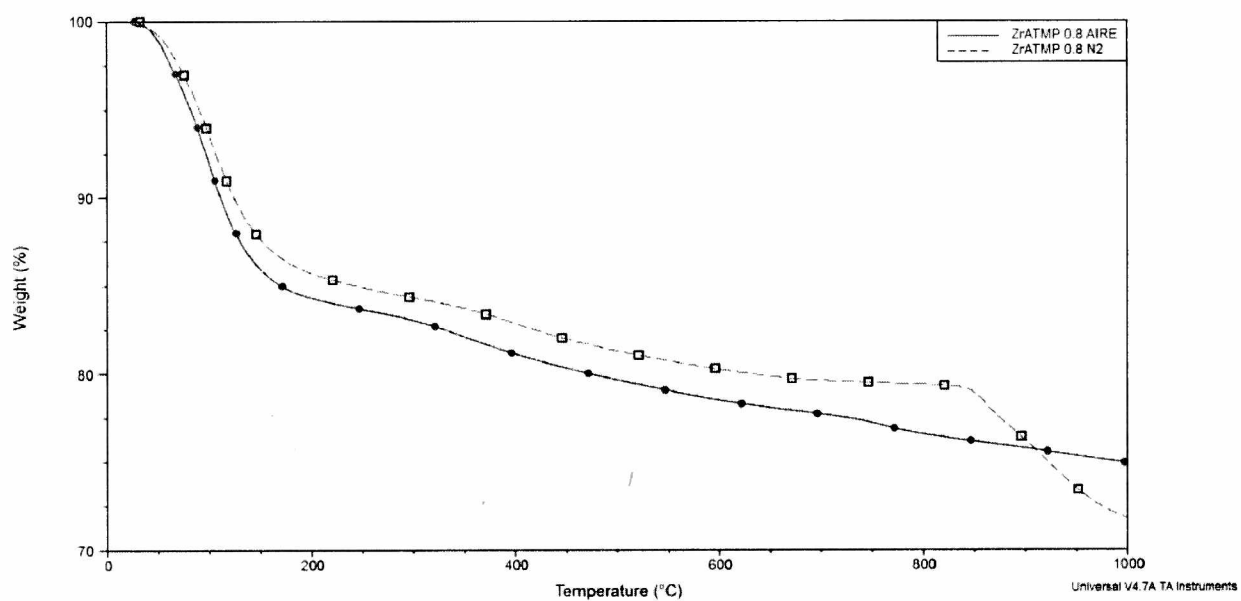


Figura 5.23: Termogramas de las muestras Zr-ATMP 0.8 no irradiadas tanto en aire como atmósfera de N_2 .

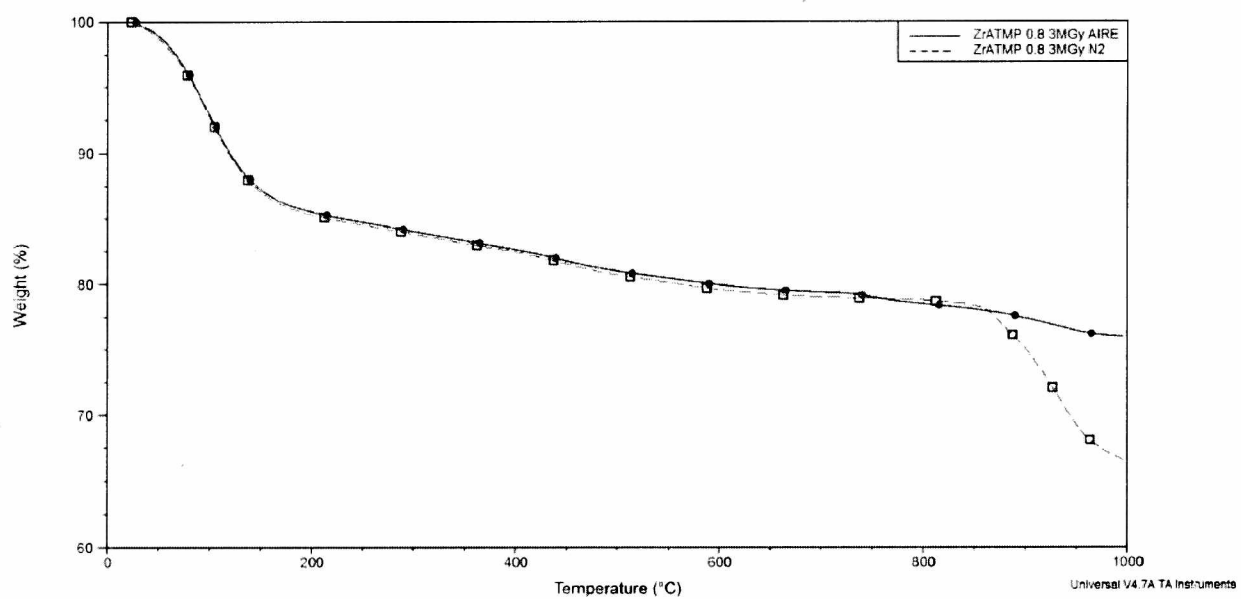


Figura 5.24: Termogramas de las muestras Zr-ATMP 0.8 irradiadas tanto en aire como atmósfera de N_2 .

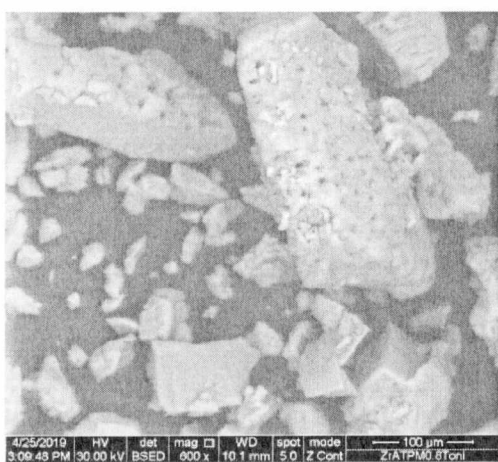
Los resultados de TGA indicaron que las todas las muestras sintetizadas no irradiadas e irradiadas presentan las mismas descomposiciones térmicas, como se muestra en las Figuras 5.23 y 5.24 para la composición Zr-ATMP 0.8.

5.6. SEM

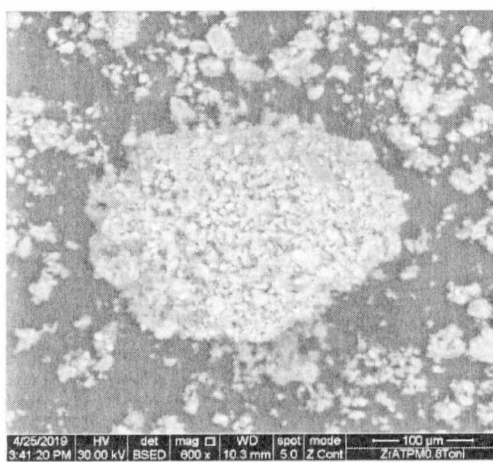
El SEM nos permite visualizar la estructura, morfología, tamaños de partículas, porosidad y distribución del compuesto en la matriz de polimérica de PAN de las muestras.

5.6.1. Zr-ATMP 0.8

Para este análisis se utilizaron las muestras de Zr-ATMP 0.8, ya que es el material con que se realizaron la mayoría de los ensayos llevados a cabo. El material tamizado presenta una diversidad de tamaños de partículas. En la Figura 5.25(a) se pueden observar que no hay un tamaño ni morfología de partícula uniforme. Debido a que el SEM no se encontraba calibrado, no fue posible obtener imágenes con mayor magnificación para visualizar con mayor detalles la microestructura de las partículas. En la Figura 5.25(b) se muestra partícula aislada.



(a) Magnificación 600 x.

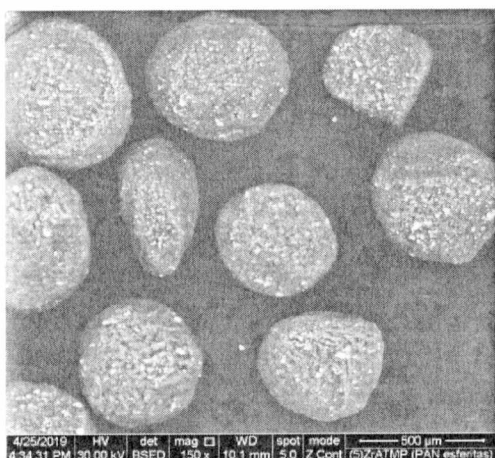


(b) Magnificación 1200 x.

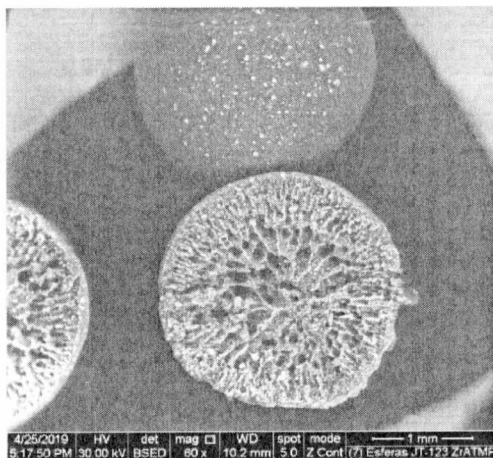
Figura 5.25: Zr-ATMP 0.8

5.6.2. Zr-ATMP 0.8 PAN (esferas)

Asimismo se tomaron imágenes del Zr-ATMP 0.8 incluido en la matriz polimérica de PAN en forma de esferas. A partir de estas se pretende ver y observar la distribución del material activo. En la Figura 5.26(a) se puede observar que el material en principio se encuentra uniformemente distribuido en la superficie exterior de las esferas (puntitos blancos). Para corroborar que también haya una distribución uniforme en volumen se realizó un corte transversal (Figura 5.26(b)). Existe una distribución mayoritariamente uniforme radialmente dentro del volumen. Sin embargo, a medida que nos acercamos al centro disminuye. Ésto puede deberse a las dificultades encontradas en el proceso de granulación e inclusión. La esferas de PAN presentan una estructura porosa semejante a una esponja.



(a) Vista superficial del material.



(b) Corte transversal de una esfera. Magnificación 60x.

Figura 5.26: Zr-ATMP 0.8 incluido en matriz polimérica de PAN en forma de esferas.

5.6.3. Zr-ATMP 0.8 PAN (fibras)

Se realizó un análisis análogo con el material incluido en PAN en forma de fibras. En la Figura 5.27 se muestra una imagen de la superficie de una fibra de PAN, la cual tiene material superficialmente incluido (puntitos blancos). A diferencia con las esferas, la distribución no es uniforme. Existen zonas definidas de alta concentración y otras donde es muy baja.

En las Figuras 5.29 (a) y (b) se observan cortes longitudinales y transversales. En el interior, las estructuras se observan como capas de láminas de PAN apiladas con el compuesto

incluido. Se observa de manera similar en el corte transversal estas formaciones. En los cortes transversales se distinguen cavidades no uniformes. De manera general, la estructura interior es menos uniforme que la observada en las esferas. La principal desventaja que se observó en las fibras es que la inclusión del material es variable y mayoritariamente el compuesto queda incluido en los bordes, como se observa en la Figura 5.29 (b). Al igual que se comentó en la sección anterior, las dificultades encontradas en el proceso de granulación e inclusión llevan a no poder lograr un material uniforme. Es necesario mejorar esta etapa.

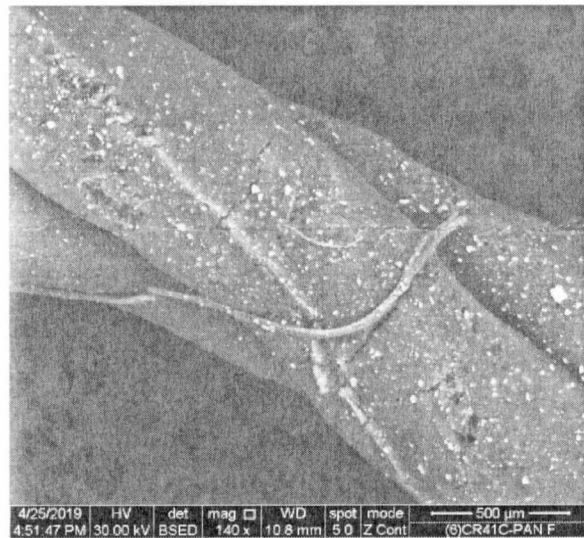
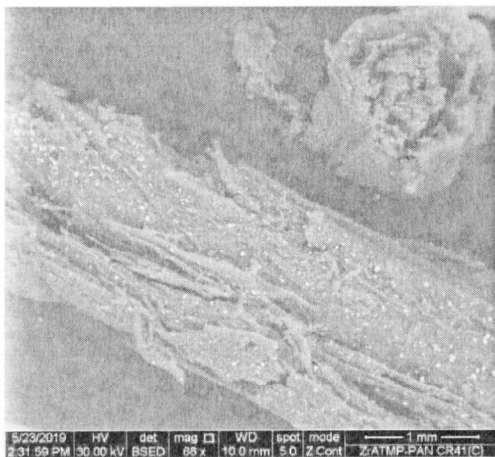
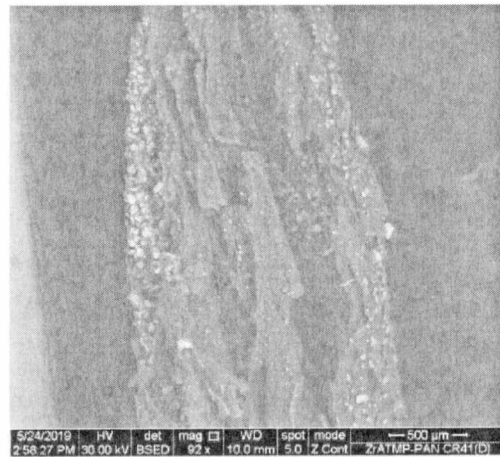


Figura 5.27: Zr-ATMP 0.8 incluido en PAN en forma de fibras.



(a) Corte longitudinal y transversal de una fibra con compuesto incluido en PAN. Magnificación 68 x.



(b) Corte longitudinal de una fibra con compuesto incluido en PAN. Magnificación 92 x.

Figura 5.28: Zr-ATMP 0.8 incluido en PAN en forma de fibras.

5.6.4. PAN (fibras)

A continuación se muestran las imágenes de las fibras de PAN. Se observan algunas de las características mencionadas en las secciones anteriores.

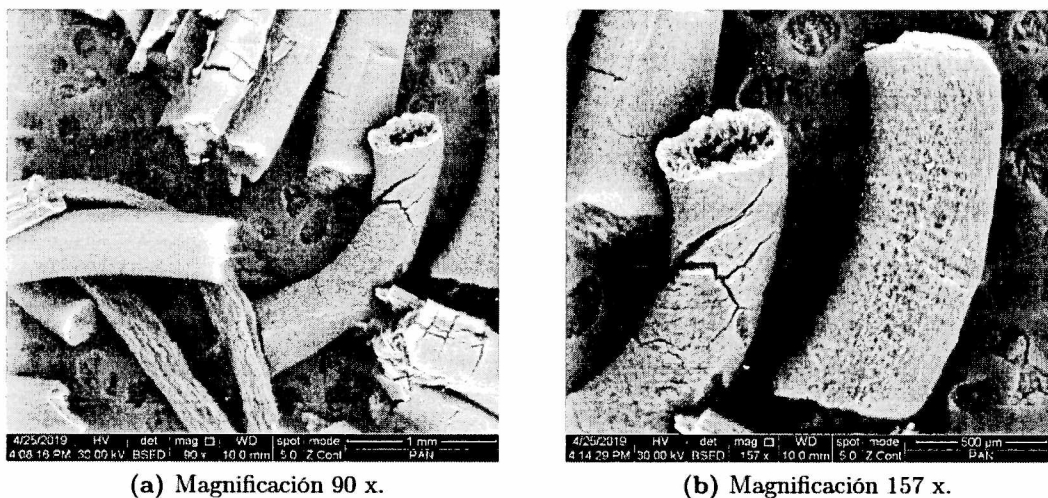


Figura 5.29: Fibras de PAN observadas al SEM.

5.7. Sensibilidad TXRF

Para realizar la cuantificación elemental de las distintas soluciones preparadas y ensayos llevados a cabo, fue necesario conocer las sensibilidades relativas de los elementos. Éstas fueron determinadas mediante curvas de calibración, preparando soluciones simulantes de concentración variable con los elementos de interés.

La causa de ello son tanto efectos de la física del átomo como las probabilidades de excitación y los rendimientos de fluorescencia, pero también hay fenómenos involucrados con la tecnología del equipo, por ejemplo, la eficiencia cuántica del detector que es función de la energía.

Se midió una solución multielemental con concentraciones variables conocidas de elementos. Se tomó el valor pico de cada elemento, para calcular los factores de sensibilidad. La sensibilidad de un determinado elemento S_i con la concentración C_i puede determinarse mediante la Ecuación 5.1. El elemento galio se utiliza como elemento de referencia, por lo que

su sensibilidad S_{Ga} se ajusta en 1.

$$S_i = \frac{N_i C_{Ga}}{N_{Ga} C_i} \quad (5.1)$$

A continuación se muestra la curva de calibración realizada para determinar la sensibilidad del uranio (Figura 5.30)

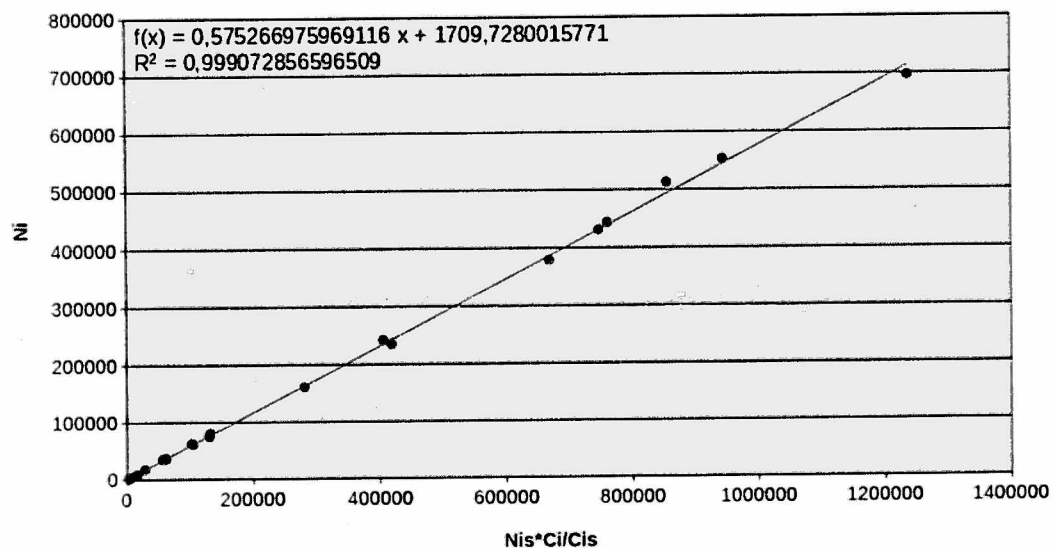


Figura 5.30: Gráfico a partir del cual se determina sensibilidad para uranio realizada con soluciones de concentración variable (1, 3, 5 y 10 ppm).

Elemento	Sensibilidad
Sc	0,1133
Y	1,5606
La	0,0948
Ce	0,0636
Pr	0,0495
Nd	0,1430
Sm	0,0984
Eu	0,0815
Gd	0,0606
Tb	0,1855
Dy	0,2239
Ho	0,2196
Er	0,1509
Tm	0,1856
Yb	0,2580
Lu	0,3421
Th	0,5334
U	0,5775

Cuadro 5.4: Tabla con sensibilidad de los elementos de interés que se ensayaron.

5.8. Extracción en batch

Se evaluó la eficiencia de extracción de lantánidos/tierras raras, Th y U de los compuestos sintetizados. Los ensayos se realizaron con material no irradiado e irradiado (3 MGy). Para esto se preparó una solución simulante multielemental en HNO_3 0.1 M con una concentración de 10 ppm de cada uno de los siguientes elementos: Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Th y U. El uso de una solución multielemental sirve con los fines de simular el entorno real en el cual se aplicaría este material.

Para evaluar las selectividades por los distintos elementos se pusieron en contacto un volumen de 2.5 mL de solución simulante con 25 mg de compuesto. Se mantuvo una relación de V/m (mL de solución simulante/g de material adsorbente) igual a 100. Se dejó en agitación rotatoria durante 48hs a 17 rpm. Finalmente se filtraron los sobrenadantes y se midieron por TXRF.

A continuación se grafican los valores obtenidos de K_d y porcentaje de extracción de los elementos.

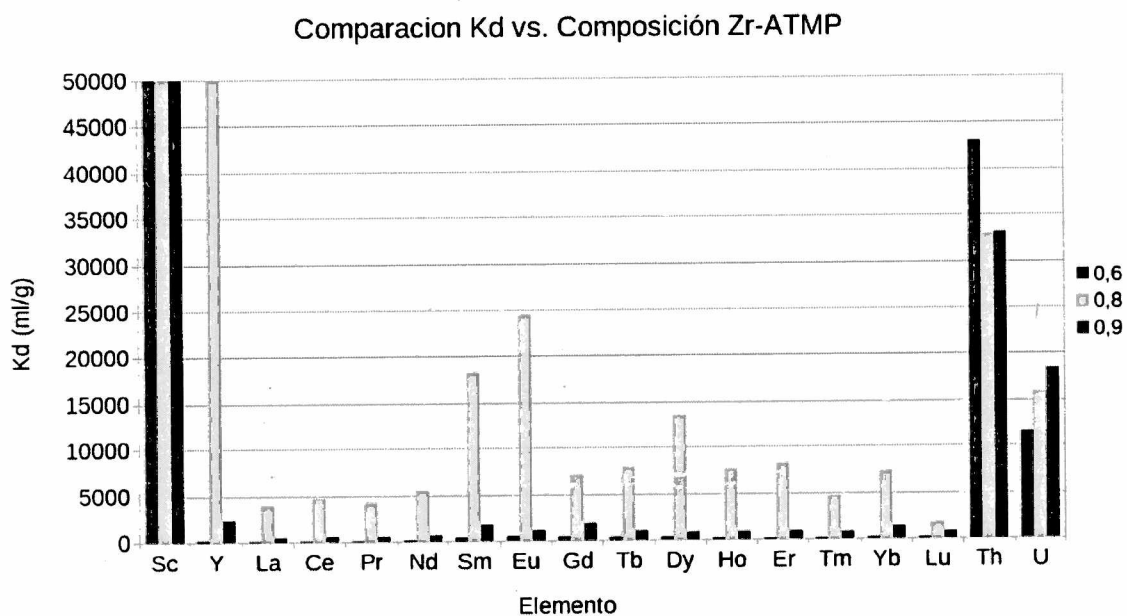


Figura 5.31: Comparación del K_d para los distintos elementos en función de las composiciones de Zr-ATMP sintetizadas.

Es notable en general la mayor selectividad que tiene el compuesto principalmente por Sc, Th y U para todas las composiciones ensayadas. Otro aspecto a destacar es la mayor selectividad de la composición 0.8 por todos los elementos presentes frente a las demás composiciones.

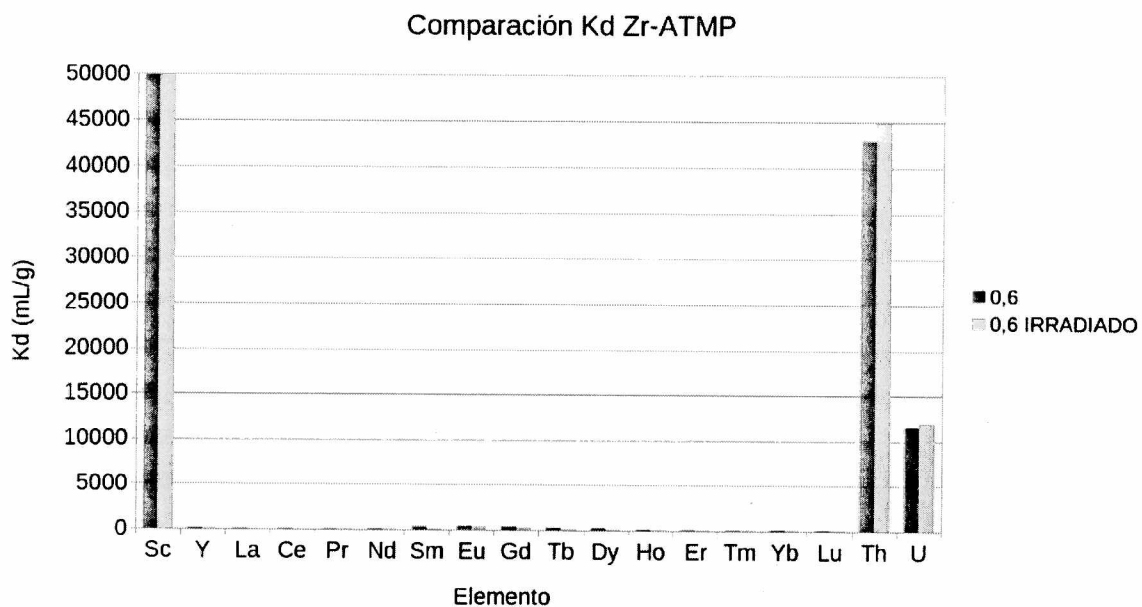


Figura 5.32: Comparación del K_d para Zr-ATMP 0.6 irradiado vs. no irradiado.

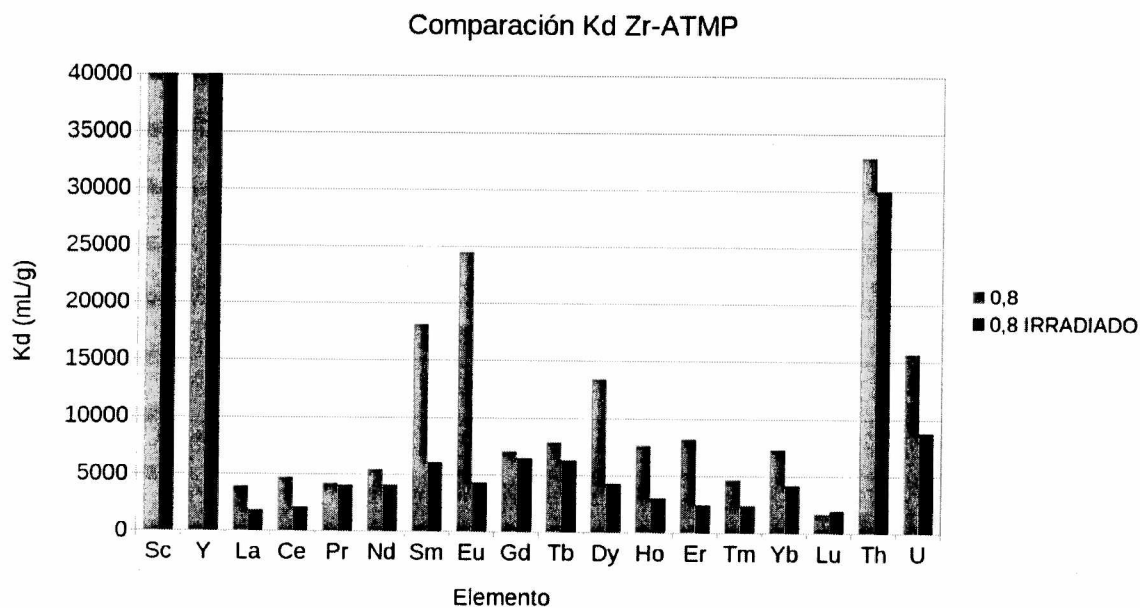


Figura 5.33: Comparación del K_d para Zr-ATMP 0.8 irradiado vs. no irradiado.

Es destacable la diferencia entre los valores de K_d para Zr-ATMP 0.8 por ciertos elementos, como por ejemplo Dy y La. Ésto en principio sería útil para la separación entre dichos elementos. Se mantiene la misma tendencia mencionada anteriormente en relación al Th y U.

En cuanto a los porcentajes de extracción para los distintos elementos, se aprecia que a medida que aumenta la fracción molar de P, aumenta el porcentaje de extracción de todos los elementos. Sin embargo, el mayor porcentaje se obtiene para la composición 0.8. La extracción de Sc, Th y U es invariable frente a la composición de P. Esto se observa en la Figura 5.34.

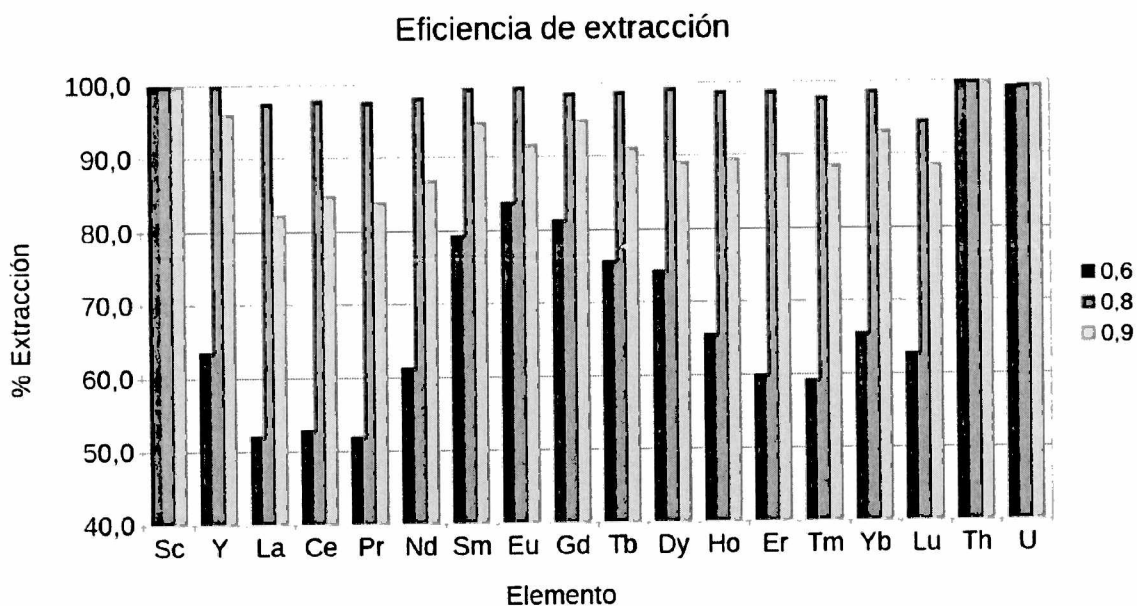


Figura 5.34: Comparación de los % extracción para Zr-ATMP 0.6, 0.8 y 0.9.

Se compararon porcentajes de extracción entre las composiciones 0.6 (mínima extracción) y 0.8 (máxima extracción) (Figura 5.35). Para elementos como La, Ce y Lu el porcentaje de extracción es prácticamente el doble.

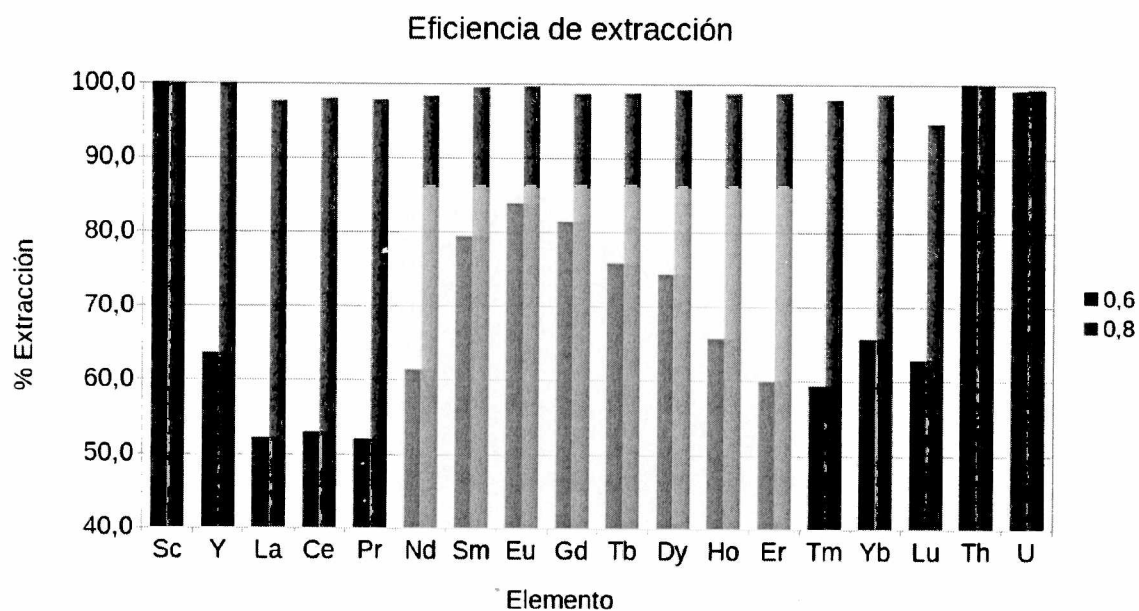


Figura 5.35: Comparación de eficiencia de extracción para Zr-ATMP 0.6 y 0.8.

Por último se analizó el efecto del daño por radiación en la extracción de los elementos. En la Figura 5.36 se muestra los porcentajes extracción para el Zr-ATMP 0.8 no irradiado e irradiado. Si bien existe una disminución general para todos los elementos, este efecto no es pronunciado. Los porcentajes para Sc, Th y U prácticamente no se ven afectados.

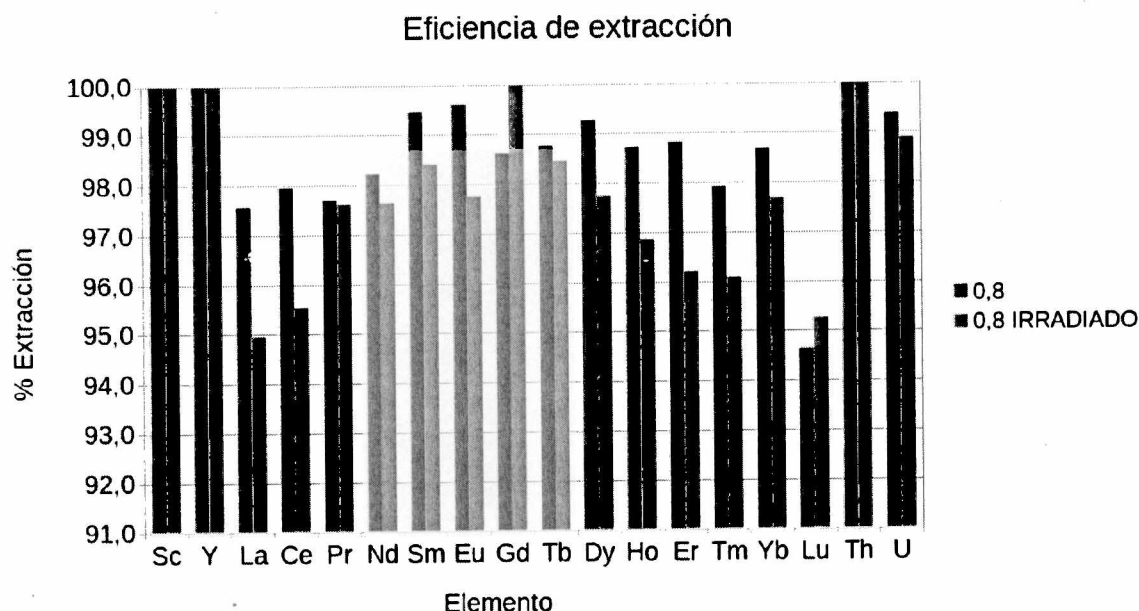


Figura 5.36: Comparación de eficiencia de extracción para Zr-ATMP 0.8 no irradiado vs. irradiado.

5.9. Competencia de Al^{3+} y Fe^{3+} con Sc^{3+}

Como se mencionó en el capítulo 2, el Al y Fe son impurezas típicas presentes en concentraciones relativamente altas en rangos de pH entre 1 y 3, compitiendo por los sitios activos de intercambio de cationes. Por esta razón se evaluó la capacidad que tiene el Zr-ATMP para adsorber Sc^{3+} en presencia de Al^{3+} y Fe^{3+} en concentraciones relativamente mayores que las de Sc^{3+} . Sumado a la evidencia que el compuesto presenta una alta afinidad por el Sc. Para ésto se contacto 5 mL de una solución de 500 ppm de Al y Fe respectivamente y 50 ppm de Sc en Na_2SO_4 1 M a pH 2.67 con 50 mg ($V/m = 100$) tanto de Zr-ATMP 0.8 como Zr-ATMP 0.8 incluido en PAN durante 48 horas.

Los factores de separación se definen de la siguiente manera:

$$\beta_{\text{Sc(III)/metal}} = \frac{\overline{C}_{\text{Sc(III)}}/C_{\text{Sc(III)}}}{\overline{C}_m/C_m} \quad (5.2)$$

Donde $\overline{C}_{\text{Sc(III)}}$ y $C_{\text{Sc(III)}}$ son las concentraciones de Sc en el Zr-ATMP y el sobrenadante al final del contacto respectivamente, $\overline{C}_m$ y C_m son las concentraciones de Al^{3+} o Fe^{3+} en

el compuesto y el sobrenadante respectivamente [52].

Las muestras fueron medidas por el servicio ICP-MS de la Gerencia de Química. A continuación se muestran los valores obtenidos (Cuadro 5.5).

Muestra	$\bar{C}_{Sc(III)}$	$C_{Sc(III)}$	$\bar{C}_{Al(III)}$	$C_{Al(III)}$	$\bar{C}_{Fe(III)}$	$C_{Fe(III)}$	$\beta_{Sc(III)/Al(III)}$	$\beta_{Sc(III)/Fe(III)}$
Zr-ATMP 0.8	5.814	37.4	77.519	369	68.80	405	0.74	0.9151
Zr-ATMP 0.8 PAN	2.821	40.5	33.074	415	38.911	436	0.874	0.781

Cuadro 5.5: Valores obtenidos para el cálculo de los factores de separación del Sc^{3+} .

En principio el compuesto Zr-ATMP no tiene una buena capacidad de extracción Sc^{3+} desde soluciones con alta presencia de iones Al^{3+} y Fe^{3+} . Habría que realizar otros ensayos con menor concentración de Al, Fe y variar la concentración de Na_2SO_4 .

5.10. Capacidad de adsorción

A partir de los datos obtenidos en la sección 5.8, se decidió efectuar ensayos de capacidad de U con el fin de caracterizar la capacidad del Zr-ATMP en presencia de un solo elemento. Se seleccionó la composición 0.8, dado a que tiene mayor porcentaje de extracción respecto a las demás.

5.10.1. Uranio

Se prepararon soluciones de U de concentración variable desde 50 hasta 2000 ppm. Se ajustó el pH en 3, asegurando que el U se encuentre como catión uranilo debido que a altas concentraciones podría precipitar como UO_3 , según lo indicado en el siguiente diagrama de especiación del U (Figura 5.37). El ajuste de pH se realizó con hidróxido de amonio (NH_4OH) para no introducir iones como Na^+ o K^+ que compiten con el U en el proceso de adsorción. Se contactó 25 mg de Zr-ATMP con 25 mL de solución de U durante 24 horas. Se utilizó una relación V/m de 100 para todos los puntos. En la Figura 5.38 se muestra la curva de capacidad.

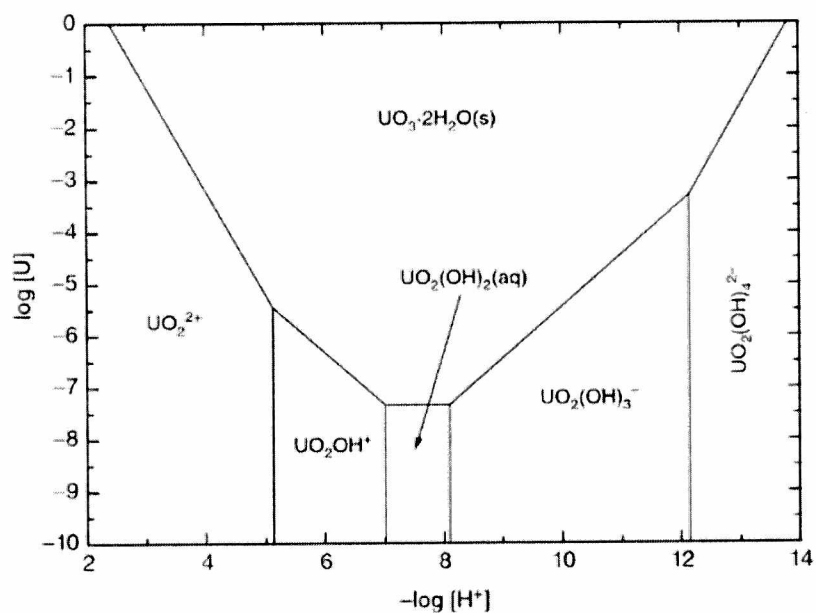


Figura 5.37: Diagrama de especiación del U a 25 °C.

A partir de la curva obtenida podemos concluir que el compuesto Zr-ATMP 0.8 tiene una capacidad de carga cercana a los 200 mg U/g Zr-ATMP.

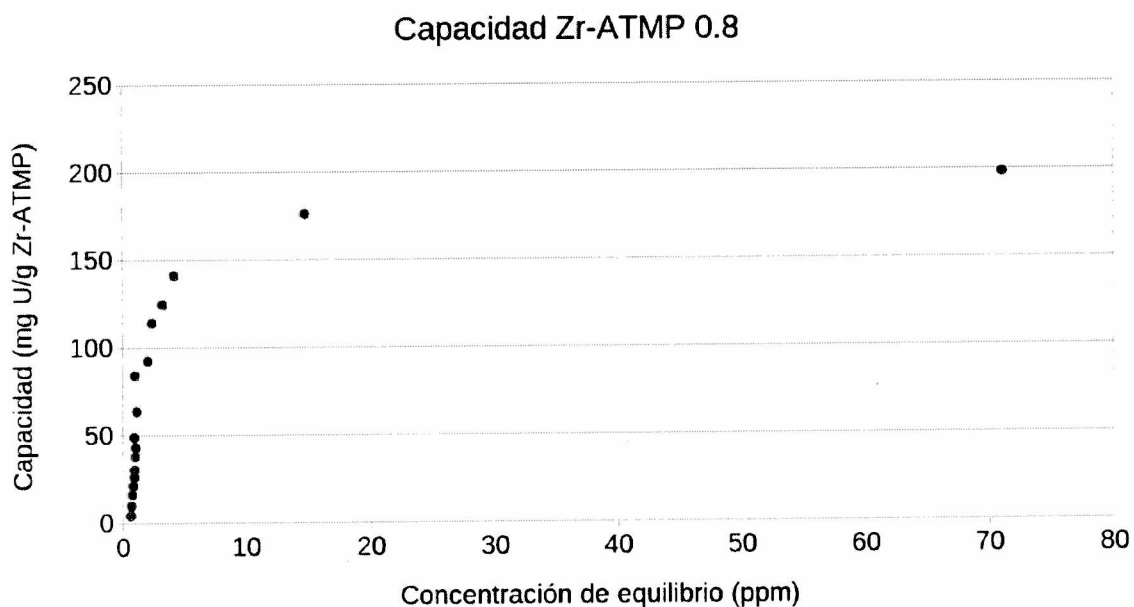


Figura 5.38: Curva de capacidad para Zr-ATMP 0.8.

Análogamente realizó la curva de capacidad para el Zr-ATMP 0.8 incluido en PAN para

ver como se afecta esta propiedad por la matriz soporte. Para ésto último se armó su correspondiente curva de capacidad. También se obtuvo la curva de capacidad para las fibras de PAN, para investigar si hay adsorción por parte de la matriz soporte. En las Figuras 5.39 y 5.40 se muestran las correspondientes curvas.

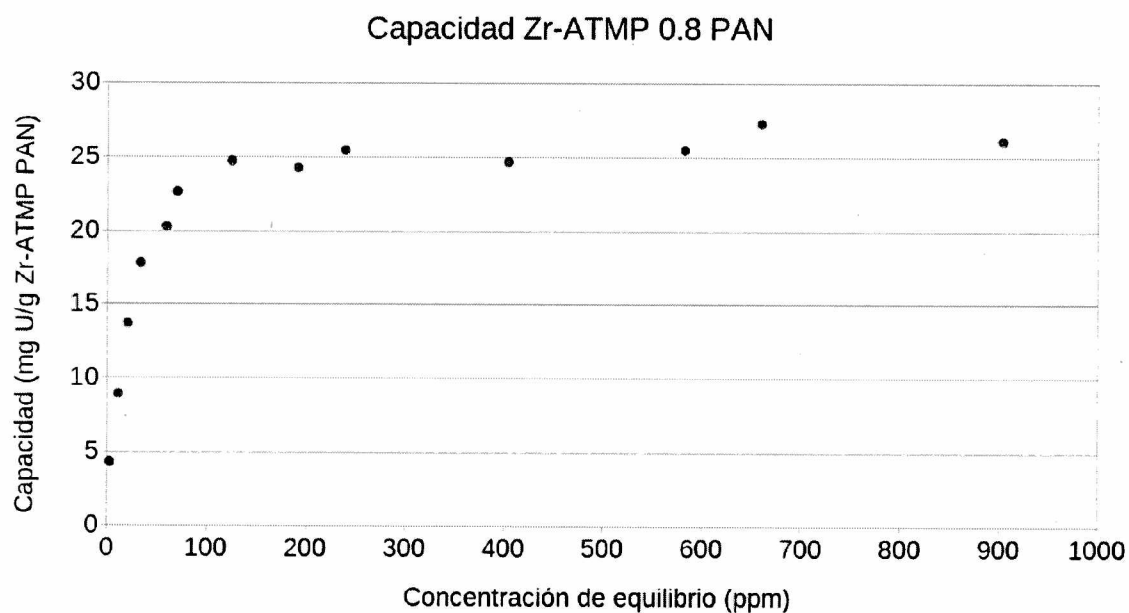


Figura 5.39: Curva de capacidad para Zr-ATMP 0.8 incluido en fibras de PAN.

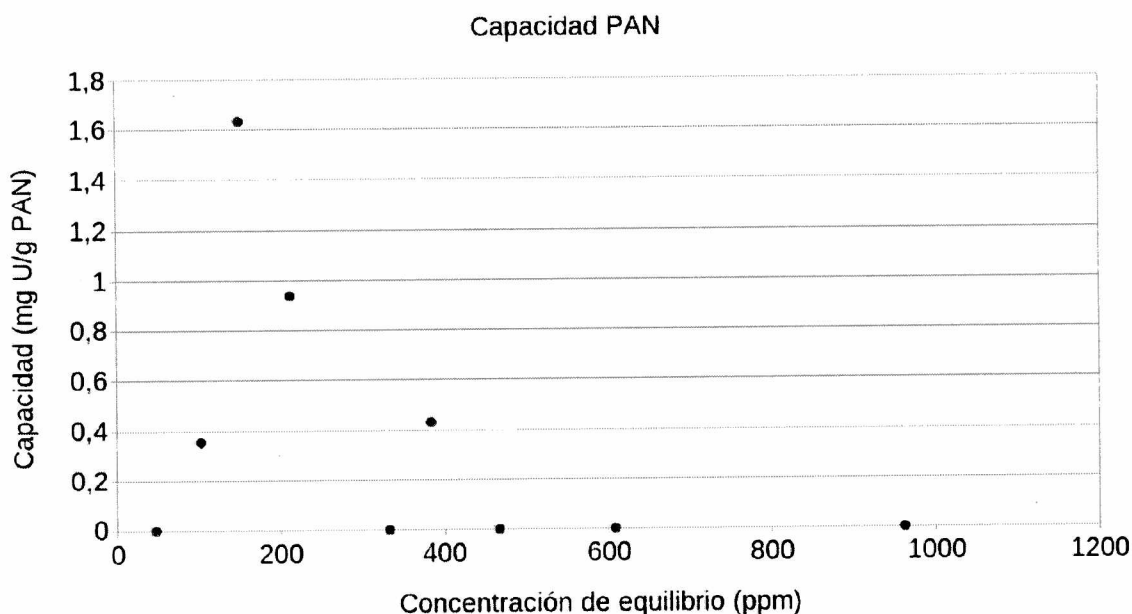


Figura 5.40: Curva de capacidad para las fibras de PAN.

La capacidad de carga disminuye considerablemente cuando el compuesto es incluido en la matriz de PAN (Figura 5.39). Se obtiene un valor de aproximadamente de 25 mg U/g Zr-ATMP. La posible explicación de este cambio, puede deberse a que el porcentaje en peso de Zr-ATMP en la matriz de PAN sea bajo. Y que el PAN, a su vez, dificulte el transporte del catión a través de las fibras. No se observa una incorporación considerable de cationes por parte de la matriz de PAN, por lo que se desprecia su contribución a las curvas de capacidad.

5.11. Cinética

Se hicieron ensayos de cinética de carga para estimar el tiempo de carga del compuesto sintetizado. Se utilizó tanto Zr-ATMP 0.8 como el incluido en PAN para dichos ensayos. Para esto, se contactaron 25 mg de material adsorbente con 2.5 mL de solución de concentración fija ($V/m = 100$). Las muestras fueron retiradas a tiempos variables para evaluar la capacidad de carga en función del tiempo de contacto transcurrido.

5.11.1. Uranio

Para el caso de cinética de carga con U se utilizó una solución de 200 ppm con pH ajustado en 2.7. En las Figuras 5.41 y 5.42 se muestran las curvas obtenidas.

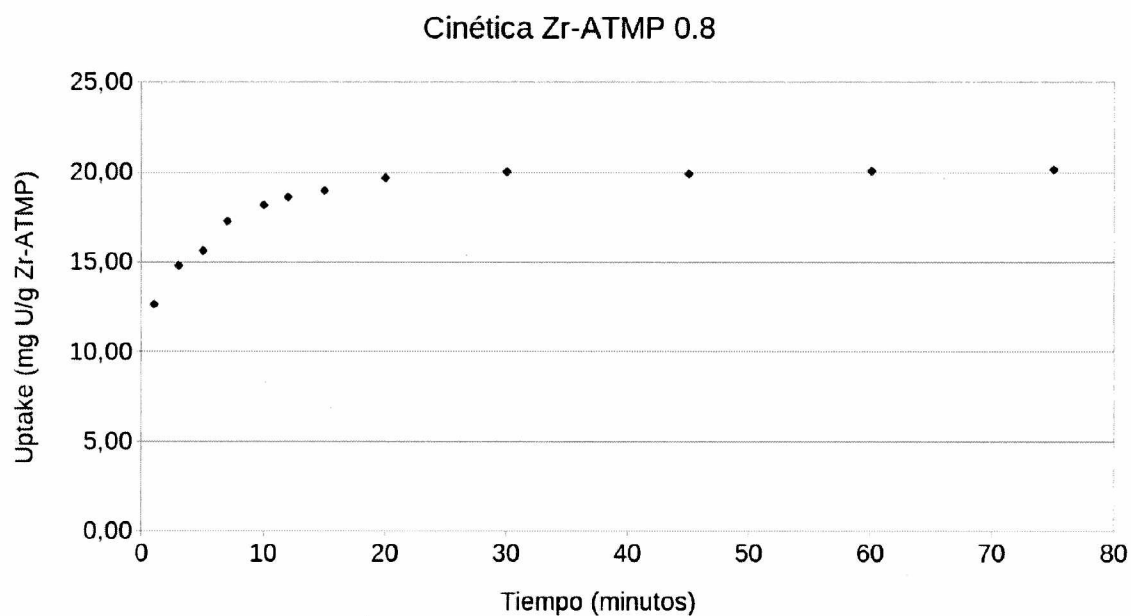


Figura 5.41: Curva de cinética de carga de UO_2^{2+} en Zr-ATMP 0.8.

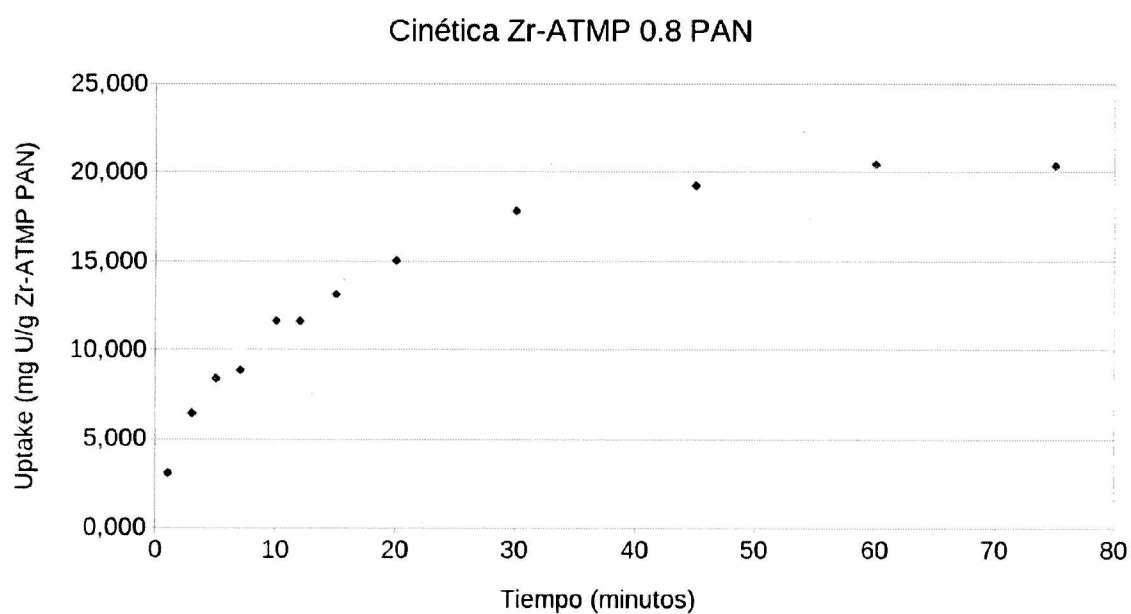


Figura 5.42: Curva de cinética de carga de UO_2^{2+} en Zr-ATMP 0.8 incluido en PAN.

La cinética de adsorción del Zr-ATMP 0.8 parece ser relativamente rápida, alcanzando el máximo de carga aproximadamente 20 minutos después del contacto. El valor de carga obtenido concuerda con el obtenido en contacto batch para la misma solución de U de 200 ppm al mismo pH. En cambio el Zr-ATMP 0.8 incluido en PAN la máxima capacidad de carga se alcanza aproximadamente después de 1 hora (60 minutos) de contacto. Es decir, el proceso de carga es 3 veces más lento. Probablemente se deba a la dificultad de los iones para difundir a través del soporte polimérico de PAN.

5.11.2. Escandio

Los ensayos de cinética para escandio se realizaron de forma análoga. Se utilizó una solución de Sc 50 ppm en Na_2SO_4 1 M con pH ajustado en 2.67. En las Figuras 5.43 y 5.44 se muestran las curvas obtenidas.

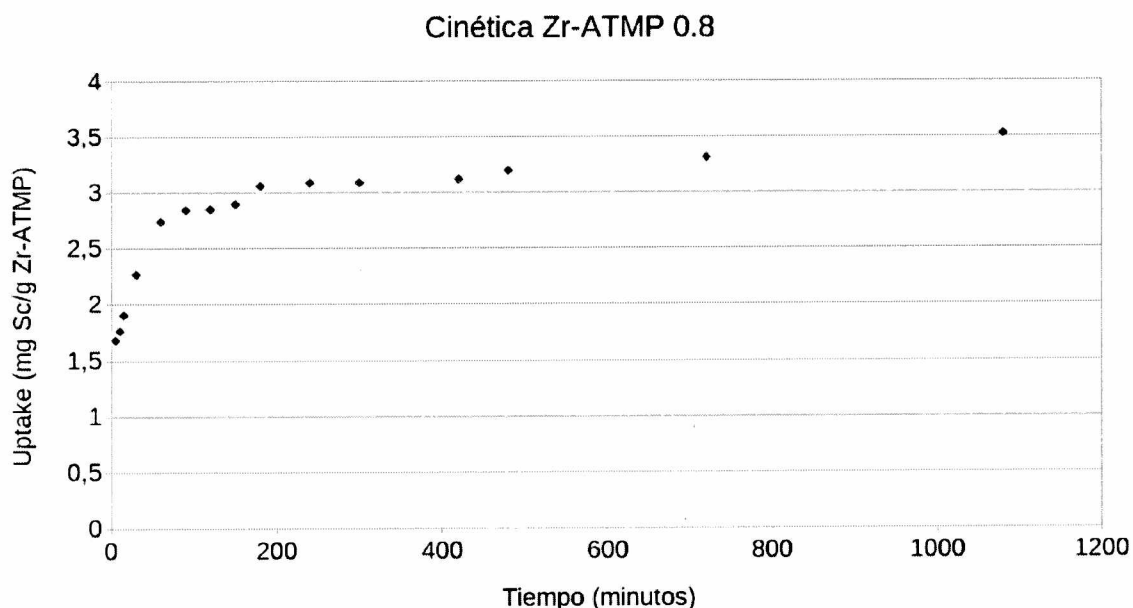


Figura 5.43: Curva de cinética de carga de Sc^{3+} en Zr-ATMP 0.8.

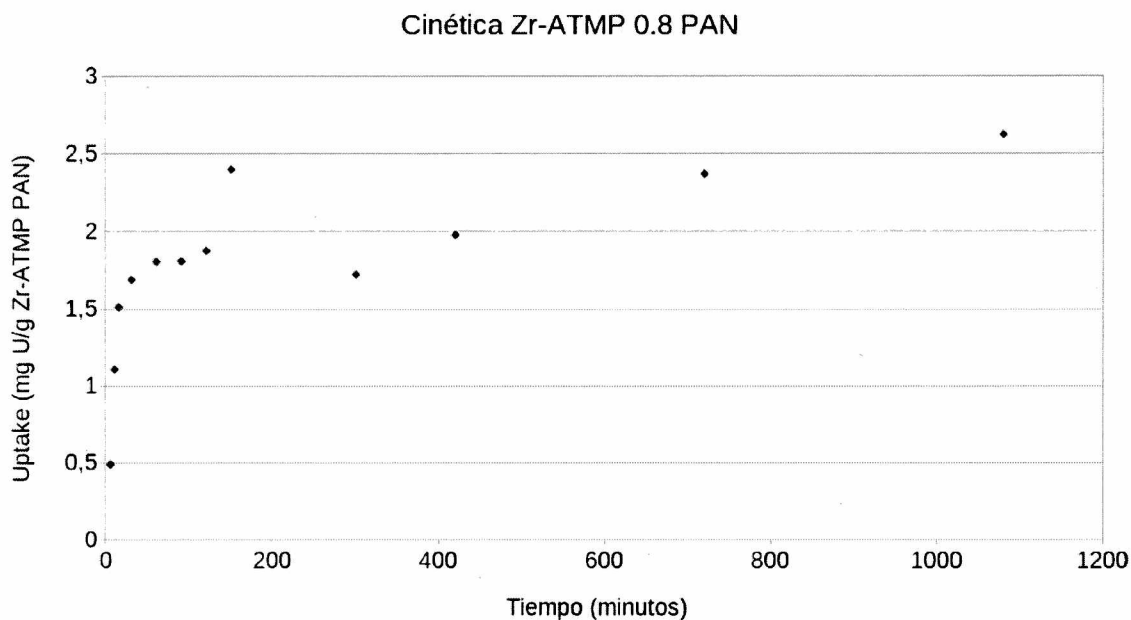


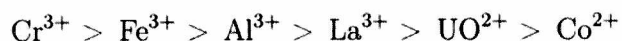
Figura 5.44: Curva de cinética de carga de Sc^{3+} en Zr-ATMP 0.8 incluido en PAN.

La cinética de adsorción de Sc en el Zr-ATMP 0.8 es relativamente lenta, aparentemente luego de más de 3 horas de contacto se alcanza el plateau de carga maxima. De todas formas no está bien definido el plateau de la curva. Para el compuesto incluido en PAN, el tiempo transcurrido hasta llegar a un valor constante de carga fue de aproximadamente de 13 horas. No se pudo apreciar un plateau definido. Una posible explicación del largo tiempo de carga se puede relacionar con la alta concentración de Na_2SO_4 , donde los cationes Na^+ compiten por sitios activos.

5.12. DIAION CR11

DIAION CR11 es una resina iminodiacetato tipo quelante. Tiene una alta selectividad para iones metálicos multivalentes, especialmente metales de transición como Fe(III) y Cu(II), que por los monovalentes. También proporciona una rápida cinética, alta capacidad de operación, bajo índice de hinchamiento y encogimiento y, excelente estabilidad mecánica. Es utilizada para separaciones de procesos químicos, eliminación de metales y recuperación de aguas residuales.

La orden de selectividad de CR11 hacia ciertos iones metálicos es la siguiente.



A los efectos de comparar el Zr-ATMP sintetizado con una resina típica utilizada en la industria como la resina DIAION CR11. Se realizaron ensayos de capacidad de adsorción de Sc, U y solución multielemental MISA-01.

En el Cuadro 5.6 se muestra los valores obtenidos.

CR 11				
Solución	Masa (mg)	C _o (ppm)	C _f (ppm)	Q (mg/g)
Sc (200 ppm, pH 2.6)	25.2	191.02	6.25	18.33
U (200 ppm, pH 3)	25.4	206.8	5.67	19.79
MISA-01 (10 ppm, [HNO] 0.1 M)	25.0	143,46	125,19	1,83

Cuadro 5.6: Valores de capacidad para CR11. En todos los casos de mantuvo un relación V/m = 100.

El valor de capacidad de carga con la solución MISA-01 considera a los elementos adsorbidos (Sc, Th y U).

5.13. Ensayos en columna

Se ensayó el desempeño en columna del Zr-ATMP 0.8 PAN en forma de fibras empacando 0.2206 g de material en una columna cromatográfica de plástico de 9 mm de diámetro por 28 mm de altura. Se bombeó una solución de 4 ppm de U a pH 3 con un flujo de 0.5 mL/min. Se colectaron fracciones de 4 mL. El volumen total bombeado fue de 1664 mL. El volumen de ruptura fue aproximadamente 200 mL. A continuación se muestra la curva de ruptura obtenida (Figura 5.45).

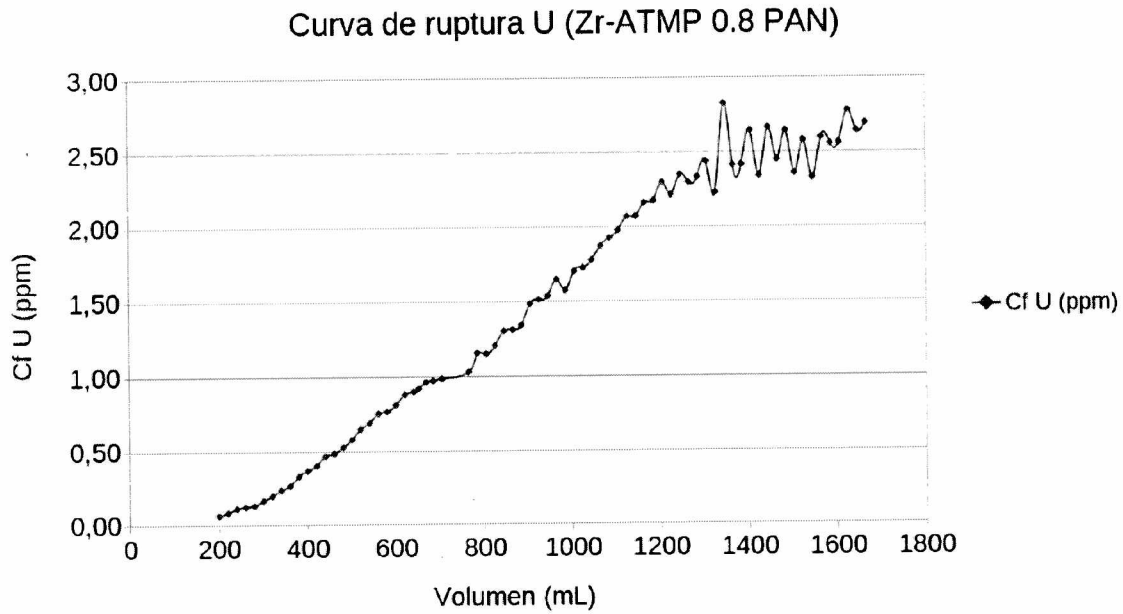


Figura 5.45: Curva de ruptura de U en Zr-ATMP 0.8 incluido en fibras de PAN.

A partir de los valores obtenidos se realizó un ajuste con el modelo de Thomas para columnas para determinar la capacidad de carga máxima. Este modelo es uno de los más generales y utilizados para describir el comportamiento de sorción en columnas de lecho fijo [53]. El limitante principal es que el flujo debe ser lento en comparación al tiempo de residencia necesario para alcanzar el equilibrio de adsorción. La Ecuación (5.3) para el modelo de Thomas es la siguiente.

$$\frac{C_o}{C_f} = 1 + \exp \frac{K_{Th}}{F} (Q_o M - C_o V) \quad (5.3)$$

Donde C_f la concentración a la salida de la columna (ppm), C_o concentración a la entrada de la columna (ppm), K_{Th} constante de velocidad de Thomas (L/(h mg)), F caudal (L/h), Q_o capacidad de carga máxima (mg/g), M masa de material empacado (g) y V volumen bombeado (L).

La capacidad en flujo determinada por este modelo fue 22.20 mg U / g Zr-ATMP PAN. Este valor concuerda con el obtenido en el ensayo de capacidad batch de aproximadamente 25 mg U / g Zr-ATMP PAN. En la Figura 5.46 se muestra el ajuste realizado con el modelo de Thomas.

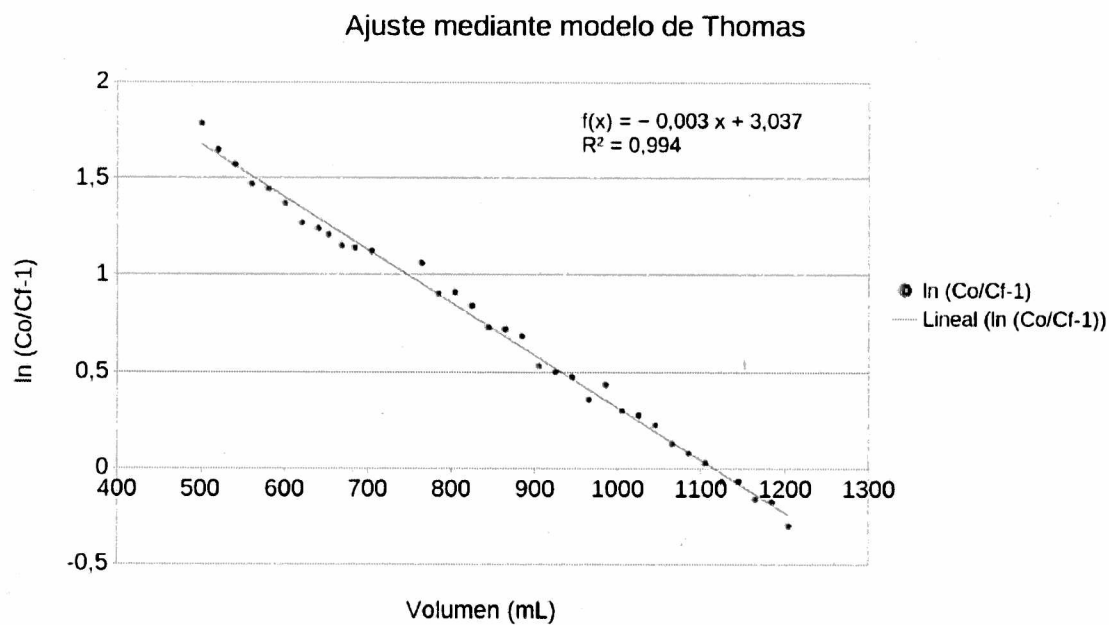


Figura 5.46: Ajuste según modelo de Thomas para la curva de ruptura de la Figura 5.45.

Se realizó un ensayo en columna análogo al anterior con una solución simulante multi-elemental MISA-01 (18 elementos), 10 ppm de concentración de cada elemento a pH 1. A continuación se muestran las curvas obtenidas para los diferentes elementos. Se optó por graficarlas en grupos de a 6 elementos para visualizarlas mejor. (Figuras 5.47, 5.48 y 5.49).

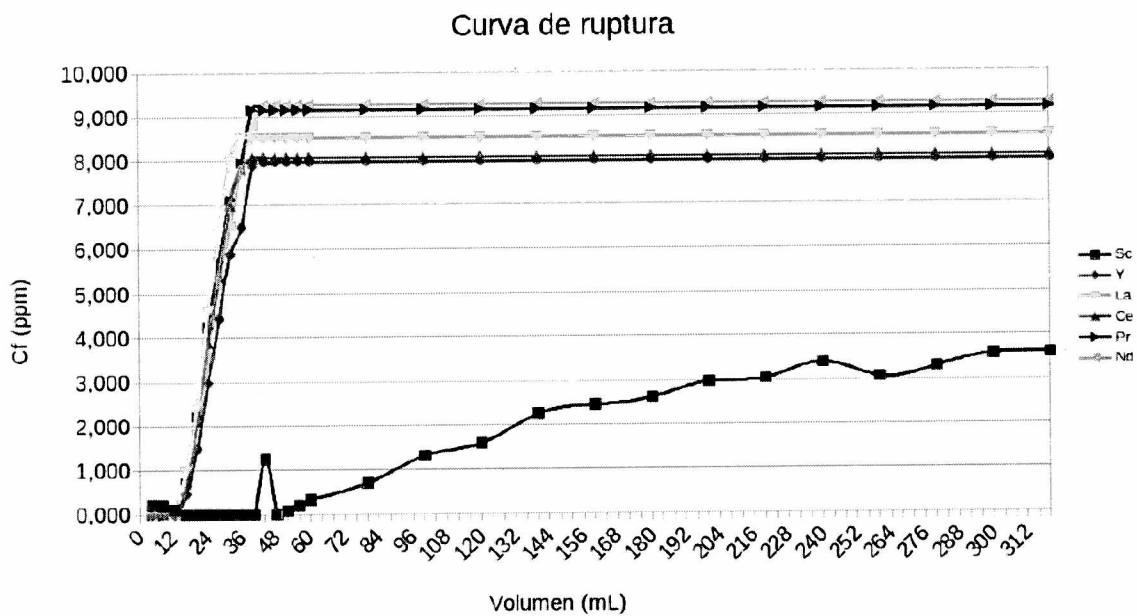


Figura 5.47: Curva de ruptura de Sc, Y, La, Ce, Pr y Nd en Zr-ATMP 0.8 incluido en fibras de PAN.

En la Figura 5.47 se observa que salvo el Sc, los primeros elementos de la serie de los lantánidos “rompen” juntos. Esto coincide con los resultados obtenidos en los ensayos batch, ya que tienen valores de K_d similares. Ésto se puede visualizar en la gráfica mediante las pendientes de las respectivas curvas de ruptura. Lo opuesto sucede con el Sc, que tiene alta afinidad por el material, el cual rompe aproximadamente a los 50 mL.

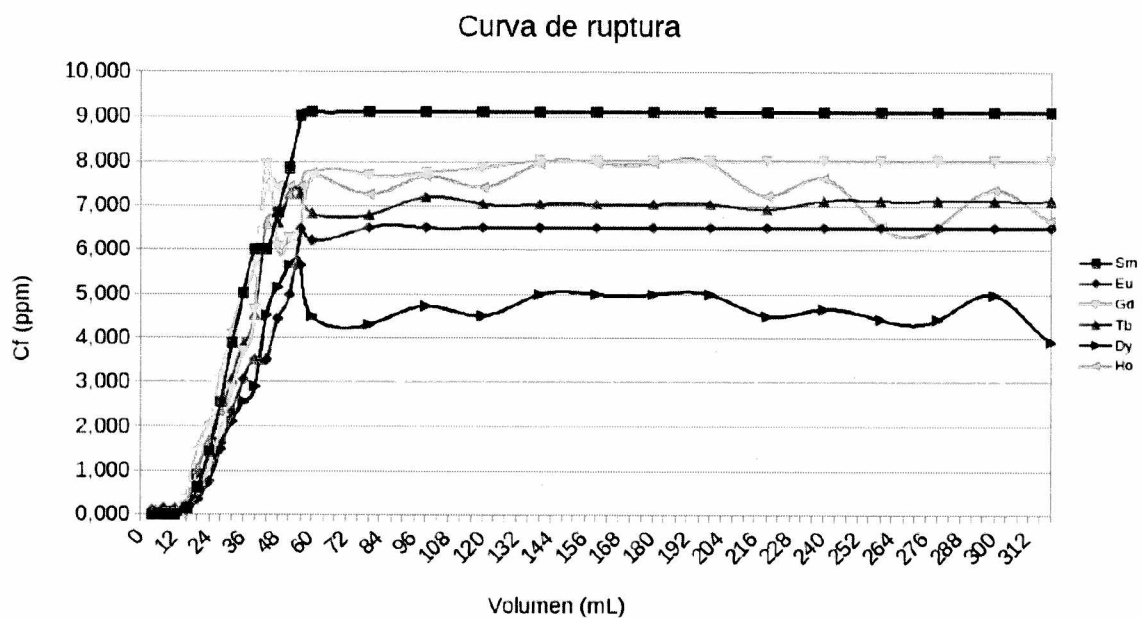


Figura 5.48: Curva de ruptura de Sm, Eu, Gd, Tb, Dy y Ho en Zr-ATMP 0.8 incluido en fibras de PAN.

En la Figura 5.48 se observa algo parecido a lo comentado en la Figura 5.47. Si bien “rompen” prácticamente juntos los elementos, hay leve diferencia entre sus pendientes asociadas a los distintos valores de K_d obtenidos en los ensayos batch. Por ejemplo, para el Ho y Dy sus pendientes son distintas.

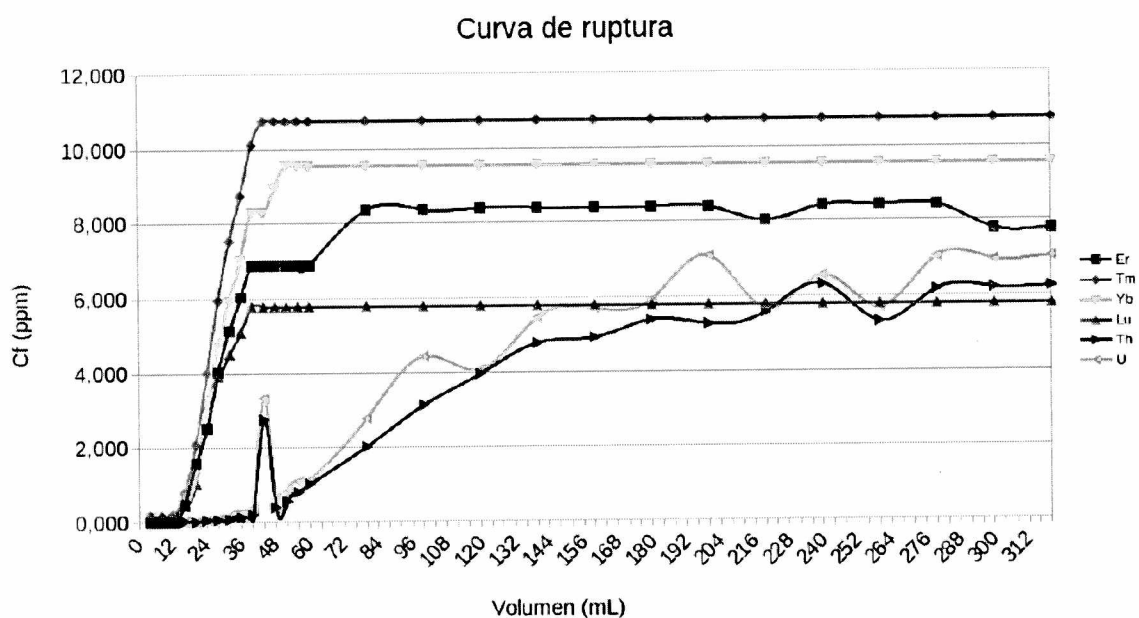


Figura 5.49: Curva de ruptura de La, Ce, Dy, Ho, Th y U en Zr-ATMP 0.8 incluido en fibras de PAN.

En la Figura 5.49 la diferencia es aún más notoria. El torio y uranio tienen un volumen de ruptura mayor al resto de los elementos. Ambos rompen aproximadamente a los 50 mL.

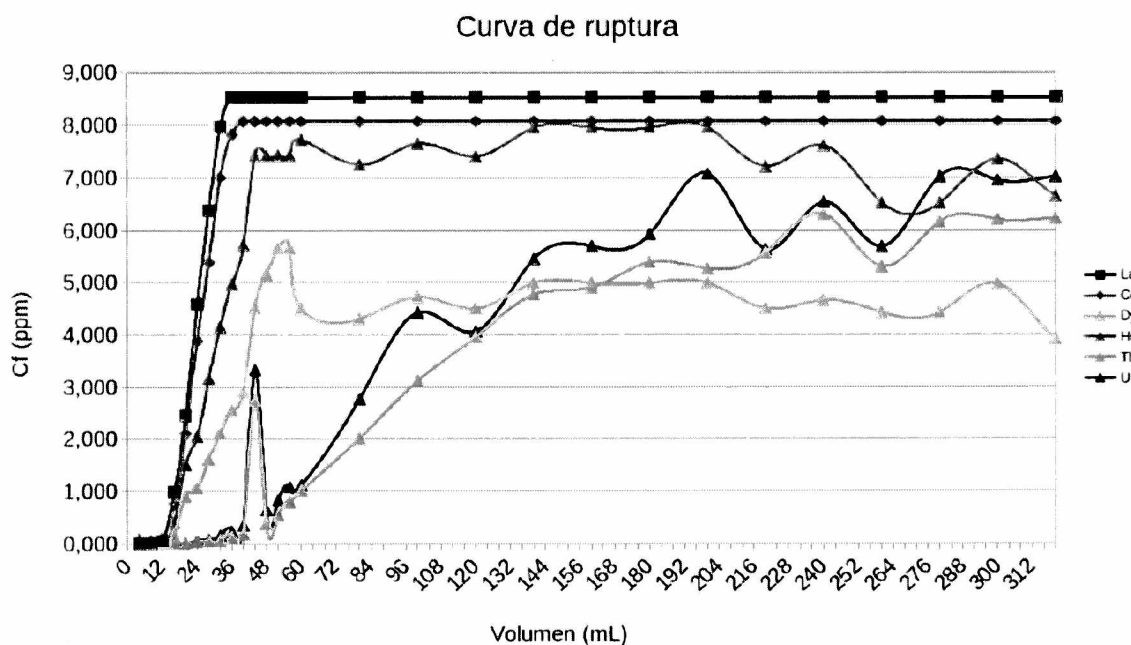


Figura 5.50: Comparación de las curvas de ruptura para distintos elementos dentro de la serie de los lantánidos, Th y U.

El objetivo de la Figura 5.50 es mostrar como varían las pendientes de los elementos a medida que aumenta el número atómico en la serie de los lantánidos, Th y U. Se tomaron dos elementos de la serie de los lantánidos (La y Ce), dos elementos de la parte central de la serie (Dy y Ho) y dos actínidos (Th y U).

5.14. Elución

Debido al poco tiempo disponible, se realizó a modo de prueba un ensayo de elución de una columna cargada con Zr-ATMP PAN en forma de esferas. Previamente el material de la columna había sido cargado con La y Dy. Se utilizó ácido sulfúrico (H_2SO_4) 2 M para eluir la columna. EL flujo de bombeo fue de 0.5 mL/min.

Este ensayo se realizó para evaluar la factibilidad de separar dos elementos dentro de la serie de los lantánidos. Se optó por seleccionar La y Dy ya que sus valores de K_d difieren en un orden de magnitud. En la Figura 5.51 se muestra la curva de elución.

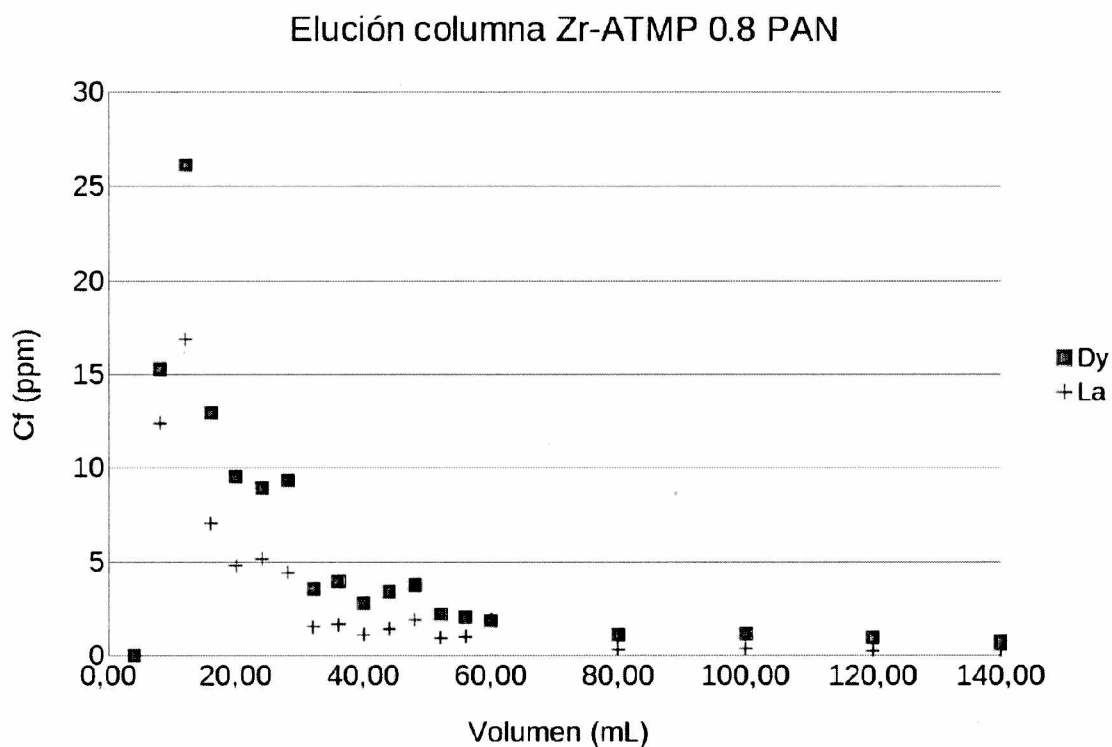


Figura 5.51: Curva de elución columna con Zr-ATMP 0.8 incluido en PAN en forma de esferas cargado con La y Dy.

Ambos elementos co-eluyen sin poder lograr una separación buscada. En principio la separación no es posible. Se propone realizar más ensayos variando concentración y tipo de ácido.

En Figura 5.52 se muestra la dependencia de los K_d con la concentración de HNO_3 para algunos elementos como La, Ce, Dy, Ho, Th, y U. El gráfico nos aporta información sobre los elementos que esperaríamos que se mantengan retenidos en el material si eluyéramos la columna. Por ejemplo a una concentración de HNO_3 4 M debería quedar retenido mayoritariamente Th y U, desorbiendo principalmente La, Ce, Ho y Dy.

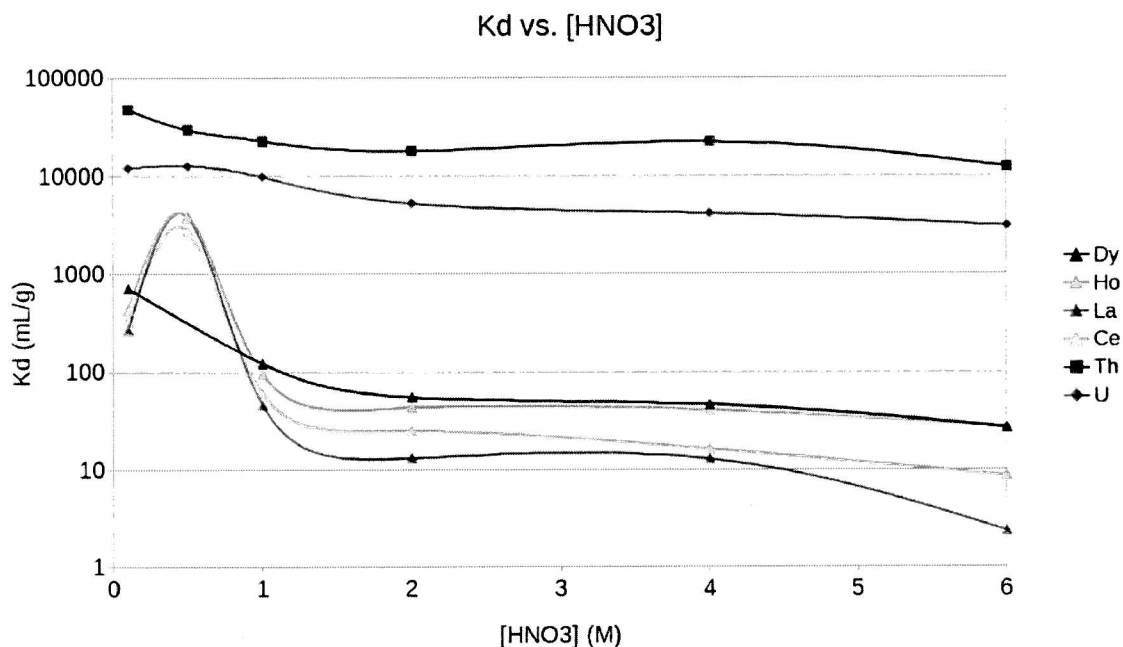


Figura 5.52: Dependencia del K_d en función de la concentración de HNO_3 (0.1, 0.5, 1, 2, 4 y 6 M).

5.15. Transformaciones térmicas

Se evaluó la posibilidad de utilizar para disposición final el Zr-ATMP cargado con elementos típicos esperados al final del ciclo del combustible nuclear (radiolantánidos y radioactínidos). Se investigó las transformaciones térmicas que sufre el Zr-ATMP 0.8 saturado con 18 cationes (Solución MISA-01), calentando dinámicamente desde 25 °C (temperatura ambiente) hasta 900 °C en atmósfera de aire.

Para esto, se utilizó una cámara accesorio de alta temperatura montada en el difractómetro para conocer el mecanismo de transformación térmica y diferenciar las posibles fases cristalinas en términos de sus estabilidades térmicas. Del mismo modo, se comparó estructuralmente el compuesto sin carga tratado bajo las mismas condiciones. Las condiciones de adquisición de patrones de rayos-X fueron cada 100 °C con una rampa de calentamiento de 10 °C/min.

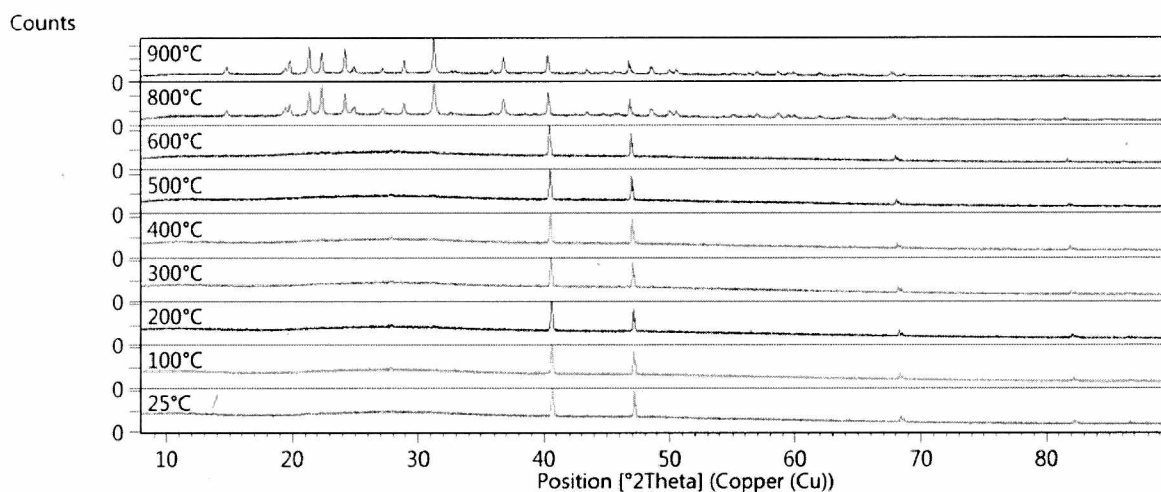


Figura 5.53: Patrones de difracción de rayos-X in situ obtenidos a distintas temperaturas (25 °C hasta 900 °C) del Zr-ATMP 0.8 sin carga.

Los difractogramas de la Figura 5.53 muestran que el Zr-ATMP 0.8 sin carga pasa de una fase inicial amorfa a una estructura predominante de naturaleza cristalina cúbica correspondiente al pirofosfato de zirconio (ZrP_2O_7). Los difractogramas muestran que se mantiene amorfa entre 25 y 600 °C, los únicos picos característicos que se observan en todos los patrones corresponden al soporte de platino propio de la cámara de calentamiento Anton Paar (señalizada con (▲) en la Figura 5.54). Luego a 700 °C inician los picos de la fase cristalina ZrP_2O_7 como fase predominante (●), los cuales incrementan en intensidad a medida que aumenta la temperatura. También se presenta una segunda fase cristalina (■) de menor intensidad a partir de los 700 °C, la cual no pudo ser identificada por la base de datos del software.

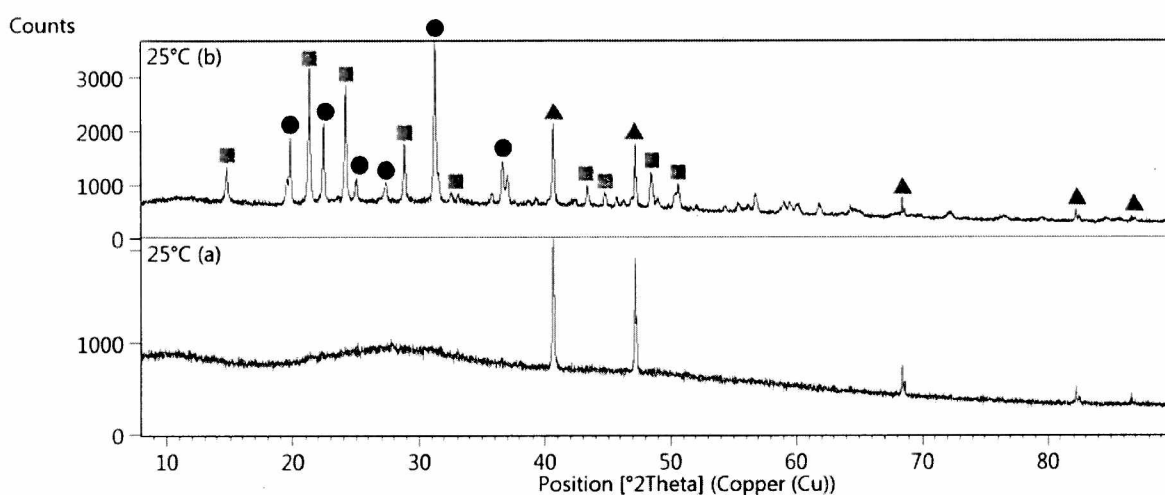


Figura 5.54: Patrones de difracción de rayos-X in situ del Zr-ATMP 0.8 sin carga. (a) Patrón a 25 °C antes de la transformación térmica (rojo). (b) Patrón a 25 °C 25 °C luego del proceso térmico (azul).

Los difractogramas de la Figura 5.55 muestran que el Zr-ATMP 0.8 cargado con cationes modifica su estructura inicial amorfa, la cual se mantiene relativamente sin modificarse hasta los 800 °C, a la fase cristalina cúbica correspondiente al ZrP_2O_7 cuando se incrementa la temperatura hasta los 900 °C.

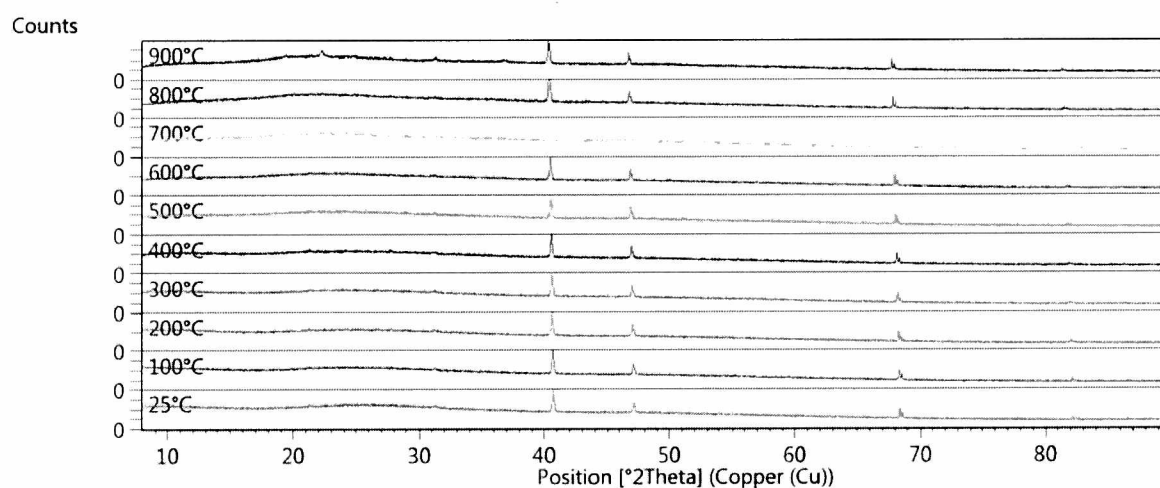


Figura 5.55: Patrones de difracción de rayos-X in situ obtenidos a distintas temperaturas (25 °C hasta 900 °C) del Zr-ATMP 0.8 con carga.

En la Figura 5.56 se representan en rojo el difractograma del Zr-ATMP 0.8 a 25 °C previo al tratamiento término, el mismo es amorfo. Las únicos picos pronunciados que se observan se deben al platino (▲). A 900 °C comienzan los picos asociados a la fase cristalina de ZrP_2O_7

(●) presente junto a una fase amorfa de alta temperatura.

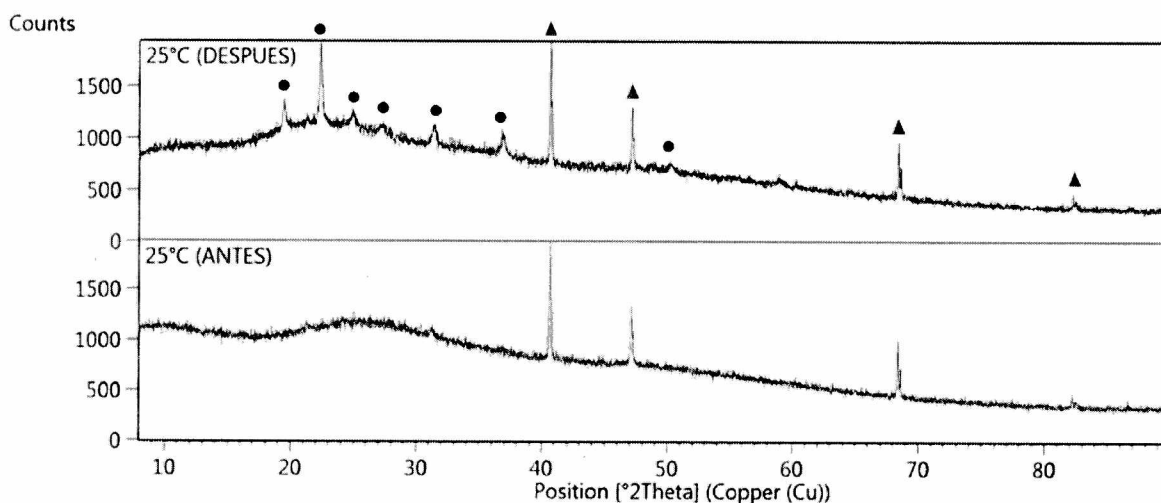


Figura 5.56: Patrones de difracción de rayos-X in situ del Zr-ATMP 0.8 con carga. (a) Patrón a 25 °C antes de la transformación térmica (rojo). (b) Patrón a 25 °C 25 °C luego del proceso térmico (azul).

Al comparar las muestras de la Figura 5.57, el Zr-ATMP 0.8 con carga de cationes y tratada a 900 °C presenta como fase única al ZrP_2O_7 sin fase cristalina secundaria y conservando una fase amorfa de alta temperatura. En este material el producto final ZrP_2O_7 comienza su nucleación a partir de los 900 °C. En contraste con el material no cargado esta fase comienza a partir de los 700 °C. Ésta diferencia de 200 °C en la aparición de ZrP_2O_7 en ambos materiales, puede interpretarse como la energía de activación necesaria para lograr difusión atómica en fase sólida. Es decir, el material cargado necesita mayor energía porque los cationes cargados podrían obstaculizar la formación del ZrP_2O_7 .

El pirofosfato de zirconio es uno de los miembros más ampliamente estudiados de la familia de materiales de estructuras pseudo cúbicas de la forma $\text{A}^{\text{IV}}\text{M}^{\text{V}}_2\text{O}_7$. En esta estructura el sitio M puede acomodar elementos tales como P, V y As mientras que el sitio A podría ser ocupado por Si, Ge, Sn, Pb, Ti, Zr, Hf, Mo, W, Re, Ce, U, etc.

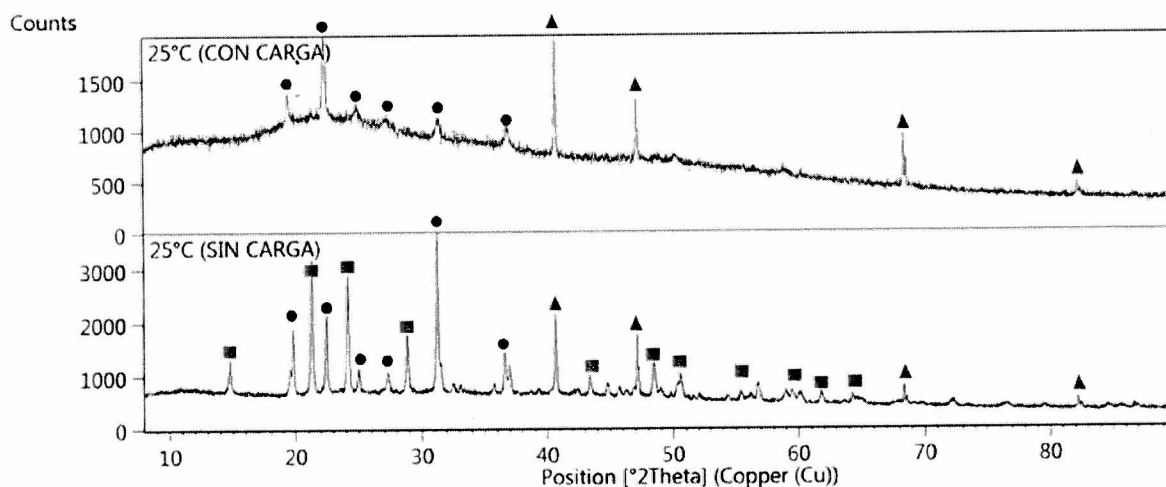


Figura 5.57: Comparación de los difractogramas in situ de del Zr-ATMP 0.8 sin carga y Zr-ATMP 0.8 sin carga a 25 °C luego de haber experimentado un tratamiento térmico hasta 900 °C ambas muestras.

Para verificar que los elementos cargados efectivamente se realizó un análisis mediante EDAX de la muestra luego del tratamiento térmico en atmósfera de aire. En el Cuadro 5.7 se muestra promediados los porcentajes atómicos para 4 puntos de la muestra.

Elemento	%At
O	32,1825
P	35,26
Zr	14,2375
K	1,0025
Sc	0,7675
La	0,8725
Ce	0,5425
Pr	0,685
Nd	0,6025
Cr	5,595
Sm	0,4675
Eu	0,8625
Gd	0,9625
Tb	0,6125
Dy	0,3275
Ho	0,635
Er	0,6075
Tm	0,5025
Yb	0,4975
Lu	0,5275
Th	0,3775
U	0,915
Y	0,8925

Cuadro 5.7: Porcentajes atómicos de los elementos presentes en el compuesto luego del tratamiento térmico.

5.16. Lixiviación

El ensayo de lixiviación consiste en obtener las concentraciones de los iones que son lixi-
viados del material y así poder obtener información sobre el comportamiento del mismo bajo
condiciones de humedad. Esta propiedad es de suma importancia para cualquier material que
pretenda ser usado como matriz de desechos radioactivos.

Se realizaron pruebas de lixiviación con muestras de Zr-ATMP 0.6, 0.8 y 0.9 (no irradiado
e irradiado) cargadas con solución multielemental MISA-01. Previamente se calcinaron en
aire hasta 1000 °C con una rampa de temperatura de 10 °C/min. Las muestras calcinadas se
contactaron con H₂O ultra-pura clase 1 durante 3 días. Se filtró el sobrenadante y se midió
por TXRF.

También se ensayó, el Zr-ATMP 0.8 incluido en PAN cargado con la solución multielemental MISA-01, utilizado en el ensayo de columna. Se calcinó en atmósfera de N₂ hasta 1000 °C con una rampa de 10 °C/min. Al igual que en el caso anterior se contactó el material calcinado con H₂O ultra-pura clase 1 durante 3 días. Se filtró y el sobrenadante y se midió por TXRF.

Se muestra el Cuadro 5.8 las masas utilizadas para los ensayos de lixiviación.

Masas (mg)				
Zr-ATMP	0.6	0.8	0.9	0.8 PAN
No irradiado	27.7	30.3	30.8	23.5
Irradiado	27.9	26.9	30.1	-

Cuadro 5.8: Masas de las muestras utilizadas para los ensayos de lixiviación. En todos los casos de mantuvo una relación $V/m = 100$.

Capítulo 6

Conclusiones/Trabajos a futuro.

Durante este trabajo se han explorado las interesantes propiedades que posee el compuesto Zr-ATMP, sintetizado a partir de un centro metálicos de Zr y ligante orgánico de un ácido polifosfónico ATMP. Una ventaja notable es el sencillo método de síntesis por reacción hidrotermal utilizado. Dado que no requiere equipamiento sofisticado ni gran cantidad de tiempo para su obtención del mismo. Asimismo los reactivos utilizados son de fácil de acceso y bajo costo.

En cuanto a la caracterización, el Zr-ATMP resultó ser altamente amorfo; no fue posible dilucidar su estructura, por lo que sería necesario emplear otras técnicas tales como espectroscopía infrarroja (IR). El compuesto sintetizado es principalmente macroporoso aunque se observó microporosidad y mesoporosidad en proporciones muy bajas. Hay una fuerte dependencia de las superficies BET con la fracción molar de P de las muestras sintetizadas. Es importante la disminución de la superficie BET cuando se incluye en PAN. Con los experimentos de TGA, se concluyó que cuando el material es sometido a altas temperaturas, si bien se descompone levemente, presenta buena estabilidad térmica.

En principio el Zr-ATMP tiene buena resistencia a altas dosis de radiación γ . A pesar de que se observan grandes cambios en las superficies BET, las propiedades de selectividad y extracción se mantienen prácticamente invariantes. Lo mismo sucede con los difractogramas, pudiendo inferir que no se aprecian cambios en su estructura. Se manifiesta un cambio notable en el Zr-ATMP incluido en PAN. La matriz PAN se fragiliza perdiendo su función

de soporte. Habría que realizar irradiaciones en dosis menores y estudiar la posibilidad del uso de otros polímeros de soporte.

Es importante remarcar el potencial que tiene éste compuesto para la adsorción a partir de soluciones multielementales en medio fuertemente ácido. Sin embargo, ello puede verse afectado cuando el compuesto es incluido en el soporte polimérico de PAN.

Es necesario desarrollar y optimizar el proceso de inclusión, ya que se ha observado, a lo largo del trabajo, gran variación en el porcentaje en peso del material incluido en las fibras. Esto se hizo evidente a partir de las micrografías obtenidas con SEM.

De todas las composiciones de Zr-ATMP evaluadas, la 0.8 es la que presenta alta selectividad por la mayoría de los elementos de la serie de los lantánidos y, particularmente, por Sc, Th y U, las cuales son realmente altas. Si bien para las demás es apreciable la disminución de los valores de K_d , mantienen la alta selectividad por Sc, Th y U. Asimismo, independientemente de su composición, las muestras de Zr-ATMP ensayadas adsorben cuantitativamente la mayoría de dichos elementos. Estos resultados son consistentes con los materiales previamente sintetizados a partir de ácido zoledrónico [?]. Además, se comparó la capacidad de carga del Zr-ATMP con una resina comercial (DIAION CR 11), obteniendo valores similares.

La cinética del material es rápida cuando se emplea el compuesto sin la matriz de soporte. Y existe una disminución marcada en la velocidad de carga del material cuando se utiliza incluido en PAN. Los ensayos de cinética de Sc presentaron valores de velocidad mucho menores que para U. Poniendo en evidencia que la presencia de otros iones en altas concentraciones (fuerza iónica) afectan la cinética del material.

Los ensayos de columnas mostraron que el material tiene buen desempeño cuando está incluido en PAN. Se obtuvieron capacidades de carga similares a las de los ensayos batch. Cuando se bombea una solución multielemental se evidencian las selectividades del material por los diferentes elementos. Algunos tienen volúmenes de ruptura relativamente grandes (Sc, Th y U). Otros directamente no sufren adsorción, detectándose inmediatamente a la

salida de la columna.

Si bien únicamente se realizó un ensayo de elución para evaluar la posibilidad de separación cuantitativa intra-lantánido, la cual resultó negativa. Es necesario seguir investigando sobre esta cuestión.

Las muestras calcinadas en atmósfera de aire hasta 900 °C, mostraron que es posible transformar el Zr-ATMP en un tipo de cerámico de ZrP_2O_7 estable. A su vez este puede ser cargado previamente, obteniendo una estructura análoga donde los cationes pasarían a formar parte de este compuesto producto del tratamiento térmico. Finalmente se evaluó la resistencia a la lixiviación de este compuesto cargado con cationes de interés en contacto con agua. Si bien no se realizaron ensayos de lixiviación estandarizados según normas, debido principalmente a la cantidad de tiempo que éstos insumen. Éstos resultaron negativos, no detectando elementos en el líquido de contacto.

Si bien las experiencias de este trabajo no fueron lo suficientemente profundas ni rigurosas en el estudio del Zr-ATMP, está claro que mostraron, la necesidad de continuar explorando e investigando en detalle sus propiedades químicas y físicas. Todos los ensayos y experimentos realizados a lo largo del trabajo resultaron alentadores y prometedores para su aplicación. Es evidente que los polímeros de coordinación tienen alto potencial para ser utilizados en procesos de extracción sólido-líquido para tratamiento, separación y recuperación de residuos radiactivos. Al mismo tiempo estos podrían ser utilizados como matriz confinante. Mediante tratamiento térmico transformarlos en materiales a partir de los cuales no lixivien dichos elementos y finalmente disponerse (concepto “from the cradle to the grave”).

Bibliografía

- [1] Veliscek-Carolan, J.; Hanley, T. L. ; Luca, V. Zirconium organophosphonates as high capacity, selective lanthanide sorbents. (2014), Sep. Purification Technol, pp. 150-158.
- [2] Luca, Tejada, Vega, Arrachart, Rey; Zirconium(IV)-Benzene Phosphonate Coordination Polymers: Lanthanides and Actinide Extraction and Thermal Properties. (2016), Inorganic Chemistry.
- [3] Luca, V; Hanna, J; A versatile Zr(IV)-organophosphonate coordination polymer platform for the selective adsorption of lanthanides and actinides; (2015), Hydrometallurgy, pp. 118-128.
- [4] Veliscek-Carolan, Rawal, Luca, Hanley; Zirconium phosphonate sorbents with tunable structure and function; Microporous and Mesoporous Materials (2017), pp. 150–158.
- [5] S.-H. Feng, G.-H. Li, Hydrothermal and Solvothermal Syntheses, Modern Inorganic Synthetic Chemistry (Second Edition), (2017), Elsevier, pp. 73-104.
- [6] <https://www.argentina.gob.ar/cnea/Tecnologia-nuclear/programa-nacional-de-gestion-de-residuos-radiactivos> (última consulta 10/06/2019).
- [7] IAEA Annual Report for 2014.
- [8] IAEA, Classification of Radioactive Waste for protecting people and the environment, Safety Series No. GSG-1.
- [9] IAEA, Scientific and Technical Basis for the Geological Disposal of Radioactive Wastes, (2003). Technical Reports Series No. 413.
- [10] <https://www.nanowerk.com/spotlight/spotid=9739.php> (última consulta 10/06/2019).

- [11] <http://world-nuclear.org/information-library/nuclear-fuel-cycle/nuclear-wastes/radioactive-waste-management.aspx> (última consulta 10/06/2019).
- [12] Netter, P. Nuclear Fuel Cycle Science and Engineering, (2012). pp 459-500.
- [13] <http://world-nuclear.org/information-library/nuclear-fuel-cycle/fuel-recycling/processing-of-used-nuclear-fuel.aspx> (última consulta 10/06/2019).
- [14] Elvira R. Maset, Gestión de los residuos radiactivos y combustibles gastados en la República Argentina, Revista de la Comisión Nacional de Energía Atómica, Año VI, No 23/24 Julio Diciembre de 2006.
- [15] Ley Nacional No 25.018 de la República Argentina, Régimen de Gestión de Residuos Radiactivos, Honorable Congreso Nacional (Publicada en el Boletín Oficial el día 19 de Octubre de 1998).
- [16] IAEA Bulletin September 2014 The Science and Technology Behind Safe and Sustainable Radioactive Waste Management, Step-by-Step: Life Cycle Radioactive Waste Management.
- [17] <http://www.grimsel.com/gts-information/waste-disposal-overview/the-engineered-barrier-system> (última consulta 10/06/2019)
- [18] Design and operation of high level waste vitrification and storage facilities TRS-339 (1992)
- [19] IAEA, TECDOC-582 Performance of high level waste forms and engineered barriers under repository conditions (1991)
- [20] IAEA, TECDOC-1515 Development of Specifications for Radioactive Waste Packages (2006)
- [21] IAEA, TECDOC-1563 Spent Fuel and High Level Waste: Chemical Durability and Performance under Simulated Repository Conditions (2008)
- [22] Y. Su, M.L. Balmer, and B.C. Bunker, "Evaluation of Cesium Silicotitanates as an Alternative Waste Form", (1997), pp 457-464.

- [23] Adsorption of rare earth metals: A review of recent literature Anastopoulos et al. *Journal of Molecular Liquids*, (2016), pp. 954–962.
- [24] Batten, Stuart R.; Champness, Neil R.; Chen, Xiao-Ming; Garcia-Martinez, Javier; Kitagawa, Susumu; Öhrström, Lars; O’Keeffe, Michael; Suh, Myunghyun P.; Reedijk. “Terminology of metal–organic frameworks and coordination polymers (IUPAC Recommendations 2013)”.
- [25] Fromm, K. “Coordination polymer networks with s-block metal ions”, pp. 856–885.
- [26] Yang, Y.; Jiang, G.; Li, Y. Z.; Bai, J.; Pan, Y.; You, X. Z. “Synthesis, structures and properties of alkaline earth metal benzene-1,4-dioxyacetates with three-dimensional hybrid networks”. (2006), p. 3257.
- [27] Chen, X; Ye, B.; Tong, M. “Metal-organic molecular architectures with 2-bipyridyl-like and carboxylate ligands”. (2005), pp. 545–565.
- [28] Lamming, Glenn; El-Zubir, Osama; Kolokotroni, James; McGurk, Christopher; Waddell, Paul G.; Probert, Michael R.; Houlton, Andrew. “Two-Dimensional Frameworks Based on Ag(I)–N Bond Formation: Single Crystal to Single Molecular Sheet Transformation”, (2016), *Inorganic Chemistry*.
- [29] Charpin, P.; Nierlich, M.; Vigner, D.; Lance, M.; Baudry, D. “Structure of the Second Crystalline Form of Uranium(IV) Tetrahydroborate”. (1987). *Acta Crystallographica*, pp. 1465–1467.
- [30] Robin, A. Y.; Fromm, K. M. “Coordination polymer networks with O- and N-donors: What they are, why and how they are made”, (2006), *Coord. Chem. Rev.*, pp. 2127–2157.
- [31] Bernstein, Jeremy; Paul M. Fishbane; Stephen G. Gasiorowicz (2000). *Modern Physics*. Prentice-Hall, p. 624.
- [32] Carlucci, L.; Ciani, G.; Proserpio, D. M.; Rizzato, S. “New polymeric networks from the self-assembly of silver(i) salts and the flexible ligand 1,3-bis(4-pyridyl)propane (bpp). A systematic investigation of the effects of the counterions and a survey of the coordination polymers based on bpp”, (2002), *CrystEngComm*.

- [33] Ni, L. B.; Zhang, R. H.; Liu, Q. X.; Xia, W. S.; Wang, H.; Zhou, Z. H. "pH and mol-ratio dependent formation of zinc(II) coordination polymers with iminodiacetic acid: Synthesis, spectroscopic, crystal structure and thermal studies", (2009), *Journal of Solid State Chemistry*.
- [34] Tong, M. L.; Hu, S.; Wang, J.; Kitagawa, S.; Ng, S. W. "Supramolecular Isomerism in Cadmium Hydroxide Phases. Temperature-Dependent Synthesis and Structure of Photoluminescent Coordination Polymers of α - and β -Cd₂(OH)₂(2,4-pyda)", (2005), *Crystal Growth Design*.
- [35] Czaja AU, Trukhan N, Müller, "Industrial applications of metal-organic frameworks". (2009), *Chemical Society Reviews*, pp. 1284–1293.
- [36] Wu MX, Yang YW. "Metal-Organic Framework (MOF)-Based Drug/Cargo Delivery and Cancer Therapy". (2017), *Advanced Materials*.
- [37] Monash University. "Water filtration breakthrough using metal-organic frameworks: Researchers discover efficient and sustainable way to filter salt and metal ions from water". (2018). *Science Daily*.
- [38] Carboni M, Abney CW, Liu S, Lin W. "Highly porous and stable metal-organic frameworks for uranium extraction". (2013), *Chemical Science*.
- [39] Rizzo. F. L., "Outlook and desires of ion exchange resin technology development in the nuclear field", *Fundamentals and Applications of Ion Exchange*, Liberti, I; Millar, J. R. (1985). Martinus Nijhoff Publishers. pp. 25-33.
- [40] Egorov. F. V. and Novikov, P. D. *Action of Ionizing Radiations on Ion lixchange Materials*, Moscow, (1965), Israel Prognun for Scientific Translations.
- [41] Gangwer. T. F., Cioklstein, M., and Pillay. K. K. S. "Radiation effects on ion exchange materials", (1977), Report BNL-50781, Brookhaven National Laboratory.
- [42] Pillay. K. K. S., "A Review of the radiation stability of ion exchange materials", (1986), *J. Radioanal. Nucl. Chem*.
- [43] <http://scale-project.eu/scandium/> (última consulta 14/06/2019).

- [44] User's Manual TXRF S2 PICOFOX Total Reflection X-ray Fluorescence Spectroscopy - Working Principles (2014), Bruker AXS.
- [45] X-ray Diffraction Procedures, Harold P. Klug, Leroy E. Alexander, Ed. John Wiley Sons, New York, 1974.
- [46] M. Ipohorsky, Microscopía Electrónica de Barrido, apuntes de la Maestría en Ciencia y Tecnología de Materiales, (2008), Instituto Sabato, UNSAM.
- [47] Introduction to Thermal Analysis, Second Edition, Techniques and Applications, M.E. Brown, 2001.
- [48] P. A. Webb, Volume and Density Determinations for Particle Technologists, (2001), Micromeritics Instrument Corp.
- [49] Bingjun Zhu, Kaixi Li, Jingjing Liu, Hao Liu, Chenggong Sun, Colin E. Snape and Zhengxiao Guo, Nitrogen enriched and hierarchically porous carbon macro-spheres ideal for large-scale CO₂ capture, (2014).
- [50] Aligizaki, Kalliopi. Pore Structure of Cement-Based Materials: Testing, Interpretation, and Requirements, (2005).
- [51] http://www.hmdb.ca/spectra/c_ms/16939 (última consulta 20/06/2019).
- [52] Bao Shenxu, William Hawker & James Vaughan; Scandium Loading on Chelating and Solvent Impregnated Resin from Sulfate Solution. (2017), Solvent Extraction and Ion Exchange.
- [53] Thomas, H.C.; Heterogeneous ion exchange in a flowing system. (1944), Journal of the American Chemical Society, pp. 1664-1666.