



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL

**ESCUELA SUPERIOR DE INGENIERÍA QUÍMICA E
INDUSTRIAS EXTRACTIVAS**



SECCIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN

**“ESTUDIO DEL EFECTO DE ALTAS DOSIS DE RADIACIÓN GAMMA SOBRE
MATERIALES ZIRCÓN-ÁCIDO FÍTICO ($ZrSiO_4$ -IP6) Y EVALUACIÓN DE SUS
PROPIEDADES DE ADSORCIÓN DE IONES URANILO”**

T E S I S

PARA OBTENER EL GRADO DE:

MAESTRA EN CIENCIAS EN INGENIERÍA METALÚRGICA

P R E S E N T A

I. Q. DANAÉ CAROLINA ESCALANTE GUTIÉRREZ

ASESORES

Dr. JOSÉ ORTIZ LANDEROS (IPN)

Dr. EDUARDO ORDÓÑEZ REGIL (ININ)

CIUDAD DE MÉXICO, DICIEMBRE DEL 2018

Esta Investigación se realizó en el Departamento de Química de la Gerencia de Ciencias Básicas del **Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares** bajo la asesoría del Dr. Eduardo Ordóñez Regil en colaboración de Dr. José Ortiz Landeros de la SEPI-ESIQIE perteneciente Instituto Politécnico Nacional.

Se reconoce además, el apoyo experimental del CNMN-IPN en la realización del trabajo presentado.



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

ACTA DE REVISIÓN DE TESIS

En la Ciudad de México siendo las 12:00 horas del día 7 del mes de Enero del 2019 se reunieron los miembros de la Comisión Revisora de la Tesis, designada por el Colegio de Profesores de Estudios de Posgrado e Investigación de ESIQIE para examinar la tesis titulada:

"Estudio del efecto de altas dosis de radiación gamma sobre materiales zircón-ácido fítico (ZrSiO₄-IP6) y evaluación de sus propiedades de adsorción de iones uranilo"

Presentada por el alumno:

ESCALANTE GUTIÉRREZ DANAE CAROLINA
Apellido paterno Apellido materno Nombre(s)

Con registro:

B	1	7	0	1	4	0
---	---	---	---	---	---	---

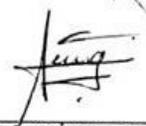
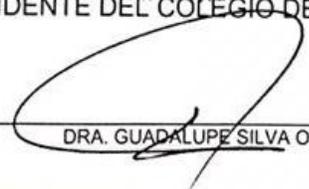
aspirante de:

Maestría en Ciencias en Ingeniería Metalúrgica

Después de intercambiar opiniones los miembros de la Comisión manifestaron **APROBAR LA TESIS**, en virtud de que satisface los requisitos señalados por las disposiciones reglamentarias vigentes.

LA COMISIÓN REVISORA

Directores de tesis

 DR. JOSÉ ORTIZ LANDEROS		 DR. EDUARDO ORDÓÑEZ REGIL
 DRA. LUCIA TÉLLEZ JURADO		 DR. CARLOS GÓMEZ YÁÑEZ
 DRA. MARÍA DE LOS ÁNGELES HERNÁNDEZ PÉREZ	ESCUELA SUPERIOR DE INGENIERÍA QUÍMICA E INDUSTRIAS EXTRACTIVAS SECCIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN	 DRA. LUCÍA GRACIELA DÍAZ BARRIGA ARCEO
PRESIDENTE DEL COLEGIO DE PROFESORES		
 DRA. GUADALUPE SILVA OLIVER		



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL
SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

CARTA CESIÓN DE DERECHOS

En la Ciudad de México, D.F. el día 18 del mes de diciembre del año 2018, el (la) que suscribe Danae Carolina Escalante Gutiérrez alumna del Programa de Maestría en Ciencias en Ingeniería Metalúrgica con número de registro B170140, adscrito(a) a la Sección de Estudios de Posgrado e Investigación de la ESIOIE, manifiesto(a) que es el (la) autor(a) intelectual del presente trabajo de Tesis bajo la dirección del **Dr. José Ortiz Landeros y del Dr. Eduardo Ordóñez Regil (ININ)** cede los derechos del trabajo titulado “Estudio del efecto de altas dosis de radiación gamma sobre materiales zircón-ácido fitico ($ZrSiO_4$ -IP6) y evaluación de sus propiedades de adsorción de iones uranilo”, al Instituto Politécnico Nacional para su difusión, con fines académicos y de investigación.

Los usuarios de la información no deben reproducir el contenido textual, gráficas o datos del trabajo sin el permiso expreso del (de la) autor(a) y/o director(es) del trabajo. Este puede ser obtenido escribiendo a las siguientes direcciones descalanteg27@gmail.com. Si el permiso se otorga, el usuario deberá dar el agradecimiento correspondiente y citar la fuente del mismo.

Danae Carolina Escalante Gutiérrez
Nombre y firma del alumno(a)

Agradecimientos

A mis asesores:

Dr. Eduardo Ordóñez Regil

Dr. José Ortiz Landeros

A mis revisores:

Dr. Carlos Gómez Yáñez

Dra. Lucia Téllez Jurado

Dra. María de los Ángeles Hernández Pérez

Dra. Lucia Díaz Barriga Arceo

Por su apoyo en la discusión de los resultados:

Dra. Suilma Maricela Martínez Valverde

Dra. María Guadalupe Almazán Torres

Técnicos y personal de apoyo del Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares

Dedicatorias

*A mis padres
Nieves y Marcelino*

*Mis hermanos
Lilian y Luis*

*Mis hijas
Soledad y Tatiana*

Contenido

Lista de Tablas	iv
Lista de Figuras	v
Resumen	viii
Abstract	x
Introducción	xii
Objetivo general.....	xiv
Objetivos específicos	xiv
I. Consideraciones Teóricas.....	1
1.1 Origen de los residuos radiactivos.....	1
1.2 Clasificación de los residuos radiactivos	2
1.3 Alternativas para la gestión de los residuos radiactivos.....	3
1.4 Almacenamiento Geológico Profundo	5
1.4.1 Sistema multibarrera.....	5
1.4.2 Materiales propuestos para su construcción	6
II. Estado del Arte	8
2.1 Materiales sensibles a la radiación	8
2.1.1 Materiales con matriz de fosfatos.....	9
2.1.2 Materiales con matriz de óxido de zirconio.....	9
2.1.3 Materiales con matriz de silicatos	11
2.2 Materiales utilizados para la adsorción de elementos radiactivos.....	12
2.3 Materiales modificados con ácidos orgánicos.....	14
2.3.1 Ácido oxálico y ácido cítrico	14
2.3.2 Ácido húmico	14
2.3.3 Ácido fítico	15

III. Metodología Experimental	18
3.1 Códigos de las muestras de silicato de zirconio	18
3.2 Refinación del $ZrSiO_4$ a partir de menas naturales por métodos de lixiviación.....	18
3.3 Análisis por activación neutrónica.....	19
3.4 Irradiación gamma del $ZrSiO_4$	19
3.5. Propiedades Termoluminiscentes.....	19
3.6 Caracterización estructural y microestructural	20
3.6.1 Difracción de rayos X.....	20
3.6.2 Microscopia electrónica de barrido.....	20
3.6.3 Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier.....	20
3.6.4 Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X.....	20
3.6.5 Espectroscopia Raman	21
3.6.6 Microscopia de fuerza atómica.....	21
3.7 Caracterización superficial	21
3.7.1 Área superficial	21
3.7.2 Punto isoelectrico.....	21
3.7.3 Densidad de sitios de superficie.....	22
3.8 Funcionalización del $ZrSiO_4$ con IP6.....	22
3.9 Sorción de U (VI) en los materiales irradiados y funcionalizados.....	22
IV. Resultados	24
4.1 Refinación del $ZrSiO_4$	24
4.2 Irradiación gamma del $ZrSiO_4$	25
4.2.1 Análisis por activación neutrónica	25
4.3 Propiedades Termoluminiscentes.....	26
4.3.1 Señal Termoluminiscente del $ZrSiO_4$ irradiado.....	26
4.4 Caracterización estructural y microestructural	29
4.4.1 Difracción de rayos X.....	29

4.4.2 Microscopia Electrónica de Barrido	33
4.4.3 Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier	35
4.4.4 Espectroscopia Raman	41
4.4.5 Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X.....	45
4.4.6 Microscopia de fuerza atómica.....	55
4.5 Evaluación de las propiedades de adsorción del ZrSiO ₄	57
4.5.1 Propiedades Superficiales del ZrSiO ₄	57
4.6 Funcionalización del ZrSiO ₄ con IP6.....	59
4.6.1 Análisis elemental por XPS.....	59
4.6.2 Análisis infrarrojo	63
4.6.3 Caracterización superficial del ZrSiO ₄ irradiado y funcionalizado con IP6.....	63
4.7 Adsorción de uranio (VI) sobre ZrSiO ₄ funcionalizado con IP6	65
4.7.1 Cinética de adsorción del ZrSiO ₄	65
4.7.2 Isotermas del ZrSiO ₄ natural	65
4.8 Efecto de las radiaciones sobre las propiedades de adsorción.....	68
V Conclusiones.....	72
VI Anexos	74
5.1 Luminiscencia en sólidos cristalinos	74
5.2 Radioluminiscencia	75
5.3 Termoluminiscencia	78
5.3.1 Modelo de bandas de energía.....	78
5.3.2 Formación de la curva termoluminiscente.....	79
5.3.3 Espectro de emisión	80
5.4 Análisis por activación neutrónica	80
VI Referencias	83

Lista de Tablas

Tabla 1.1. Principales residuos y su clasificación.....	3
Tabla 1.2. Gestión de residuos radiactivos	4
Tabla 1.3. Propiedades físicas de materiales propuestos	7
Tabla 2.1. Ejemplos de materiales sensibles a altas dosis de radiación	8
Tabla 2.2. Silicatos de litio irradiados con neutrones térmicos y radiación gamma	12
Tabla 3.1. Código y descripción de las muestras de $ZrSiO_4$	18
Tabla 4.1. Análisis elemental de las muestras por la técnica de activación neutrónica ...	25
Tabla 4.2. Parámetros de celda del $ZrSiO_4$	33
Tabla 4.3. Parámetros superficiales del $ZrSiO_4$ sin irradiar	58
Tabla 4.4. Análisis elemental del $ZrSiO_4$ por XPS.....	59
Tabla 4.5. Propiedades superficiales del $ZrSiO_4$ irradiado y funcionalizado con IP6	64
Tabla 5.1. Límites de detección estimados en el AAN	82

Lista de Figuras

Figura 4.1. Patrón de difracción de electrones del $ZrSiO_4$ sin irradiar	24
Figura 4.2. Micrografías de $ZrSiO_4$ sin irradiar a) Sección transversal malla 200, b) Sección transversal malla 300	25
Figura 4.3. Curva de luz del $ZrSiO_4$ tamizado a 100 mallas e irradiado a 5, 10 y 30 MGy.26	
Figura 4.4. Curva de luz del $ZrSiO_4$ tamizado a 200 mallas e irradiado a 5, 10 y 30 MGy 27	
Figura 4.5. Curva de luz del $ZrSiO_4$ tamizado a 200 mallas e irradiado a 5, 10 y 30 MGy 28	
Figura 4.6. Patrones de difracción de rayos X correspondientes al $ZrSiO_4$ (#100) sin irradiar e irradiado a diferentes dosis	30
Figura 4.7. Patrones de difracción de rayos X correspondientes al $ZrSiO_4$ (#200) sin irradiar e irradiado a diferentes dosis	31
Figura 4.8. Patrones de difracción del $ZrSiO_4$ (#300) sin irradiar e irradiado a diferentes dosis	32
Figura 4.9. $ZrSiO_4$ tamizado a 100 mallas expuesto a 5 MGy de radiación gamma: a) Distribución de tamaño de partícula en las muestras de zircón y b) detalle de una superficie de fractura por efecto de la molienda.....	34
Figura 4.10. $ZrSiO_4$ tamizado a 200 mallas expuesto a 5 MGy de radiación gamma: a) Distribución de tamaño de partícula en las muestras de zircón y b) detalle de una superficie de fractura por efecto de la molienda.....	34
Figura 4.11. $ZrSiO_4$ tamizado a 300 mallas expuesto a 5 MGy de radiación gamma: a) Distribución de tamaño de partícula en las muestras de zircón y b) Detalle de una superficie de fractura por efecto de la molienda.....	35
Figura 4.12. Espectro infrarrojo del $ZrSiO_4$ a 100 mallas ($4000-400\text{ cm}^{-1}$).....	36
Figura 4.13. Espectro de infrarrojo del $ZrSiO_4$ a 100 mallas ($1500-400\text{ cm}^{-1}$).....	37
Figura 4.14. Espectro infrarrojo del $ZrSiO_4$ a 200 mallas ($4000-400\text{ cm}^{-1}$).....	38
Figura 4.15. Espectro infrarrojo del $ZrSiO_4$ a 200 mallas ($1500-400\text{ cm}^{-1}$).....	39
Figura 4.16. Espectro infrarrojo del $ZrSiO_4$ a 300 mallas ($4000-400\text{ cm}^{-1}$).....	40
Figura 4.17. Espectro infrarrojo del $ZrSiO_4$ a 300 mallas ($1500-400\text{ cm}^{-1}$).....	41
Figura 4.18. Espectro Raman del $ZrSiO_4$ (#100) irradiado y sin irradiar	42
Figura 4.19. Espectro Raman del $ZrSiO_4$ (#200) irradiado y sin irradiar	43
Figura 4.20. Espectro Raman del $ZrSiO_4$ (#300) irradiado y sin irradiar	44
Figura 4.21. Espectro Raman del $ZrSiO_4$ (#300 de 100 a 750 cm^{-1}) irradiado y sin irradiar	45

Figura 4.22. Deconvolución de los estados energéticos para el orbital O1s del ZrSiO ₄ a malla 100	46
Figura 4.23. Deconvolución de los estados energéticos para el orbital Si2p del ZrSiO ₄ a malla 100	47
Figura 4.24. Deconvolución de los estados energéticos para el orbital Zr3d del ZrSiO ₄ a malla 100	48
Figura 4.25. Deconvolución de los estados energéticos para el orbital O1s del ZrSiO ₄ a malla 200	49
Figura 4.26. Deconvolución de los estados energéticos para el orbital Si2p del ZrSiO ₄ a malla 200	50
Figura 4.27. Deconvolución de los estados energéticos para el orbital Zr3d del ZrSiO ₄ a malla 200	51
Figura 4.28. Deconvolución de los estados energéticos para el orbital O1s del ZrSiO ₄ a malla 300	52
Figura 4.29. Deconvolución de los estados energéticos para el orbital Si2p del ZrSiO ₄ a malla 300	53
Figura 4.30. Deconvolución de los estados energéticos para el orbital Zr3d del ZrSiO ₄ a malla 300	54
Figura 4.31. Micrográficas por MFA del ZrSiO ₄ sin irradiar a 300 mallas	55
Figura 4.32. Micrográficas por MFA del ZrSiO ₄ irradiadas a 10 MGy a 300 mallas.....	55
Figura 4.33. Micrográficas por MFA del ZrSiO ₄ irradiadas a 10 MGy a 300 mallas.....	56
Figura 4.34. Punto de carga cero del ZrSiO ₄ sin irradiar tamizado a 100, 200 y 300 mallas	57
Figura 4.35. Isotermas de adsorción de N ₂ en ZrSiO ₄ sin irradiar	58
Figura 4.36 Espectro amplio del ZrSiO ₄ hidratado con NaClO ₄ o funcionalizado con IP6	59
Figura 4.37. Espectro del orbital O1s del ZrSiO ₄ /NaClO ₄	60
Figura 4.38 Espectro del orbital O1s del ZrSiO ₄ /IP6	60
Figura 4.39 Espectro del orbital Si2p del ZrSiO ₄ /NaClO ₄	61
Figura 4.40. Espectro del orbital Si2p del ZrSiO ₄ /IP6.....	61
Figura 4.41. Espectro del orbital Zr3d del ZrSiO ₄ /NaClO ₄	62
Figura 4.42 Espectro del orbital Zr3d del ZrSiO ₄ /IP6.....	62
Figura 4.43. Espectro de infrarrojo del ZrSiO ₄ hidratado con NaClO ₄ o funcionalizado con IP6.....	63
Figura 4.44. Cinética de adsorción del ZrSiO ₄ natural.....	65

Figura 4.45. Isotherma de adsorción del $ZrSiO_4$ a 0 MGy	66
Figura 4.46. Isotherma de adsorción del $ZrSiO_4$ a 5 MGy	68
Figura 4.47. Isotherma de adsorción del $ZrSiO_4$ a 10 MGy	69
Figura 4.48 Isotherma de adsorción del $ZrSiO_4$ a 30 MGy	70
Figura 5.1. Modelo de bandas de energía en un sólido dieléctrico.....	74
Figura 5.2. Defectos de Schottky y Frenkel en un sólido cristalino.....	75
Figura 5.3. Electrón atrapado en una concentración de carga positiva	76
Figura 5.4. Modelo de bandas de energía en un sólido dieléctrico.....	77
Figura 5. 5. Diagrama de niveles de energía	77
Figura 5.6. Formación de entes móviles o portadores de carga.....	79
Figura 5.7. Diagrama de captura de un neutrón por un núcleo, seguido de la emisión de radiación gamma	81

Resumen

En la actualidad se han realizado diversas propuestas sobre el almacenamiento y disposición final de los residuos radiactivos, una de las alternativas es el Almacenamiento Geológico Profundo (AGP). Este consiste en una serie de barreras naturales y artificiales (o de ingeniería) entre el residuo radiactivo y la biósfera, con el objetivo de no permitir la dispersión de las emisiones provenientes de los elementos transuránicos depositados y asegurar su efectividad hasta que la actividad de los elementos radiactivos haya decaído. Es por lo anterior, que diversos estudios se han enfocado en el desarrollo de materiales cerámicos que tengan la capacidad evitar la dispersión de los radionúclidos y la disipación del calor emitido por los residuos radiactivos.

En el presente trabajo se propone el uso del ortosilicato de zirconio o zircón ($ZrSiO_4$) para la construcción de las barreras de ingeniería que serán ocupadas en el AGP. El $ZrSiO_4$ fue extraído por métodos químicos, de un lecho de arena de mar proveniente de Baja California Sur, México, posteriormente el material obtenido fue separado por tamizado, a diferentes granulometrías (100, 200 y 300 mallas); seguido de su exposición a diferentes dosis de radiación gamma (5, 10 y 30 MGy) en un irradiador industrial con una fuente de ^{60}Co . Estos estudios se realizaron en el ININ, analizando la estabilidad de los materiales de zircón expuestos a altas dosis de radiación gamma (5, 10 y 30 MGy).

Las muestras sin irradiar y expuestas a diferentes dosis de radiación, fueron caracterizadas por difracción de rayos X, espectroscopia infrarroja, espectroscopia Raman, espectroscopia fotoelectrónica de rayos X y termoluminiscencia. En general, los resultados obtenidos muestran que los materiales no fueron afectados estructuralmente por la radiación gamma; sin embargo, mediante microscopia electrónica de barrido y microscopia de fuerza atómica se observaron cambios menores en la morfología y topografía de las muestras de estudio conforme incrementa la dosis de radiación.

Posteriormente se evaluaron las propiedades de adsorción de iones uranilo en la superficie del $ZrSiO_4$ sin irradiar e irradiado, además para elevar la eficiencia de adsorción en la superficie, se realizó una modificación superficial de los materiales con ácido fítico (IP6). Mediante espectroscopia infrarroja y espectroscopia fotoelectrónica de rayos X, se identificaron los grupos funcionales y estados energéticos provenientes de la

funcionalización de la superficie del ZrSiO_4 con IP6. La caracterización de las propiedades superficiales se realizó por medio de la determinación de área específica, dimensión fractal, se evaluó el tiempo óptimo de hidratación, punto isoeléctrico por medio de titulación en masa y densidad de sitios de superficie por titulación potenciométrica.

Los resultados obtenidos indican que la granulometría tiene gran influencia sobre la eficiencia de retención de iones uranilo y almacenamiento de energía absorbida en la estructura del ZrSiO_4 proveniente de la radiación gamma.

Abstract

Nowadays, several proposals have been made on the storage and final disposal of radioactive waste, one of the alternatives is Deep Geological Storage. This consists of a series of natural and artificial (or engineering) barriers between the radioactive waste and the biosphere, with the objective of not allowing the dispersion of the emissions from the deposited transuranic elements and ensuring their effectiveness until the activity of the radioactive elements have decayed. Therefore, several studies have focused on the development of ceramic materials that have the ability to avoid the dispersion of radionuclides and dissipation of heat emitted by radioactive waste.

In this work, the use of the zirconium orthosilicate or zircon (ZrSiO_4) is proposed for the construction of the engineering barriers that will be used in the Deep Geological Storage. The zircon was isolated by chemical methods, from sea sand from Baja California, Mexico, later the ZrSiO_4 obtained was separated to different grain sizes (100, 200 y 300 mesh), the samples were irradiated with gamma rays produced by ^{60}Co at the Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares, zircon was exposed to gamma doses of 5, 10 y 30 MGy. The non-irradiated samples and samples irradiated with gamma radiation doses were characterized by X-ray diffraction, Infrared spectroscopy, Raman spectroscopy, X-ray photoelectron spectroscopy and thermoluminescent. The results obtained show that the structure of materials were not affected by the effect of gamma radiation, however, by scanning electron microscopy and atomic force microscopy, small changes were observades in the morphology and topography of the study sample as the radiation doses increases.

Afterwards, the uranyl ions adsorption properties on the surface of de non-irradiated and irradiated samples of ZrSiO_4 were evaluated. In addition to increasing the adsorption efficiency the zircon surface was functionalized with phytic acid, by infrared spectroscopy and X-ray photoelectron spectroscopy, the functional groups and energy states due to functionalization of the surface of ZrSiO_4 with phytic acid were identified. The characterization of the surface properties was carried out by determining the surface area, fractal dimension, the optimal hydration time, isoelectric point by mass titration y density of surface sites density by potentiometric titration was evaluated.

The results obtained indicated that grain size has a great influence on the uranyl ion retention efficiency on the surface and energy storage absorbed in the structure of ZrSiO_4 from gamma radiation.

Introducción

En la actualidad se ha buscado promover el uso de diferentes alternativas para la generación de energía eléctrica, una de ellas ha sido la tecnología nuclear, esta es una fuente de energía limpia, segura, confiable y competitiva. La energía producida por la fisión nuclear puede sustituir significativamente el uso de combustibles fósiles (carbón, petróleo y gas) que contaminan la atmósfera y contribuyen en el efecto invernadero. Por otra parte el uso de la energía nuclear adquiere gran importancia en el sector industrial para el desarrollo y mejora de procesos, en la industria farmacéutica y alimenticia ha sido utilizada en la esterilización de productos de un solo uso; en cuanto en la medicina nuclear se emplean en la producción de radiofármacos y técnicas como la radioterapia, mientras que en la agricultura se ha utilizado para el control de plagas [1]. Sin embargo, una vez que los radionúclidos han cumplido su ciclo de vida útil se produce una gran variedad de desechos radiactivos, siendo que por su naturaleza química emiten radiaciones alfa, beta y gamma, además de generar calor como consecuencia de la desintegración radiactiva.

En este trabajo se pone énfasis en la problemática del manejo y disposición final de los desechos provenientes del combustible nuclear gastado, donde los principales componentes son el ^{235}U y productos de fisión, los cuales mantienen la mayor actividad durante los primeros 200 años; de igual manera, se encuentra el ^{239}Pu y ^{240}Pu con un periodo de semidesintegración de 6,600 años y ^{337}Np con un periodo 2,130,000 años [2].

Considerando lo anterior, los residuos radiactivos de alto nivel requieren sistemas de gestión que garanticen su confinamiento y aislamiento definitivo. En la actualidad existen dos fases para su almacenamiento, el primero es el almacenamiento en contenedores de acero reforzado y el segundo es definitivo, Almacenamiento Geológico Profundo (AGP). En el almacenamiento en seco o en contenedores, se recubren las celdas de combustible gastado con un material resistente a la radiación remanente, lo que permite guardar el combustible gastado hasta 300 años. Por su parte, el Almacenamiento Geológico Profundo (AGP), ha llamado el interés ya que al demostrarse su efectividad asegura el confinamiento por periodos extremadamente largos, este sistema consiste en una serie de barreras que tienen como objetivo evitar la dispersión de las emisiones radiactivas y disipación del calor generado por dichos residuos [3].

En este trabajo se propone el uso de $ZrSiO_4$ como material de construcción para la barrera de ingeniería, ya que este material tiene la capacidad de minimizar el acceso de agua, soporta las tensiones mecánicas protegiendo la integridad de la celda del combustible gastado, tiene la capacidad de retardar el transporte de los radionúclidos que pudieran liberarse del sistema y disipar adecuadamente el calor de los residuos y el gas generado en la corrosión de los contenedores [4].

En lo particular, la obtención del $ZrSiO_4$ propuesto, será a partir de la lixiviación de menas naturales. Además, para mejorar su eficiencia de adsorción, se propone la funcionalización de superficie del $ZrSiO_4$ con ácido fítico (IP6), ya que estudios demuestran que este ácido orgánico en solución tiene una alta eficiencia de adsorción de radionúclidos (U, Pu) y metales pesados además de retardar la corrosión de las celdas que contienen el combustible gastado. También se estudiaron los efectos que tendrá la radiación sobre el $ZrSiO_4$ expuesto a altas dosis de radiación gamma en términos de su estructura y microestructura, además, se hizo un seguimiento de su capacidad de sorción de iones uranilo después de la exposición a diferentes dosis de radiación ionizante.

Objetivo general

Estudiar el efecto de altas dosis de radiación gamma sobre las características estructurales y microestructurales de materiales basados en zircón funcionalizado con ácido fítico ($\text{ZrSiO}_4\text{-IP6}$) para su posible aplicación como material adsorbente de iones uranilo.

Objetivos específicos

- Refinación del ZrSiO_4 a partir de menas naturales por métodos de lixiviación.
- Obtención de materiales de ZrSiO_4 modificados mediante su funcionalización superficial con IP6.
- Evaluación del efecto de la exposición a altas dosis de radiación gamma sobre los materiales $\text{ZrSiO}_4\text{-IP6}$ en términos de sus características estructurales y microestructurales.
- Evaluación de la capacidad de sorción de iones uranilo en la superficie de materiales $\text{ZrSiO}_4\text{-IP6}$.

I. Consideraciones Teóricas

1.1 Origen de los residuos radiactivos

La radiactividad es un proceso natural de ciertos elementos presentes en el medio ambiente. Las radiaciones y las sustancias radiactivas tienen muchas aplicaciones en muchos campos de la ciencia y la tecnología, además los dispositivos que aprovechan la reacción de fisión nuclear son empleados en reactores que producen energía eléctrica, la cual ofrece múltiples ventajas: por ser competitiva, segura y garantizar el abastecimiento en energía, minimizando el uso de las reservas de combustibles fósiles y limitando las emisiones de gas carbónico (carbón, petróleo y gas natural). Sin embargo, dado que los residuos radiactivos son un subproducto inevitable del uso de tecnologías nucleares para la producción de electricidad y para la aplicación de prácticas beneficiosas como en la medicina, la agricultura, la investigación y la industria [5-7]; es imperativo el desarrollo de tecnologías para una disposición controlada de los residuos generados.

La Agencia Internacional de Energía Atómica (AIEA) define a los residuos o desechos radiactivos como “toda materia que contiene radionúclidos en una concentración superior a los valores que las autoridades competentes consideren admisibles en los materiales adecuados para ser utilizados sin ningún control y para la que no está previsto ningún uso” [1].

Los residuos radiactivos se generan en las siguientes actividades:

- a) Producción de energía eléctrica por fisión nuclear: se incluyen los residuos generados en todas las etapas de la fabricación de los combustibles nucleares hasta ser usado en los reactores nucleares, los residuos de funcionamiento de las centrales nucleares y los residuos generados en la gestión del combustible gastado.
- b) Aplicaciones de los radioisótopos en la medicina, industria e investigación.
- c) Clausura de instalaciones nucleares y radiactivas: de todas las actividades que producen residuos radiactivos, las que originan una mayor cantidad de residuos son las relacionadas con la generación de la energía eléctrica [2].

1.2 Clasificación de los residuos radiactivos

A diferencia de los desechos tóxicos industriales, los residuos nucleares se pueden clasificar en categorías bien definidas, además que las cantidades implicadas son mucho menores que las de los residuos industriales tóxicos. Los residuos radiactivos se caracterizan esencialmente por la naturaleza de los elementos que contiene y por su actividad por unidad de volumen y masa. A cada uno de estos radionúclidos corresponde un tiempo de vida, el cual indica el tiempo necesario para que su actividad disminuya a la mitad [1].

De acuerdo a la Norma Oficial Mexicana NOM-004-NUCL-2013, se clasifica a los residuos radiactivos con el fin de efectuar de manera segura las operaciones de manejo, tratamiento, acondicionamiento, transporte, almacenamiento temporal y definitivo de los mismos, en función de su naturaleza, el nivel de radiactividad y la vida media de los radionúclidos que lo constituyen en las siguientes consideraciones:

- a) Radionúclidos de vida media larga: son aquellos cuya vida media es mayor de 30 años.
- b) Radionúclidos de vida media corta: son aquellos cuya vida media es menor a 30 años, incluyendo el ^{137}Cs .
- c) El origen y los constituyentes químicos, biológicos y radiactivos que presentan un riesgo radiológico para la población y el ambiente, y aquellos que son considerados como peligrosos.

Considerando lo anterior, los residuos radiactivos se clasifican de acuerdo con la concentración de actividad, la actividad y la vida media de los radionúclidos presentes en estos y su origen como se muestra a continuación en la Tabla 1.1 [1,8].

Tabla 1.1. Principales residuos y su clasificación [1,8].

Residuos radiactivos	Tiempo de vida corta (≤ 30 años)	Tiempo de vida larga (≥30 años)
Nivel muy bajo	Residuos orgánicos (aceites o líquidos de centelleo)	Residuos del mineral de uranio natural. Jales de uranio y torio.
Nivel bajo e intermedio	Residuos que provienen de las aplicaciones de isotopos radiactivos en medicina e investigación.	Distintos elementos que contengan al elemento combustible (Trozos del encamisado, tapones), diversas matrices sólidas (cemento, asfalto)
Nivel Alto	^{137}Cs y ^{90}Sr	Productos derivados de la fisión nuclear (^{129}I , ^{99}Tc), actínidos menores (neptunio, americio y curio) y actínidos mayores (uranio y plutonio)
Residuos mixtos	Dependen de los radionúclidos contenidos	

1.3 Alternativas para la gestión de los residuos radiactivos

Una gestión segura y eficiente de los residuos radiactivos consiste en desarrollar todas las actividades técnicas, económicas y administrativas necesarias para la manipulación, tratamiento, acondicionamiento, transporte, almacenamiento y disposición final de los residuos radiactivos, teniendo en cuenta la minimización de las dosis y los costos involucrados. El objetivo último de la gestión es el confinamiento y aislamiento de los residuos por un periodo de tiempo y en condiciones tales que no implique un riesgo radiológico inaceptable para las personas ni para el ambiente, tanto para las generaciones presentes y futuras.

Para el tratamiento de los residuos radiactivos rigen las mismas pautas que para los residuos de cualquier otra clase; se caracterizan, clasifican y segregan, reducen su volumen, se reutiliza y recicla todo lo que se puede. Además, durante el proceso se aplican los principios de protección radiológica para minimizar la dosis de exposición a las radiaciones ionizantes [9].

Dado que los residuos radiactivos de alta actividad mantienen durante largos periodos su peligrosidad potencial, se han considerado varios métodos para aislarlos, siendo los más relevantes los siguientes:

- a) Transformación por transmutación, alterando el balance de partículas subatómicas, de modo que se lograse la conversión de los radionúclidos en elementos estables. Dicha transformación puede llevarse a cabo en el denominado “amplificador de energía” proyectado para aprovechar la energía procedente de la fisión o transmutación de los actínidos.
- b) Lanzamiento al espacio exterior mediante cohetes espaciales que los alejarían de la atmósfera terrestre.
- c) Evacuación en el subsuelo marino, donde se realizarían sondeos profundos para enterrar los contenedores de los residuos.
- d) Evacuación en los hielos polares, anclándolos mediante cables o hundiéndolos en la corteza terrestre mediante fusión con el hielo.
- e) Almacenamiento en formaciones geológicas de gran estabilidad a profundidades de varios centenares de metros.

Desde el punto de vista de la gestión hay dos grandes tipos en los que se agrupan los residuos, los de baja, media y alta actividad, que son completamente diferentes en comportamiento a largo plazo por lo tanto su almacenamiento es radicalmente diferente como se muestra en la Tabla 1.2 [2,10].

Tabla 1.2. Gestión de residuos radiactivos

		Tiempo de vida muy corta (<100 días)	Tiempo de vida corta (≤ 30 años)	Tiempo de vida larga (≥30 años)
Centenas Bq/g	Actividad baja	Gestión para la desintegración radiactiva en el sitio de producción	Reciclaje y almacenamiento en superficie	
			Almacenamiento en superficie	Almacenamiento a baja profundidad
Millares Bq/g	Actividad media			
Millones Bq/g	Actividad alta	No aplica	Almacenamiento geológico profundo	

En la actualidad existe un amplio consenso en que las opciones de almacenamiento subterráneos en formaciones geológicas, aparecen como las alternativas más razonables y válidas [2].

1.4 Almacenamiento Geológico Profundo

Actualmente, el combustible gastado se encuentra almacenado en las piscinas de las centrales nucleares, en las que el agua cumple funciones de refrigerante y blindaje. A medio plazo se prevé la construcción de una instalación de almacenamiento tipo centralizado para el combustible gastado que independice la operación de las centrales de la gestión de los residuos.

Actualmente se consideran tres tipos de formaciones geológicas como adecuadas para albergar una instalación de este tipo: granito, sal y arcilla. Teniendo en cuenta los escenarios previsibles para el almacenamiento temporal del combustible, la fecha de necesidad del almacenamiento definitivo se estima en torno del 2025-2030.

Los requisitos específicos relativos a la capacidad de aislamiento del repositorio deben ser compatibles con el riesgo potencial de los residuos. Dado que las sustancias radiactivas decaen con el tiempo convirtiéndose en isótopos estables, también se reduce el riesgo potencial que implican. Algunos radionúclidos, sin embargo, tienen periodos de semidesintegración muy largos, por lo que siguen siendo potencialmente dañinos durante largos periodos de tiempo. Por consiguiente, un sistema de aislamiento efectivo debe proporcionar una capacidad de contención sustancialmente completa a lo largo de un periodo comparable al de su tiempo de desintegración y limitar posteriormente la migración de radionúclidos, de tal forma que estos no lleguen al entorno humano en concentraciones peligrosas [2,11]

1.4.1 Sistema multibarrera

El sistema de barreras para el Almacenamiento Geológico Profundo, usado en el confinamiento de los residuos de alto nivel se compone de los residuos que alberga, el material de relleno y sellado, las construcciones de sellado del campo próximo a los residuos, la formación alojante en la que se construye el repositorio, el material o terreno de recubrimiento y los estratos circundantes [11].

Las barreras consideradas en este concepto son de dos tipos: artificiales y naturales. Las barreras artificiales se diseñan, construyen y colocan, mientras que las barreras naturales son seleccionadas y caracterizadas de tal forma que reúnan los requisitos funcionales necesarios para que, en conjunción con las barreras de ingeniería artificiales, confieran al sistema la seguridad adecuada.

Entre los diferentes requisitos funcionales y las características de los componentes de las barreras de ingeniería se pueden mencionar los siguientes:

- a) Aislar el repositorio del agua procedente de los mantos freáticos..
- b) Suministrar protección mecánica frente a posibles eventos sísmicos o disruptivos.
- c) Retardar al máximo la salida de los radionúclidos almacenados que puedan liberarse del sistema combustible gastado-cápsula
- d) Retardo a la llegada del agua: minimizar el acceso de agua al resto de las barreras de ingeniería por sellado, al hidratarse, de las fracturas y fisuras generadas en la excavación.
- e) Constancia en la química del agua: estabilizar y homogenizar la composición química del agua que alcance a los contenedores.
- f) Protección mecánica: soportar las tensiones mecánicas procedentes de la barrera geológica protegiendo la integridad mecánica de la capsula.
- g) Disipar adecuadamente el calor de los residuos y el gas generado en la corrosión de los contenedores [3].

1.4.2 Materiales propuestos para su construcción

Es ampliamente aceptado que la seguridad a largo plazo del repositorio no debe depender principalmente de barreras de ingeniería si no de barreras naturales. De hecho, la idea de almacenamiento a gran profundidad consiste en utilizar sistemas de contención naturales altamente fiables para el aislamiento de los residuos [11]. La función de estos materiales es básicamente construir una zona de protección mecánica y química de las contenedores de almacenamiento y limitar el flujo de agentes agresivos hacia la superficie de los contenedores de almacenamiento y en un tiempo más tardío, limitar el transporte de sustancias radiactivas hacia la geósfera.

Los materiales adecuados para ser utilizados deberán tener baja conductividad térmica y difusividad hidráulica, buena capacidad de adsorción y estabilidad a largo plazo, en la Tabla 1.3 se muestran las propiedades a los que obedece la selección de los materiales propuestos actualmente.

Tabla 1.3. Propiedades físicas de materiales propuestos

Material	Bentonita	Arena/ Bentonita	Sal molida	Briquetas de sal	Arcilla
Densidad (t/m ³)	1.65 - 1.81	1.9	2.200	2	1.6-1.7
Conductividad térmica (W/m K)	0.75	1.5 y 2.4	$3.66 \times 10^{-1} - 2.16 \times 10^{-7} T + 2.86 \times 10^{-6} T^2 + 2.22 \times 10^{-9} T^3$	-	-
Calor específico (J/kg K)	1150	2000 y 2200	-	-	-
Permeabilidad (m/s)	10^{-13}	$10^{-9} - 10^{-10}$ m/s	-	$0.04 - 1.8 \times 10^{-15}$	10^{-9}

Los tipos de rocas considerados actualmente a nivel internacional como candidatos para albergar un repositorio, incluyen sal, el granito, la arcilla, los esquitos y las tobas volcánicas. El granito ha sido seleccionado por Suecia, Finlandia, Suiza y Canadá entre otros, y se ha estudiado como opción en Francia, Japón, Reino Unido y los Estados. Las briquetas, la sal molida y granito fueron seleccionados por Alemania y Holanda y se ha estudiado como opción en Francia y EE UU [11].

II. Estado del Arte

2.1 Materiales sensibles a la radiación

Los detectores de altas dosis han sido usados para el monitoreo de radiación en las centrales nucleares y depósitos de combustible nuclear gastado. En muchos materiales la dosis de radiación que toleran va en el rango de docenas hasta miles de kGy, los materiales luminiscentes de dosis media y alta, por lo tanto, resistentes a la radiación como los monocristales, materiales amorfos (cerámica, vidrio), silicatos naturales (cuarzo, onix, monocristales con trampas profundas incluyendo aquellos que se forman bajo altas dosis de radiación, compuestos nano cristalinos con varias composiciones. La Tabla 2.1 muestra algunos materiales y su resistencia a dosis media-altas de radiación [12].

Tabla 2.1. Ejemplos de materiales sensibles a altas dosis de radiación

Material	Composición química	Tipo de radiación	Rango de dosis
Composito cerámico	BeO-TiO ₂	γ(Co-60)	0.01-10 ³ Gy
Topacio natural brasileño	Al ₂ (SiO ₄) (F,OH)	γ(Co-60) β(Sr-90)	10 ⁻² -10 ³ Gy
Monocristales	YAlO ₃ :Mn ²⁺	γ(Co-60)	10-10 ³ Gy
Policristalino	LiF:Mg, Cu, P	γ(Co-60)	1μGy-10 ³ kGy
Nanocristalino	ZnS:Cu	γ(Cs-137)	10-1-10 ⁴ Gy
Cerámico nanocristalino	α-Al ₂ O ₃ :C,Mg	β(Sr-90)	1-2.5*10 ³ Gy
Polvo nanocristalino	K ₂ Ca ₂ (SO ₄) ₃ :Eu	48 MeV U ³⁺ 75 MeV C ⁶⁺ 90 MeV O ⁷⁺	Arriba de 10 ¹² iones/cm ²

2.1.1 Materiales con matriz de fosfatos

Debido a la presencia de grupos orgánicos en α y γ -fosfatos de zirconio pueden esperarse propiedades de adsorción selectiva para radionúclidos, pero solo puede ser permitido su uso si la estabilidad ante la radiación ionizante es suficientemente buena [13]. Se han propuesto diversos materiales para la contención de residuos radiactivos basados en matrices sintetizadas como el $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$, dicho material fue expuesto a altas dosis de radiación gamma en un rango de 10 a 50 MGy, mediante FTIR el $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$ se observó que los grupos funcionales no fueron afectados por la radiación, por lo que no hay cambios químicos en las bandas a 1630 cm^{-1} de H-O-H característico de la adsorción de agua, las bandas a $1046, 1115$ y 1210 cm^{-1} correspondiente a la vibración ν -P-O de los grupos fosfato, la banda a 557 cm^{-1} fue asignada a la estructura del ZrO_2 . Por otra parte, mediante DRX se observaron ligeros cambios en la orientación preferencial en el patrón de difracción del $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$, este estudio identificó al plano (300) como responsable de las variaciones en la intensidad observados en los picos de difracción a las diferentes dosis de radiación. Se determinó el tamaño de cristalito a diferentes dosis de radiación reportaron un aumento de 183 nm para el $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$ no irradiado, mientras que para el expuesto a 50 MGy aumento a 476 nm .

En cuanto a la morfología del material no irradiado que originalmente era en forma de hojuelas, conforme el material es expuesto a la radiación gamma se observaron los primeros cambios y a solo 10 MGy comenzaron a formarse cristales en forma de cubos bien definidos. Estos cambios morfológicos fueron relacionados a la cantidad de energía recibida, la investigación propone que las hojuelas se fusionan conforme aumenta la temperatura hasta el ordenamiento de su estructura definiéndose en cubos de $4\mu\text{m}$ de longitud, los que fueron asociados a la energía atrapada en la estructura del $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$, la cual fue medida mediante termoluminiscencia inducida encontrando un pico de brillo característico a 475 K [14].

2.1.2 Materiales con matriz de óxido de zirconio

El fenómeno de termoluminiscencia en sólidos es la emisión de luz en un aislante o un semiconductor, el cual se manifiesta durante un calentamiento de un sólido, dicha excitación es inducida por la adsorción de energía proveniente de la exposición a la radiación. El fenómeno de termoluminiscencia ha sido ampliamente estudiado para

describir las propiedades energéticas del ZrO_2 , cuando este compuesto es ocupado como material dosimétrico, por lo cual se han realizado diversos estudios para describir su comportamiento ante la radiación ionizante [15].

El ZrO_2 es clasificado como un semiconductor con ancho de la banda prohibida amplia y tiende a aumentar la conductividad conforme al incremento de la temperatura. Ante la exposición de radiación beta (β) a polvos de ZrO_2 , fueron encontrados cuatro picos termoluminiscentes con máximos a 340, 415, 470 y 540 K, se ha encontrado que las curvas de termoluminiscencia tienen cierta dependencia a las condiciones de preparación de la muestra e impurezas estructurales.

El fenómeno termoluminiscencia del ZrO_2 , describe que los centros de captura de electrones son formados por un ion de zirconio y un oxígeno vacante siendo este último el predominante. La excitación con energía excedente en ZrO_2 produce pares de electrón-hueco en la banda prohibida atrapado rápidamente en sus centros. Los huecos se mueven a través de los lados del cristal, la recombinación de estos huecos produce centros excitados, por lo que esto producirá el fenómeno de termoluminiscencia donde las vacancias de oxígeno determinaran la sensibilidad del ZrO_2 [15]. Por lo anterior, cuando un material dieléctrico es expuesto algún tipo de radiación ionizante o luz ultravioleta, una fracción de electrones libre o huecos pueden ser atrapados por algunos defectos dentro del enrejado del material, suelen ser electrones o huecos de trampa, si las trampas son lo suficientemente profundas, los pares electrones-hueco puede permanecer por un tiempo prolongado atrapados hasta que adquieren la suficiente energía que incremente la probabilidad a que escapen, produciendo radiación electromagnética, el número de electrones-hueco o trampas depende de la dosis de radiación recibida y el número de defectos presentes en el material.

Esto quiere decir que el material por sí mismo determina el número y tipo de sitios metaestables donde los portadores de energía serán atrapados y en consecuencia la energía necesaria para escapar.

La termoluminiscencia del ZrO_2 inducida por diferentes grados de energía de radiación UV, gamma (γ) y rayos X se ha estudiado ampliamente en la fase monoclinica de esta

cerámica, por lo que la eficiencia de adsorción depende del grado de impurezas o dopantes, la sensibilidad depende la estructura y tamaño del cristal. La temperatura a la que se manifiesta el pico termoluminiscente el cual se presenta a 398°K característico de una estructura pura tetragonal. Cuando el ZrO_2 es irradiado, el tamaño del cristal de la fase tetragonal incrementa con un porcentaje menor de fase monoclinica a un tamaño de 31.4 a 54.1 nm, mientras que para la fase tetragonal el promedio del tamaño de cristalito oscila entre 10.5 nm y 18.9 nm.

La señal termoluminiscente producida por la fase monoclinica y tetragonal el principal pico fue encontrado a 403 K con un hombro centrado a 498 K en ocasiones se ha encontrado un tercer pico a 691 K.

Por otra parte resultados previos han mostrado cuando nanopartículas como Sm^{+3} , Eu^{+3} , $\alpha-Al_2O_3$ o Co son incorporadas como impurezas durante el proceso de síntesis de algunos materiales, la señal termoluminiscente incrementa o se estabiliza, aumentando su resistencia a la radiación hasta 80 MGy por lo que este cerámico se ha propuesto como material de construcción para los dispositivos de medición de radiación en la superficie de la tierra y construcción de dosímetros, con la finalidad de aprovecharse su alta sensibilidad a este fenómeno [16-19].

2.1.3 Materiales con matriz de silicatos

Los minerales con matriz de silicatos son materiales sensibles al fenómeno de luminiscencia resistiendo dosis de orden de kGy. Los silicatos presentan curvas termoluminiscentes características, tales como un hombro a 383 K, el pico principal a 438 K y comienza el desvanecimiento de la señal termoluminiscente a 483 K y mantienen un decaimiento lineal en función de la dosis de irradiación recibida [20]. Los minerales de silicio tienen una alta sensibilidad al fenómeno de luminiscencia cuando es irradiado con rayos gamma los electrones del par electrón-hueco son liberados y pueden ser capturados en las vacancias de oxígeno [21].

Los silicatos de litio como el ortosilicato de litio (Li_4SiO_4) y el metasilicato de litio (Li_2SO_3), han sido estudiados para valoración de la estabilidad ante diferentes ambientes tales como radiación gamma y activación neutrónica.

El primer efecto de la radiación es el desplazamiento de átomos como consecuencia de la formación de defectos de Schotky y/o Frenkel. Este desplazamiento puede ocurrir por dos diferentes caminos, el primero por un desplazamiento balístico por transferencia de energía cinética de un proyectil incidente tales como un electrón, protón, neutrón o iones, el segundo es un desplazamiento radiolítico, donde es producido por la conversión de excitaciones electrónicas inducida por la radiación en un movimiento de iones o átomos. El Li_4SiO_4 y Li_2SO_3 fueron irradiados con neutrones térmicos a dosis absorbida de 0.018 MGy y radiación gamma a dosis de 0.01 MGy; después de la radiación, la variación en la composición de los silicatos de litio es mostrado en la Tabla 2.1 [22].

Tabla 2.2. Silicatos de litio irradiados con neutrones térmicos y radiación gamma

Muestra	Neutrones térmicos		Radiación gamma	
	Li_4SiO_4 (%)	Li_2SiO_3 (%)	Li_4SiO_4 (%)	Li_2SiO_3 (%)
A	89.5	10.5	86	14
B	88	12	89	11

En la caracterización estructural de los silicatos de litio, mostró que el enlace Si-O puede ser radiolizado, esto es asociado con los enlaces Si-O-Si y los átomos de oxígeno, que se mueven fuera del centro para unirse a un oxígeno adyacente para formar un peróxido (-O-O-) unido a dos átomos de silicio. Mientras que en DRX la intensidad del pico [-1 0 1] decrece un 51% después de la irradiación por lo que se debe a dos diferentes causas, la primera algunos átomos de litio pueden reaccionar con Li_2SiO_3 para formar Li_4SiO_4 por reacción radiolítica, por otra parte la radiación aumenta la difusión de átomos de litio en la red de Li_4SiO_4 [22].

2.2 Materiales utilizados para la adsorción de elementos radiactivos

Uno de los problemas más importantes que afectan la seguridad durante el almacenamiento geológico profundo de residuos nucleares es la migración de los radionúclidos que pudieran escapar de las barras averiadas de combustible gastado. La adsorción y la precipitación de los iones metálicos son los principales procesos que podrían ralentizar el transporte de contaminantes en las aguas subterráneas, este proceso ocurre durante la retención de radionúclidos, por lo que depende altamente de los condiciones físico-químicas tales como pH, fuerza iónica de la fase acuosa, concentración

del radionúclido, área de superficie y la densidad de adsorción de los sustratos minerales usados en las diferentes barreras del AGP.

La adsorción de los radionúclidos en sustratos minerales se puede explicar mediante dos principales mecanismos como el intercambio iónico y los modelos de complejación en superficie donde se obtiene información de los sitios de superficie reactivos, la naturaleza y estructura de las especies adsorbidas.

Gran cantidad de actínidos pueden estar presentes en los residuos, uno de ellos es el UO_2^{2+} que bajo condiciones oxidantes, está presente como un trans-dióxido móvil que presenta una intensa fluorescencia verde, por otra parte, cuando el ion UO_2^{2+} está en solución tiene la facilidad de formar complejos fuertes con ligantes fosfato, esta propiedad también ha sido observada con iones uranilo en contacto con minerales fosfatados, por lo que, se ha considerado al oxofosfato de zirconio $\text{Zr}_2\text{O}(\text{PO}_4)_2$ como un material idóneo para la retención del ion UO_2^{2+} , además de ser un policristalino de estructura ortorrómbica, resistente a altas temperaturas, insoluble al agua, presenta dos tipos de sitios en los que se puede dar la interacción con los radionúclidos tales como $\equiv\text{Zr-O}$ y $\equiv\text{P-O}$.

Los sólidos fosfatados como el oxofosfato de circonio $\text{Zr}_2\text{O}(\text{PO}_4)_2$ tiene una gran interacción con iones uranilo debido a su estabilidad térmica la sorción aumenta conforme incrementa la temperatura. Se observó la formación de complejos bidentados de esfera interna, por lo que la formación de estos complejos se describen como $((\equiv\text{ZrOH})_2\text{UO}_2^{2+})$ y $((\equiv\text{PO})_2\text{UO}_2)$ [23].

Otro de los materiales estudiados es el ZrSiO_4 como un buen adsorbente de radionúclidos, tales como los cationes de U, Np, Pu, Am y Cm, especialmente en el campo de los repositorios de residuos radiactivos. La elección del silicato de zirconio como sustrato se basa en la presencia de muchos silicatos en la geósfera. El silicato de zirconio se encuentra en fase tetragonal y en algunas ocasiones se encuentra en fase monoclinica como zirconia. Las superficies de sólidos como óxidos, fosfatos o silicatos en suspensión en una solución acuosa se describen comúnmente como superficies hidroxiladas formadas por la disociación de moléculas de agua sobre átomos metálicos de las superficies que complementan su coordinación incompleta. Se considera que en el

uranilo adsorbido sobre el silicato de zirconio, existen dos posibilidades de interacción en la superficie, una de ellas es mediante la formación de un enlace covalente en la interface sólido-líquido: el resto del uranilo adsorberá sobre un grupo hidroxilo portando un átomo de zirconio o uno de silicato, lo que conduce a enlaces tipo $\equiv\text{Zr-O-U}$ o $\equiv\text{Si-O-U}$ [4].

2.3 Materiales modificados con ácidos orgánicos

2.3.1 Ácido oxálico y ácido cítrico

El propósito de estudio de diversos materiales y su interacción con ácidos orgánicos es simular el comportamiento químico de los radionúclidos, incluyendo la interacción con los sólidos naturales como óxidos y arcillas siendo que la sorción de especies radiactivas en minerales puede retardar la migración al ambiente. Sin embargo, la adsorción química puede ser modificada por un agente acomplejante, ya que estos compiten por adsorberse en los sitios en el sólido. Se han estudiado diversos agentes acomplejantes como CH_3CO_2^- , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ y CO_3^{2-} aniones del ácido acético, oxálico y carbónico formando complejos con cationes pesados como UO_2^{2+} [24].

Un ejemplo de la interacción de los ácidos carbónicos es sobre difosfato de circonio (ZrP_2O_7) este conduce a la formación de sitios activos en la interface sólido-líquido, la presencia de ácidos orgánicos en el ZrP_2O_7 revela un incremento en la sorción de uranio en presencia de ácido oxálico por lo que indica que los ligandos orgánicos cambian significativamente su reactividad superficial y tiene mayor efectividad a valores de pH bajos favoreciendo a la formación de complejos ternarios, otro ejemplo de la influencia de los ácidos carbónicos en la sorción de U (VI) es sobre bentonita [25-27].

2.3.2 Ácido húmico

Las sustancias húmicas están presentes en los suelos, sedimentos y aguas naturales. El ácido húmico es una mezcla compleja de compuestos orgánicos con una gran influencia sobre los procesos físicos, químicos y biológicos que se llevan en la superficie terrestre. La influencia del ácido húmico en la sorción de radionúclidos en minerales ha sido ampliamente estudiada, generalmente la presencia del ácido mejora la sorción de iones metálicos a pH bajos y reduce la sorción de los iones metálicos a altos valores de pH. El aumento de la sorción se explica por la sorción del ácido húmico en la superficie del

mineral seguido de la interacción del ion metálico con ácido húmico superficial adsorbido, mientras que la reducción de la adsorción es por la formación de compuestos solubles [28].

Es conocido que las sustancias húmicas pueden ser fuertemente adsorbidas por óxidos y por lo tanto la sorción se lleva a cabo por cuatro mecanismos diferentes por competición de los sitios de sorción, disolución de los óxidos, por cambio de carga superficial y creación de nuevos sitios de adsorción [29].

Se ha estudiado la influencia del ácido húmico para sorción de uranio (IV) con sobre caolín ($\text{Al}_2\text{SiO}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$), los experimentos fueron realizados en un rango de pH de 4 a 8 con una concentración del ácido de 15 -200 ppm. En ausencia de ácido húmico la eficiencia de sorción de iones U (IV) fue de 20 a 40 %, donde la mayor adsorción se llevó a cabo a pH básicos, mientras que cuando el material es modificado superficialmente con el ácido la eficiencia de remoción aumenta hasta el 90% de U (IV), donde las condiciones de experimentación fue a una alta concentración de ácido húmico y a un pH elevado, esta investigación concluye que el ácido húmico tiende a la formación de complejos metal-humatos que tienen la capacidad de evitar el transporte de los radionúclidos a la geosfera, las sustancias húmicas han mostrado una adsorción mejorada de metales a fases minerales especialmente en pH bajos. En caso de los radionúclidos como el U (IV) este forma un complejo con el ácido húmico es inmovilizado en la superficie de la caolinita [30].

Otro estudio aborda la recuperación de uranio (VI) a partir de soluciones acuosas con ácido húmico e inmovilizado el complejo formado sobre columnas de zirconio-arcilla, este sistema obtuvo una máxima remoción de $97.6 \pm 2.1\%$ y $94.7 \pm 3.3\%$ a una concentración inicial de 50 y 100 mg/L respectivamente a un pH de 6.0. El mecanismo de remoción de los iones U (VI) en este sistema fue explicado por medio de una reacción de intercambio iónico entre el radionúclido y la columna de zirconio-arcilla [31].

2.3.3 Ácido fítico

Los problemas ambientales percibidos de la fabricación, uso y tratamiento del combustible nuclear limitan la aceptabilidad de la energía nuclear como alternativa a los combustibles fósiles. Con la potencial expansión mundial el mercado y los valores estratégicos del

uranio aumentarán. Nuevas biotecnologías han demostrado, recuperar eficientemente el uranio proveniente de las escorrentías como fosfato de hidruro de uranilo puro (HUP), por lo que se han propuestos métodos para aumentar la recuperación de este radionúclido [32].

Una propuesta ha sido estudiar el comportamiento e interacción de los radionúclidos con el ácido fítico. Este ácido presenta 6 moles de fosfato/mol es decir un compuesto de anillo de inositol sustituido con hexa-fosfato; tiene 12 protones reemplazables de los cuales cuatro son fuertemente ácidos con $pK_a=1.84$, dos son débilmente ácidos con $pK_a= 6.3$ y 6 son fuertemente dissociables bajo condiciones básicas con $pK_a= 9.7$. Por lo tanto, existe una molécula cargada negativamente en un amplio rango de pH, es decir, la alta carga iónica permite la interacción con iones cargados positivamente, que pueden formarse con uno o más grupos fosfato formando un complejo con solubilidad variable. Con esta característica, tiene una alta afinidad para formar complejos de fitato con cationes de metal multivalentes cargados positivamente. Por esta razón el ácido fítico puede ser usado como un adsorbente en su forma inmovilizada sobre un soporte sólido tales como zeolitas, bentonitas u otros soportes porosos inorgánicos.

También se ha demostrado que los fosfatos de inositol se adsorben fuertemente sobre hierro, óxidos de aluminio, arcillas, minerales de hidrox-intercalados, suelos ácidos y suelos volcánicos. La interacción el ácido fítico en el soporte se produce a través de sus grupos fosforo y el número de fosfatos implicados depende del impedimento estérico del resto orgánico, las propiedades del mineral como el grado de cristalinidad, porosidad superficial y área específica, los sitios de adsorción reactivos disponibles, la distancia entre hidroxilos disponibles y la química del sustrato propuesto [34,35]

Otro tipo de materiales, con una fuerte interacción con el ácido fítico en cualquier rango de pH, son la goethita, illita y caolinita, vermiculita, esmectita. La funcionalización de la montmorillonita, boehmita y óxido férrico también se ha reportado a pH bajos [33-35].

El ácido fítico también ha sido ampliamente estudiado debido a su capacidad de recuperar metales pesados de los residuos, su mecanismo se basa en liberar fosfato orgánico (HPO_4^{2-}), lo que permite que los cationes metálicos (M^+) precipiten dando un complejo de

la forma MHPO_4 [32]. Se ha observado que el precipitado MHPO_4 no es afectado por la presencia de Cs y Sr, comúnmente contenidos en el líquido de residuos radiactivos, o después de la exposición de grandes dosis de radiaciones ionizantes. Mediante estudios de fluorescencia se ha identificado este precipitado de uranilo con especies fosfatadas como una chernikovita $(\text{H}_3\text{O})(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ [36].

Con base en lo anterior, puede visualizarse que el ZrSiO_4 es un material idóneo para ser utilizado en la construcción de la barrera de ingeniería en los sistemas de almacenamiento geológico profundo, siendo que sus propiedades morfológicas y estructurales no son afectadas debido a la exposición a altas dosis de radiación gamma, además de ser un buen adsorbedor de iones uranilo. Además, se puede mejorar la eficacia de remoción de iones uranilo cuando la superficie del ZrSiO_4 es funcionalizada con moléculas biológicas, tales como el ácido fítico siendo que este ácido tiene un efecto acomplejante sobre isotopos radiactivos y por lo tanto evitara su dispersión al ambiente.

III. Metodología Experimental

3.1 Códigos de las muestras de silicato de zirconio

Debido a que se utilizaron diferentes variables en el tratamiento de las muestras, los códigos asignados fueron en función de la apertura de malla y la dosis de irradiación gamma a la que fueron sometidos, los cuales son detallados en la Tabla 3.1.

Tabla 3.1. Código y descripción de las muestras de $ZrSiO_4$

Código	Descripción
1ZSO0MGy	$ZrSiO_4$ tamizado a 100 mallas sin irradiar
2ZSO0MGy	$ZrSiO_4$ tamizado a 200 mallas sin irradiar
3ZSO0MGy	$ZrSiO_4$ tamizado a 300 mallas sin irradiar
1ZSO5MGy	$ZrSiO_4$ tamizado a 100 mallas e irradiado a 5 MGy
2ZSO5MGy	$ZrSiO_4$ tamizado a 200 mallas e irradiado a 5 MGy
3ZSO5MGy	$ZrSiO_4$ tamizado a 300 mallas e irradiado a 5 MGy
1ZSO10MGy	$ZrSiO_4$ tamizado a 100 mallas e irradiado a 10 MGy
2ZSO10MGy	$ZrSiO_4$ tamizado a 200 mallas e irradiado a 10 MGy
3ZSO10MGy	$ZrSiO_4$ tamizado a 300 mallas e irradiado a 10 MGy
1ZSO30MGy	$ZrSiO_4$ tamizado a 100 mallas e irradiado a 30 MGy
2ZSO30MGy	$ZrSiO_4$ tamizado a 200 mallas e irradiado a 30 MGy
3ZSO30MGy	$ZrSiO_4$ tamizado a 300 mallas e irradiado a 30 MGy
3ZSO30MGyRec	$ZrSiO_4$ tamizado a 300 mallas e irradiado a 30 MGy con tratamiento térmico
3ZSO0MGyM	$ZrSiO_4$ tamizado a 100 mallas sin irradiar con fase monoclinica
IP6	Ácido Fítico
NCO	Perclorato de Sodio

3.2 Refinación del $ZrSiO_4$ a partir de menas naturales por métodos de lixiviación.

El proceso de extracción del $ZrSiO_4$ a partir de menas naturales se llevó a cabo en una suspensión de 100 g de un lecho de arena con alto contenido de zircón, el cual, se puso en contacto con 30 mL de una solución ácido fluorhídrico como agente lixiviante, esta suspensión se calentó en un baño de arena durante 48 horas. Posteriormente la fase sólida fue separada con un filtro de fibra de vidrio El ácido remanente fue removido con lavados con agua desionizada. El sólido reaccionó con 100 mL de una solución de hidróxido de sodio NaOH (1:1), posteriormente se lavó con 200 mL de agua desmineralizada caliente. Finalmente, el sólido obtenido se calcinó a 950°C durante 8

horas, después fue triturado en un mortero de ágata y clasificado por tamaños usando tamices con número de malla ASTM #100, #200, #300.

3.3 Análisis por activación neutrónica

Para la determinación de los lantánidos presentes en el $ZrSiO_4$, se colocó 1 g de material natural y tamizado a 100 mallas en contenedores de vidrio para su análisis, posteriormente las muestras fueron irradiadas junto con patrones respectivos (lantánidos) en el Reactor Nuclear Triga Mark III del Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares (ININ). Las muestras fueron irradiadas durante 5, 10, 20 y 25 días en el Sistema de Irradiación Fijo de Cápsulas (SIFCA). Se detectó la radiactividad a los 5 días de decaimiento, con un flujo neutrónico de 1.68×10^{12} neutrones/s/cm², la cuantificación fue medida con un detector de germanio hiperpuro acoplado a un multicanal durante 5 minutos, el experimento se realizó por duplicado.

3.4 Irradiación gamma del $ZrSiO_4$

Se colocaron 15 g $ZrSiO_4$ tamizado a sus diferentes aperturas de malla en contenedores de aluminio, los cuales fueron expuestos a radiación gamma con una fuente de ^{60}Co , en un irradiador industrial Atomic Energy of Canadá Limited (AECL) modelo JS-6500 del ININ, la velocidad de dosis de exposición de campo ocupado por las muestras se evaluó con dosímetros L8-C1 (Nordion®) de acrílico rojo, la dosis de exposición fueron a 5, 10 y 30 MGy.

3.5. Propiedades Termoluminiscentes

La señal de termoluminiscente del $ZrSiO_4$ irradiado fue medido por un analizador termoluminiscente Harshaw TL 4000 acoplado a una PC, la integración de la señal constante en un intervalo de 303 K a 603 K con una razón de calentamiento constante de 5°C/s, las lecturas se realizaron en una atmósfera de N_2 para evitar desviación de la señal.

3.6 Caracterización estructural y microestructural

3.6.1 Difracción de rayos X

La identificación de la fase obtenida se evaluó mediante un difractómetro de rayos X D8 Discover, usando una fuente de radiación de Cu K α ($\lambda=1.540 \text{ \AA}$) y 20 mA. El difractograma fue obtenido en un intervalo de 4° a 70° en un ángulo 2 θ . Los patrones de difracción de rayos X se compararon con las tarjetas de la Joint Committee of Powder Diffraction Standards (JCPDS).

3.6.1.1 Obtención de los parámetros estructurales y microestructurales de los materiales de estudio

La determinación de los parámetros de red, se utilizó el software FullProf, en la variante "Metodo Rietveld", considerando los parámetros de red y grupo espacial reportados en la tarjeta PDF-01-076-0865.

3.6.2 Microscopia electrónica de barrido

La morfología del ZrSiO $_4$, se analizó mediante un microscopio electrónico de barrido marca JEOL JSM 5900LV acoplado con una sonda (Oxford) para espectroscopia de energía dispersa (EDS) para la determinación de la composición de las muestras.

3.6.3 Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier

Los espectros infrarrojos, se obtuvieron utilizando un espectrómetro PEKIN-ELMER modelo 1600-FTIR, se operó en un intervalo de número de onda de 4000 a 400 cm $^{-1}$, la preparación de las muestras se realizó con bromuro de potasio (KBr) grado infrarrojo el cual fue homogenizado junto con la muestra de ZrSiO $_4$ en un mortero de ágata, para la posterior obtención de pastillas por prensado. Se analizó el número de onda e intensidades para la identificación de los enlaces característicos y predominantes.

3.6.4 Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X

La composición elemental y las energías de enlace de los elementos presentes en las muestras, se obtuvieron en un espectrofotómetro modelo K-alpha de Thermo Scientific, que emplea una fuente de Al K α (1486 eV), a un paso de energía de 25 eV y un tamaño de paso de 0.03 eV, para la compensación de carga de las muestras estuvieron bajo un

flujo de argón, además se realizó una calibración del espectro con respecto a la señal de C 1s a 285 eV.

3.6.5 Espectroscopia Raman

Los espectros Raman se realizaron en un equipo Horiba Jobin Yvon modelo Labram HR 800 equipado con un microscopio confocal Olympus modelo BX41, como fuente de irradiación, se empleó un láser de 663 nm, además el análisis fue empleado un objetivo 50X, se utilizó un filtro D06 con un arreglo de 400 μm . Con el propósito de disminuir la señal del ruido de los espectros se utilizaron alrededor de 150 adquisiciones con un tiempo de exposición de 2 segundos, el espectro se realizó en un rango espectral de 100 a 1500 cm^{-1} y finalmente los espectros fueron calibrados usando la línea de silicio ubicada a 521 cm^{-1} .

3.6.6 Microscopia de fuerza atómica

Para observar la topografía de la superficie de los materiales estudiados, se realizó con el equipo Digital Instruments, Veeco Metrology Group. Version 4.22ce, las imágenes se obtuvieron en modo de no contacto.

3.7 Caracterización superficial

3.7.1 Área superficial

Las características texturales de superficie específica se determinaron por fisisorción de N_2 , las isotermas de adsorción fueron obtenidas por el método BET multipunto y BJH para desorción en un equipo Quanta Chrome ASiQwin.

3.7.2 Punto isoeléctrico

La determinación del punto isoeléctrico se realizó empleando la técnica de titulación en masa, la cual consistió en poner en contacto en un tiempo determinado diferentes cantidades de sólido en un volumen constante y después se midió el pH. En una balanza analítica se pesaron diferentes cantidades de sólido (0.01, 0.1, 0.5, 1.0, 1.5 y 2 g) de ZrSiO_4 , se agregó a cada uno 10 mL de NaClO_4 0.1M y se pusieron en contando por 24 horas, haciendo uso de un rotor, fueron centrifugadas, separando la fase líquida de la acuosa y se midió el pH sobrenadante con un potenciómetro marca Titralab 90 (Titulador

potenciométrico). Los resultados se graficaron pH contra masa para obtener el punto isoeléctrico.

3.7.3 Densidad de sitios de superficie

Para determinar la actividad de especies hidroxiladas provenientes de la hidratación en la superficie del material, se realizaron titulaciones potenciométricas de suspensiones de 1 g de sólido en 10 mL de solución de NaClO_4 ó IP6 en una celda de vidrio, a la que se le adaptó un electrodo medidor de pH y una sonda de gas N_2 . Se midieron las variaciones de pH con un titulador potenciométrico marca Titralab 90.

3.8 Funcionalización del ZrSiO_4 con IP6

Una vez que las muestras fueron expuestas a la radiación, se realizó una modificación superficial con ácido fítico (IP6) en concentración 0.1 M. En lotes de 2 g de ZrSiO_4 fueron puestos en contacto con 40 mL de IP6, la suspensión fue depositada en tubos cónicos de poliestireno, manteniendo en agitación durante 48 horas a un pH 2.0 constante. La muestra fue centrifugada a 25000 rpm durante 60 minutos, posteriormente el sobrenadante fue retirado. La muestra fue filtrada y lavada con 40 mL de agua desionizada para eliminación del ácido remanente. Finalmente, el sólido fue secado en una estufa durante 24 horas a 70°C. Para corroborar la modificación superficial se realizó caracterización por XPS y FTIR para identificar los estados energéticos y enlaces químicos característicos del IP6, siguiendo con la misma metodología para los sistemas de referencia hidratados con NaClO_4 .

3.9 Sorción de U (VI) en los materiales irradiados y funcionalizados

Los experimentos de sorción fueron llevados a cabo mediante el método batch en tubos de polietileno cónicos a condiciones estándar de presión y temperatura. Se tomaron muestras de 100 mg de ZrSiO_4 los cuales estuvieron en contacto con 10 mL de una solución de $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ a una concentración de 5×10^{-4} M disuelto en NaClO_4 con una fuerza iónica de 0.1 M. La suspensión fue agitada por 48 horas, el pH de la solución fue ajustado con la adición de NaOH 0.25 M y HClO_4 0.1 M. Después del proceso de adsorción, la fase sólida fue separada del líquido, la cual se utilizó para determinar la concentración remanente en la solución mediante un espectrofotómetro de centelleo

liquido Packard TRI-CARB 2700TR, el tiempo de conteo fue de 30 minutos por cada muestra, el líquido de centelleo utilizado fue ULTIMAGOLD AB marca Packard.

IV. Resultados

4.1 Refinación del $ZrSiO_4$

Mediante difracción de rayos X, se identificó que el material extraído a partir de arena de mar y su posterior clasificación por tamaños de apertura de malla #100, #200 y #300, corresponde a silicato de zirconio ($ZrSiO_4$), según lo reportado en la tarjeta PDF 01-076-0865. El material propuesto de origen natural presenta una estructura tetragonal centrado en el cuerpo y grupo espacial $D_{4h}19 I4_1/amd$. En los patrones de difracción de rayos X mostrados en la Figura 4.1, se observa que para los tres tamaños de estudio el plano preferencial es en (202); sin embargo la muestra a malla 300 (3ZSO0MGy) presenta reflexiones correspondientes a ZrO_2 , cuyas posiciones son los planos preferenciales (111) y (111) característicos de esta segunda fase, identificados por la tarjeta PDF-04-004-4339.

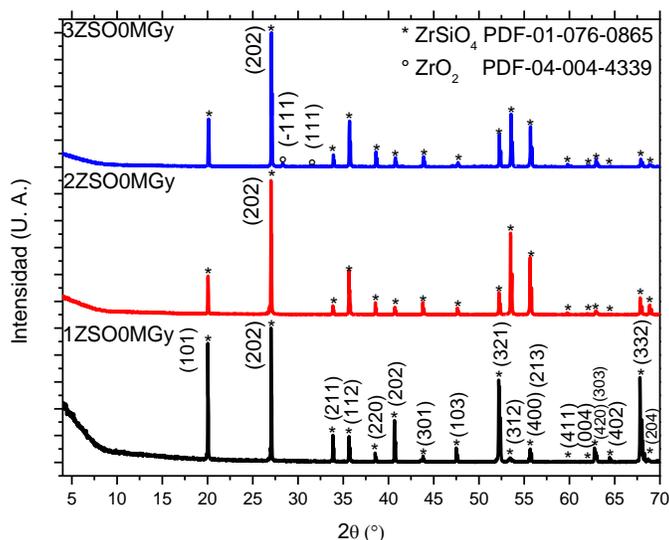


Figura 4.1. Patrón de difracción de electrones del $ZrSiO_4$ sin irradiar

Mediante microscopía electrónica de barrido se observó que la morfología del $ZrSiO_4$ aún sin irradiar, se trata de sólidos densos con superficie alisada y partículas de menor tamaño ancladas sobre la superficie como se aprecia en la Figura 4.2.a, también se puede observar la sección transversal de una partícula de $ZrSiO_4$ a malla #200 como consecuencia de la trituration a la que fue sometido, mientras que en la Figura 4.2.b, corresponde a una partícula de malla #300 de morfología similar.

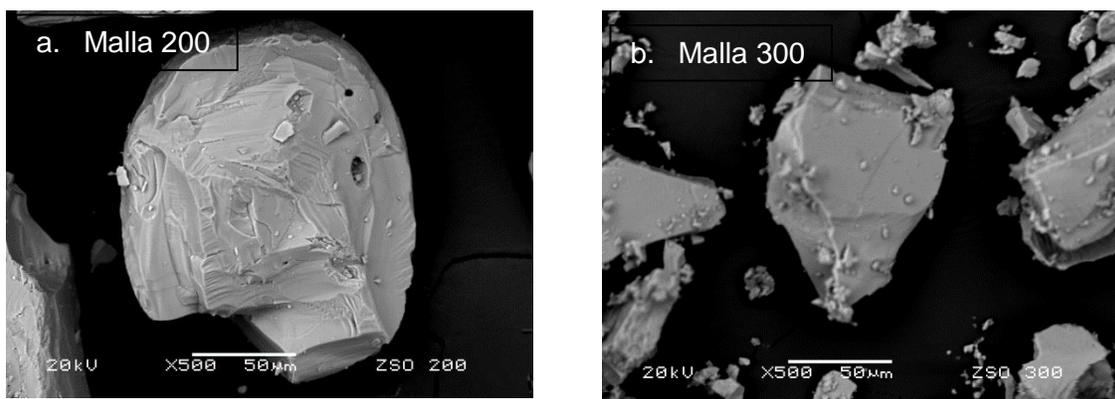


Figura 4.2. Micrografías de $ZrSiO_4$ sin irradiar a) Sección transversal malla 200, b) Sección transversal malla 300

4.2 Irradiación gamma del $ZrSiO_4$

4.2.1 Análisis por activación neutrónica

Mediante análisis por activación neutrónica se edificaron los radioelementos (Tabla 4.1), presentes en la estructura del $ZrSiO_4$ que pudieran favorecer el fenómeno de adsorción de energía del $ZrSiO_4$ como material termoluminiscente. Cabe destacar la presencia de uranio en 235 ± 40 ppm y europio 215 ± 21 ppm en mayor concentración favorece al proceso de metamictización de la estructura cristalina por decaimiento alfa del uranio.

Tabla 4.1. Análisis elemental de las muestras por la técnica de activación neutrónica

Elementos	Muestra $ZrSiO_4$	
	1 ppm	2 ppm
Uranio	235 ± 40	200 ± 40
Yterbio	160 ± 25	140 ± 25
Samario	20 ± 2	10 ± 1.5
Terbio	2.17 ± 0.40	4.20 ± 0.50
Europio	215 ± 21	271 ± 25
Lantano	15 ± 2	9 ± 1
Lutecio	14 ± 3	13 ± 3
Cerio	60 ± 12	57 ± 9
Gadolinio	22 ± 5	19 ± 4

4.3 Propiedades Termoluminiscentes

Cualitativa y macroscópicamente, el $ZrSiO_4$ sin irradiar obtenido, fue un polvo cristalino color blanco, sin embargo, uno de los efectos visibles de la irradiación es el cambio de coloración a ámbar, el cual es característico del zircón cuando en condiciones naturales es expuesto a cualquier tipo de radiación ionizante, tales como el decaimiento alfa de los lantánidos presentes en la estructura o radiación gamma. Otra consideración importante es que el $ZrSiO_4$ sin irradiar no presenta señal termoluminiscente.

4.3.1 Señal Termoluminiscente del $ZrSiO_4$ irradiado

Las curvas de brillo correspondientes al sistema tamizado a malla #100 e irradiado a diferentes dosis de radiación gamma (5, 10 y 30 MGy) representadas en la Figura 4.3, fue observado que mediante análisis por deconvolución se encontraron cinco máximos en 401 ± 2.5 K, 462 ± 2.5 K, 504 ± 2.5 K, 546 ± 1.2 K y 587 ± 1.2 K, además la dosis máxima absorbida fue a 10 MGy y un desvanecimiento súbito a 30 MGy, por lo que, la adsorción de energía no presenta un comportamiento lineal en función del aumento de dosis de irradiación.

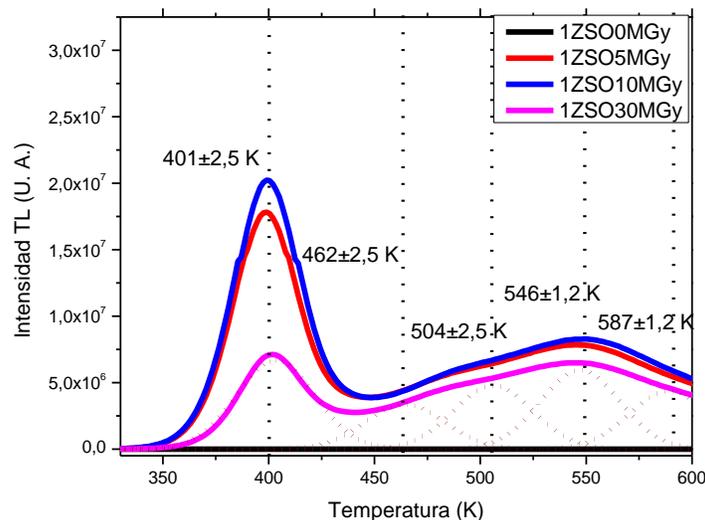


Figura 4.3. Curva de luz del $ZrSiO_4$ tamizado a 100 mallas e irradiado a 5, 10 y 30 MGy.

Las curvas de luz en el sistema de apertura de malla #200 e irradiado con gammas a 5, 10 y 30 MGy mostradas en la Figura 4.4, presentaron mayor intensidad termoluminiscente respecto a los sistemas tamizados a 100 y 300 mallas, además los picos máximos se mantienen en 402 ± 2.0 K, 462 ± 2.5 K, 502 ± 2.5 K, 544 ± 1.2 K y 584 ± 1.2 K, mientras que la saturación fue alcanzada hasta 10 MGy, también presenta el mismo comportamiento que el sistema a 100 mallas donde hay una disminución en la intensidad del pico 402 ± 2.0 K cuando el $ZrSiO_4$ es irradiado a 30 MGy.

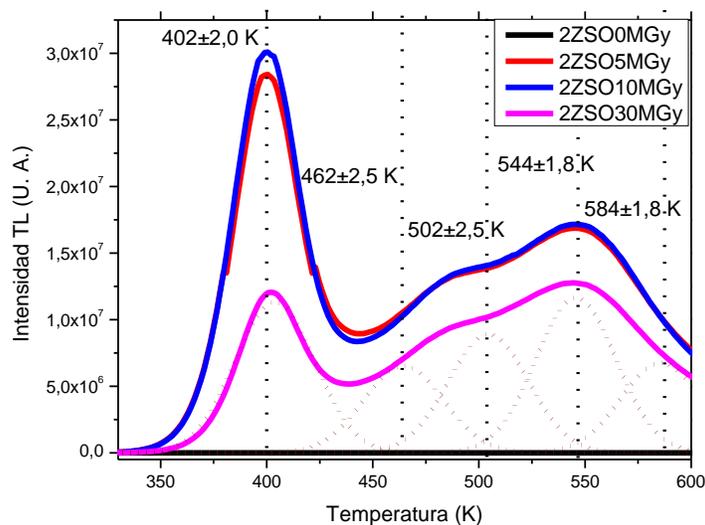


Figura 4.4. Curva de luz del $ZrSiO_4$ tamizado a 200 mallas e irradiado a 5, 10 y 30 MGy

En el análisis por deconvolución de las curvas de luz del sistema tamizado a 300 mallas e irradiado a diferentes dosis de radiación gamma mostrado en la Figura 4.5, revela un ligero desplazamiento en la posición de los picos máximos cuando el material es irradiado a 30 MGy además se observa una deformación de curva de brillo debido al traslape de las energías liberadas de los sitios Zr^{4+} y SiO_4 , los picos máximos fueron encontrados en 407 ± 3.9 K, 457 ± 3.7 K, 503 ± 4.5 K, 548 ± 3.3 K y 592 ± 14.0 K llegando a la saturación solo hasta 5 MGy por lo que a menor tamaño de partícula la eficiencia de absorción de energía es disminuida.

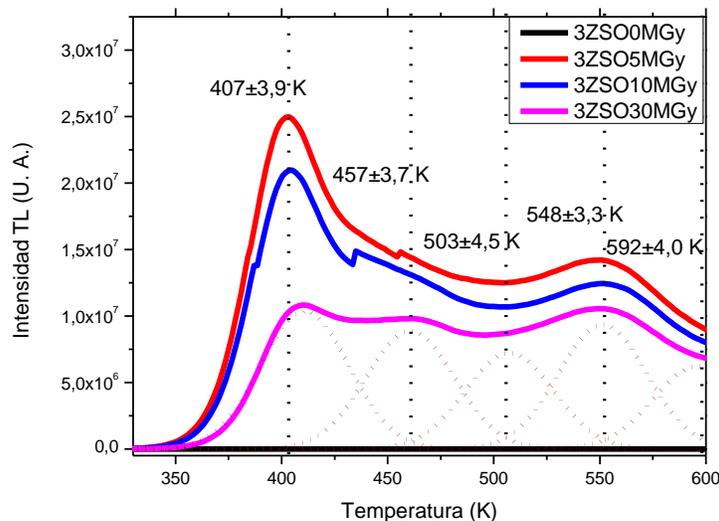


Figura 4.5. Curva de luz del $ZrSiO_4$ tamizado a 200 mallas e irradiado a 5, 10 y 30 MGy

En los sistemas a tamizados a malla # 100, #200 y #300 se distinguen 5 máximos, el primero en 403 ± 4 K, es típico de la mayoría de los silicatos que previamente han sido irradiados con fuentes externas (radiación gamma), en el $ZrSiO_4$ la aparición de este pico con mayor intensidad respecto a los restantes, es debido a la radiación interna, lo que produce un movimiento de álcalis que generan un alto número de pares electrón-hueco en la red; algunos de estos huecos pueden ser capturados formándose centros $[SiO_4/Zr^{4+}]$. Cuando la energía suministrada es suficiente, se produce una recombinación de electrones con los huecos atrapados en posiciones adyacentes a Si/Zr^{4+} que reduce el número de compensadores de carga induciendo la emisión luminiscente en los centros $[SiO_4]^0$.

Los otros máximos, que aparecen solapados, son componentes que forman la emisión continua que aparece a alta temperatura (a partir de 473 K) por lo que los últimos picos se correlacionan con las alteraciones de la red cristalina, estas variaciones podrían ser asociadas a procesos como transiciones de fases parciales microestructurales o reacciones redox ($Zr^{4+} + 4e^{-} \rightarrow Zr^0(s)$), que se producen debido a la irradiación.

La aparición de otro máximo en 503 ± 1 K podría estar ligado a los procesos característicos que se observan en una distribución continua de trampas y que estarían relacionados con la formación-aniquilación de centros de emisión $[SiO_4/Zr^{4+}]$ y $[SiO^4]$, debido a los procesos de autodifusión iónica de cationes a lo largo de diferentes interfaces cristalinas y procesos de deshidroxilación que se produce como consecuencia de una reacción de sustitución del Zr^{4+} en la estructura cristalina. Además de los cinco picos termoluminiscentes es muy probable que la parte de la luminiscencia producida pudiera ser parcialmente debida a la presencia de ZrO_2 monoclinico, que pudiera estar presente en cantidades por debajo del límite de detección de difracción de rayos X [37].

4.4 Caracterización estructural y microestructural

4.4.1 Difracción de rayos X

En patrones de difracción de rayos X de los sistemas estudiados a diferentes tamaños de malla (#100, #200 y #300), se identificó la fase predominante corresponde al $ZrSiO_4$ de estructura tetragonal según lo reportado en la tarjeta PDF-01-076-0865 donde sin importar la apertura de malla el plano preferencial es (200), a excepción de las muestras 1ZSO10MGy, 2ZSO5MGy donde el plano preferencial es (112), este comportamiento ya ha sido reportado por Holland & Gottfried en 1955, como efecto de la radiación por partículas α provocada por el decaimiento radiactivo de los isotopos de U y Th presentes, los cuales provocan desplazamientos de átomos de Zr^{+4} en la estructura del $ZrSiO_4$ [22, 38-40].

En el sistema a malla #100 se identificó algunas reflexiones adicionales a la fase predominante, las cuales fueron identificadas por la tarjeta PDF-04-004-4339 asignadas a la fase ZrO_2 monoclinica como se observa en la Figura 4.6, la presencia de esta segunda fase es debido a que en la estructura cristalina del zircón son cadenas que comparten bordes alternados de tetraedros SiO_4 con dodecaedros de ZrO_8 extendidos en paralelo al

eje cristalográfico c , sin embargo el zircón no es completamente cristalino debido a los desórdenes atómicos provocados por la radiación como consecuencia el número de coordinación de ZrO_{12} (dodecaedro) disminuya a ZrO_8 (octaedro), el cual es característico a la fase ZrO_2 monoclinica [41-43].

También se observa que la intensidad de la reflexión del plano (101) posicionado en $2\theta = 20.02^\circ$ es mayor en la muestra sin irradiar (1ZSO0MGy) y va disminuyendo de intensidad conforme se aumenta la dosis de radiación en 1ZSO5MGy y 1ZSO30MGy, mientras que en 1ZSO10MGy el plano (200) desaparece y la intensidad del pico en (112) aumenta.

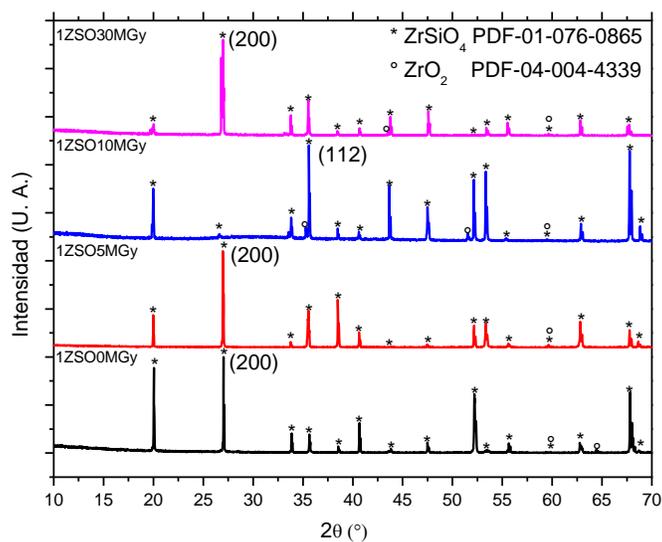


Figura 4.6. Patrones de difracción de rayos X correspondientes al $ZrSiO_4$ (#100) sin irradiar e irradiado a diferentes dosis

En el sistema tamizado a número de malla #200 la fase predominante identificada fue $ZrSiO_4$, al igual que en el sistema anterior se observaron pequeñas reflexiones atribuidos a una fase de ZrO_2 monoclinica, adicionalmente a un costado de la reflexión del plano (200) se observó un pico de menor intensidad la cual corresponde a la fase de SiO_2 identificada por la tarjeta PDF-00-033-1161 este fenómeno es presentado principalmente en los materiales irradiados 2ZSO5MGy y 2ZSO10MGy como se muestra en la Figura 4.7. La hipótesis de esta separación de fases es atribuida al arreglo cristalográfico no uniforme de la estructura del zircón que ha sufrido un proceso de metamictización es decir, la estructura del zircón ha sufrido desordamientos atómicos los cuales provocan una amorfización del arreglo cristalográfico, en el cual hay regiones ricas en ZrO_2 y también zonas ricas en SiO_2 durante la exposición a la radiación [43-45].

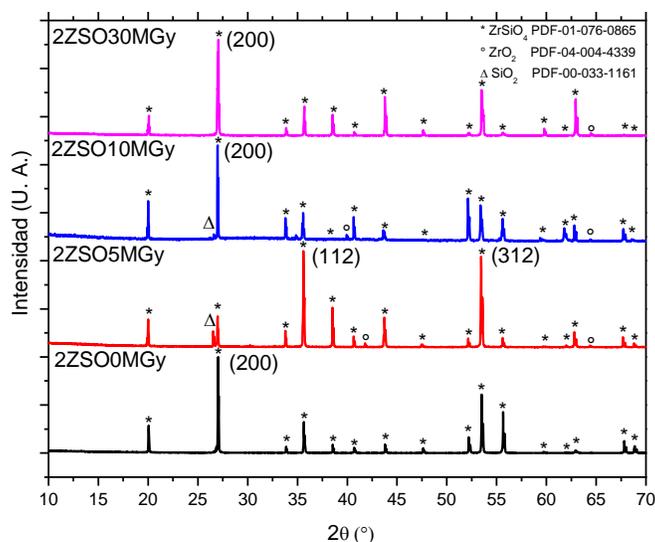


Figura 4.7. Patrones de difracción de rayos X correspondientes al $ZrSiO_4$ (#200) sin irradiar e irradiado a diferentes dosis

El patrón de difracción mostrado en la Figura 4.8 corresponde al sistema a malla 300 presenta el mismo fenómeno de separación de las fases en $ZrSiO_4$, ZrO_2 y SiO_2 amorfo como es observable en los sistemas anteriores, con la particularidad que la fase de ZrO_2 monoclinica se encuentra presente desde que el material no está irradiado y se mantiene aún al aumento de la dosis de radiación gamma, mientras que la fase SiO_2 amorfa se presenta en 3ZSO10MGy y 3ZSO30MGy.

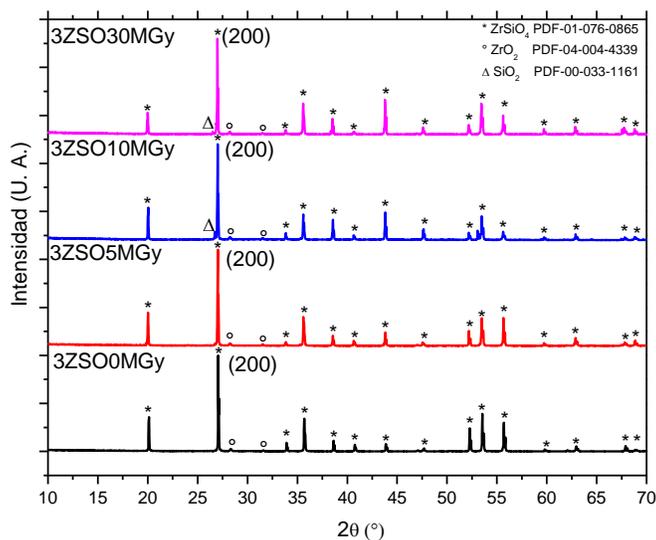


Figura 4.8. Patrones de difracción del $ZrSiO_4$ (#300) sin irradiar e irradiado a diferentes dosis

Los parámetros de celda calculados en los sistemas a malla #100, #200 y #300 los cuales fueron comparados con los reportados en la tarjeta PDF-01-076-0865 presentan pequeñas diferencias sobre los ejes cristalográficos *a* y *c*, atribuidos probablemente al reacomodo de los cationes Zr^{+4} provocados por la radiación que favorecen al estado metamórfico y tiende a variar el volumen de la celda [46,47]; los valores calculados son reportados en la Tabla 4.2 tal que en el sistema a 100 mallas se observa una disminución sobre el eje *a*, en 200 mallas una expansión en *a*, mientras que en 300 mallas una compresión sobre este eje.

Tabla 4.2. Parámetros de celda del $ZrSiO_4$

Muestra	[a]=[b]	[c]	c/a	Volumen
PDF 01-076-0865	6.607	5.982	0.905	261.13
1ZSO0MGy	6.627	5.997	0.907	262.27
1ZSO5MGy	6.609	6.002	0.908	262.23
1ZSO10MGy	6.608	5.971	0.903	260.76
1ZSO30MGy	6.606	5.987	0.906	261.36
2ZSO0MGy	6.606	5.986	0.906	261.23
2ZSO5MGy	6.609	5.986	0.905	261.56
2ZSO10MGy	6.612	5.996	0.906	262.17
2ZSO30MGy	6.610	5.980	0.904	261.35
3ZSO0MGy	6.606	5.985	0.906	261.22
3ZSO5MGy	6.603	5.988	0.906	261.12
3ZSO10MGy	6.604	5.987	0.906	261.13
3ZSO30MGy	6.603	5.986	0.906	261.03

4.4.2 Microscopia Electrónica de Barrido

La morfología observada mediante microscopia electrónica de barrido, corresponde a las muestras que fueron expuestas a 5 MGy referido al lote tamizado a 100 mallas (Figura 4.9). Se estimó un tamaño promedio de partícula de 234 μm , la superficie del sólido presenta alisamiento y en algunas partículas es posible visualizar superficies de fractura debido a la molienda al que fue sometido, no se observó que el material haya sido degradado por efecto a la exposición de la radiación gamma a 5 MGy.

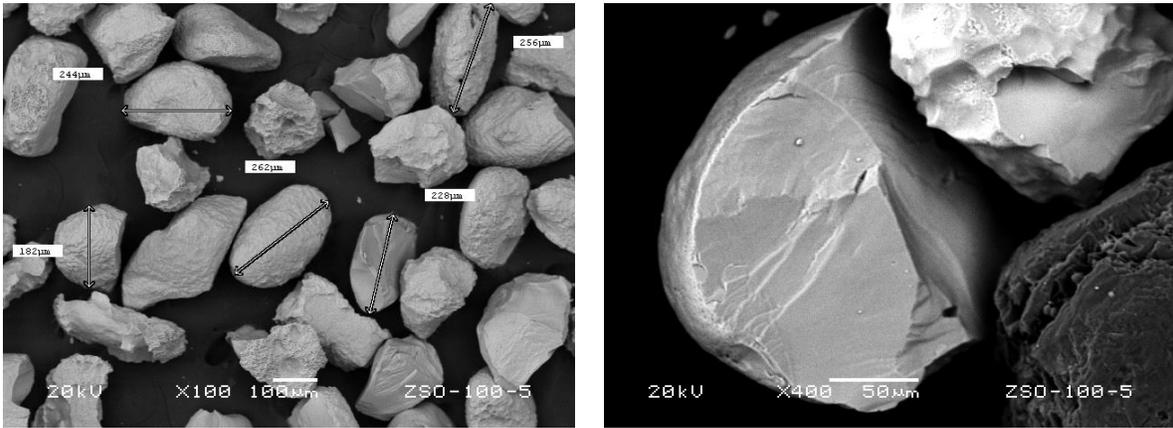


Figura 4.9. $ZrSiO_4$ tamizado a 100 mallas expuesto a 5 MGy de radiación gamma: a) Distribución de tamaño de partícula en las muestras de zircón y b) detalle de una superficie de fractura por efecto de la molienda

En el $ZrSiO_4$ tamizado a 200 mallas y expuesto a una dosis de 5MGy (Figura 4.10), fue estimado un tamaño promedio de 149 μm , la mayor parte de las caras de las partículas es plana, donde también se pudo observar las superficies de fractura debido al proceso de conminución al que el material fue sometido.

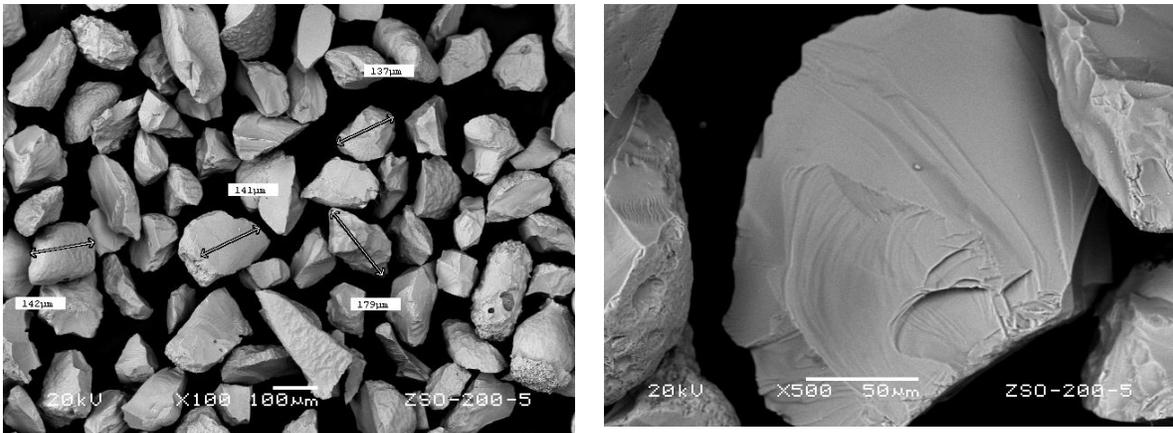


Figura 4.10. $ZrSiO_4$ tamizado a 200 mallas expuesto a 5 MGy de radiación gamma: a) Distribución de tamaño de partícula en las muestras de zircón y b) detalle de una superficie de fractura por efecto de la molienda.

El sólido expuesto a una dosis de 5 MGy y tamizado a 300 mallas (Figura 4.11), se encontró un tamaño promedio de partícula de 110 μm ; además, en la superficie del material se observan partículas de menor tamaño atribuidas a una fracción de finos del mismo material.

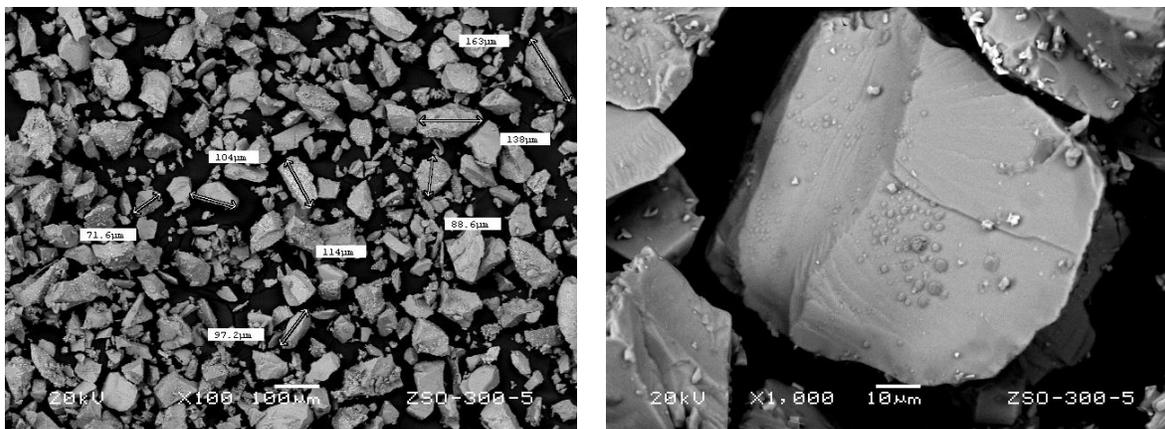


Figura 4.11. ZrSiO_4 tamizado a 300 mallas expuesto a 5 MGy de radiación gamma: a) Distribución de tamaño de partícula en las muestras de zircón y b) Detalle de una superficie de fractura por efecto de la molienda.

4.4.3 Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier

El análisis por espectroscopia infrarroja de las muestras a apertura de malla 100 mostró algunas diferencias entre la muestra sin irradiar (1ZSO0MGy) y las muestras expuestas a radiación gamma (1ZSO5MGy, 1ZSO10MGy y 1ZSO30MGy), como se ilustra en la Figura 4.12, el espectro infrarrojo en el intervalo de 4000 cm^{-1} a 1500 cm^{-1} , donde en 1ZSO0MGy presenta señales de gran intensidad en 3553 cm^{-1} , 3473 cm^{-1} y 3418 cm^{-1} atribuidos a la frecuencia de alargamiento de los enlaces intermoleculares O-H provenientes del agua fisiosorbida en la estructura, en contraste las muestras irradiadas (1ZSO5MGy, 1ZSO10MGy y 1ZSO30My) donde solo presentan una señal en 3442 cm^{-1} correspondiente a grupos $-\text{OH}$ [48-50].

En 2965 , 2922 y 2849 cm^{-1} presentan señales de menor intensidad debidos a los enlaces correspondientes a vibraciones moleculares de O-H, para todas las muestras de estudio. La señal asignada debida al estiramiento asimétrico del CO_2 se encontró en menor intensidad en 1ZSO0MGy y 3ZSO0MGy, una señal débil en 1ZSO5MGy y en mayor intensidad en 1ZSO10MGy en las frecuencias a 2359 cm^{-1} y 2332 cm^{-1} [51,52].

El enlace en 1792 cm^{-1} y 1517 cm^{-1} es atribuido al enlace de SiO_2 por descomposición del ZrSiO_4 , la señal en 1637 cm^{-1} es debida a las vibraciones por deformación de tipo tijera de los patrones del enlace H-O-H [14,53]. La presencia de las bandas correspondientes al SiO_2 confirman los resultados obtenidos de las pruebas de termoluminiscencia.

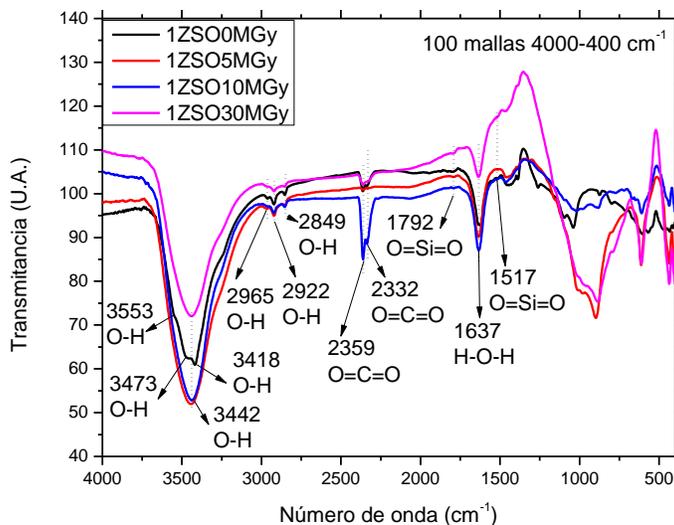


Figura 4.12. Espectro infrarrojo del ZrSiO_4 a 100 mallas ($4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$)

Los enlaces en el intervalo de 1500 a 400 cm^{-1} , se indican en la Figura 4.13 una desviación de la señal debida a los carbonatos producidos por contaminación del CO_2 atmosférico en 1462 , 1388 , 1355 cm^{-1} , el enlace de flexión del C-H en 1259 cm^{-1} identifica materia orgánica remanente en el sólido aun después de la calcinación [48].

Se observó en el intervalo de 1200 cm^{-1} a 700 cm^{-1} una banda ancha de mayor intensidad en $1\text{ZSO}5\text{MGy}$ y $1\text{ZSO}30\text{MGy}$, una desviación en $1\text{ZSO}0\text{MGy}$ mientras que en $1\text{ZSO}10\text{MGy}$ la señal del espectro es débil, los enlaces en este intervalo corresponden a los enlaces $\text{O}=\text{Si}=\text{O}$ en 1161 cm^{-1} , seguido de un estiramiento vibracionales asimétrico del enlace Si-O-Si en 1097 cm^{-1} y 1037 cm^{-1} [49, 54, 55].

En $1\text{ZSO}5\text{MGy}$ presenta una señal de estiramiento de Si-O en 1014 cm^{-1} que en $1\text{ZSO}0\text{MGy}$, $1\text{ZSO}10\text{MGy}$ y $1\text{ZSO}30\text{MGy}$ se desplaza a la izquierda a 879 cm^{-1} , en las bandas de adsorción características del dióxido de silicio ($\text{O}=\text{Si}=\text{O}$) en 801 , 705 , 613 , 471 y 434 cm^{-1} , bandas de translación de enlaces O-H en 684 y 543 cm^{-1} , finalmente un enlace Zr-O en 568 cm^{-1} [14, 55-57].

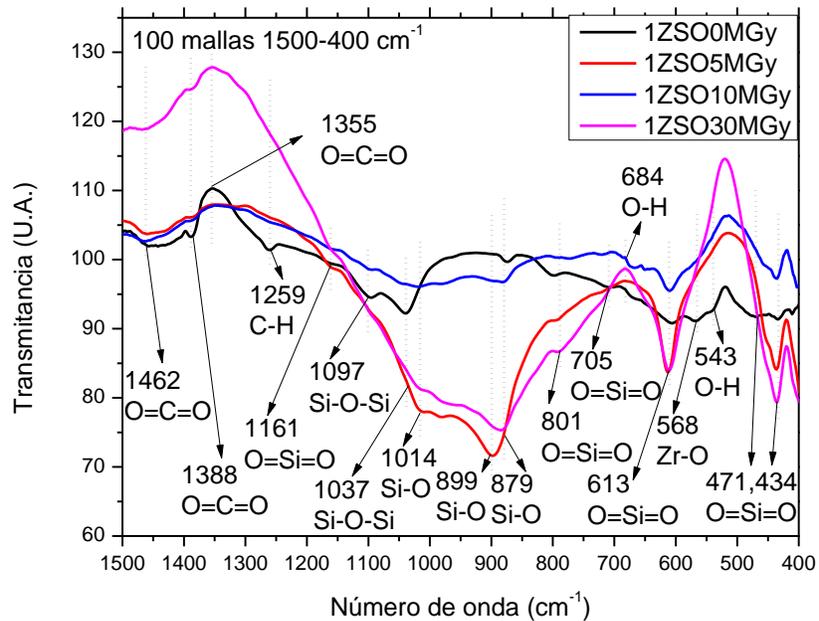


Figura 4.13. Espectro de infrarrojo del $ZrSiO_4$ a 100 mallas ($1500-400\text{ cm}^{-1}$)

Las muestras a apertura de malla 200 presentaron algunas diferencias en la intensidad de las bandas dentro del intervalo de 4000 a 1500 cm^{-1} mostrados en la Figura 4.14, donde las primeras señales fueron en la posición 3550 , 3480 , 3414 y 3238 cm^{-1} en la muestra $2ZSO0\text{MGy}$ mientras que en $2ZSO5\text{MGy}$, $2ZSO10\text{MGy}$ y $2ZSO30\text{MGy}$ la señal es se muestra como una banda ancha e intensa en 3442 cm^{-1} ; además, se observaron tres hombros de menor intensidad en 2964 , 2922 y 2856 cm^{-1} correspondientes a las vibraciones de O-H de agua molecular [48, 49].

Se presentaron señales de mayor intensidad en $2ZSO0\text{MGy}$, $2ZSO5\text{MGy}$ y $2ZSO10\text{MGy}$ mientras que en $2ZSO30\text{MGy}$ se observa en la posición 2362 y 2335 cm^{-1} las cuales son atribuidos al estiramiento asimétrico del enlace $O=C=O$ producidos por contaminación atmosférica [51].

En literatura se ha reportado que en 1794 y 1517 cm^{-1} la banda es atribuida a la descomposición del $ZrSiO_4$ en SiO_2 , en el medio de estas dos bandas se observa una banda debida a vibraciones H-O-H del modo o *tijera* de las moléculas de agua absorbida físicamente; esto en 1635 cm^{-1} [14, 48, 53]. Se observó una banda ancha en

1455 cm^{-1} en mayor intensidad en las muestras en el orden 2ZSO0MGy, 2ZSO5MGy, 2ZSO10MGy y 2ZSO30MGy

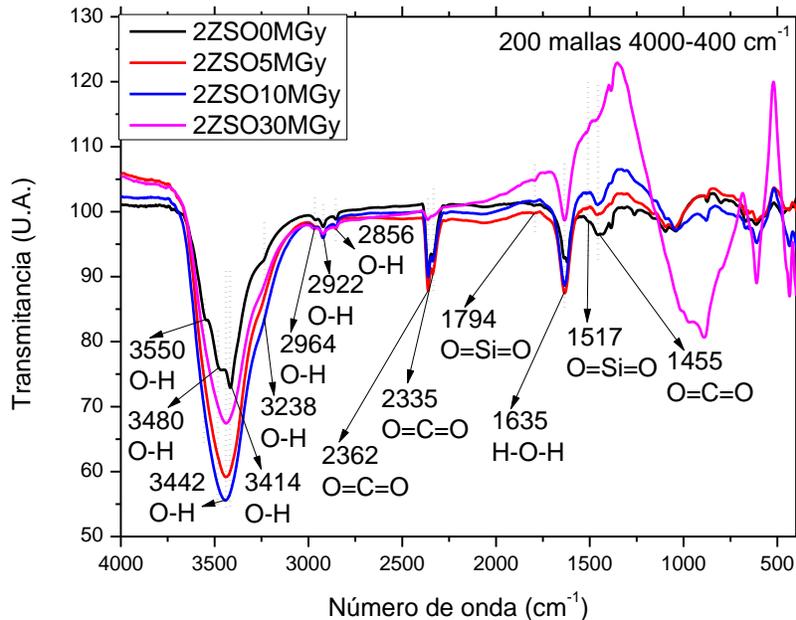


Figura 4.14. Espectro infrarrojo del ZrSiO_4 a 200 mallas ($4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$)

En el intervalo de $1500\text{ a }400\text{ cm}^{-1}$ del espectro de infrarrojo de la muestra a 200 mallas en la Figura 4.15, se presentaron diferencias significativas entre las muestras sin irradiar y las irradiadas. Las bandas en 1383 , 1384 y 873 cm^{-1} fueron asignadas a los enlaces de CO_2 y en 1263 cm^{-1} se aprecia una señal de C-H debido a la presencia de materia orgánica en el sólido remanente aun después de la calcinación y la cual es removida cuando las muestras son irradiadas.

Se observa una banda ancha y de mayor intensidad en 2ZSO30MGy a 1167 y 1095 cm^{-1} los cuales corresponden a los enlaces SiO_2 , seguido de un estiramiento vibracional asimétrico del enlace Si-O-Si en 1095 cm^{-1} y 1017 cm^{-1} , se observaron enlaces estequiométricos característicos de Si-O en 798 cm^{-1} y 610 cm^{-1} en Zr-O en 798 cm^{-1} , 651 cm^{-1} y 568 cm^{-1} . En 685 cm^{-1} y 671 cm^{-1} corresponden a las transiciones de grupos O-H, finalmente las bandas asignadas al SiO_2 se encuentran en 651 cm^{-1} , 473 cm^{-1} y 434 cm^{-1} [14, 48, 49, 54, 55]

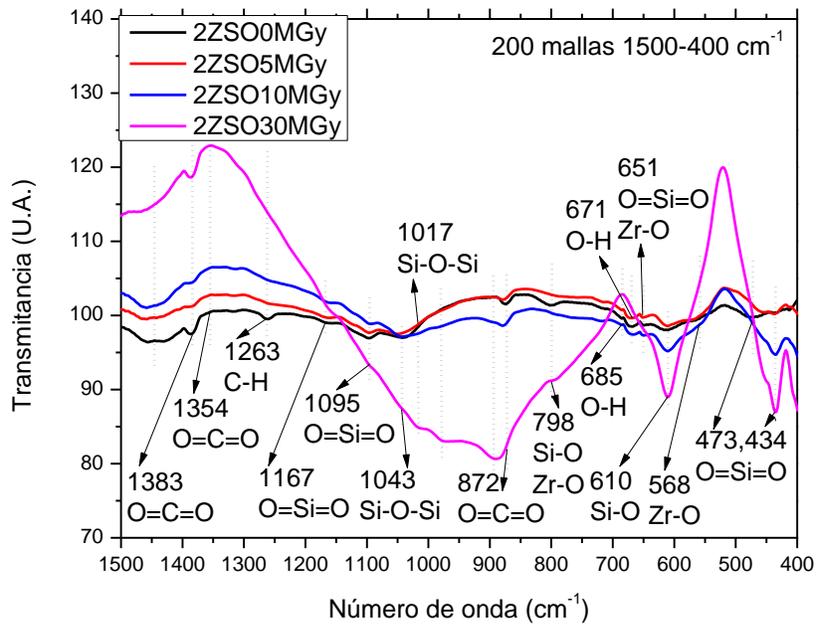


Figura 4.15. Espectro infrarrojo del $ZrSiO_4$ a 200 mallas (1500-400 cm^{-1})

El análisis por espectroscopia infrarroja de las muestras a 300 mostró algunas diferencias entre la muestra sin irradiar (3ZSO0MGy) y las muestras expuestas a diferentes dosis de radiación gamma (3ZSO5MGy, 3ZSO10MGy y 3ZSO30MGy). En la Figura 4.16, se observa el espectro infrarrojo en el intervalo de 4000 a 1500 cm^{-1} , en el cual en 1ZSO0MGy un pico con hombros en 3550, 3479 y 3418 cm^{-1} son atribuidos a la frecuencia de alargamiento de los enlaces intermoleculares O-H en contraste las muestras irradiadas (3ZSO5MGy, 3ZSO10MGy y (3ZSO30My) donde solo estas últimas presentan una señal en 3444 cm^{-1} [48, 49].

En 2969, 2920 y 2852 cm^{-1} las señales de menor intensidad son debidas a los enlaces correspondientes a vibraciones moleculares de O-H, para todas las muestras de estudio. La señal asignada debida al estiramiento asimétrico del CO_2 se observó en mayor intensidad en 3ZSO0MGy y en 3ZSO10MGy, la señal débil para las muestras 3ZSO5MGy y 3ZSO30MGy en 2363 cm^{-1} y 2335 cm^{-1} [51, 52].

El enlace en 1788 cm^{-1} y 1512 cm^{-1} es atribuido al enlace de SiO_2 por descomposición del $ZrSiO_4$, la señal en 1635 cm^{-1} es debida a las vibraciones por deformación de modo o *tijera* del enlace H-O-H [14, 53].

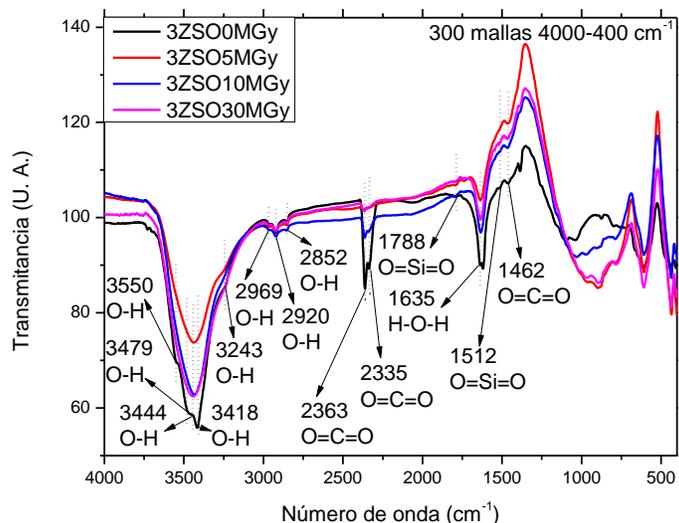


Figura 4.16. Espectro infrarrojo del $ZrSiO_4$ a 300 mallas ($4000-400\text{ cm}^{-1}$)

Los enlaces en el intervalo de 1500 a 400 cm^{-1} mostrado en la Figura 4.17, se observó una desviación de la señal debida a los carbonatos producidos por contaminación del CO_2 atmosférico en 1388 cm^{-1} , 1351 cm^{-1} , el enlace de flexión del C-H en 1258 cm^{-1} indica la presencia de materia orgánica en el sólido después de la calcinación en la muestra sin irradiar [48].

En el intervalo de 1200 a 700 cm^{-1} , se observa una banda ancha de mayor intensidad en 3ZSO5MGy y 3ZSO30MGy, mientras que en 3ZSO0MGy y 3ZSO10MGy la señal del espectro es débil, los enlaces en este intervalo corresponden a los enlaces $O=Si=O$ en 1169 cm^{-1} , seguido de un estiramiento vibracionales asimétrico del enlace Si-O-Si en 1099 y 1039 cm^{-1} , la banda en 887 cm^{-1} corresponde a los enlaces de CO_2 , en 799 cm^{-1} correspondientes a los enlaces Si-O y Zr-O [49, 54, 55].

En las bandas de adsorción características del dióxido de silicio ($O=Si=O$) en 655 cm^{-1} , 608 cm^{-1} y 439 cm^{-1} , bandas de translación de enlaces O-H en 689 y 671 cm^{-1} y, finalmente un enlace Zr-O en 558 cm^{-1} [14, 55-57].

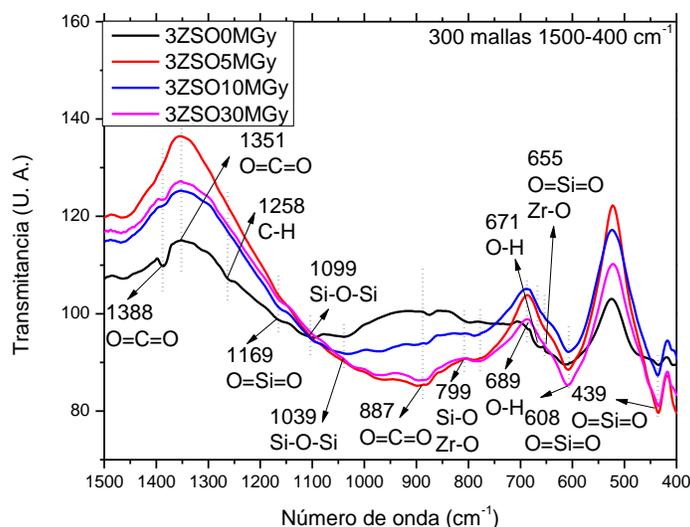


Figura 4.17. Espectro infrarrojo del $ZrSiO_4$ a 300 mallas ($1500-400\text{ cm}^{-1}$)

4.4.4 Espectroscopia Raman

Los modos activos y simetrías en Raman son doce para las estructuras tipo ortosilicato como el zircón ($ZrSiO_4$), con grupo espacial $I4_1/amd$ (D_{4h}^{19}), descritos como $\Gamma = (1A_{1g} + 4B_{1g} + B_{2g} + 5E_g)$, de los cuales, siete son modos internos causados por las vibraciones entre los tetraedros de SiO_4 , uno corresponde a ν_1 (estiramiento simétrico A_{1g}), dos ν_2 (doblamiento simétrico A_{1g} y B_{2g}), dos ν_3 (estiramiento antisimétrico B_{1g} y E_g) y dos ν_4 (doblamiento antisimétrico B_{1g} y E_g), además hay cinco modos externos causados por las vibraciones entre Zr^{+4} y el tetraedro SiO_4 , un modo rotacional del tetraedro de SiO_4 (E_g) y cuatro modos transicionales ($2B_{1g} + 2E_g$) [58-61].

Los espectros Raman que corresponden a las muestras tamizadas a 100 y 200 mallas sin irradiar y expuestas a diferentes dosis de radiación gamma presentan ocho de los modos activos en Raman del zircón más cristalino los cuales son los modos internos $B_{1g} \nu_3$ [SiO_4] en 1008 cm^{-1} , $A_{1g} \nu_1$ [SiO_4] a 974 cm^{-1} y $A_{1g} \nu_2$ [SiO_4] a 439 cm^{-1} y los modos externos B_{1g} a 393 cm^{-1} , E_g a 357 cm^{-1} , E_g a 225 cm^{-1} , B_{1g} a 214 cm^{-1} y E_g a 202 cm^{-1} .

En el sistema de apertura de malla 100 mostrado en la Figura 4.18, el espectro de la muestra 1ZSO5MGy se observaron bandas de mayor anchura en su altura media (FWHM), además las intensidades en los modos externos en 202 , 225 y 357 cm^{-1} y en el modo interno a 439 cm^{-1} son mayores con respecto a los demás espectros.

El modo externo en 393 cm^{-1} presenta una señal débil en las muestras 1ZSO0MGy, 1ZSO10MGy y 1ZSO30MGy, mientras que en los modos internos ν_3 [SiO_4] en 1008 cm^{-1} y $A_{1g}\nu_1$ [SiO_4] a 974 cm^{-1} es de mayor intensidad, la cual incrementa conforme la dosis de radiación aumenta a excepción de la muestra 1ZSO5MGy, la señal en la posición a 1008 y 974 cm^{-1} por lo que sugiere que a 5 MGy la estructura cristalina está en una fase de transición que al aumentar la dosis de radiación vuelve a recrystalizarse [62].

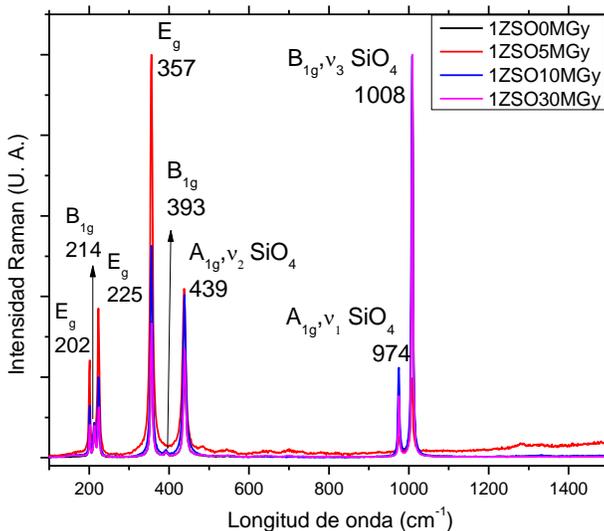


Figura 4.18. Espectro Raman del ZrSiO₄ (#100) irradiado y sin irradiar

Respecto al sistema a apertura de malla 200 mostrado en la Figura 4.19, la intensidad de las señales de los modos externos 202, 214, 225 y 357 cm^{-1} de la muestra 2ZSO10MGy es mayor, seguido de la muestra 2ZSO0MGy, 2ZSO5MGy y 2ZSO30MGy, sin embargo en las frecuencias a 974 y 1008 cm^{-1} la señal en 2ZSO10MGy decrece por lo que los sitios Zr^{+4} son favorecidos, en contraste en la muestra con mayor dosis de radiación (2ZSO30MGy) donde los tetraedros de SiO_4 presentan una mayor reflexión.

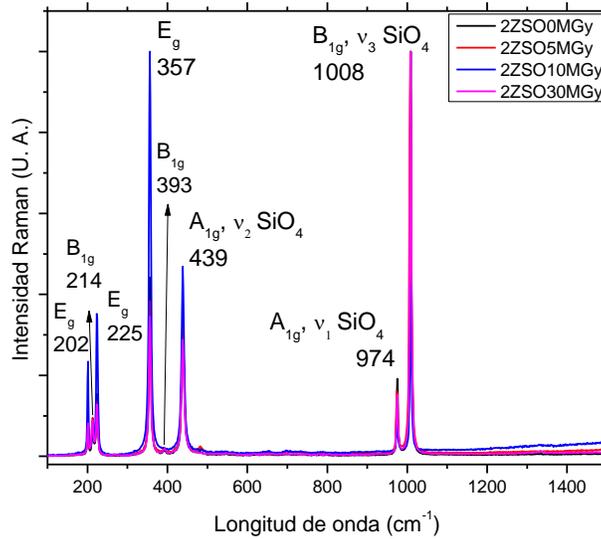


Figura 4.19. Espectro Raman del ZrSiO_4 (#200) irradiado y sin irradiar

En el espectro Raman de las muestras tamizadas a 300 mallas presentaron una fase de tipo zircón en las muestras expuestas a diferentes dosis de radiación gamma (3ZSO5MGy, 3ZSO10MGy y 3ZSO30MGy), mientras que muestra 3ZSO0MGy presenta una fase altamente cristalina que pertenece al $ZrSiO_4$ y una segunda fase correspondiente a ZrO_2 monoclinico (grupo espacial C_2^{h5} ($P2_1/c$); $Z=4$) como se muestra en la Figura 4.20, las señales en 1277 cm^{-1} debido al balanceo simétrico de los enlaces $=C-H$, 1367 y 1402 cm^{-1} que corresponden a una flexión por formación del enlace $C-H$ estos últimos atribuidos a la contaminación por CO_2 atmosférico [63].

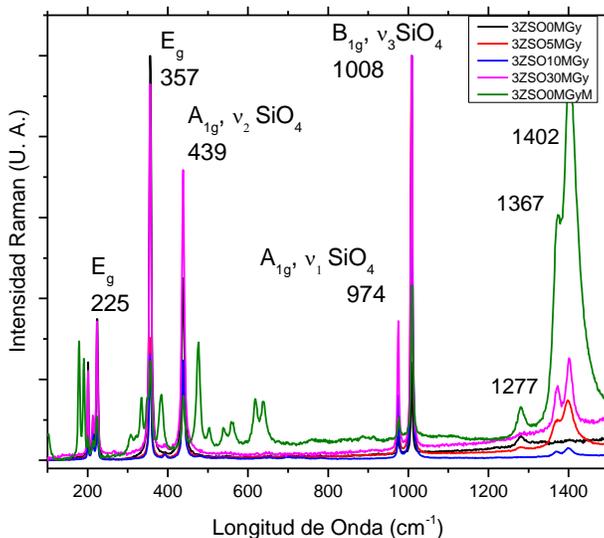


Figura 4.20. Espectro Raman del $ZrSiO_4$ (#300) irradiado y sin irradiar

La segunda fase encontrada en 3ZSO0MGy es atribuido a la inducción de energía por activación de los lantánidos presentes en su estructura creando desplazamientos atómicos que descomponen de manera incipiente al zircón en los diferentes constituyentes antes mencionados: de ZrO_2 , SiO_2 amorfo y $ZrSiO_4$ amorfo.

Existen 18 modos vibracionales en el ZrO_2 monoclinico descritos como $\Gamma = 9A_g(R) + 9B_g(R) + 8A_u(IR \parallel b) + 7B_u(E \perp b)$ los cuales en la Figura 4.21, son asignados como B_g a 86 cm^{-1} , A_g a 103 cm^{-1} , a 180 cm^{-1} and a 191 cm^{-1} , B_g a 223 cm^{-1} , A_g a 307 cm^{-1} , B_g a 335 cm^{-1} , A_g a 347 cm^{-1} , B_g a 382 cm^{-1} , A_g a 476 cm^{-1} , B_g a 502 cm^{-1} and a 538 cm^{-1} , A_g a 559 cm^{-1} , B_g a 616 cm^{-1} y A_g a 637 cm^{-1} [64, 65].

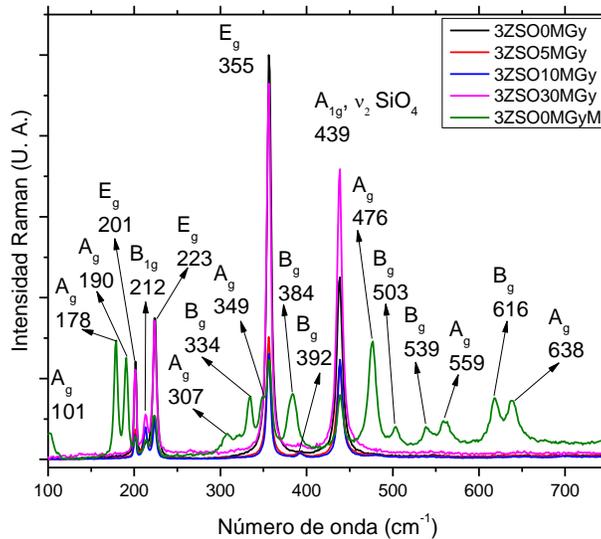


Figura 4.21. Espectro Raman del ZrSiO_4 (#300 de 100 a 750 cm^{-1}) irradiado y sin irradiar

Se observaron comportamientos similares en las muestras 1ZSO5MGy, 2ZSO10MGy y 3ZSO0MGy que sugieren cierto grado de amorfización de la estructura lo cual se muestra en el incremento de la anchura media de los picos, la disminución de la intensidad Raman total en los modos internos ν_3 [SiO_4] en 1008 cm^{-1} y $A_{1g} \nu_1$ [SiO_4] a 974 cm^{-1} y la simetría de las bandas cambian cuando la amorfización alcanza niveles mayores, este fenómeno es conocido como daño por metamización [66].

4.4.5 Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X

La evolución de las curvas obtenidas por XPS relativas a las regiones O1s (538-526 eV), Si2p (108-98 eV) y Zr3d (191-178 eV), permitió identificar los tipos de enlace químicos presentes en la superficie del ZrSiO_4 sin irradiar y expuesto a diferentes dosis de radiación gamma (5, 10 y 30 MGy).

Los efectos de la radiación inducen desordenes atómicos que probablemente se manifiestan en el orbital O1s, son menos observables en Si2p y también en la banda de valencia de Zr3d, provocando cambios en la forma de las líneas de XPS que son causados por la formación de defectos; lo cual incrementa la covalencia de los enlaces interatómicos cerca de las vacancias de oxígeno [67]. Entonces, se realizaron ensayos por deconvolución fijando la anchura media del pico (FWHM) para el orbital O1s en el

intervalo de 1.4 a 2.9, el orbital Si2p de 1.7 a 2.4 y el orbital Zr3d en el intervalo 1.4 a 2.0 según lo reportado [67-76].

El conjunto de espectros deconvolucionados del orbital O1s en el sistema tamizado a 100 mallas representados en la Figura 4.22, ilustran una superposición de dos o más componentes correspondientes a átomos de oxígeno inequivalentes, el principal estado químico es ZrSiO_4 (532 ± 1 eV) seguido del enlace ZrO_2 (530 ± 1 eV) en las muestras irradiadas y sin irradiar, además se observa un tercer estado químico correspondiente a SiO_2 (533 ± 1 eV) el cual solo está presente en las muestras 1ZSO0MGy y 1ZSO10MGy.

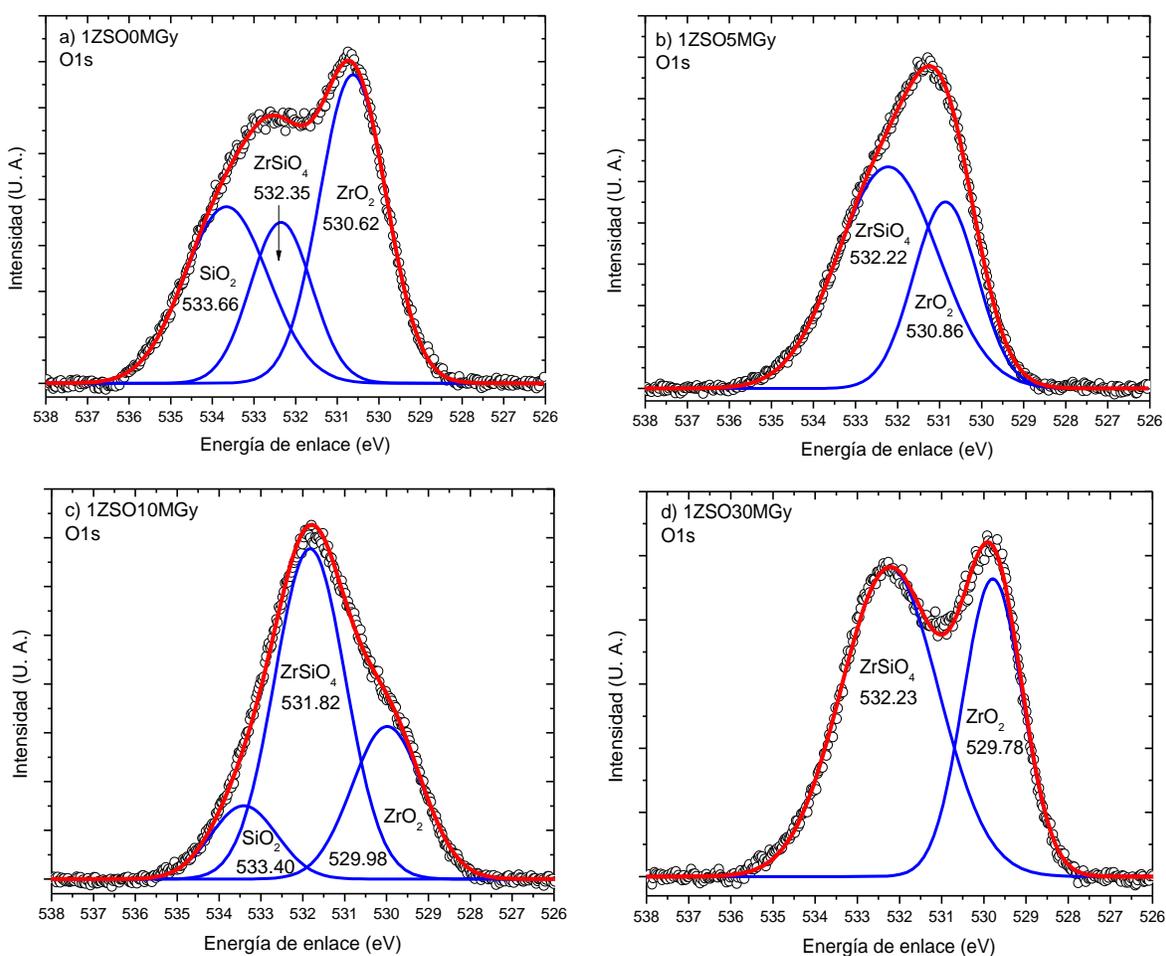


Figura 4.22. Deconvolución de los estados energéticos para el orbital O1s del ZrSiO_4 a malla 100

El análisis por deconvolución del orbital Si2p mostrados en la Figura 4.23, se observa en 1ZSO0MGy que presenta dos estados químicos el predominante correspondiente al ZrSiO_4 (102.99 eV y 101.31 eV) y el enlace SiO_2 (104.65 eV), cuando el ZrSiO_4 es irradiado a 5MGy solo presenta los enlaces que forman al zircón, en 1ZSO10MGy con mayor área al ZrSiO_4 y SiO_2 al igual que en 1ZSO30MGy.

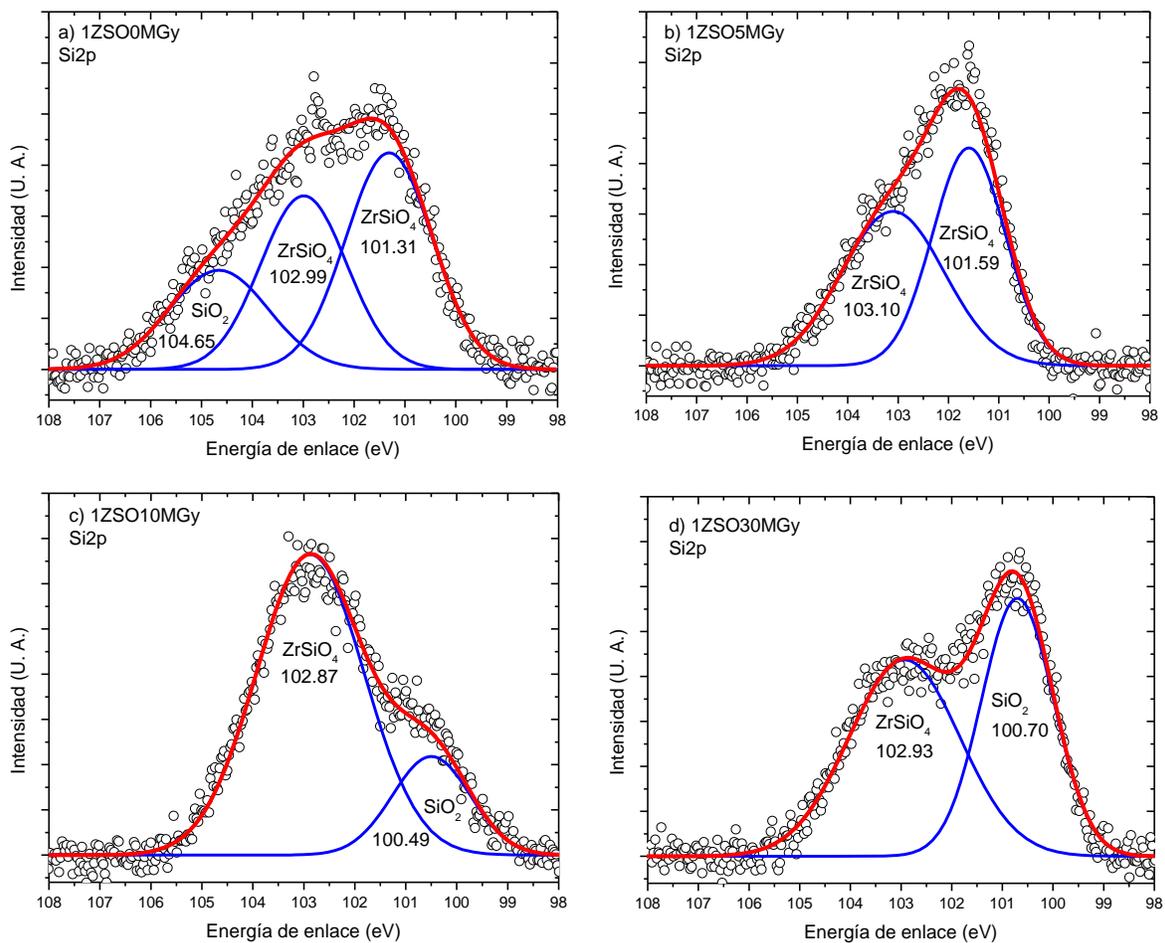


Figura 4.23. Deconvolución de los estados energéticos para el orbital Si2p del ZrSiO_4 a malla 100

El análisis por deconvolución del orbital Zr3d mostrado en la Figura 4.24, se observó que el ZrSiO₄ sin irradiar coexisten dos tipos de estados energéticos, el primero que corresponde al doblete (3d_{3/2} y 3d_{5/2}) característico al ZrSiO₄ que es conservado conforme el material es expuesto a diferentes dosis de radiación gamma (5, 10 y 30 MGy), respecto a la segunda fase es asociada al ZrO₂ monoclinico el cual también fue observado en espectroscopia Raman, además se conserva en 10 MGy y 30 MGy.

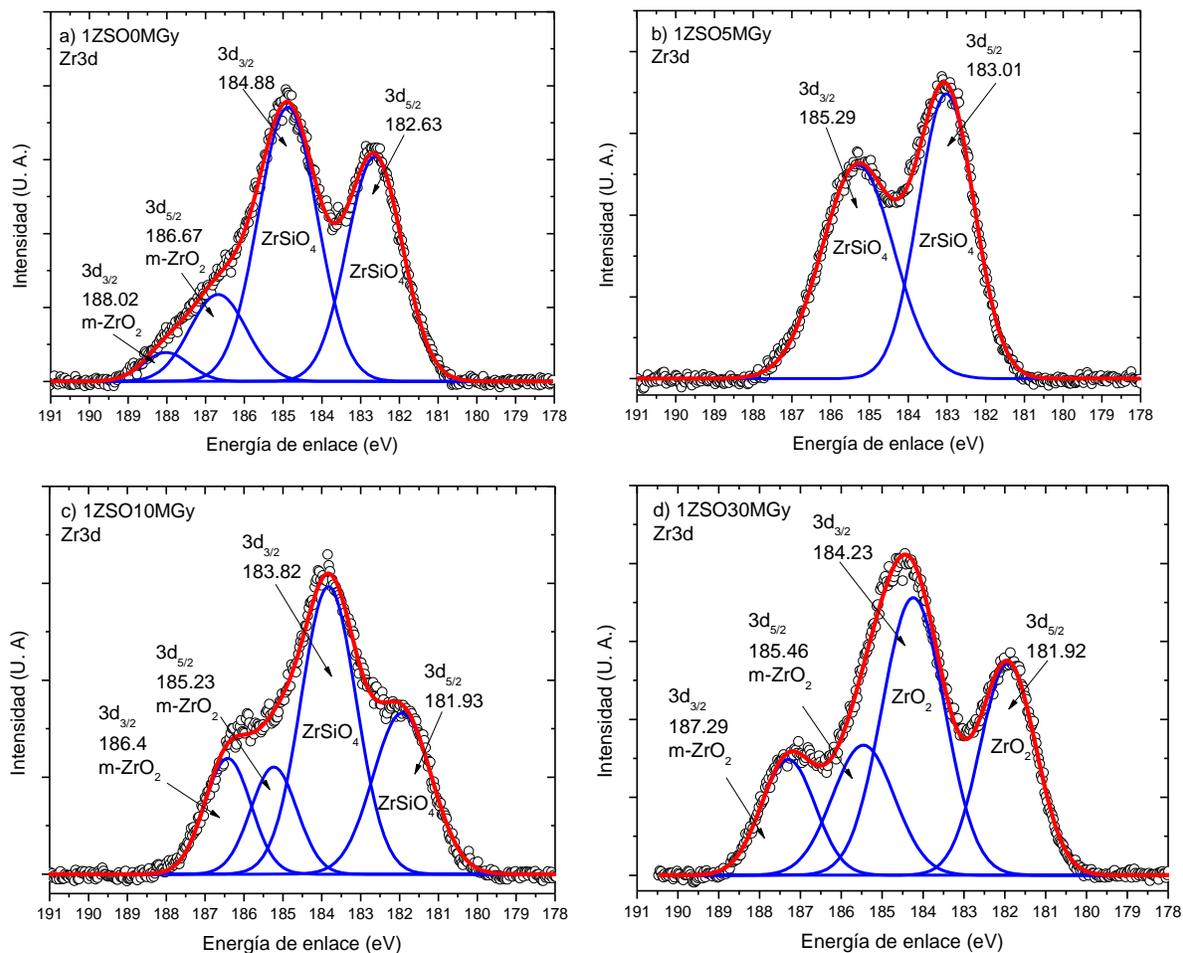


Figura 4.24. Deconvolución de los estados energéticos para el orbital Zr3d del ZrSiO₄ a malla 100

Los espectros deconvolucionados del orbital O1s del sistema tamizado a 200 mallas representados en la Figura 4.25, ilustran que la energía de enlace en 531 ± 1 eV corresponde al $ZrSiO_4$, el segundo estado identificado es el ZrO_2 en 530 ± 1 eV ambos presentes en la muestra sin irradiar y se mantienen cuando el zircón es expuesto a diferentes dosis de radiación gamma (5, 10 y 30 MGy) y un tercer estado corresponde al enlace químico SiO_2 solo presente en 1ZSO0MGy.

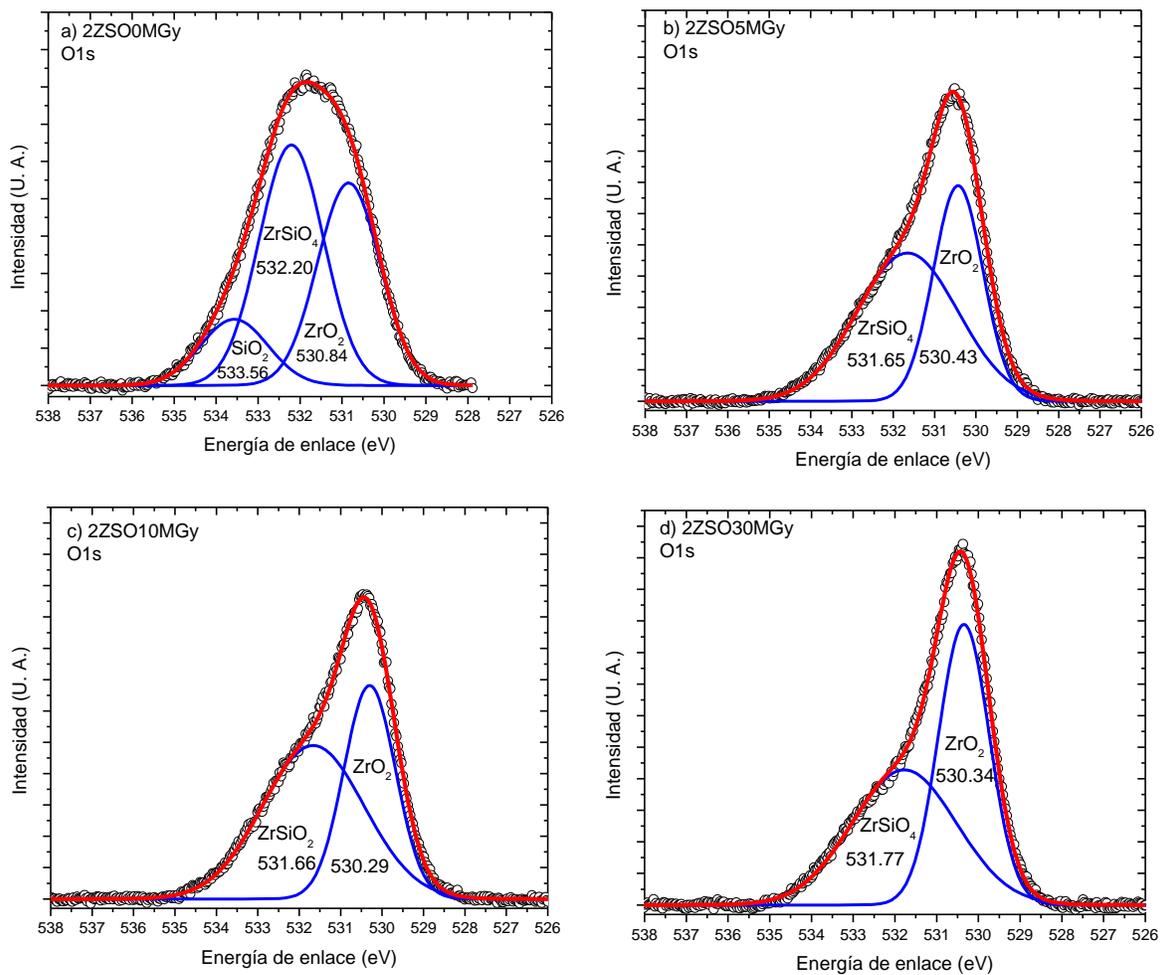


Figura 4.25. Deconvolución de los estados energéticos para el orbital O1s del $ZrSiO_4$ a malla 200

La deconvolución del pico Si2p muestra que el silicio se presenta en forma de los enlaces que conforman los enlaces químicos del ZrSiO_4 en 102 ± 1 eV como es mostrado en la Figura 4.26 y no sufren alteraciones conforme el material es irradiado.

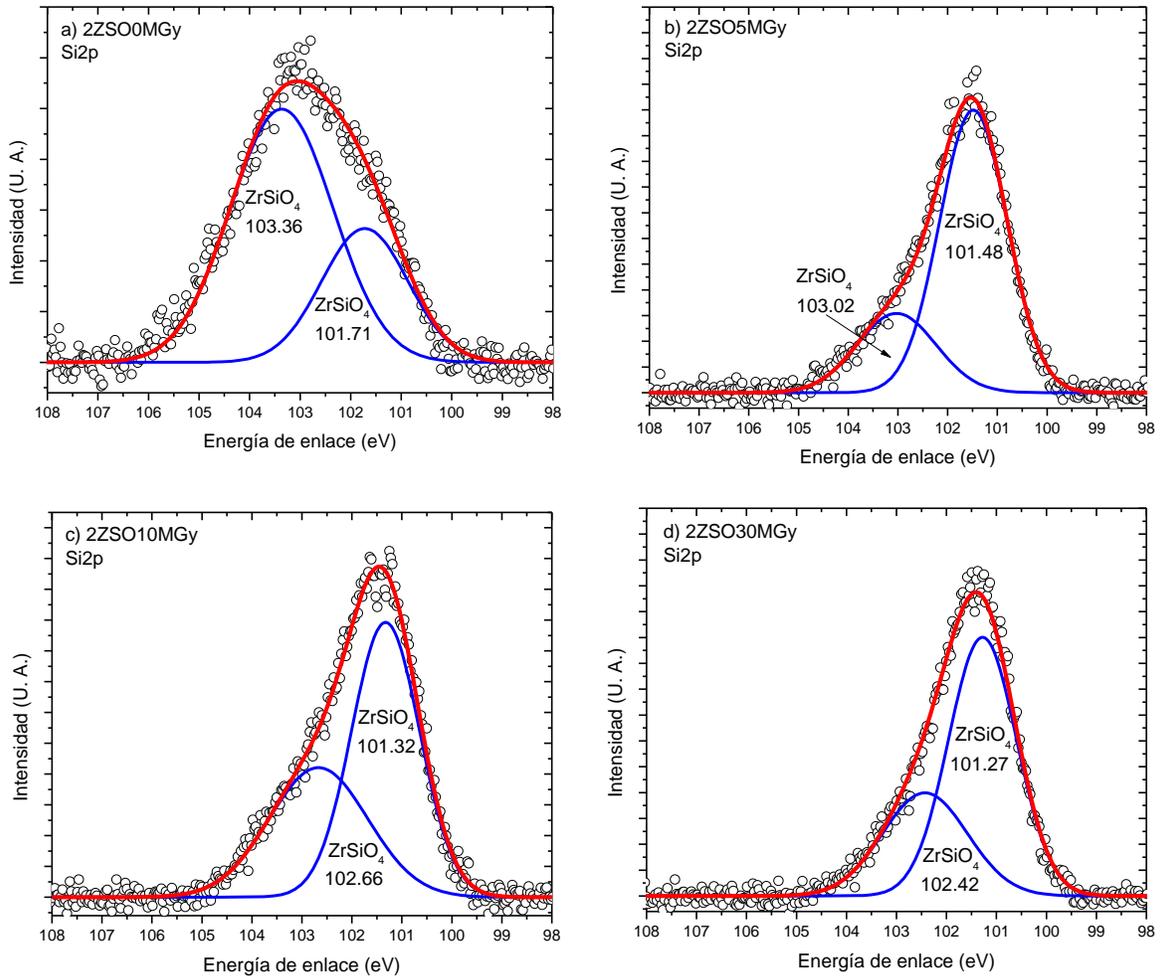


Figura 4.26. Deconvolución de los estados energéticos para el orbital Si2p del ZrSiO_4 a malla 200

El análisis por deconvolución del orbital Zr3d del sistema tamizado a 200 mallas mostrados en la Figura 4.27, ilustran que el principal estado energético en forma de doblete en $3d_{3/2}$ (184 ± 1 eV) y $3d_{5/2}$ (182 ± 1 eV) que se mantiene en la muestra sin irradiar y expuesta a diferentes dosis de radiación gamma (5, 10 y 30 MGy) característico de los enlaces del $ZrSiO_4$, sin embargo en 2ZSO0MGy al igual que a 100 mallas presenta una segunda fase correspondiente al ZrO_2 monoclinico en $3d_{3/2}$ (186.6 eV) y $3d_{5/2}$ (185.6 eV).

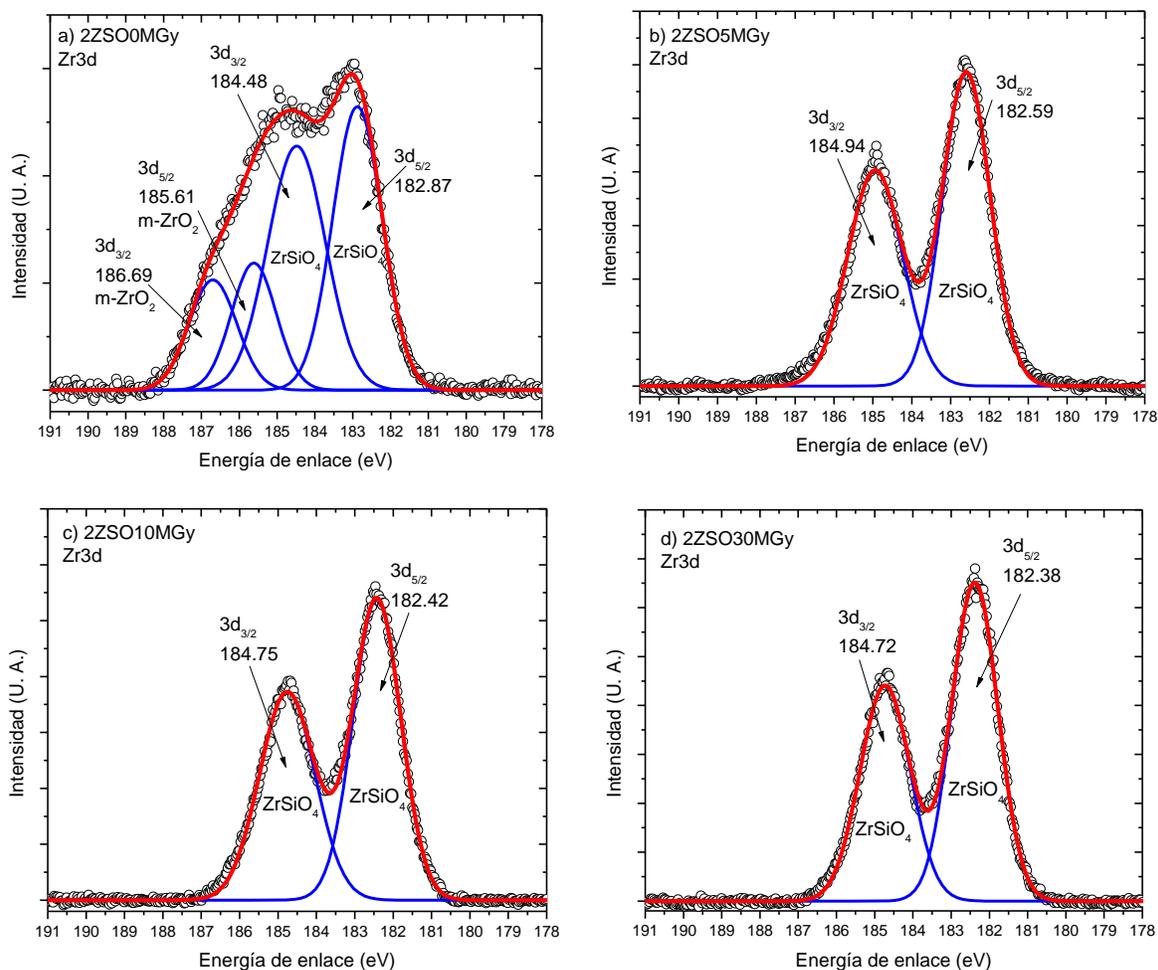


Figura 4.27. Deconvolución de los estados energéticos para el orbital Zr3d del $ZrSiO_4$ a malla 200

La forma del espectro XPS en el orbital O1s del sistema tamizado a malla 300 y expuesto a diferentes dosis de radiación gamma (5, 10 y 30 MGy) mostrados en la Figura 4.28, conservan el principal estado energético del ZrSiO_4 en 531 ± 1 eV además el enlace ZrO_2 en 530 ± 0.5 eV en todos los experimentos, también se identificó el enlace químico del SiO_2 en la muestra irradiada a 10 MGy.

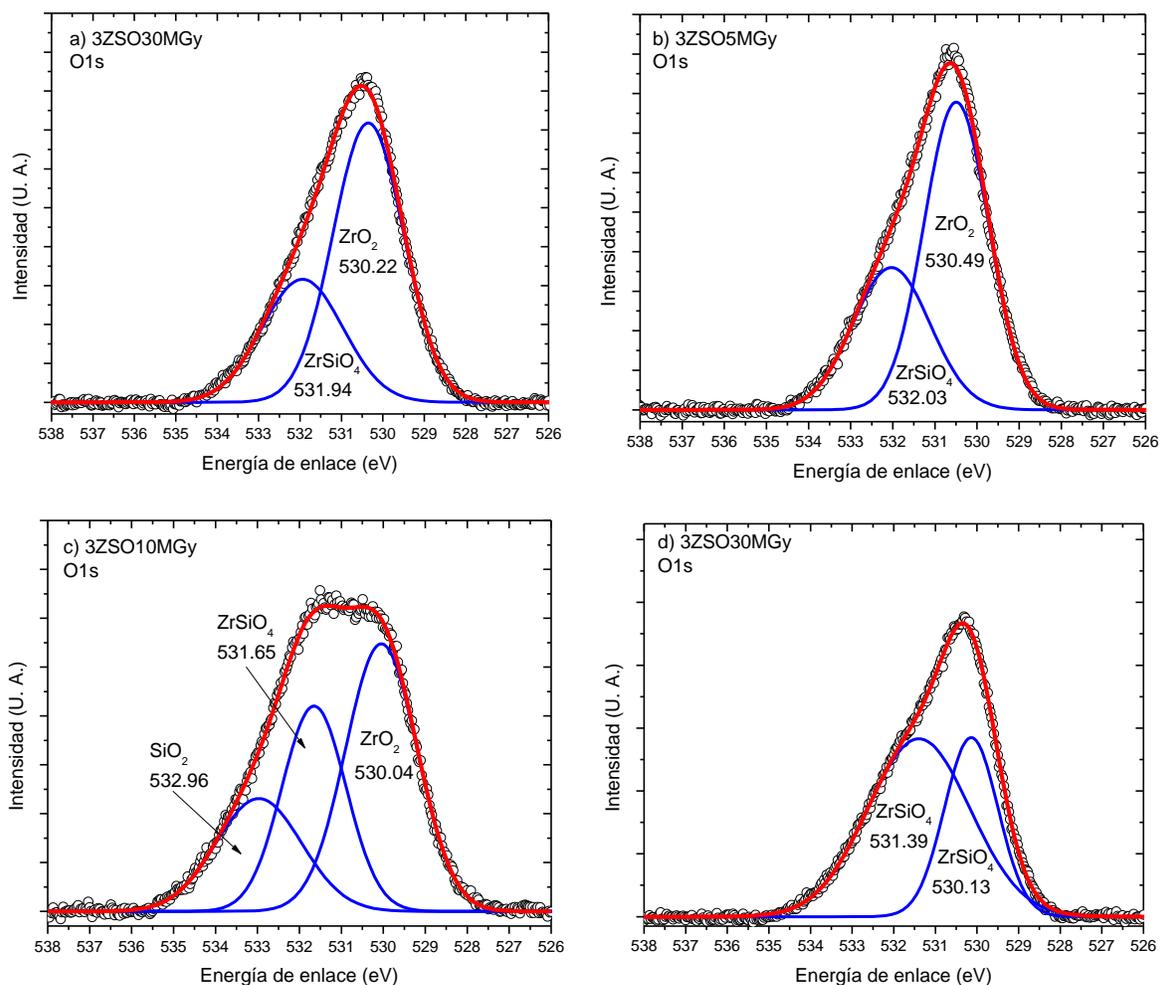


Figura 4.28. Deconvolución de los estados energéticos para el orbital O1s del ZrSiO_4 a malla 300

La deconvolución del pico Si2p muestra que el silicio se presenta en forma de los enlaces que conforman los enlaces químicos del $ZrSiO_4$ en 102 ± 1 eV como es mostrado en la Figura 4.29 y no sufren alteraciones conforme el material es irradiado

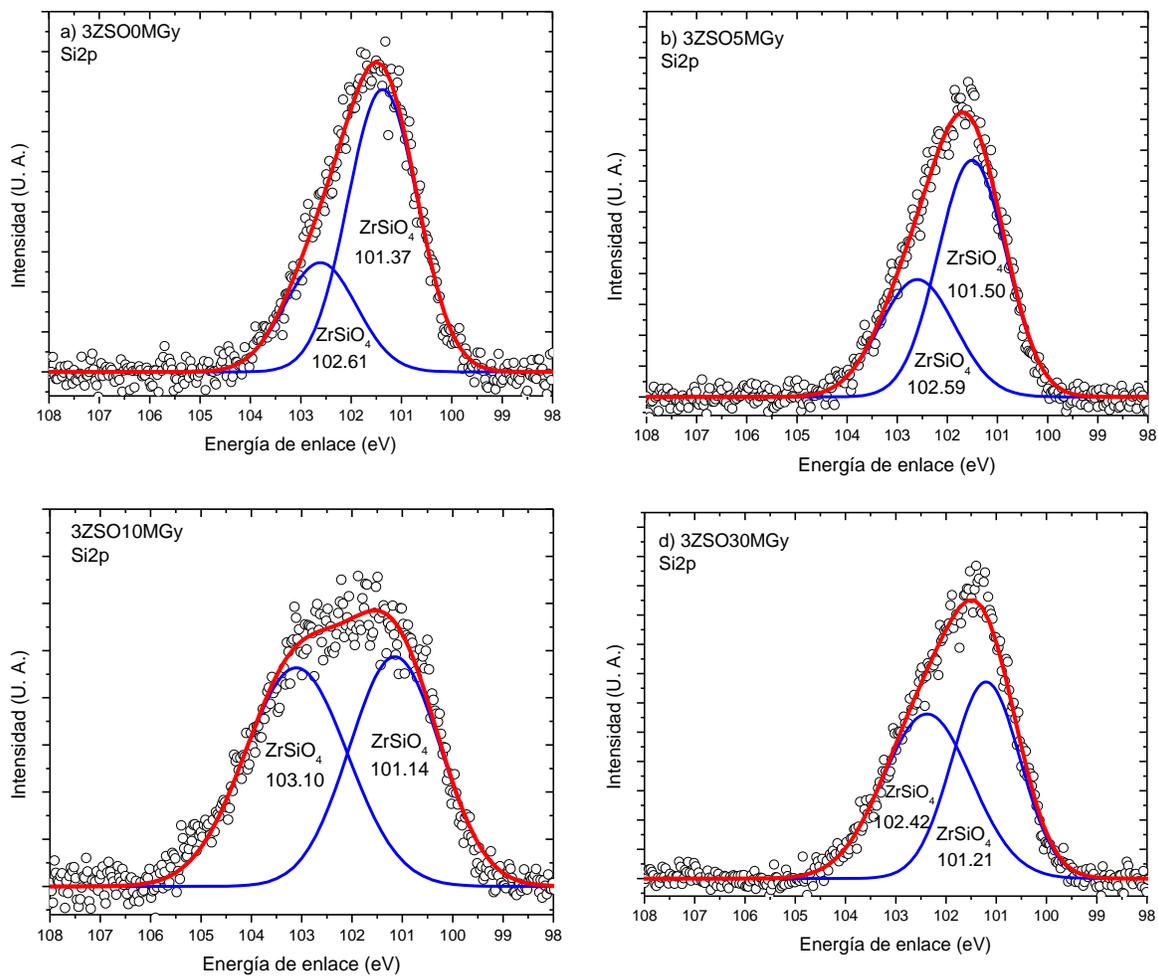


Figura 4.29. Deconvolución de los estados energéticos para el orbital Si2p del $ZrSiO_4$ a malla 300

El análisis por deconvolución del orbital Zr3d del sistema tamizado a 300 mallas mostrados en la Figura 4.30, ilustran que el principal estado energético en forma de doblete en $3d_{3/2}$ (184 ± 1 eV) y $3d_{5/2}$ (182 ± 1 eV) que se mantiene en la muestra sin irradiar y expuesta a diferentes dosis de radiación gamma (5, 10 y 30 MGy) característico de los enlaces del $ZrSiO_4$, sin embargo en 3ZSO10MGy presenta una segunda fase correspondiente al ZrO_2 monoclinico en $3d_{3/2}$ y $3d_{5/2}$ en 186 ± 1 eV.

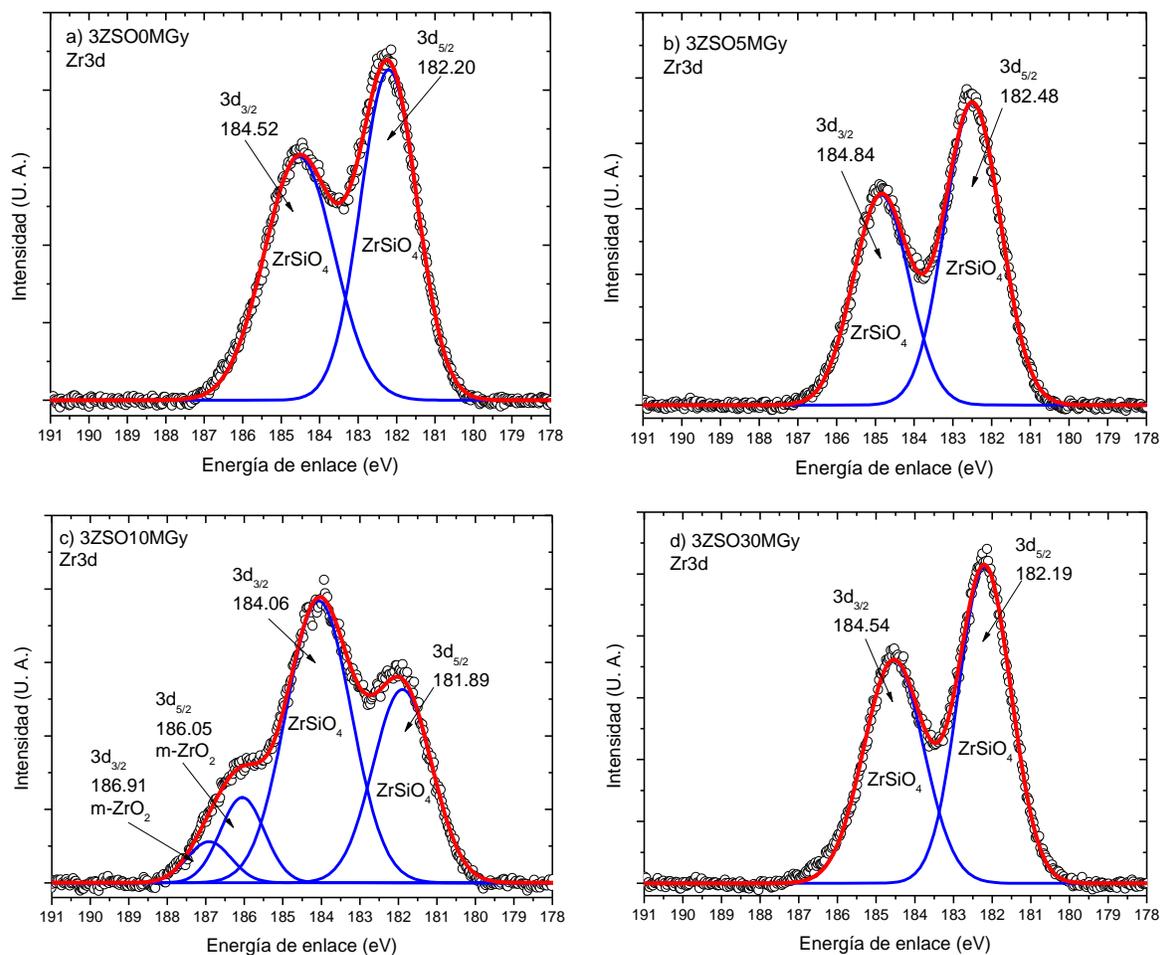


Figura 4.30. Deconvolución de los estados energéticos para el orbital Zr3d del $ZrSiO_4$ a malla 300

4.4.6 Microscopia de fuerza atómica

Se tomaron micrografías de ZrSiO_4 irradiado y expuesto a una dosis de 10 y 30 MGy, el ZrSiO_4 sin irradiar representado en la Figura 4.31, fueron tomados a 5μ y 1μ , se observó rugosidad en la superficie con agregados anclados.

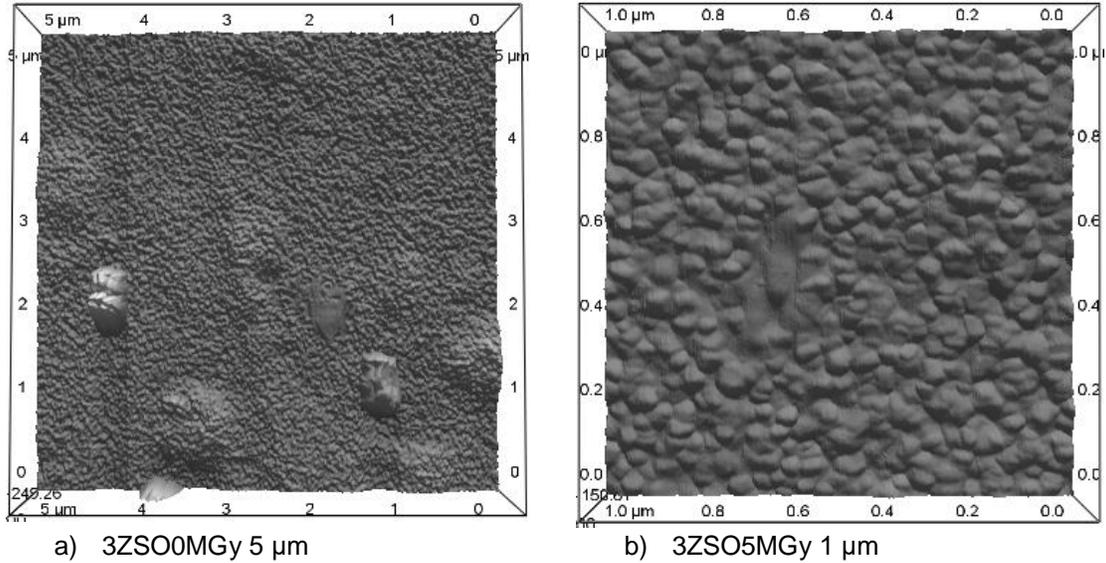


Figura 4.31. Micrografías por MFA del ZrSiO_4 sin irradiar a 300 mallas

La topografía observada en la muestra de tamaño y 300 mallas e irradiada a 10 MGy, presenta una superficie de fondo alisada, con estructuras geométricas ancladas en la superficie mostrados en la Figura 4.32 tomadas a 5μ y 2.5μ .

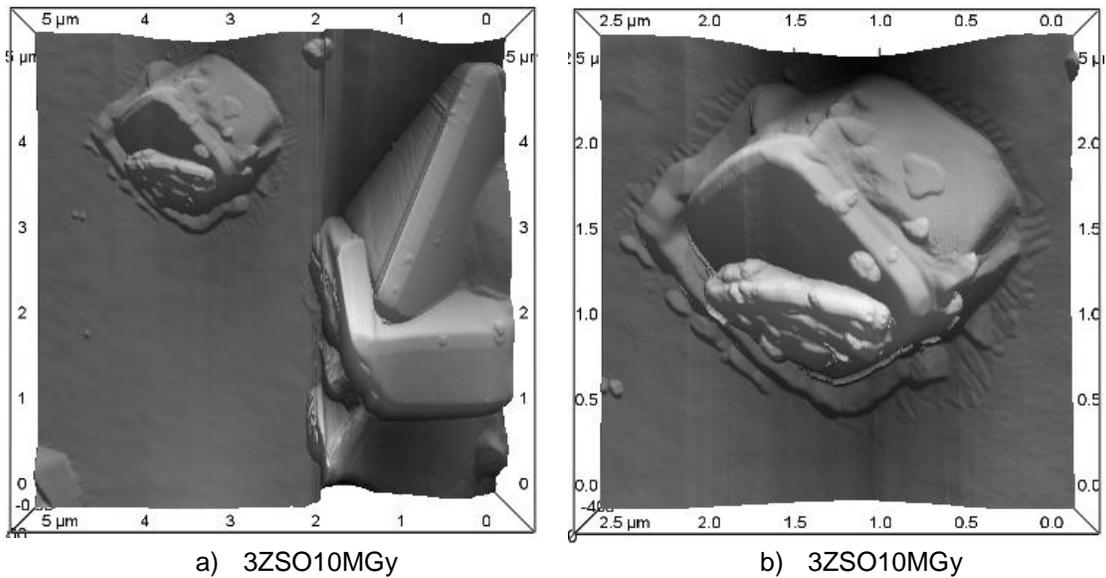


Figura 4.32. Micrografías por MFA del ZrSiO_4 irradiadas a 10 MGy a 300 mallas

Cuando el material es expuesto a 30 MGy en la Figura 4.33, se observó cómo en 10 MGy que la superficie de fondo es alisada y con la formación de estructuras geométricas ancladas en la superficie dichas micrografías fueron tomadas a $5\ \mu$ y a $1\ \mu$.

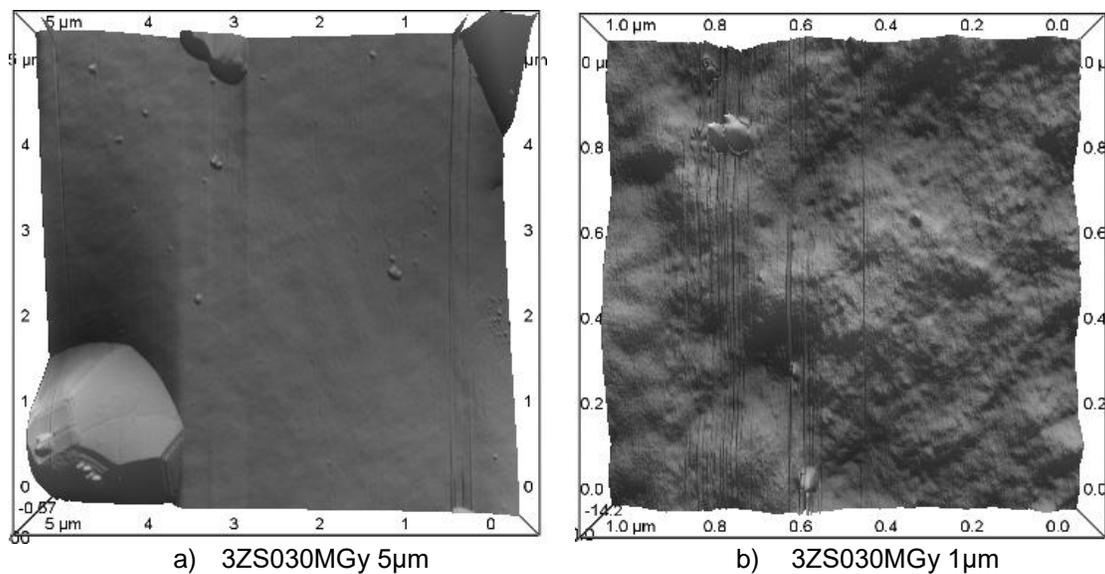


Figura 4.33. Micrografías por MFA del $ZrSiO_4$ irradiadas a 10 MGy a 300 mallas

4.5 Evaluación de las propiedades de adsorción del $ZrSiO_4$

4.5.1 Propiedades Superficiales del $ZrSiO_4$

El punto isoeléctrico de los materiales fue obtenido mediante el monitoreo de la variación del pH con respecto al porcentaje de masa sobre volumen de $ZrSiO_4$, a sus diferentes granulometrías e hidratados con $NaClO_4$ 0.1 M, los sistemas estudiados presentan un comportamiento similar como se muestra en la Figura 4.34, partiendo de un pH entre 7.35 y 6.70, disminuyendo exponencialmente hasta llegar a un intervalo de pH de 6.85 a 6.65, observando que hay un punto de convergencia a pH 6.70 por lo que se asume que a este valor la concentración de cargas positivas y negativas en la superficie de las partículas son equivalentes.

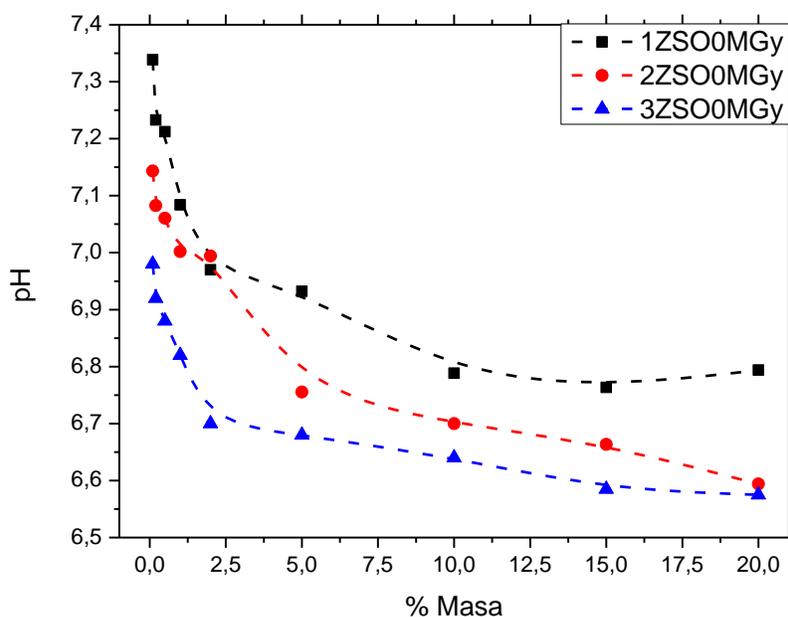


Figura 4.34. Punto de carga cero del $ZrSiO_4$ sin irradiar tamizado a 100, 200 y 300 mallas

Las características texturales del $ZrSiO_4$ sin irradiar reportadas en la Tabla 4.3, muestran que los valores de área superficial, volumen de poro, diámetro de poro y dimensión fractal, en las muestras (1ZSO0MGy, 2ZSO0MGy y 3ZSO0MGy), corresponden a sólidos densos debido al bajo valor en área superficial y volumen de poro. Mientras que los valores de diámetro de poro a sus diferentes granulometrías se encuentran en un valor de 3.5 ± 1 nm. Adicionalmente la medición de dimensión fractal, la cual asigna un valor según el grado de rugosidad, los valores obtenidos son mayores a 2.5.

Tabla 4.3. Parámetros superficiales del ZrSiO₄ sin irradiar

Muestra	Área superficial S _{BET} (m ² /g)	Volumen total de poro (x10 ⁻⁴ cm ³ /g)	Diámetro de poro (nm)	Dimensión Fractal NK
1ZSO0MGy	0.128	2.494	3.409	2.7188
2ZSO0MGy	0.062	1.134	3.371	2.6756
3ZSO0MGy	0.336	6.123	3.375	2.6714

De acuerdo a la clasificación de la IUPAC, las isotermas obtenidas de las muestras 1ZSO0MGy, 2ZSO0MGy y 3ZSO0MGy corresponden al Tipo III mostrados en la Figura 4.35, que implica que el adsorbato tiene la misma afinidad por el adsorbente y por sí mismo, o es ligeramente más afín a sí mismo que al adsorbente, por lo cual es una vez que se ha adsorbido una molécula esta actúa también como un sitio libre para que otra molécula se adsorba. Esto conduce a un recubrimiento desigual, con partes limpias, partes cubiertas con monocapa y partes cubiertas con multicapa, por lo que, esto sugiere que la molécula de ácido fítico podrá adsorberse en la superficie del ZrSiO₄.

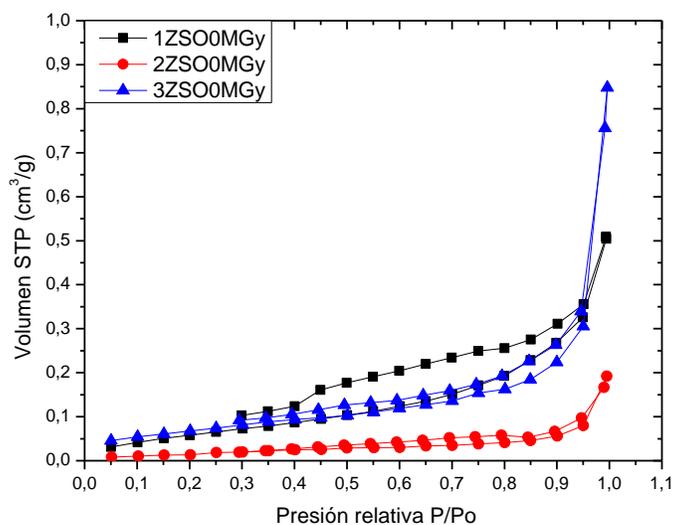


Figura 4.35. Isotermas de adsorción de N₂ en ZrSiO₄ sin irradiar

4.6 Funcionalización del ZrSiO₄ con IP6

4.6.1 Análisis elemental por XPS

En el espectro amplio obtenido por la técnica de espectroscopia fotoelectrónica de rayos ilustrado en la Figura 4.36, se identificaron los principales estados químicos que conforman al ZrSiO₄, en todos los espectros presentaron las energías de enlace de Zr3d, Si2p y O1s. Sin embargo, cuando el material es modificado superficialmente presenta los estados químicos para el NaClO₄ en la posición de energía del Na1s y P2p para el funcionalizado con ácido fitico (IP6).

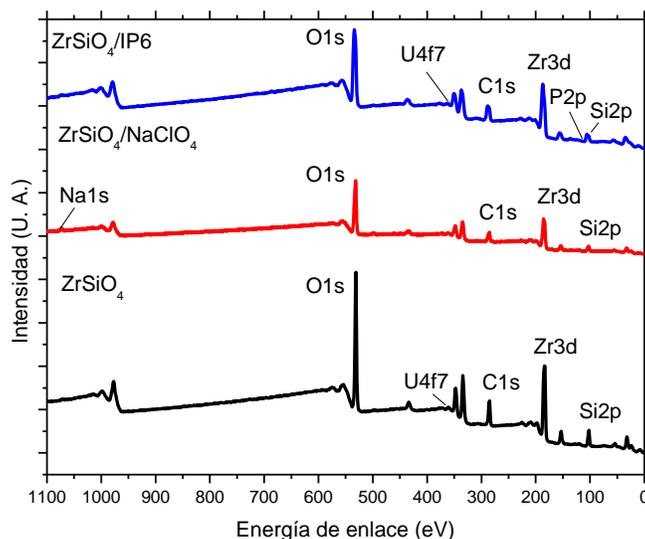


Figura 4.36 Espectro amplio del ZrSiO₄ hidratado con NaClO₄ o funcionalizado con IP6

Mediante XPS se obtuvo el porcentaje elemental de los principales componentes de los sistemas de estudio ZrSiO₄, hidratado con NaClO₄ y el funcionalizado con ácido fitico (IP6) como se muestra en la Tabla 4.4.

Tabla 4.4. Análisis elemental del ZrSiO₄ por XPS.

Elemento (Orbital)	% Atómico		
	ZrSiO ₄	ZrSiO ₄ /NaClO ₄	ZrSiO ₄ /IP6
Zr3d	12.2	11.04	10.87
Si2p	15.75	12.97	13.27
O1s	48.6	50.65	46.25
C1s	23.44	24.14	25.67
Na1s	---	1.2	---
P2p	---	---	3.95

El análisis por deconvolución del orbital O1s del sistema $ZrSiO_4/NaClO_4$ mostrado en la Figura 4.37, los estados químicos asignados a los enlaces H_2O (535.11 eV) debido a la hidratación de la superficie, además las energías de enlace de SiO_2 (533.15 eV) y $ZrSiO_4$ (531.50 eV) [70, 77, 78].

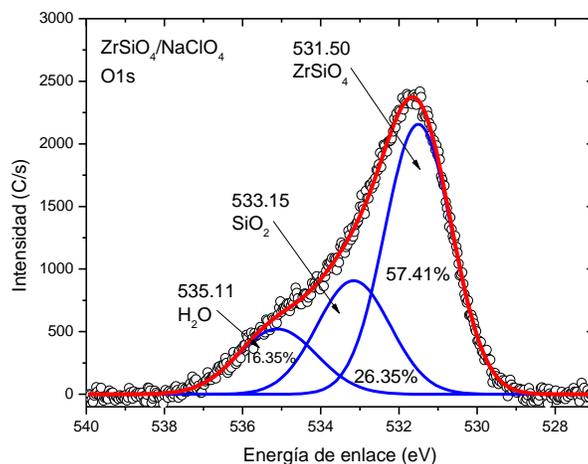


Figura 4.37. Espectro del orbital O1s del $ZrSiO_4/NaClO_4$

Para el $ZrSiO_4$ funcionalizado con IP6, los estados energéticos obtenidos en el análisis por deconvolución del orbital O1s ilustrado en la Figura 4.38, reveló energías de enlace en 537.29 eV asignado a CO_2 debido a la contaminación atmosférica, en 534.89 eV atribuidos al SiO_2 del material y H_2O por hidratación de la superficie, en 532.88 eV asignados al SiO_2 y C-O proveniente de la molécula del IP6, finalmente en 530.95 eV correspondientes a los enlaces ZrO_2 y P-O proveniente del IP6, adicionalmente el enlace -OH por hidratación de la superficie [67, 79-82].

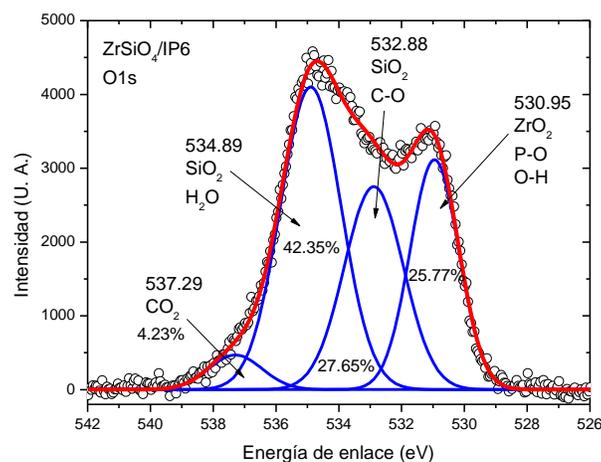


Figura 4.38 Espectro del orbital O1s del $ZrSiO_4/IP6$

En el análisis por deconvolución para espectro del orbital Si2p del sistema $ZrSiO_4/NaClO_4$ mostrados en la Figura 4.39, se obtuvieron las energías que asocian a los enlaces del $ZrSiO_4$ y SiO_2 en 104.40 eV y 102.13 eV respectivamente [73, 76].

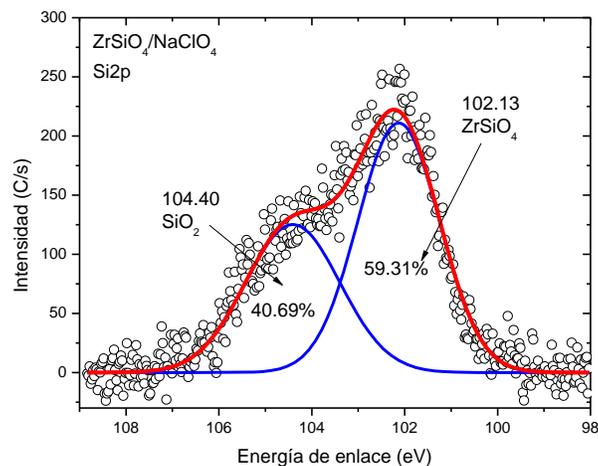


Figura 4.39 Espectro del orbital Si2p del $ZrSiO_4/NaClO_4$

En cuanto al análisis del orbital Si2p para el sistema de estudio $ZrSiO_4/IP6$ mostrado en la Figura 4.40, las energías de enlace obtenidas en 106.00 eV, 103.99 eV y 101.96 eV corresponden al estado químico de SiO_2 , además fueron asignados en estas posiciones los enlaces Si-O-P, C-Si-O-OH, C-Si-O-C y C-Si-O-Si provenientes de la molécula del ácido fítico (IP6) [73, 83, 84].

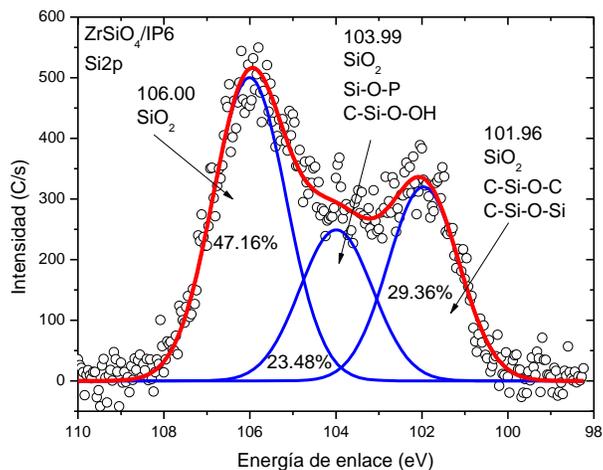


Figura 4.40. Espectro del orbital Si2p del $ZrSiO_4/IP6$

El espectro deconvolucionado del orbital Zr3d ($3d_{3/2}$ y $3d_{5/2}$) del sistema $ZrSiO_4/NaClO_4$ presento las energías de enlace características del ZrO_2 y $ZrSiO_4$ en 189.34 eV, 187.51 eV, 185.88 eV y 183.62 eV como se muestra en la Figura 4.41 [85].

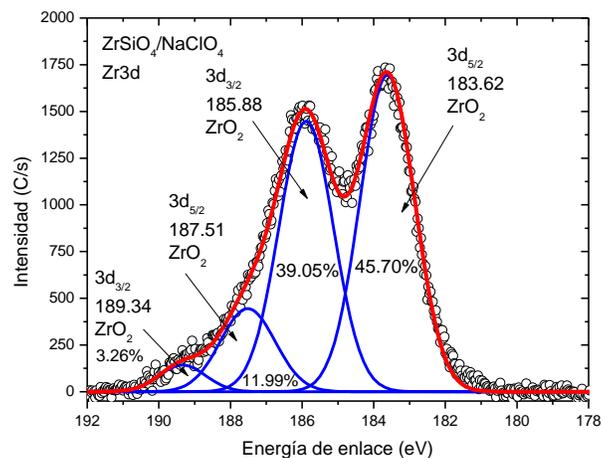


Figura 4.41. Espectro del orbital Zr3d del $ZrSiO_4/NaClO_4$

En el sistema $ZrSiO_4/IP6$, el espectro deconvolucionado del orbital Zr3d ($3d_{3/2}$ y $3d_{5/2}$) ilustrado en la Figura 4.42, mostró enlaces en 189.69 eV y 187.51 eV asignados a $Zr(HPO_4)_2 \cdot H_2O$ provenientes de la interacción de la superficie del zircón con la molécula del ácido fítico, mientras que las energías de enlace en 185.55 eV y 182.96 eV corresponden a estado químico $ZrSiO_4$ por lo que se corrobora la fijación del ácido orgánico en la superficie de mineral [69, 74, 85].

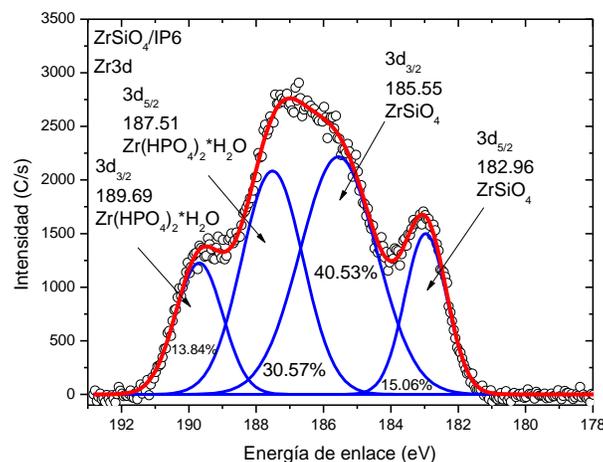


Figura 4.42 Espectro del orbital Zr3d del $ZrSiO_4/IP6$

4.6.2 Análisis infrarrojo

Se corroboró la fijación del ácido fítico en la superficie del $ZrSiO_4$ mediante análisis por infrarrojo, el espectro obtenido presenta bandas a 1648 y 1056 cm^{-1} asignadas a los radicales HPO_4^{2-} y PO_4^{3-} respectivamente, en 990 cm^{-1} corresponde al enlace de estiramiento del P-O-C, además en 2891 cm^{-1} corresponde a los enlaces de estiramiento de los anillos de benceno. Los espectros de los $ZrSiO_4$ hidratado con $NaClO_4$ y funcionalizado con IP6, también mostraron frecuencias en 3848 , 3732 , 3623 y 680 cm^{-1} atribuidos a los grupos hidroxilo y finalmente los enlaces correspondientes de SiO_2 en 1529 y 612 cm^{-1} observados en la Figura 4.43 [82, 84, 86].

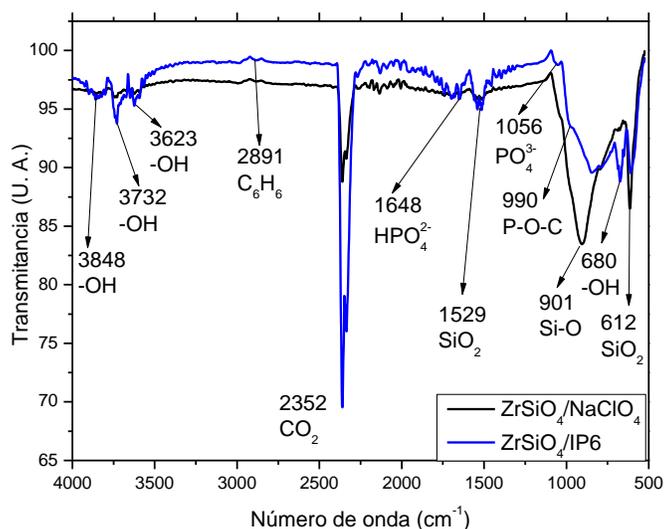


Figura 4.43. Espectro de infrarrojo del $ZrSiO_4$ hidratado con $NaClO_4$ o funcionalizado con IP6.

4.6.3 Caracterización superficial del $ZrSiO_4$ irradiado y funcionalizado con IP6

Las pruebas de caracterización superficial del $ZrSiO_4$ sin irradiar y expuesto a diferentes dosis de radiación gamma (5, 10 y 30 MGy), consistieron en la medición del área específica por la técnica de adsorción de nitrógeno a baja presión y aplicación del modelo BET multipunto y cálculo de densidad de sitios de superficie por unidad de área del sólido, la cual está dado por el cociente entre los sitios activos y el área superficial, tal como se plantea en la Ecuación 4.1, de igual forma, se realizó el cálculo de ambas propiedades cuando el $ZrSiO_4$ es hidratado con $NaClO_4$ o funcionalizado con IP6.

$$d_s(\text{sitios} * \text{nm}^2) = \frac{\left(\frac{nOH^-}{2}\right) * N_A}{A_s * [C] * V * (1 \times 10^{-3}) * (10^9)^2} \quad \text{Ecuación 4.1}$$

Dónde:

n_{OH^-}	Número de $-OH$ adsorbidos por el compuesto (moles)
N_A	Número de Avogadro 6.023×10^{23} (sitios*moles)*sitios=átomos*moles
$[C]$	Concentración del compuesto en la solución (g/L)
V	Volumen inicial antes de la titulación (L)
m^2	$\left[\frac{10nm^9}{1m} \right]^2$
A_s	Área superficial del compuesto (m^2/g)

El área superficial los sistemas a apertura de malla #100 y #200 no presentan una tendencia en función de la dosis de exposición de radiación gamma; sin embargo, a malla #300 el área superficial disminuye conforme aumenta la dosis de radiación, para todos los sistemas este parámetro es de valor pequeño tratándose de sólidos densos. La densidad de sitios activos de superficie aumenta considerablemente cuando el $ZrSiO_4$ es funcionalizado con IP6 respecto al sistema de hidratación con $NaClO_4$, dichos valores numéricos se muestran en la Tabla 4.5:

Tabla 4.5. Propiedades superficiales del $ZrSiO_4$ irradiado y funcionalizado con IP6

Muestra	Área superficial $S_{BET}(m^2/g)$	IP6 sitios/ nm^2	$NaClO_4$ sitios/ nm^2
1ZSO0MGy	0.128	15.06	12,47
1ZSO5MGy	0.087	7.100	1.900
1ZSO10MGy	0.179	6.390	3.530
1ZSO30MGy	0.079	17.15	9.530
2ZSO0MGy	0.062	29.14	22.34
2ZSO5MGy	0.060	11.29	5.770
2ZSO10MGy	0.047	20.50	13.78
2ZSO30MGy	0.084	14.34	8.960
3ZSO0MGy	0.336	5.020	2.690
3ZSO5MGy	0.162	3.720	1.490
3ZSO10MGy	0.141	6.190	2.350
3ZSO30MG	0.123	8.570	3.670

4.7 Adsorción de uranio (VI) sobre $ZrSiO_4$ funcionalizado con IP6

4.7.1 Cinética de adsorción del $ZrSiO_4$

La cinética de adsorción del uranio (VI) sobre los sistemas $ZrSiO_4/NaClO_4$ y $ZrSiO_4/IP6$ a sus diferentes granulometrías (malla #100, #200 y #300) en la Figura 4.44, se determinó que el tiempo óptimo de interacción fue a 24 horas de contacto, con una eficiencia máxima de sorción en el sistema hidratado con $NaClO_4$ del 30% y el funcionalizado con IP6 del 95%.

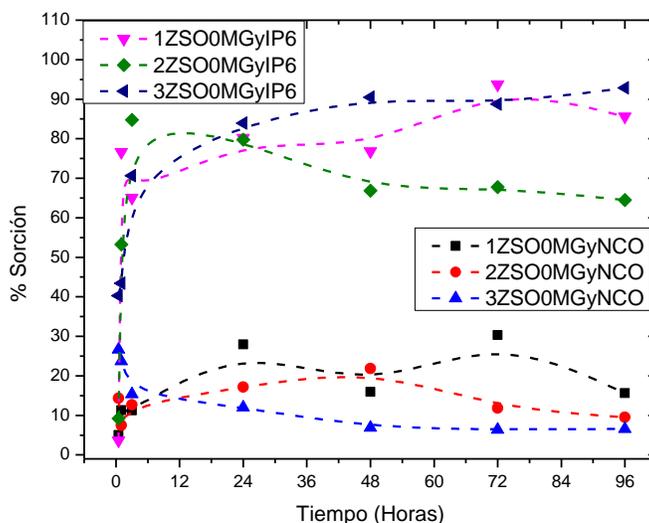


Figura 4.44. Cinética de adsorción del $ZrSiO_4$ natural

4.7.2 Isotermas del $ZrSiO_4$ natural

Los diagramas de adsorción de U (VI) en la Figura 4.45, muestran que el $ZrSiO_4$ hidratado con $NaClO_4$ presenta tres etapas en el proceso de adsorción de U (VI), la primera parte del intervalo pH de 1 a 4.5 el porcentaje de eficiencia fue del 20 %, posteriormente tiene una pendiente ascendente de pH 4.5 hasta pH 7.0, finalmente la tercera etapa alcanza la máxima eficiencia de adsorción del 99 % en pH básicos. Por otra parte, el proceso de adsorción del sistema de $ZrSiO_4$ funcionalizado con ácido fítico (IP6), en la granulometría a malla #200 y #300 a pH 1 alcanza una eficiencia del 75 %, mientras que en malla #100 mallas comienzan en 65 %, para las tres granulometrías estudiadas la máxima eficiencia de adsorción fue del 90 % en el rango de pH ácidos.

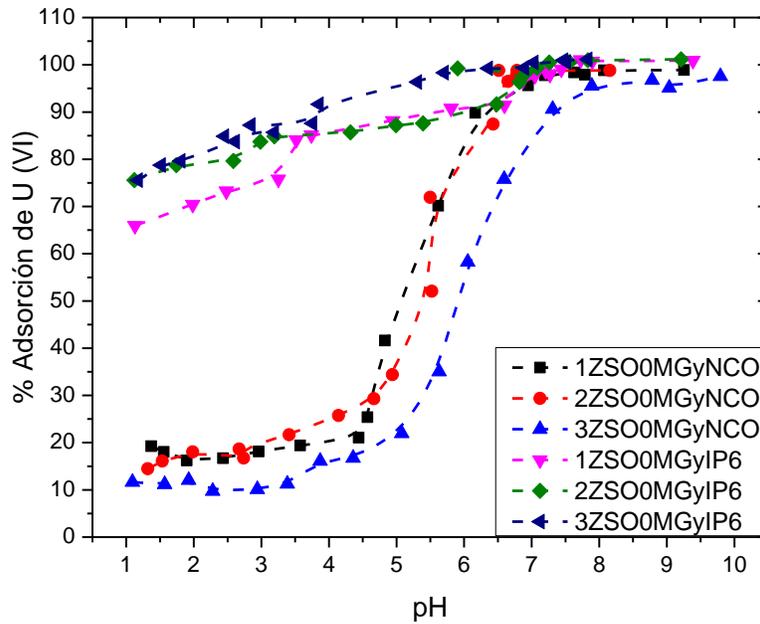
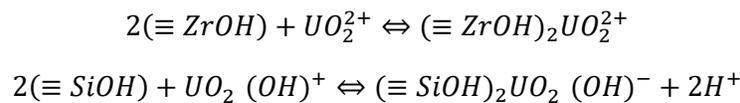


Figura 4.45. Isotherma de adsorción del ZrSiO₄ a 0 MGy

En los procesos de sorción de uranio (VI) existe una gran afinidad química con algunos ácidos orgánicos, ya que forman complejos en superficie con los sitios activos del mineral. Bajo esta premisa este estudio propone un mecanismo de interacción que involucra la formación de complejos ternarios en superficie entre el uranio (VI), el ligante orgánico (IP6) y los sitios activos del ZrSiO₄. Lomenech en el 2003, propuso dos tipos de sitios para el ZrSiO₄ en ausencia de ácidos orgánicos, de la forma química como ≡Zr-OH y ≡Si-OH, los cuales interactúan con el U (VI) de acuerdo al siguiente equilibrio de adsorción:

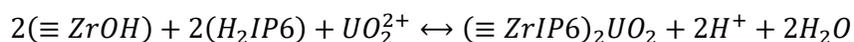


Las posibles especies que son formadas en los procesos de adsorción del U (VI) sobre ZrSiO₄, depende del rango del pH en el que es llevado a cabo el proceso, cuando el pH es menor a 3 el uranio existe principalmente en forma de especies de UO₂²⁺. Cuando el pH es mayor a 3, los iones uranilo comienzan a hidrolizarse formando dímeros más largos [(UO₂)₂(OH)₂]²⁺ y [(UO₂)₂(OH)₂]³⁺ y también en trímeros [(UO₂)₃(OH)₇]⁻ y [(UO₂)₃(OH)₅]³⁺ y [(UO₂)₃(OH)₄]²⁺. Además, las especies (UO₂)₃(OH)₅⁺, (UO₂)₄(OH)₇⁺, [UO₂(CO₃)₂]²⁻ y [UO₂(CO₃)₃]⁴⁻ predomina en presencia de CO₂ a pH mayores a 6.

El desarrollo de los sitios activos en la superficie en presencia de IP6 aparentemente sigue el mismo comportamiento que el sólido en suspensión, pero en este caso los grupos hidroxilo (OH) son remplazados por los ligandos orgánicos del IP6, por lo que se asume que la interacción entre el U (VI) en la superficie del ZrSiO_4 cubierto con una capa de IP6 puede permitir la formación de complejos ternarios en la superficie. La reacción de formación de complejos en superficie puede ser definido como:



Donde $\equiv \text{XOH}$ representa los sitios de superficie, H_nA es el IP6 y M es el ion de uranio. También es considerado la posibilidad la formación de complejos de superficie binarios (U (VI)/ ZrSiO_4) y ternarios (U (VI)/IP6/ ZrSiO_4). El modelo de interacción propuesto entre el U (VI) en el ZrSiO_4 en presencia de IP6 sigue el siguiente equilibrio de adsorción [87, 88].



4.8 Efecto de las radiaciones sobre las propiedades de adsorción

Los diagramas de adsorción de U (VI) correspondientes $ZrSiO_4$ irradiado a 5 MGy mostrados en la Figura 4.46, se observa que el $ZrSiO_4$ hidratado con $NaClO_4$, el proceso de adsorción es dividido en tres etapas, la primera en el intervalo de pH de 1 a 5 el porcentaje adsorbido de U (VI) es aproximadamente del 15 %, en la segunda etapa presenta una pendiente ascendente hasta pH 7 y finalmente la tercera etapa alcanza la máxima eficiencia de adsorción al 99% de pH 7 a 10.

Por otra parte, el $ZrSiO_4$ funcionalizado con IP6 el proceso de sorción comienza con una eficiencia del 40%, alcanzando la eficiencia máxima a pH ácidos del 90 % en malla # 200 y #300, mientras que en apertura de malla #100 fue del 80%.

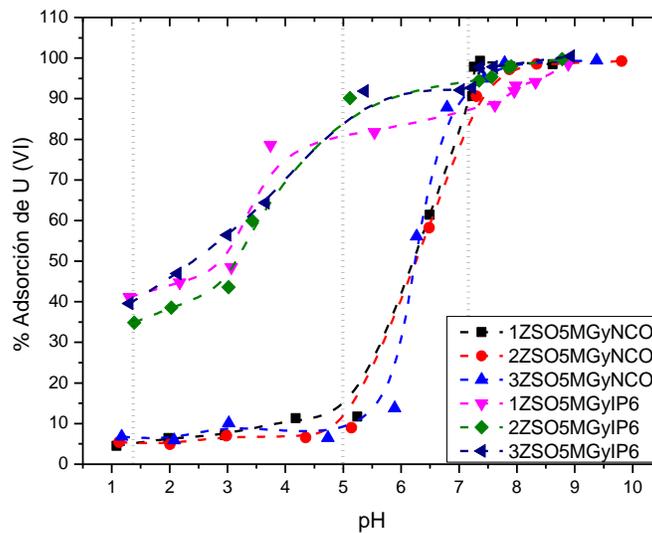


Figura 4.46. Isotherma de adsorción del $ZrSiO_4$ a 5 MGy

Los sistemas de adsorción del $ZrSiO_4$ irradiado a 10 MGy representados en la Figura 4.47, muestran que los sistemas hidratados con $NaClO_4$ presentan dos etapas de adsorción comenzando en el intervalo de pH de 1 a 5, posteriormente en la segunda etapa en 1ZSO10MGy la máxima eficiencia de adsorción es alcanzada a pH 6 con un 99%, mientras que malla 2ZSO10MGy y 3ZSO10MGy el porcentaje de adsorción en superficie fue del 90% y 70% respectivamente a un pH 8. Sin embargo, el $ZrSiO_4$ irradiado a 10 MGy y funcionalizado con IP6 la máxima eficiencia de adsorción ocurre a pH 2.5 alcanzando un porcentaje del 99 % manteniéndose relativamente constante hasta pH básicos para las tres granulometrías de estudio.

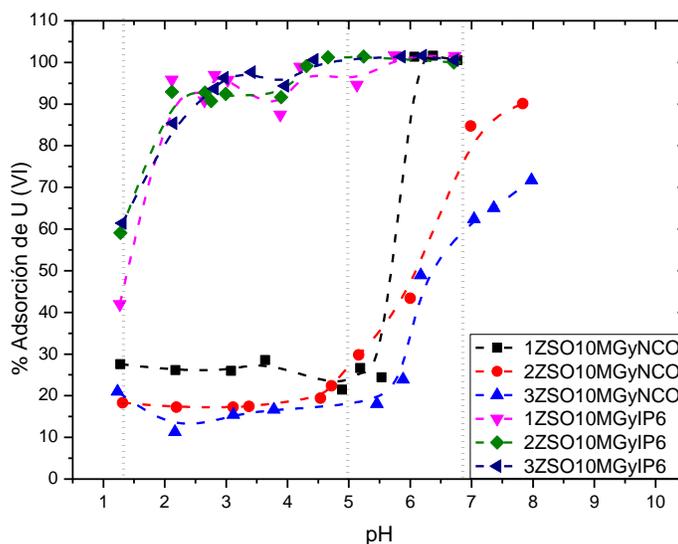


Figura 4.47. Isotherma de adsorción del $ZrSiO_4$ a 10 MGy

Los diagramas de adsorción de uranio (VI) del $ZrSiO_4$ hidratado con $NaClO_4$ e irradiado a 30 MGy mostrados en la Figura 4.48, muestran comportamiento similar como en los diagramas a 0, 5, y 10 MGy, donde alcanzan la máxima eficiencia de adsorción a pH básicos, mientras que el $ZrSiO_4$ funcionalizado con IP6, la muestra 1ZSO30MGy la adsorción inicial es del 90 % llegando al 99 % a pH 4, en 2ZSO30MGy comienza en 70 % en pH 1 y 99 % a pH 5.5, finalmente en 3ZSO30MGy, en pH 1 la sorción fue del 45 % hasta pH 2.5 al 99 % de adsorción de uranio (VI).

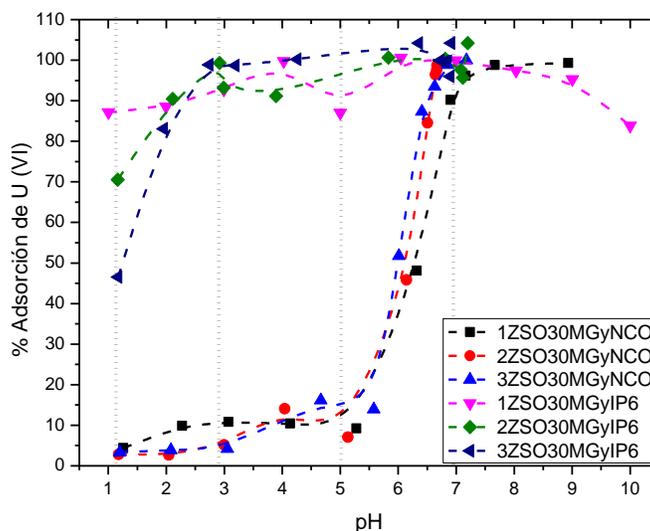


Figura 4.48 Isotherma de adsorción del $ZrSiO_4$ a 30 MGy

En las pruebas de caracterización estructural y microestructural, mostraron las variaciones significativas, presentados principalmente cuando el $ZrSiO_4$ es expuesto a dosis de radiación gamma de 5 y 10 MGy, donde en las pruebas de termoluminiscencia a dosis se observó que la dosis de saturación a 10 MGy se presentó a malla #100 y #200 mientras que a 5MGy en malla #300, mediante DRX se observó que a estas dosis coexisten tres fases, una predominante correspondiente al $ZrSiO_4$ y dos secundarias por descomposición parcial de la estructura en ZrO_2 y SiO_2 , las cuales son corroboradas por espectroscopia Raman y XPS, siendo esto un antecedente que sugiere que las propiedades de adsorción de U (VI) son ligeramente alteradas por efecto de las radiaciones, modificando la forma de los isotermas y la manera en que las especies son sorbidas en la superficie del $ZrSiO_4$.

Sin embargo, dichas pruebas de caracterización en el ZrSiO_4 expuesto a 30 MGy, sugieren una reconstrucción estructural, por lo que, las pruebas de adsorción presentan un comportamiento similar al ZrSiO_4 no irradiado.

V Conclusiones

Mediante DRX se identificó que el material extraído a partir de arena de mar corresponde a la fase de ortosilicato de zirconio o zircón ($ZrSiO_4$) lo cual fue corroborado por las diferentes técnicas de caracterización estructural empleadas tales como FTIR, XPS y espectroscopia Raman, además, fue identificada, una fase secundaria correspondiente al ZrO_2 monoclinico, atribuido a un proceso de metamictización debido decaimiento alfa de los isotopos de U y Th contenidos en la estructura, potencializando el efecto cuando es sometido a radiación gamma.

Se identificó que la granulometría tiene una gran influencia, en cuanto a la energía que puede ser absorbida en la estructura del $ZrSiO_4$, después de la exposición a la radiación, ya que a menor tamaño de grano el punto de saturación se observa menor dosis, esto es debido a que existe mayor probabilidad de colisiones en red cristalina que pudieran destruirla, tal como fue revelado en termoluminiscencia.

Se observaron ciertas diferencias en lo que respecta al tamaño de partícula, como fue el caso del sistema a apertura de malla #200, el cual presentó un punto de saturación a una dosis intermedia y tuvo las mejores propiedades de adsorción y fijación de IP6. Además, en las pruebas de caracterización presentó menores alteraciones estructurales y microestructurales con respecto a los sistemas a malla #100 y #300.

La morfología observada por MEB reveló que la superficie del $ZrSiO_4$ no sufre alteraciones microestructurales importantes, ya que conserva la apariencia física aun después de ser expuesto a diferentes dosis de radiación gamma (5, 10 y 30 MGy), sin embargo, la topografía o bien la rugosidad observada en MFA, mostró que a mayor dosis de exposición, las partículas del $ZrSiO_4$ toman formas geométricas bien definidas. Las propiedades texturales como área superficial y diámetro de poro presentan ligeras variaciones, sin embargo no comprometen el desempeño a la aplicación propuesta.

Las pruebas de caracterización realizados al $ZrSiO_4$ revelaron que durante el proceso de exposición a la radiación gamma, generalmente coexisten tres fases encadenadas

(ZrSiO₄, dodecaedros de ZrO₂ monoclinico y tetraedros de SiO₂), que a mayor dosis de radiación (30 MGy), son reordenadas conservando la estructura del ZrSiO₄ cuando aún no ha sido irradiado, este comportamiento fue observado en las técnicas de DRX y XPS y espectroscopia Raman.

Mediante XPS y FTIR, se encontraron los estados energéticos y enlaces químicos del IP6, por lo que, fue confirmada la fijación del ácido fítico en la superficie del ZrSiO₄, principalmente en los sitios $\equiv ZrO$ en menor probabilidad en $\equiv SiO$. Además, en el cálculo de densidad de sitios activos, los cuales aumenten considerablemente en presencia del IP6.

En las pruebas de adsorción de uranio (VI) sobre ZrSiO₄, se observó que la eficiencia de remoción es mejor cuando el material es funcionalizado con IP6, además que favorece la retención pH ácidos con una efectividad del 80% al 99% dependiendo de la granulometría. Por otra parte, las propiedades de adsorción presentan algunos cambios importantes como consecuencia de la exposición a la radiación, ya que los re-ordamientos atómicos y ligeros cambios texturales principalmente al ser expuesto a 5 MGy disminuyen la eficiencia. Sin embargo, una vez ocurrido este reacomodo, las propiedades de adsorción son mejoradas elevando su eficacia de retención en superficie.

VI Anexos

5.1 Luminiscencia en sólidos cristalinos

En un sólido cristalino aislante, se consideran tres espacios continuos de energía llamadas bandas. Se denomina banda de valencia (BV) a la que está constituida por el grupo de estados de energía que contiene a los electrones de la capa externa del átomo (electrones de valencia); la que contiene estados de energía que no pueden ser ocupados por los electrones se llama banda prohibida y la que corresponde a los primeros estados excitados, es decir, estados electrónicos con exceso de energía, se llama banda de conducción (BC) y normalmente se encuentra vacía, la Figura 5.1 muestra este diagrama de niveles de energía.

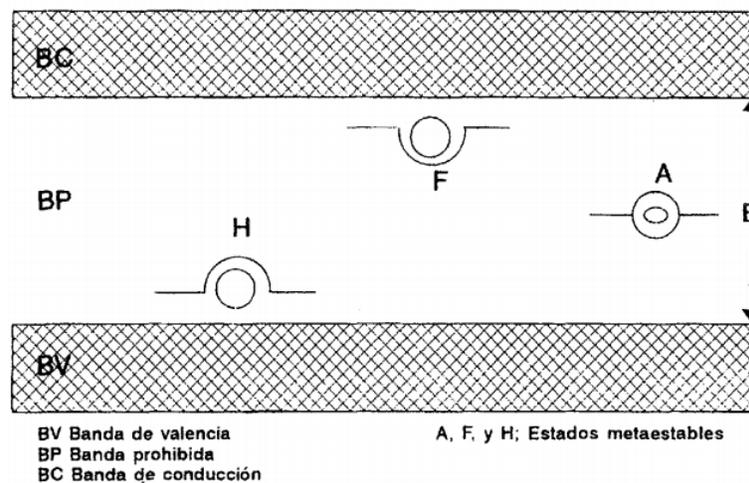


Figura 5.1. Modelo de bandas de energía en un sólido dieléctrico

Antes de la irradiación, los átomos que constituyen en cristal en su estado fundamental. Los niveles energéticos de sus electrones están situados en la banda de valencia. Si el sólido se somete a la radiación ionizante, ciertos electrones adquieren la energía suficiente para ser sacados de sus estados y transferidos a la banda de conducción, dejando los correspondientes agujeros en la banda de valencia.

Por lo que un sólido cristalino perfecto, los átomos ocupan posiciones ordenadas en una estructura reticular periódica, por lo que la existencia de cualquier alteración en esta estructura constituye un defecto.

En la naturaleza no existen cristales perfectos, sino que contienen un cierto número de defectos o átomos de impurezas que perturban el diagrama de energía. Los defectos o imperfecciones pueden ser constituidas por la ausencia de iones de uno u otro signo, que por razones diversas han sido desplazados de su posición normal en la red cristalina dejando la correspondiente vacancia y quedando inmobilizados; si está en la superficie del cristal, se les llama defectos de Schottky y si están en posiciones intersticiales dentro de la red cristalina se llama defectos de Frenkel como se muestra en la Figura 5.2, las imperfecciones de la red pueden ser creada durante el crecimiento del cristal (defectos de estructura, dislocaciones) por medio de irradiación con radiación ionizante.

La existencia de defectos en la red cristalina de un sólido es importante para que se produzca el fenómeno de luminiscencia cuando el cristal es expuesto a un agente excitante tal como las radiaciones ionizantes. El hecho de que los defectos perturben el diagrama de energía del cristal, hace que se creen localmente niveles de energía metaestables “permitidos” en la banda prohibida.

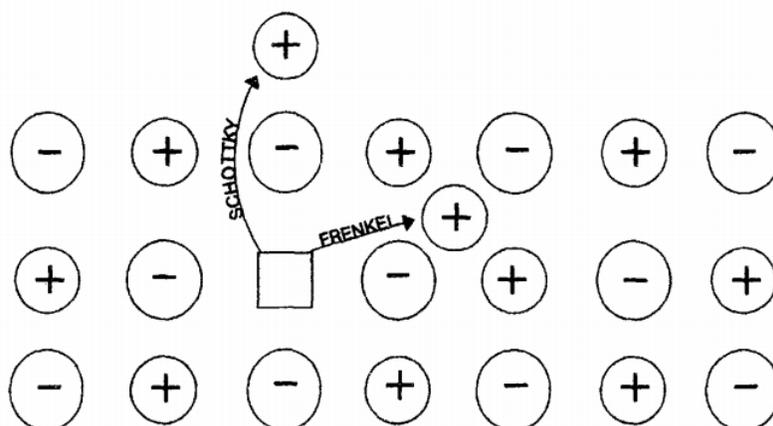


Figura 5.2. Defectos de Schottky y Frenkel en un sólido cristalino

5.2 Radioluminiscencia

Cuando un sólido cristalino es expuesto a la acción de un agente excitante, como las radiaciones ionizantes, se producen electrones libres y consecuentemente agujeros. Estos portadores de carga o entes móviles, migran por la red y pueden ser capturados por las imperfecciones antes mencionadas; entonces decimos que están retenidos dentro de las trampas.

En el caso, por ejemplo, de un electrón que se mueve en la banda de conducción al pasar por la proximidad de una vacancia de ion negativo o de un ion positivo intersticial, sufrirá la atracción Coulombiana de las cargas positivas correspondientes y así ser inmovilizado en una trampa como se muestra en la Figura 5.3, dando lugar a la formación de centros de color. Se da el nombre de centros de color a determinadas configuraciones electrónicas originadas por defectos de la red cristalina, cuyos niveles de energía producen bandas de absorción óptica en longitudes de onda a las que el cristal es normalmente transparente. La posibilidad de absorber luz hace que el cristal se coloree, por lo que a estas configuraciones se les llama centros de color.

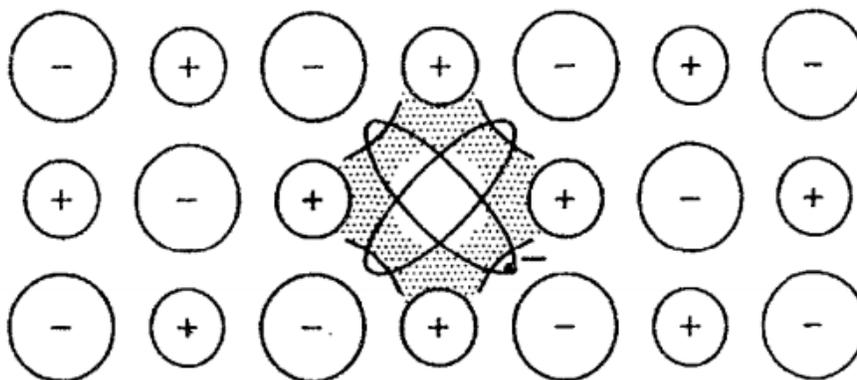


Figura 5.3. Electrón atrapado en una concentración de carga positiva

Al centro constituido por un electrón atrapado en una vacancia de ion negativo se le llama centro F (Figura 5.4). Se puede evidenciar la presencia de este tipo de centros, estudiando el espectro de absorción óptica (mediante la presencia de la banda de absorción F). Si el centro ha capturado dos electrones, se le llama centro F'; por analogía con el centro F, se le llama centro V_F , a aquel constituido por un agujero situado en el lugar de una vacancia de ion positivo.

Estos centros se pueden agrupar para formar agregados de dos, tres o cuatro centros, dando origen a un centro M, R o N, respectivamente. El fenómeno de creación de centros de color se puede provocar también induciendo estados metaestables, mediante la introducción de impurezas a la red cristalina, con lo que se crean estados de energía suplementarios en la banda prohibida, las cuales son susceptibles de jugar el papel de trampas. Este método es el más comúnmente utilizado para la creación de trampas

porque permite efectuar experimentos reproducibles. El exceso local de carga positiva se compensa por la creación de una vacancia de ion alcalino, que puede jugar el papel de trampa para agujeros.

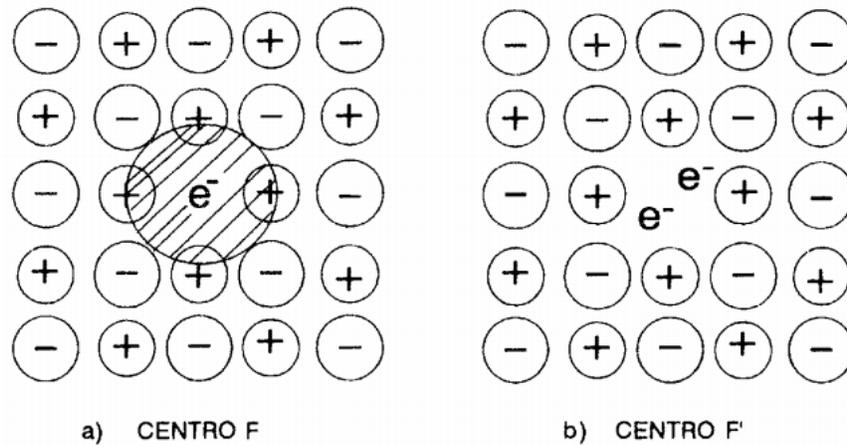


Figura 5.4. Modelo de bandas de energía en un sólido dieléctrico

Los cristales fosforescentes por lo general no son luminiscentes en estado puro; sino que la luminiscencia se debe a la presencia de trazas de alguna impureza que crea los centros de recombinación radiactiva. Estas impurezas reciben el nombre de activadores y dan lugar a estados metaestables de energía en la banda prohibida, los que actúan como trampas o centros de recombinación (Figura 5.5).

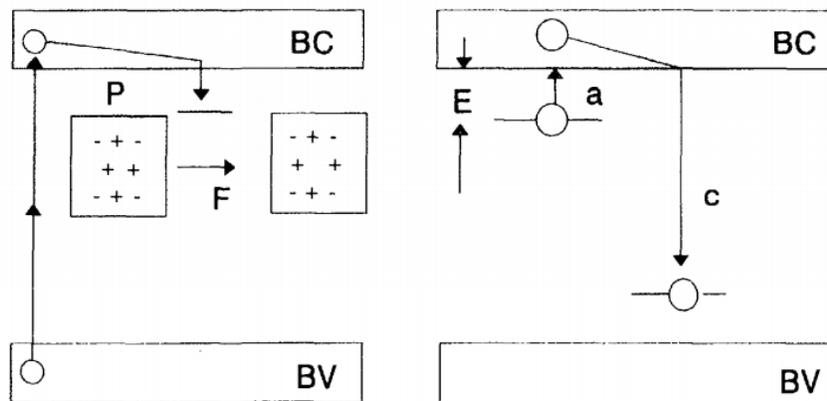


Figura 5.5. Diagrama de niveles de energía

El fenómeno de luminiscencia recibe nombres particulares dependiendo del agente excitante; así, lo llamamos radio luminiscencia cuando el agente excitante es la radiación ionizante. De misma manera, la radioluminiscencia se denomina de acuerdo con el tipo de

energía que proporciona por medio de radiación de frecuencia óptica, el fenómeno se llama fotoradioluminiscencia (RFL) o simplemente fotoluminiscencia (FL), y si la desexcitación se logra con energía térmica se le conoce como radiotermoluminiscencia (RTL) o más comúnmente como termoluminiscencia (TL).

5.3 Termoluminiscencia

Ciertos sólidos previamente irradiados tienen la propiedad de emitir luz, si se eleva la temperatura a un valor suficiente por debajo de su temperatura de incandescencia. A este fenómeno se le conoce como radioluminiscencia térmicamente estimulada; sin embargo, por razones históricas, se le llama radiotermoluminiscencia o simplemente termoluminiscencia (TL). La importancia de este fenómeno en la dosimetría de la radiación ionizante radica en el hecho de que la cantidad de luz emitida es proporcional a la dosis absorbida por el material irradiado.

El mecanismo general para explicar el fenómeno de TL es el siguiente, al irradiar un cristal, su estructura sufre alteraciones por la ionización; en este proceso se liberan electrones de la red y se generan dos tipos de entes móviles: electrones y agujeros, ambos portadores de carga, que pueden viajar por el cristal hasta quedar atrapados en defectos de la red, generando centros de color. Los electrones y agujeros permanecen atrapados hasta que se proporciona al material la energía suficiente para liberarlos, volviéndolos a su estado natural antes de la irradiación.

Cuando esto ocurre, se desprende del exceso de energía que adquirieron, emitiendo fotones de luz visible. Si la energía que se proporciona al cristal para que los entes móviles vuelvan a su estado original es térmica, se produce el fenómeno de TL. A la energía necesaria para liberar a los entes atrapados se le denomina energía de activación o profundidad de la trampa.

5.3.1 Modelo de bandas de energía

Se han propuesto varios modelos que tratan de explicar el fenómeno de termoluminiscencia a partir de la existencia de tres elementos principales; los centros de recombinación, los entes móviles o portadores de cargas y las trampas. Además, se usa el modelo de bandas del sólido respecto a sus estados electrónicos de energía. Se

supone que en la banda prohibida existen estados excitados que tienen una vida media relativamente grandes (estados metaestables), que son producidos por los defectos de la red cristalina del material y pueden funcionar como trampas o centros de recombinación.

Al interaccionar la radiación ionizante con el sólido, se puede proporcionar la energía suficiente para crear los entes móviles; es decir, los electrones y los agujeros. Los primeros son transferidos a la banda de valencia a la de conducción, mientras que los agujeros quedan en esta al ocurrir la transferencia de los electrones como lo muestra la Figura 5.6.

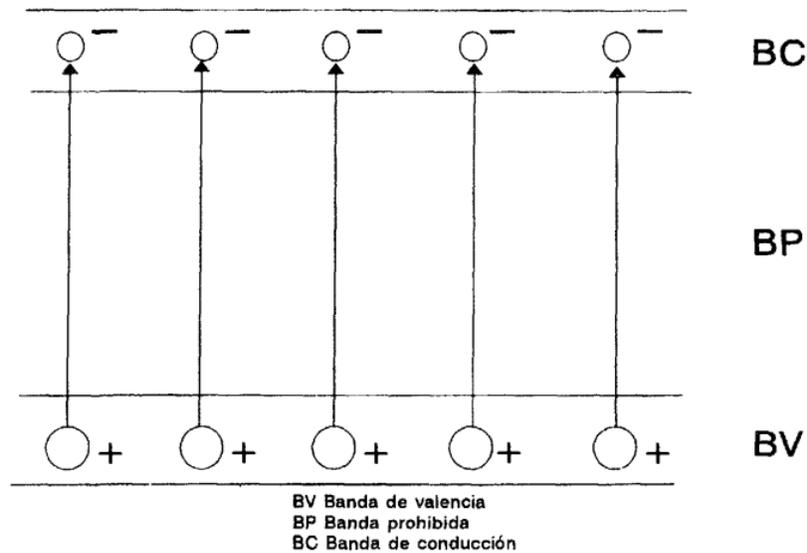


Figura 5.6. Formación de entes móviles o portadores de carga

Estos portadores de carga (electrones y agujeros) viajan por el cristal hasta que se recombinan: o bien son atrapados en estados metaestables de energía, asociados con los defectos del material. Posteriormente, durante el calentamiento del sólido irradiado, los electrones y los agujeros son liberados de sus trampas para viajar por el cristal, hasta que se recombinan emitiendo un fotón de luz visible.

5.3.2 Formación de la curva termoluminiscente

El proceso de emisión luminosa durante el calentamiento del cristal implica la desocupación de las trampas en este, por lo que la probabilidad de desocupación de las trampas a baja temperatura es cero o despreciable, ya que los portadores de carga no tienen la suficiente energía cinética para escapar del pozo potencial. A medida que aumenta la temperatura, la probabilidad de que las trampas se desocupen aumenta y generalmente lo hace de cero a la unidad en un intervalo de temperatura de 283 a 323 K

(10 a 50 °C). Durante este intervalo de temperatura, una fracción de los portadores de carga liberados se dirige hacia los centros de recombinación haciendo que disminuya la población de portadores de carga atrapados, por lo que la intensidad de la luz emitida alcanza un máximo dando origen a un patrón de luminiscencia en función de la temperatura llamado curva TL.

Si el cristal contiene más de un tipo de trampas (que es lo más común), este proceso se repite para cada grupo de trampas, dando lugar a varios puntos de máxima intensidad de emisión luminosa en la curva TL, los cuales se conocen comúnmente como picos TL. Cada pico está caracterizado por la temperatura a la cual se presenta la máxima intensidad de la emisión, por la energía de activación o profundidad de la trampa (E) y por el factor pre exponencial o factor de frecuencia (s) [90, 91].

5.3.3 Espectro de emisión

El hecho de que la luz emitida corresponda a fotones de diferentes energías da lugar a un registro de sus intensidad en función de la longitud de onda de la misma, que se conoce como espectro de emisión TL; este también puede representar varios puntos de intensidad máxima, a las cuales se les llama picos de emisión, brillo o luz [92].

5.4 Análisis por activación neutrónica

Es una técnica analítica nuclear que permite conocer composiciones multielementales con gran precisión. La radiación emitida por los elementos que se vuelven radiactivos (radioisótopos) proporciona una especie de huella digital del mismo, lo que permite identificar al elemento original. La cantidad de radiación con una energía determinada, está relacionada con la cantidad de elemento presente en la muestra. Las muestras son típicamente de una pequeña fracción de gramo. Las propiedades del material no son cambiadas por el proceso, permitiendo aplicaciones múltiples.

El análisis por activación neutrónica (AAN) es una técnica multielemental muy exacta y versátil, que se basa en la irradiación de un material con neutrones térmicos en un reactor nuclear, al que para fines prácticos podríamos considerar como una fábrica de neutrones. Los átomos, antes estables, al atrapar un neutrón pueden dar como resultado isótopos

radiactivos capaces de emitir radiación gamma, antes de convertirse nuevamente en átomos estables u otros inestables (Figura 5.7).

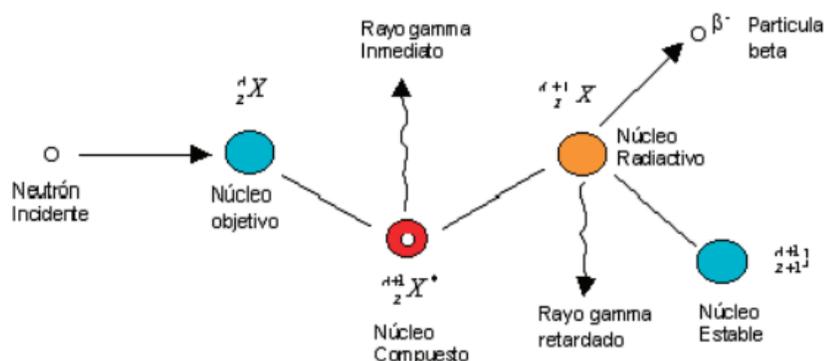


Figura 5.7. Diagrama de captura de un neutrón por un núcleo, seguido de la emisión de radiación gamma

La detección e identificación de la energía de la radiación gamma es la forma de identificar al elemento radiactivo, además de utilizar para esto un parámetro adicional, la vida media, valor característico de cada radioisótopo. La vida media se define como el tiempo transcurrido para que la actividad A_0 de un radioelemento se reduzca a la mitad ($A_0 / 2$). Los valores de vida media varían desde microsegundos hasta miles de años.

Mediante activación neutrónica se utiliza el método de comparación, el cual consiste en irradiar un patrón con elementos de concentración conocida, conjuntamente con la muestra que se quiere analizar, detectando la radiación gamma que emiten tanto el patrón como la muestra problema, en las mismas condiciones geométricas.

De esta forma, los únicos parámetros a controlar para los cálculos serán los valores de la sección eficaz (probabilidad que tiene un núcleo para atrapar un neutrón), el flujo de neutrones (cantidad de neutrones que colisionan con la muestra por cm^2 y por segundo) y el tiempo de conteo, en la Tabla 5.1 se reportan los límites de detección de los elementos que se pueden analizar con la técnica de AAN.

Algunos de ellos (Na, Al, K, Sc, Cr, Mn, Fe, Co, Rb, Cs, La, Ce, Nd, Sm, Eu, Tb, Yb, Lu, Hf, Th y U) suponiendo una irradiación en un reactor nuclear con flujo de $1 \times 10^{13} \text{ n/cm}^2\text{seg}$ [93].

Tabla 5.1. Límites de detección estimados en el AAN

Elementos	µg
Dy	$1-3 \times 10^{-6}$
Mn	$4-5 \times 10^{-6}$
Kr, Rh, In, Eu, Ho, Lu	$1-3 \times 10^{-5}$
V, Ag, Cs, Sm, Hf, Ir, Au	$4-5 \times 10^{-5}$
Sc, Br, Y, Ba, W, Re, Os, U	$1-3 \times 10^{-4}$
Na, Al, Cu, Ga, As, Sr, Pd, I, La, Er	$4-9 \times 10^{-4}$
Co, Ge, Nb, Ru, Cd, Sb, Te, Xe, Nb, Yb, Pt, Hg	$1-3 \times 10^{-3}$
Ar, Mo, Pr, Gd	$4-9 \times 10^{-3}$
Mg, Cl, Ti, Zn, Se, Sn, Ce, Tm, Ta, Th	$1-3 \times 10^{-2}$
K, Ni, Rb	$4-9 \times 10^{-2}$
F, Ne, Ca, Cr, Zr, Tb	$1-3 \times 10^{-1}$
Si, S, Fe	10-30

VI Referencias

- [1] V. E. Badillo-Almaraz and J. A. Pérez, "Los desechos nucleares: ¿De dónde vienen y hacia dónde van?," *Revista Ciencia*, vol. 55, no. 2, pp. 63-70, 2004.
- [2] J. Baró-Casnovas, G. Echagüe-Méndez de Vigo, E. González-Sánchez, R. Herranz-Crespo, S. Marcos-López, M. Martínez-Daimie, P. Olivares-Muñoz, M. C. Paredes-García and J. M. Rodríguez-Martín, "Origen y clasificación de los residuos radiactivos," in *Origen y gestión de residuos radiactivos*, Tercera ed., España, Ilustre Colegio Oficial de Físicos, 2000, pp. 87-99.
- [3] J. Astudillo-Pastor, "El almacenamiento geológico profundo: principios generales," in *El almacenamiento geológico profundo de los residuos radiactivos de alta actividad: Principios básicos y tecnología*, España, ENRESA, 2001, pp. 29-34.
- [4] C. Lomenech, E. Simoni, R. Drot, J.-J. Ehrhardt and J. Mielczarski, "Sorption of uranium (VI) species on zircon: structural investigation of the solid/solution interface," *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 261, p. 221–232, 2003.
- [5] OIEA, Clasificación de desechos radiactivos, Viena : OIEA, 2015.
- [6] CEA, "Au cœur du réacteur du futur," *Les Défis du CEA*, no. 95, pp. 10-13, 2003.
- [7] OIEA, "Desechos radiactivos: aceptar el reto," *IAEA Bolletín*, vol. 55, no. 3, pp. 1-28, 2014.
- [8] NOM, *NOM-004-NUCL-2013: Clasificación de los desechos radiactivos*, Diario Oficial de la Federación, 2013.
- [9] CNEA, Programa nacional de gestión de residuos radiactivos, Argentina : CNEA, 2013.
- [10] ASN, "Classification des déchets radioactifs," 21 06 2016. [Online]. Available: <https://www.asn.fr/Informer/Dossiers-pedagogiques/La-gestion-des-dechets-radioactifs/Classification-des-dechets-radioactifs#content>. [Accessed 19 03 2017].
- [11] IAEA, Almacenamiento geológico profundo de residuos radiactivos de alta actividad (AGP): Conceptos preliminares de referencia, España: ENRESA, 1994, pp. 2-57.
- [12] V. Kortov and Y. Ustyantsev, "Advantages and challenges of high-dose thermoluminescent detectors," *Radiation Measurements*, vol. 56, pp. 299-302, 2013.
- [13] G. Alberti, U. Costantino and L. Szirtes, "Effect of ionising radiation on intercalation compounds and organic derivatives of zirconium phosphates. I. Effect of irradiation on carboxyethylphosphonic and phenylphosphonic acids and on the corresponding layered zirconium phosphonates," *Radiation Physics and Chemistry*, vol. 50, no. 4, pp. 369-376, 1997.
- [14] E. Ordoñez-Regil, A. Contreras-Ramírez, S. M. Fernández-Valverde, P. R. González-Martínez and H. Carrasco-Ábrego, "Crystal growth and thermoluminescence response of $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$ at high gamma radiation doses," *Journal of Nuclear Materials*, vol. 443, pp. 417-423, 2013.

- [15] A. Kadari and D. Kadri, "Modeling of the thermoluminescence mechanisms in ZrO₂," *Applied Radiation and Isotopes*, vol. 82, pp. 49-54, 2013.
- [16] P. Salas, E. De la Rosa-Cruz, D. Mendoza-Anaya, P. González, R. Rodríguez and V. M. Castaño, "High temperature thermoluminescence induced on UV-irradiated tetragonal ZrO₂ prepared by sol-gel," *Materials Letters*, vol. 45, pp. 241-245, 2000.
- [17] E. De la Rosa-Cruz, L. Díaz-Torres, P. Salas, D. Mendoza, J. M. Hernández and V. Castaño, "Luminescence and thermoluminescence induced by gamma and UV-irradiation in pure and rare earth doped zirconium oxide," *Optical Materials*, vol. 19, pp. 195-199, 2002.
- [18] G. Villa-Sánchez, D. Mendoza-Anaya, M. Fernández-García, L. Escobar-Alarcón, O. Olea-Mejía and G.-M. P. R, "Co nanoparticle effects on the thermoluminescent signal induced by UV and gamma radiation in ZrO₂ powders," *Optical Materials*, vol. 36, pp. 1219-1226, 2014.
- [19] P. Salas, E. De la Rosa-Cruz, L. A. Díaz-Torres, V. M. Castaño, R. Meléndez and M. Barboza-Flores, "Monoclinic ZrO₂ as a broad spectral response thermoluminescence UV dosimeter," *Radiation Measurements*, vol. 37, pp. 187-190, 2003.
- [20] S. Della-Monaca, P. Fattibene and E. Botolin, "A thermoluminescence study of mineral silicates extracted from herbs in the dose range 0.5 e 5 Gy," *Radiation Measurements*, vol. 53, no. 54, pp. 74-79, 2013.
- [21] S. Watanabe, N. F. Cano, T. Gundu-Rao, L. M. Oliveira, L. S. Carmo and J. F. D. Chubaci, "Radiation dosimetry using decreasing TL intensity in a few variety of silicate crystals," *Applied Radiation and Isotopes*, vol. 105, pp. 119-122, 2015.
- [22] A. A. Morales, H. Pfeiffer, A. Delfín and S. Bulbulian, "Phase transformations on lithium silicates under irradiation," *Materials Letters*, vol. 50, pp. 36-40, 2001.
- [23] M. Almazán-Torres, R. Drot, F. Mercier-Bion, H. Catalette, C. Den-Auwer and E. Simoni, "Surface complexation modeling of uranium(VI) sorbed onto zirconium oxophosphate versus temperature: Thermodynamic and structural approaches," *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 323, pp. 42-51, 2008.
- [24] C. Alliot, P. Vitorge, L. Bion and M. Florence, "Effect of aqueous acetic, oxalic and carbonic acids on the adsorption of uranium(VI) onto α -alumina," *New Journal of Chemistry*, vol. 29, pp. 1409-1415, 2005.
- [25] N. García-González, E. Ordóñez-Regil, E. Simoni and C. E. Barrera-Díaz, "Effect of organic acids on sorption of uranyl ions in solution onto ZrP₂O₇," *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, vol. 283, pp. 409-415, 2010.
- [26] N. García-González, E. Ordóñez-Regil, D. A. Solís-Casados, M. G. Almazán-Torres, E. Simoni, R. Drot and A. Jeanson, "The effect of temperature on the sorption of U(VI) onto ZrP₂O₇ in the presence of oxalic acid," *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, vol. 301, pp. 483-491, 2014.
- [27] P. Kumar-Verma, P. Pathak, M. Mohapatra, A. Kumar-Yadav, S. Jha, D. Bhattacharyya and P. Kumar-Mohapatra, "Spectroscopic investigations on sorption of

- uranium onto suspended bentonite: effects ionic strength and complexing anions," *Radiochimica Acta*, vol. 103, no. 4, pp. 293-303, 2015.
- [28] N. Zhiwei, F. Qiaohui, W. Wenhua, X. Junzheng, C. Lei and W. Wangsuo, "Effect of pH, ionic strength and humic acid on the sorption of uranium(VI) to attapulgite," *Applied Radiation and Isotopes*, vol. 67, p. 1582–1590, 2009.
- [29] Z. Hongxia, Y. Chao and T. Zuyi, "Effects of phosphate and fulvic acid on the sorption and transport of uranium(VI) on silica column," *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, vol. 279, p. 317–323, 2009.
- [30] N. Evans, P. Warwick, T. Lewis and N. Bryan, "Influence of humic acid on the sorption of uranium(IV) to kaolin," *Environmental Chemical Letters*, vol. 9, pp. 25-30, 2011.
- [31] T. S. Anirudhan, C. D. Bringle and S. Rijith, "Removal of uranium(VI) from aqueous solutions and nuclear industry effluents using humic acid-immobilized zirconium-pillared clay," *Journal of Environmental Radioactivity*, vol. 101, p. 267–276, 2010.
- [32] M. Paterson-Beedle, J. E. Readman, J. A. Hriljac and L. E. Macaskie, "Biorecovery of uranium from aqueous solutions at the expense of phytic acid," *Hydrometallurgy*, vol. 104, pp. 524-528, 2010.
- [33] U. Ulusoy and S. Simsek, "Lead removal by polyacrylamide-bentonite and zeolite composites: Effect of phytic acid immobilization," *Journal of Hazardous Materials B*, vol. 127, p. 163–171, 2005.
- [34] B. Fuentes, M. L. Mora, R. Bol, F. San Martin, E. Pérez and P. Cartes, "Sorption of inositol hexaphosphate on desert soils," *Geoderma*, vol. 232, no. 234, pp. 573-580, 2014.
- [35] M. Ruyter-Hooley, A. C. Larsson, B. B. Johnson, O. N. Antzutkin and M. J. Angove, "Surface complexation modeling of inositol hexaphosphate sorption onto gibbsite," *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 440, p. 282–291, 2015.
- [36] S. Kulkarni, A. Ballal and S. Kumar-Apte, "Bioprecipitation of uranium from alkaline waste solutions using recombinant *Deinococcus radiodurans*," *Journal of Hazardous Materials*, vol. 262, p. 853– 861, 2013.
- [37] V. Correcher, L. M. Robredo, F. J. Valle-Fuentes, P. López-Arce and J. García-Guinea, "Caracterización de la curva termoluminiscente del circón a partir de su contenido radiactivo y del análisis térmico diferencial," *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, vol. 46, no. 6, pp. 369-373, 2003.
- [38] H. D. Holland and D. Gottfried, "The effect of nuclear radiation on the structure of zircon," *Acta Crystallographica*, vol. 8, pp. 291-300, 1955.
- [39] R. T. Pidgeon, "Zircon radiation damage ages," *Chemical Geology* 367 (2014) 13–22, no. 367, pp. 13-22, 2014.
- [40] W. J. Weber, "Models and mechanisms of irradiated-induced amorphization in ceramics," *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 166±167 (2000) 98±106, vol. 166, no. 167, pp. 98-106, 2000.

- [41] K. Robinson, G. V. Gibbs and P. H. Ribbe, "The structure of zircon: a comparison with garnet," *The American Mineralogist*, vol. 56, pp. 782-790, 1971.
- [42] A. Kaiser, M. Lobert and R. Telle, "The thermal stability of zircon (ZrSiO₄)," *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 28, pp. 2199-2211, 2008.
- [43] S. Ellsworth, A. Navrotsky and R. C. Ewing, "Energetics of radiation damage in natural zircon (ZrSiO₄)," *Physics and Chemistry of Minerals*, vol. 21, pp. 140-149, 1994.
- [44] A. Wittmann, T. Kenkmann, R. T. Schmitt and D. Stöfler, "Shock-metamorphosed zircon in terrestrial impact craters," *Meteoritics & Planetary Science*, vol. 41, no. 3, pp. 433-454, 2006.
- [45] J. A. Woodhead, G. R. Rossman and L. T. Silver, "The metamictization of zircon: Radiation dose-dependent structural characteristic," *American Mineralogist*, vol. 76, pp. 74-82, 1991.
- [46] L. C. Damonte, P. C. Rivas, A. F. Pasquevich, F. Andreola, F. Bondioli, A. M. Ferrari, L. Tositti and G. Cinelli, "Structural characterization of natural and processed zircons with X-Rays and nuclear techniques," *Advances in Condensed Matter Physics*, vol. 3, pp. 1-9, 2017.
- [47] S. Ríos, T. Malcherek, E. K. H. Salje and C. Domeneghetti, "Localized defects in radiation-damaged zircon," *Acta Crystallographica Section B*, vol. 56, pp. 947-952, 2000.
- [48] M. I. Arregoitia, R. García-Alamilla, J. M. Hernández-Enríquez, J. G. Sandoval-Robles and F. Paraguay-Delgado, "Síntesis y caracterización de óxido de circonio modificado con ión fosfato," *Superficies y Vacío*, vol. 26, no. 1, pp. 13-17, 2013.
- [49] G. Socrates, *Infrared and Raman characteristic group frequencies: Tables and charts*, London: John Wiley & Sons Ltd., 2001.
- [50] C. Pecharrmán, M. Ocaña, P. Tartaj and C. J. Serna, "Infrared Optical Properties of zircon," *Materials Research Bulletin*, vol. 29, no. 4, pp. 417-426, 1994.
- [51] L. Fernández-Carrasco and T. Vázquez, "Aplicación de la espectroscopía infrarroja al estudio de cemento aluminoso," *Materiales de construcción*, vol. 46, no. 241, pp. 54-65, 1996.
- [52] R. M. Silverstein, G. C. Bassler and T. C. Morrill, *Spectrometric Identification of Organic Compounds*, Cuarta ed., New York: John Wiley and Sons, 1981.
- [53] M. Zhang, E. K. H. Salje and R. C. Ewing, "Infrared spectra of Si-O overtones, hydrous species, and U ions in metamict zircon: radiation damage and recrystallization," *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 14, pp. 3333-3352, 2002.
- [54] L. Nasdala, A. Beran, E. Libowitzky and D. Wolf, "The incorporation of hydroxyl groups and molecular water in natural zircon (ZrSiO₄)," *American Journal of Science*, vol. 301, pp. 831-857, 2001.

- [55] E. Rodríguez-Castellón, A. Jiménez-López, P. Maireles-Torres, D. J. Jones, J. Rozière, M. Trombetta, G. Busca, M. Lenarda and L. Storaro, "Textural and structural properties and surface acidity characterization of mesoporous silica-zirconia molecular sieves," *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 175, pp. 159-169, 2003.
- [56] J. E. Mejía, J. O. Bolaños and J. E. Rodríguez, "Uso de la espectroscopia IR para estudiar la transformación térmica que experimenta una arcilla caolinítica," *Escuela de Ingeniería de Antioquia*, no. 18, pp. 91-103, 2012.
- [57] A. Gucsik, M. Zhang, C. Koeberl, E. K. H. Salje, S. Redfern and J. Pruneda, "Infrared and Raman spectra of $ZrSiO_4$ experimentally shocked at high pressure," *Minerogical Magazine*, vol. 68, no. 5, pp. 801-811, 2004.
- [58] Y. W. Long, L. Yang, Y. Yu, F. Y. Li and Y. X. Lu, "High-pressure Raman scattering study on zircon- to scheelite-type structural phase transitions of $RCrO_4$," *Journal of Applied Physics*, vol. 103, p. 093542, 2008.
- [59] A. M. Grüneberger, C. Schmidt, S. Jahn, D. Rhede, A. Loges and M. Wilke, "Interpretation of Raman spectra of the zircon-hafnon solid solution," *European Journal of Mineralogy*, vol. 28, no. 4, pp. 721-733, 2016.
- [60] T. Geisler, B. E. Burakov, V. Zirlin, L. Nikolaeva and P. Pöml, "A Raman spectroscopic study of high-uranium zircon from the Chernobyl "lava"," *European Journal of Mineralogy*, vol. 17, p. 883–894, 2005.
- [61] M. Zhang , E. K. H. Salje, I. Farnan, A. Graeme-Barber, P. Daniel, R. C. Erwing, A. M. Clark and H. Leroux, "Metamictization of zircon: Raman spectroscopic study," *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 12 , p. 1915–1925, 2000.
- [62] A. E. Marcellos and J. I. Garver, "Radiation damage and uranium concentration in zircon as assessed by Raman spectroscopy and neutron irradiation," *American Mineralogist*, vol. 95, p. 1192–1201, 2010.
- [63] I. H. Boyaci, H. T. Temiz, H. E. Genis, E. A. Soykut, N. N. Yazgan, B. Güven, R. S. Uysal, A. G. Bozburt, O. Torun and F. C. Durak, "Dispersive and FT-Raman spectroscopic methods in food analysis," *Royal Society of Chemistry*, vol. 5, no. 70, pp. 56606-56624, 2015.
- [64] S. Jayakumar, P. A. Ananthapasmanabhan, K. Purumal, T. K. Thiyagarajan, S. C. Mirshra, L. T. Su, A. L. Y. Tok and J. Guo, "Characterization of nano-crystalline ZrO_2 synthesized via reactive plasma processing," *Materials Science an Engineering: B*, vol. 176, pp. 894-899, 2011.
- [65] V. G. Keramidas and W. B. White, "Raman scattering study of the crystallization and phase transformations of ZrO_2 ," *Journal of The American Ceramic Society*, Vol. 57, No.1 January, 1974., vol. 57, no. 1, pp. 22-24, 1974.
- [66] V. Presser and C. Glotzbach, "Metamictization in zircon: Raman investigation following a Rietveld approach. Part II: Sampling depth implication and experimental data," *Journal of Raman Spectroscopy*, no. 40, pp. 499-508, 2009.
- [67] A. P. Dementjev, O. P. Ivanova, L. A. Vasilyev, A. V. Naumkin, D. M. Nemirovsky and

- D. Y. Shalaev, "Altered layer as sensitive initial chemical state indicator," *Journal of Vacuum Science & Technology A*, vol. 12, pp. 423-427, 1994.
- [68] T. V. Shchapova, S. L. Votyakov, M. V. Kuznetsov and A. L. Ivanovskii, "Effect of radiation defects on the electronic structure of zircon by X-Ray photoelectron spectroscopy data," *Journal of Estructural Chemistry*, vol. 51, no. 4, pp. 657-662, 2010.
- [69] M. J. Guittet, J. P. Crocombette and M. Gautier-Soyer, "Bonding and XPS chemical shifts in ZrSiO₄ versus SiO₂ and ZrO₂: Charge transfer and electrostatic effects," *Physical Review B*, vol. 63, p. 125117, 2001.
- [70] T. A. Clarke and E. N. Rizkalla, "X-Ray photoelectron spectroscopy of some silicates," *Chemical Physics Letters*, vol. 37, no. 3, pp. 523-526, 1976.
- [71] W. A. M. Aarnink, A. Weishaupt and A. Van Silfhout, "Angle-resolved X-ray photoelectron spectroscopy (ARXPS) and a modified Levenberg-Marquardt fit procedure: a new combination for modeling thin layers," *Applied Surface Science*, vol. 45, pp. 37-48, 1990.
- [72] D. Barreca, G. A. Battiston, R. Gerbasi, E. Tondello and P. Zanella, "Zirconium dioxide thin films characterized by XPS," *Surface Science Spectra*, vol. 7, no. 4, pp. 303-309, 2000.
- [73] F. G. Bell and L. Ley, "Photoemission study of SiO_x (0 ≤ x ≤ 2) alloys," *Physical Review B*, vol. 37, p. 8383, 1988.
- [74] J. L. Colón, D. S. Thakur, C. Yang, A. Clearfield and C. R. Martin, "X-Ray photoelectron spectroscopy and catalytic activity of α-zirconium phosphate and zirconium phosphate sulfophenylphosphonate," *Journal of Catalysis*, vol. 124, pp. 148-159, 1990.
- [75] D. Majumdar and D. Chatterjee, "X-ray photoelectron spectroscopic studies on yttria, zirconia, and yttria stabilized zirconia," *Journal of Applied Physics*, vol. 70, pp. 988-992, 1991.
- [76] X. Yu and H. Hantsche, "Vertical differential charging in monochromatized small spot X-ray photoelectron spectroscopy," *Surface and Interface Analysis*, vol. 20, pp. 555-558, 1993.
- [77] P. D. Schulze, S. L. Shaffer, R. L. Hance and D. L. Utle, "Adsorption of water on rhenium studied by XPS," *Journal of Vacuum Science & Technology A* 1, 97 (1983), vol. 1, no. 1, pp. 97-99, 1983.
- [78] H. Yeom, B. Maier, R. Mariani, D. Bai, S. Fronek, P. Xu and K. Sridharan, "Magnetron sputter deposition of zirconium-silicide coating for mitigating high temperature oxidation of zirconium-alloy," *Surface & Coatings Technology*, vol. 316, pp. 30-38, 2017.
- [79] H. Tillborg, A. Nilsson, B. Hernnäs, N. Martensson and R. E. Palmer, "X-ray and UV photoemission studies of mono-, bi- and multilayers of physisorbed molecules: O₂ and N₂ on graphite," *Surface Science*, vol. 295, pp. 1-12, 1993.

- [80] K. Kishi and S. Ikeda, "X-Ray photoelectron spectroscopic study for the reaction of evaporated iron with O₂ and H₂O," *Bulletin of the chemical society of Japan*, vol. 46, pp. 341-345, 1973.
- [81] J. Russat, "Characterization of polyamic acid/polyimide films in the nanometric thickness range from spin-coated polyamic acid," *Surface and interface analysis*, vol. 11, pp. 414-420, 1988.
- [82] Y. Hao, L. A. Sani, T. Ge and Q. Fang, "Phytic acid doped polyaniline containing epoxy coatings for corrosion protection of Q235 carbon steel," *Applied Surface Science*, vol. 419, pp. 826-837, 2017.
- [83] F. Lyu, Z. Sun, B. Nan, S. Yu, L. Cao, M. Yang, M. Li, W. Wang, S. Wu, S. Zeng, H. Liu and Z. Lu, "Low-Cost and Novel Si-Based Gel for Li-Ion Batteries," *ACS Applied Materials & Interfaces*, vol. 9, p. 10699-10707, 2017.
- [84] X. Cui, G. Jin, Q. Li, Y. Yang, Y. Li and F. Wang, "Electroless Ni-P plating with a phytic acid pretreatment on AZ91D magnesium alloy," *Materials Chemistry and Physics*, vol. 121, pp. 308-313, 2010.
- [85] S. Sinha, S. Badrinarayanan and A. P. B. Sinha, "An XPS study of hydrogen implanted zirconium," *Journal of the Less-Common Metals*, vol. 134, pp. 229-236, 1987.
- [86] L. De Carli, E. Schnitzler, M. Ionashiro, Szpoganicz and N. Deliberali-Rossp, "Equilibrium, thermoanalytical and spectroscopic studies to characterize phytic acid complexes with Mn (II) y Co (II)," *Journal of the Brazilian Chemical Society*, vol. 20, no. 8, pp. 1515-1522, 2009.
- [87] N. García-Gonzalez, E. Ordóñez-Regil, M. G. Almazán-Torres, D. Solis and E. Simoni, "Speciation of U(VI) sorbed onto ZrP₂O₇ in the presence of citric and oxalic acid," *Radiochimica Acta*, vol. 100, pp. 305-309, 2012.
- [88] X. Wei, Q. Liu, H. Zhang, J. Liu, R. Chen, R. Li, Z. Li, P. Liu and J. Wang, "Rapid and efficient uranium(VI) capture by phytic acid/polyaniline/FeOOH composites," *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 511, pp. 1-11, 2018.
- [89] R. Titorenkova, B. Mihailova and L. Konstantinov, "Raman spectroscopic study of variably recrystallized metamict zircon from amphibolite-facies metagranites, Serbo-Macedonian Massif, Bulgaria," *The Canadian Mineralogist*, vol. 44, pp. 1357-1366, 2006.
- [90] Y. S. Horowitz, *Thermoluminescence and thermoluminescent dosimetry*, vol. 2, CRC Press, 1984.
- [91] K. S. V. Nambi, "Discovery of TL," *Health Physics*, no. 28, p. 428, 1975.
- [92] C. C. Klick, W. E. Claffy, C. S. Gorbics, F. H. Attiz, J. H. Schulman and J. G. Allarf, "TL and color centers," *Journal of Applied Physics*, vol. 38, p. 3867, 1977.
- [93] M. D. Tenorio-Castilleros and L. C. Longoria-Gándara, "Métodos analíticos modernos aplicados al arte y a la arqueología," ININ, México, 2010.