



**CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN
MATERIALES AVANZADOS, S.C.
POSGRADO**

*“INFLUENCIA DEL HIERRO EN LA DE
REMOCIÓN DE URANIO POR
MEMBRANAS DE TRIACETATO DE
CELULOSA CON CARBÓN ACTIVADO”*

TESIS QUE COMO REQUISITO PARA OBTENER EL GRADO DE
DOCTOR EN CIENCIA EN MATERIALES PRESENTA:

M.C. Rubén Villalobos Rodríguez

Directores de tesis:
Dra. María Elena Montero Cabrera
Dra. María de Lourdes Ballinas Casarrubias

Chihuahua, Chih. Noviembre 2012

AGRADECIMIENTOS.

A Dios por haberme dado salud, sabiduría y paciencia ante las adversidades para culminar con esta meta.

Al conacyt que a través de la beca apoya los estudios de posgrado.

A mis directoras de tesis la Dra. María Elena Montero y la Dra. María de Lourdes Ballinas por la confianza, conocimientos y facilidades que me brindaron durante la realización del proyecto doctoral.

A los maestros del CIMAV; Dr. Luis Fuentes, Dr. Armando Reyes, Dr. Eduardo Herrera, Dr. Guillermo González, Dr. Armando Zaragoza y Dr. Sergio Flores que me impartieron clases, transmitieron sus conocimientos y me orientaron a lo largo del proyecto doctoral.

A la Dra. Virginia Collins que me facilito el uso de su laboratorio para llevar a cabo una parte de la experimentación. A la Dra. Hilda Esparza, por su apoyo para realizar los trabajos de microscopia y a los técnicos M.C. Oscar Solís y M.C. Daniel Lardizábal por su colaboración en la caracterización de las membranas empleadas en la investigación.

A la Facultad de Ciencias Químicas de la UACH que me facilitó las instalaciones, reactivos y el equipo del laboratorio de Química Analítica III para realizar la síntesis de las membranas. Con un agradecimiento especial a la Dra. Virginia Nevarez por sus comentarios y sugerencias sobre los resultados estadísticos obtenidos.

DEDICATORIA.

A mis hijas Natalia y Vanessa.

RESUMEN.

Se investigó la remoción de uranio del agua por ultrafiltración a través de membranas compuestas de triacetato de celulosa (TAC) y carbón activado (CA). Se adoptaron dos enfoques: filtración de solución de nitrato de uranio a la que se le agregaron cantidades determinadas de FeCl_3 para obtener 0.5, 1.0 y 2.0 ppm de hierro; y filtración de una solución de nitrato de uranio a través de membranas de TAC con CA dopado con hierro. La concentración de uranio en las soluciones fue muy baja, del orden de 1.2 ppm, y pH entre 6 y 8. El CA se agregó al TAC mediante un proceso de colado para obtener películas densas. El promedio de la eficiencia de remoción de uranio (%ER) obtenido fue de $22 \pm 3\%$. Como ha sido observado, la presencia de hierro contribuye al filtrado del uranio, en estado de disolución o dopando el carbón activado, obteniéndose hasta %ER = 50% en el mejor caso. La menor eficiencia, de %ER = 4% se obtuvo para una membrana oxidada con ácido nítrico (3HNO-AC), que no tiene presencia significativa de hierro. Otro parámetro que dirige el transporte del uranio es el pH, encontrándose que en soluciones básicas, donde el uranio forma compuestos de alto peso molecular, y éste queda atrapado en la estructura de la membrana. Esto explica el valor de %ER = 21% para la membrana tipo 3HNO-AC a pH = 8. El CA juega también un papel importante en el transporte del uranio. Si se halla bien disperso en la matriz polimérica, se obtienen alto %ER, debido al área superficial accesible en la membrana. Si el CA se aglomera, el uranio puede atravesar la membrana, incrementándose su permeabilidad.

ABSTRACT.

Ultrafiltration removal of uranium from water, with composite activated carbon cellulose triacetate membranes (CTA-AC), was investigated. Two different approaches were adopted: adding iron chloride to the uranyl solution (FeCl_3 at 0.5, 1.0 and 2.0 ppm), and filtration of pure uranyl nitrate through composite membranes of CTA with AC doped with iron. The filtrate was provided by uranyl nitrate dissolutions at very low concentration (1.2 ppm), with $\text{pH} = 6 - 8$. AC was added to CTA using a casting film process to obtain dense membranes. Average uranium removal was $22 \pm 3\%$. As it has been observed, iron presence contributes to uranium filtration, dissolved or into activated carbon, obtaining 50% removal efficiency (%RE) for the best result. The lowest value (4%) was obtained using an oxidized with nitric acid AC (3HNO-AC) membrane which does not present a significant amount of iron. Other parameter which directs uranium transport is pH, finding that in alkaline solutions, where uranium is forming high molecular weight compounds, it is trapped into membrane structure. This explains the %RE value of 21, using 3HNO-AC membrane at high pH. AC plays also an important role during uranium transport. If it is well dispersed into the polymeric matrix, high %RE is attained, due to the high surface area available into the material. If AC conglomerates, uranium can go through membrane, increasing its permeability.

Contenido

I. INTRODUCCIÓN.....	1
1.1 URANIO	6
1.1.1 Ocurrencia	6
1.1.2 Química	7
1.1.3 Radioactividad	10
1.1.4 Movilidad isotópica	15
1.1.5 Efectos en la salud	16
1.2 MEMBRANAS	18
1.2.1 Celulosa	18
1.2.2 Carbón activado	21
1.2.3 Tipos de membranas	23
1.2.4 Membranas compuestas de película delgada	28
1.2.5 Procesos membranales	29
II. OBJETIVOS.....	35
2.1 OBJETIVO GENERAL.....	35
2.2 OBJETIVOS PARTICULARES.....	35
2.3 HIPOTESIS.....	36
2.4 JUSTIFICACIÓN.....	36
III.....	<i>METODOLOGÍA EXPERIMENTAL</i>
3.1 Membranas TAC-CA LQ1000 y solución de pechblenda	41
3.1.1 Síntesis de membranas.....	41
3.1.2 Preparación de la solución de pechblenda.....	41
3.1.3 ICP-MS de la solución de pechblenda.....	42
3.1.4 Especiación de la solución de pechblenda.....	42
3.1.5 SEM-EDX de las membranas.....	42
3.1.6 Análisis Mecánico Dinámico.....	43
3.1.7 Rugosidad.....	43
3.1.8 Adsorción de uranio en carbón activado.....	43
3.1.9 SEM-EDX del carbón.....	44
3.2 Membranas TAC-CA dopadas con Fe y solución de nitrato de uranilo	44
3.2.1 Síntesis de membranas dopadas con hierro.....	44
3.2.2 Preparación de la solución de nitrato de uranilo.....	45
3.2.3 SEM-EDX del carbón activado.....	45

3.2.4 Microscopio de Fuerza Atómica.....	46
3.2.5 SEM-EDX de membranas.....	46
3.2.6 Diseño de experimentos.....	46
3.2.7 Preparación de alícuotas.....	46
3.2.8 Desempeño de la membrana.....	47
3.2.9 Medición de actividades por LSC.....	47
3.2.10 Determinación de las eficiencias de remoción.....	48
3.2.11 Análisis del proceso.....	48
3.2.12 Análisis de resultados.....	49
3.3 Membranas TAC-CA LQ1000 y solución de nitrato de uranilo con Fe.....	49
3.3.1 Síntesis de membranas.....	49
3.3.2 Preparación de la solución de nitrato de uranilo y cloruro férrico.....	49
3.3.3 ICP-MS de la solución de nitrato de uranilo y cloruro férrico.....	50
3.3.4 Especiación de la solución de nitrato de uranilo y cloruro férrico.....	50
3.3.5 SEM-EDX del carbón activado.....	50
3.3.6 SEM-EDX de las membranas.....	50
3.3.7 Microscopio de Fuerza Atómica.....	50
3.3.8 Preparación de alícuotas.....	51
3.3.9 Análisis de remoción.....	51
3.3.10 Análisis del proceso.....	51
3.3.11 Análisis de resultados.....	51
3.3.12 Filtración exhaustiva.....	52
IV. RESULTADOS Y DISCUSIONES.....	53
4.1 PARTE 1: Membranas TAC-CA LQ1000 y solución de pechblenda.....	53
4.1.1 Síntesis de membranas.....	53
4.1.2 ICP-MS de la solución de pechblenda.....	53
4.1.3 Especiación de la solución de pechblenda.....	54
4.1.4 SEM-EDX de las membranas.....	55
4.1.5 Análisis Mecánico Dinámico.....	56
4.1.6 Rugosidad.....	57
4.1.7 Adsorción del uranio al carbón.....	58
4.1.8 SEM-EDX del carbón.....	60
4.2 PARTE II: Membranas TAC-CA dopadas con Fe y solución de nitrato de uranilo... 62	62
4.2.1 Síntesis de membranas.....	62
4.2.2 SEM-EDX del carbón activado.....	63

4.2.3 SEM-EDX de las membranas	64
4.2.4 AFM.....	66
4.2.5 Diseño de experimentos.....	68
4.2.6 Eficiencias de remoción.....	69
4.2.7 Análisis del proceso	70
4.2.8 Análisis de resultados del proceso de filtración.....	71
4.3 PARTE III: Membranas de TAC-CA LQ1000 con solución de nitrato de uranilo y cloruro ferrico.	80
4.3.1 Síntesis de membranas.....	80
4.3.2 Especiación de la solución nitrato de uranilo con hierro	80
4.3.3 SEM-EDX carbón LQ1000	83
4.3.4 SEM-EDX membranas.	83
4.3.5 AFM membranas LQ1000	84
4.3.6 Eficiencias de remoción.....	85
4.3.7 Análisis del proceso membranar.....	86
4.3.8 Filtración exhaustiva	87
V. CONCLUSIONES FINALES	92
5.1 Discusión.	93
5.1.1 PARTE I CARBÓN ACTIVADO Y MEMBRANAS DE CTA-CA	93
5.1.2 PARTE II MEMBRANAS DE CTA-FeAC	94
5.1.3 PARTE III MEMBRANAS DE CTA-AC con Fe en disolución.	94
VI. BIBLIOGRAFIA	95
ANEXO 1. Fundamentos de la detección por centelleo líquido.....	100
ANEXO 2. Fundamentos del DMA y el diagrama esfuerzo-deformación.....	105

I. INTRODUCCIÓN.

El crecimiento exponencial de la humanidad en la Tierra ha producido que algunos recursos cada vez sean más escasos, como es el caso del agua potable. Aproximadamente la quinta parte de la población mundial vive en áreas de escases física de agua y la cuarta parte de la población enfrenta situaciones de escasez económica de agua, debido a la falta de infraestructura necesaria para abastecer de agua a las comunidades. Esta escases de agua no es a nivel mundial, pero su distribución en el planeta es en forma irregular, se desperdicia, se contamina y se gestiona de manera inadmisibles. La falta de agua en cantidad y calidad adecuada para beber y mantener una higiene hace más fácil la difusión y el impacto de enfermedades.

La disponibilidad de agua en México presenta una desigual distribución regional y estacional que dificulta su aprovechamiento sustentable. En el norte y centro del país, la disponibilidad de agua por habitante alcanza niveles de escasez críticos, mientras que en el sur es abundante. Actualmente la población en México es de 110 millones de habitantes y el 77% de esta población se concentra en las regiones con menor disponibilidad de agua. México se encuentra entre los países con disponibilidad promedio de agua baja debido a la falta de inversión en infraestructura, desperdicio, falta de pago por el servicio de distribución, la contaminación, utilización inadecuada y la presión poblacional. El 67% del territorio del país tiene regiones áridas y semiáridas, ya que está ubicado en la misma latitud que los desiertos del Sahara y Árabe, con precipitaciones inferiores a los 500 mm anuales. En consecuencia, la disponibilidad de agua es limitada tanto en cantidad y calidad.

Específicamente en el Estado de Chihuahua en el que las lluvias son escasas, 460 mm anuales en promedio, la mayor parte del agua de consumo humano proviene de sus acuíferos. El incremento en la población hace que los acuíferos se están abatiendo; además, las características geológicas del Estado hacen que sus acuíferos incorporen concentraciones de sales, metales pesados y otros contaminantes que frecuentemente rebasan tanto las normas nacionales como internacionales. La degradación de la calidad del agua plantea problemas de salud pública. Particularmente, el uranio, ha entrado al ambiente contaminando las fuentes de agua potable en forma natural mediante la disolución del uranio natural que se filtra hacia los acuíferos, ya que en Chihuahua hay zonas donde los minerales que contienen uranio componen parte de la superficie.

En el Estado de Chihuahua se conocen aproximadamente 50 depósitos de minerales de uranio (Colmenero Sujo, Montero Cabrera et al. 2004), la mayoría cercanos a la ciudad de Chihuahua, ver la figura 1. Al NE de la ciudad de Chihuahua se encuentra la Sierra de Peña Blanca, los principales minerales que se han encontrado aquí son pechblenda, uraninita, uranofano, soddyita, tyuyamunita, becquerilita, weeksita y boltwoodita. El agua que pasa por Peña Blanca va a dar a la cuenca de El Cuervo y no a Chihuahua.

El agua que llega a Chihuahua viene de San Marcos a través del río Sacramento; al NO de la ciudad de Chihuahua se encuentran dos grandes depósitos, el de San Marcos y el de Victorino. En esta zona se han encontrado pechblenda, uraninita, uranofano, metatyuyamunita, masuyita y becquerilita (Reyes-Cortés, Fuentes-Cobas et al. 2010).

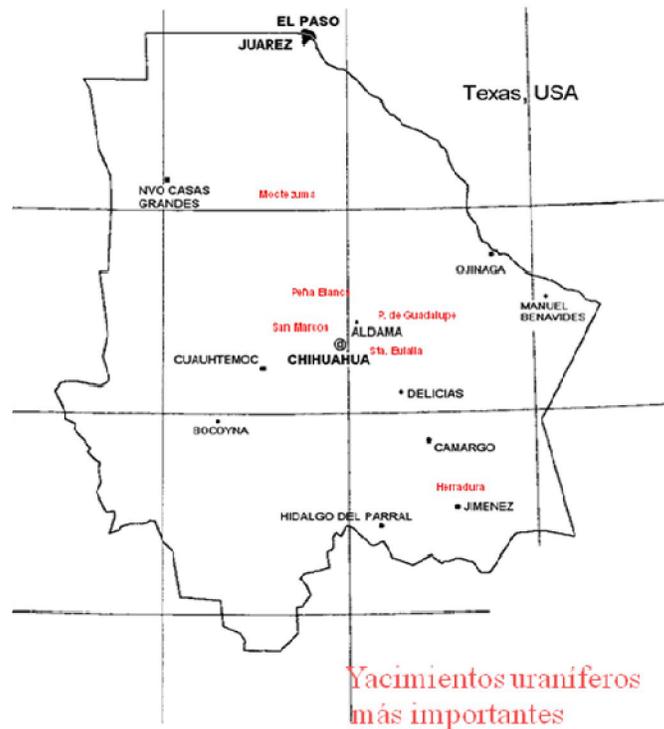


Figura 1. Depósitos de uranio más importantes en el Estado de Chihuahua.

Es fundamental mantener por debajo el límite la concentración de uranio en el agua potable e investigar la eficiencia de remoción de uranio por algún medio económico antes de que se convierta en un problema de salud social.

Existen distintas técnicas para remover uranio en soluciones acuosas con mayores eficiencias, sin embargo, para que sean efectivas el uranio tiene que estar en altas concentraciones, con pH ácidos y largos tiempos de contacto.

Algunos métodos reportados usan materiales como barreras, tales como hidroxiapatita, quitosán, carbón activado, nanotubos de carbón, hierro elemental, óxidos de hierro y oxihidróxidos de hierro. Otros métodos incluyen coagulación-floculación y resinas de intercambio iónico.

Dentro de los métodos de tecnologías avanzadas para purificación de agua por medio de filtración a través de membranas por medio de presión reportados en la literatura se encuentran los procesos de UF, NF y OI, en los cuales se han empleado membranas poliméricas comerciales, incluso en algunos casos se usan agentes para acomplejar al uranio. La tabla 1 muestra los diferentes procesos y condiciones en los que se ha llevado a cabo la remoción de uranio, así como su eficiencia de remoción.

Tabla 1. Eficiencias de remoción y condiciones de los diferentes procesos de remoción de uranio.

AUTOR	MÉTODO	Concentración	pH	Tiempo contacto	ER
Mellah, et al.	adsorción carbón activado	100 mg/L	3	240 min	≈ 100%
El-Sayed, et al.	adsorción carbón activado	100 µg/L	5		30.95 µg/g
Kütahyali, et al.	adsorción carbón activado	50 mg/L	5	4 h	≈ 92%
Schierz, et al.	adsorción nanotubos de carbón	10 ⁻⁶ M	1 a 11		≈ 100%
Crane, et al.	magnetita y Fe elemental	0.484 mg/L		2h	>98%
Noubactep, et al.	Fe elemental	20 mg/L	4 a 8	60 días	
Dickinson, et al.	Fe elemental	2480 ppb		1 h	1.50%
Hsi, et al.	Oxyhidróxidos férricos y hematita	10 ⁻⁵ M	4 a 8		≈ 100%
Waite, et al.	adsorción ferrihidrita	10 ⁻⁷ M	5 a 8	48 h	≈ 95%
Katsoyiannis, et al.	óxidos de hierro bacteriogenicos	2.1x10 ⁻⁷ M	3.2 a 4		9.25 mg/g
Shuibo, et al.	adsorción por hematita	1 g/L	3 a 8	6 h	≈ 90%
Baeza, et al.	floculación	39 mg/L	6		≈ 90%
Gäfvert, et al.	coagulación-floculación	1.79 mBq/L	5 a 9	≈ 9 h	≈ 85%
Barton, et al.	resinas intercambio iónico	100 mg/L	5 a 7	4 h	50g U/kg resina
Phillips	resinas intercambio iónico	20 mg/L	6 a 8	8 h	>80%
Kryvoruchko, et al.	UF con acomplejantes (PEI)	10 mg/L	5 a 9		95%
Wang, et al.	chitosán	1000 mg/L	1 a 6	120 min	≈ 100%
Simon, et al.	hidroxiapatita	9.6 mg/L	7 a 9		≈ 100%
Favre-Règuillon, et al.	NF, membranas Osmonics	2 mg/L	7		>90%
Raff, et al.	NF, membranas Osmonics		6 a 8		>93%
Huikuri, et al.	OI, membranas poliamida aromática	1.11 Bq/L			>94%
Villalobos, et al.	UF; Membranas TAC-CA	0.6375 ppm	6 a 8		35%

Como se observa en la tabla 1, de los procesos más eficientes para remoción de uranio, se encuentra la tecnología de membranas, de las cuales la ósmosis inversa es la más utilizada con el fin de obtener agua potable.

Actualmente, en el Estado de Chihuahua hay aproximadamente 250 pozos que usan plantas de tratamiento por OI (Reyes Baeza, 2008). Sin embargo, mantener estos desarrollos es limitado por los recursos requeridos para reemplazar las membranas comerciales, lo que hace particularmente importante el desarrollo de materiales poliméricos de bajo costo que reemplacen las membranas comerciales disponibles en el mercado.

En el trabajo realizado que precede a la presente tesis, se llevo a cabo el desarrollo de un sistema de membranas, basados en acetato de celulosa y carbón activado (Villalobos, 2007).

Para investigar la remoción de uranio se rediseño una celda basada en el modelo SEPA CF II de GE Osmonics, pero con dimensiones más pequeñas, la cual fue hecha específicamente para filtrar soluciones de uranio y su construcción se llevo a cabo en el CIMAV, con la finalidad de reducir los residuos de la experimentación; tales como el agua contaminada con uranio y otros químicos, así como la disposición de las membranas utilizadas en el proceso de remoción (Villalobos-Rodríguez, Montero-Cabrera et al. 2012).

El estudio, consistió en filtrar una solución de mineral de pechblenda a los pH de 6, 7 y 8 a través de membranas compuestas de triacetato de celulosa (TAC) con cargas de 1 y 3% de carbón activado. De las membranas estudiadas se observó que existió un efecto en la carga de carbón y pH para la remoción de uranio. El mejor resultado obtenido fue a pH 7 y usando una membrana de TAC cargada con un 3% de carbón. El proceso se realizo a partir de una solución de un lixiviado de pechblenda y se analizó la membrana mediante SEM-EDX para corroborar la adsorción de uranio, encontrando la presencia de C, O, Fe y U en concentraciones de 30.88, 33.25, 17.95 y 7.36 % en peso, respectivamente

Considerando los resultados obtenidos y las técnicas reportadas en la literatura, la presente investigación tiene como objetivo cuantificar la remoción de uranio del agua a través de membranas de triacetato de celulosa con carbón activado y estudiar la influencia del hierro en el proceso de remoción, ya que está comprobado que tanto el carbón activado como el hierro contribuyen a su eliminación. Se ha sugerido que las membranas retienen el uranio por medio de obstrucción de sus poros, el carbón activado mediante su funcionalización puede retener al ion uranilo o iones de compuestos de uranio por medio de fuerzas

electrostáticas y el hierro propiciando un cambio en el estado de oxidación del uranio (Villalobos-Rodríguez, Montero-Cabrera et al. 2012). Para ello se decidió dividir el estudio de remoción de uranio, en tres bloques, con el fin de investigar el efecto del hierro en el proceso de remoción como se muestra en la figura 2.

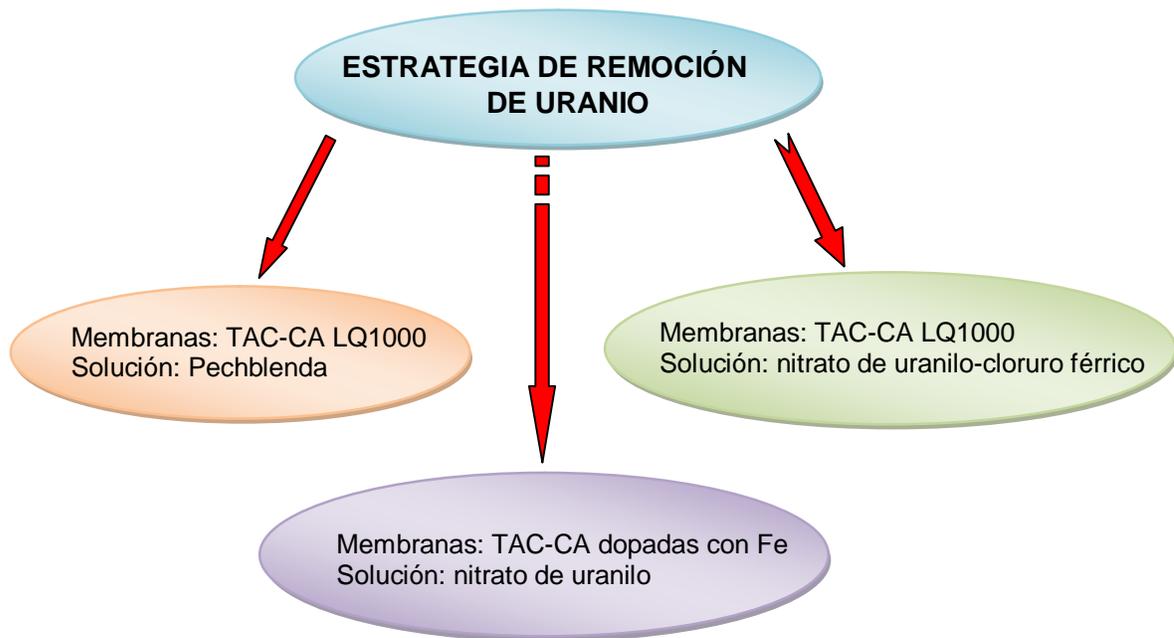


Figura 2. Bloques en los que se divide el presenta trabajo de investigación.

1.1 URANIO

El uranio es un elemento químico metálico de color blanco-plateado de la serie de los actínidos en la tabla periódica, su símbolo químico es U, su número atómico es 92 y su masa atómica es de 238.03, es el más pesado de todos los elementos naturales. El uranio nunca se halla como metal, sino en forma de minerales y forma parte de las rocas, tierra, aire y agua.

1.1.1 Ocurrencia.

El uranio natural es una mezcla de 3 isótopos: ^{234}U , ^{235}U y ^{238}U , los cuales tienen una semivida de 2.46×10^5 años, 7.04×10^8 años y 4.47×10^9 años; y con una abundancia de 0.0055%, 0.720% y 99.2745%, respectivamente (Keith-Roach y Achterberg, 2005).

El uranio es un elemento ubicuo en el ambiente, con concentraciones típicas en la corteza terrestre de 2.7 mg kg^{-1} y en el océano de $3.3 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$. Los diferentes tipos de rocas tienen contenidos dispares de uranio; en las rocas ígneas como los granitos tienen 4.4 mg kg^{-1} en promedio y los basaltos 0.8 mg kg^{-1} ; en las rocas metamórficas se tiene de 0.3 a 4.9 mg kg^{-1} y en las rocas sedimentarias como los fosfatos tienen de 50 a 300 ppm, las calizas aproximadamente 2 ppm, las arcillas de 0.7 a 4 ppm y en los sedimentos clásticos (areniscas, grauvacas y lutitas) el contenido de uranio es de 0.5 a 4 ppm (Gascoyne 1992; Langmuir 1997).

Las principales fuentes de uranio son los óxidos uranosos, uraninita (UO_2) y la pechblenda (UO_2 a U_3O_8) y el silicato, cofinita (USiO_4), los cuales se cree fueron formados por precipitación de soluciones hidrotermales o en aguas subterráneas reductoras. Los depósitos de uranio tales como el silicato, uranofano ($\text{Ca}(\text{UO}_2)_2(\text{SiO}_3\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), el fosfato, autunita ($\text{Ca}(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 10\text{-}12\text{H}_2\text{O}$) y los vanadatos, carnotita ($\text{K}_2(\text{UO}_2)_2(\text{VO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) y tyuyamunita ($\text{Ca}(\text{UO}_2)_2(\text{VO}_4)_2 \cdot 5\text{-}8\text{H}_2\text{O}$) son formados por la alteración química de los depósitos de óxidos (Gascoyne 1992).

El contenido de uranio en los océanos es en promedio de 3.3 ppb. Las aguas dulces son más variables dependiendo de factores tales como el tiempo de contacto con el uranio, el contenido de uranio, la cantidad de evaporación y la disponibilidad de iones complejos. Las aguas superficiales contienen de 0.01 a 5 ppb, mientras que las aguas subterráneas están algo más enriquecidas entre 0.1 y 50 ppb, y ocasionalmente hasta 2000 ppb. En las aguas subterráneas

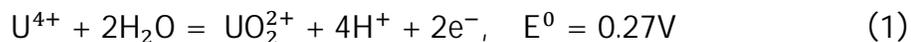
químicamente oxidantes hay de 0.1 a 100 $\mu\text{g L}^{-1}$ y en las aguas subterráneas químicamente reductoras es menor a 0.1 $\mu\text{g L}^{-1}$ (Gascoyne 1992; Langmuir 1997).

1.1.2 Química.

El uranio en sus compuestos se encuentra en los estados de valencia de +2, +3, +4, +5 y +6, siendo los estados de oxidación más importantes en la naturaleza el tetravalente y el hexavalente. Unos pocos compuestos como el UO y el US existen para el uranio en estado de oxidación (II), pero no se conocen que existan iones simples en solución acuosa para este estado. Los compuestos con estado de oxidación (III) son bastantes inestables y se convierten en hexavalentes por la exposición continua con el aire. El uranio en estado de oxidación (IV) es en gran parte insoluble, reacciona fácilmente con las superficies de las partículas y se precipita por lo que se considera casi inmóvil químicamente. El uranio en estado de oxidación (V) ocurre como el ion UO_2^+ , el cual forma complejos relativamente débiles, y el uranio en estado de oxidación (VI) forma iones solubles y por lo tanto muy móvil y está asociado con el ion uranilo UO_2^{+2} .

La química del uranio en sistemas acuosos es principalmente controlada por el pH, el potencial redox (Eh), y el tipo de agentes complejos presentes, tales como carbonatos, fosfatos, vanadatos, fluoruros, sulfatos y silicatos. La concentración natural de uranio en fuentes de agua potable depende de factores tales como su disponibilidad en los minerales que forman el acuífero y la naturaleza del contacto, la presión parcial de CO_2 , la presencia de O_2 , el tiempo de residencia, el flujo de agua y la relación roca-agua (Ivanovich and Harmon 1992; Gómez, Garralón et al. 2006).

En el estado de oxidación (IV) el uranio está químicamente inmóvil en ambientes cercanos a la superficie a baja temperatura, sin embargo puede ser movilizado al oxidarlo al estado de oxidación (VI). La movilización y el transporte en solución del uranio está dado por la siguiente reacción:



La especiación del uranio en aguas naturales puede ser determinada por experimentación o por el uso de datos de energía libre disponibles para calcular las constantes de equilibrio para algunas especies de uranio dentro de las condiciones ambientales Eh-pH y por lo tanto definir los campos de estabilidad para las especies dominantes.

El ion uranoso U^{4+} y sus complejos acuosos predominan en aguas subterráneas a bajos valores de Eh, en donde las concentraciones de U(IV) son menores de 10^{-8} M, debido a que los minerales uranosos antes mencionados tienen solubilidades extremadamente bajas (Langmuir 1978; Ivanovich and Harmon 1992; Langmuir 1997).

En ambientes reductores, las únicas especies uranosas que tienen una apreciable solubilidad en aguas naturales son complejos de fluoruros e hidroxilos a bajas condiciones de Eh. En soluciones puras, bajo condiciones reductoras, el U^{4+} se acompleja con hidróxidos:



Donde $0 \leq n \leq 5$, y n es dependiente en gran parte de la temperatura y el pH.

Los complejos con fluoruros son significantes a pH inferiores a 4, a $pH < 2$, la especie predominante es el UOH^{3+} , y en medios alcalinos la solubilidad es mucho más baja, sugiriendo que el complejo $U(OH)_5^-$ es muy débil o no existe a $pH < 10$. La dependencia de la temperatura y el pH es estadísticamente insignificante y sugiere que la especie predominante es $U(OH)_4(aq)$ y la reacción de disolución es (Parks and Pohl 1988):



En ambientes oxidantes, los complejos uranilo son más solubles que las especies uranosas. Las especies dominantes presentes en el agua dependerán de las condiciones Eh-pH, la concentración y disponibilidad de los iones acomplejantes y la temperatura. La figura 3 muestra los complejos de hidróxidos de uranilo en agua pura a $25^\circ C$ para una concentración total de uranio de 10^{-6} M.

$$[\text{UO}_2^{2+}]_{\text{TOT}} = 1.00 \mu\text{M}$$

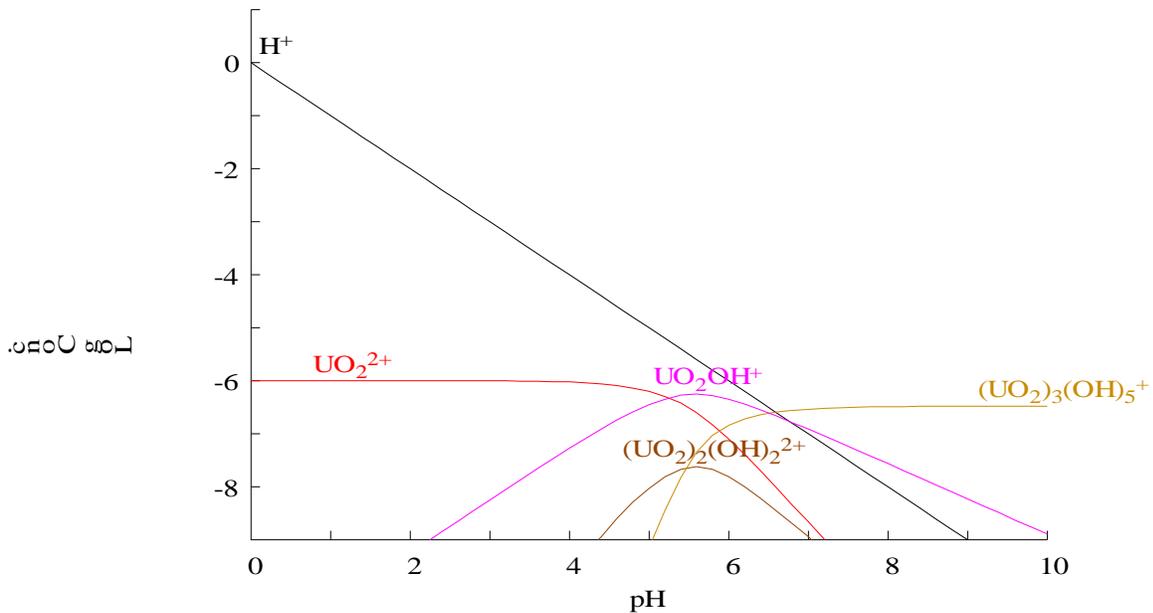


Figura 3. Distribución de los complejos de hidróxido de uranilo graficados contra pH hecho por el software MEDUSA para una concentración de uranio de 10^{-6} M.

Sin embargo, su significancia disminuye en la presencia de bajas concentraciones de CO_2 y arriba de $\text{pH} = 5$ tal que para $P_{\text{CO}_2} = 10^{-2}$ atm a 25°C , varios complejos de carbonatos de uranilo son las especies dominantes. El carbonato de uranilo; $\text{UO}_2(\text{CO}_3)$, es la columna vertebral de varias especies del mineral de uranilo, también se encuentra en fracciones orgánicas de carbón. El uranio forma fácilmente núcleos de dióxido de uranilo. En el ambiente, estos núcleos pronto forman con el carbonato complejos cargados. Aunque el uranio forma sólidos insolubles o se adsorbe a la superficie del mineral a pH alcalinos, son estos complejos solubles de carbonato los que incrementan su solubilidad, disponibilidad y movilidad con bajas afinidades de la tierra. El uranio (VI) generalmente forma series dependientes del pH de soluciones complejas de carbonato de uranilo en el agua subterránea (Langmuir 1997). Mientras la inmensa mayoría de carbonatos son insolubles en agua, los carbonatos de uranio son solubles en agua, esto se debe al hecho de que el uranio (VI) es capaz de unir a dos óxidos terminales y tres o más carbonatos para formar complejos aniónicos. En adición a los carbonatos, también se forman complejos solubles con fosfatos, sulfatos, fluoruros, e iones silicatos.

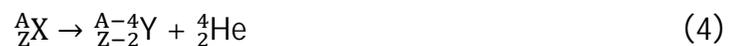
1.1.3 Radioactividad.

El uranio es moderadamente radiactivo y en su desintegración emite una partícula alfa. La radiactividad, decaimiento o desintegración radiactiva son términos que se usan indistintamente y es la emisión espontánea de partículas y/o de radiación electromagnética por núcleos atómicos inestables. Los tipos más comunes de emisiones radiactivas son partículas alfa, partículas beta, rayos gamma, neutrones y protones. A estas emisiones también se les llama radiación ionizante, debido a que tienen una alta energía cinética y a su paso por los materiales provocan ionización o excitación de las moléculas o de los cristales, o producen separación de cargas eléctricas dentro del material (Tippens, 1996; Montero, 2003).

La desintegración de un núcleo radiactivo consiste en una secuencia de reacciones nucleares que culmina con la formación de un isótopo estable para conseguir la estabilidad nuclear. La estabilidad de cualquier núcleo depende de la diferencia entre las fuerzas de repulsión coulómbicas y las fuerzas de atracción de corto alcance (Chang, 2002).

El factor principal que determina la estabilidad del núcleo es la relación entre número de neutrones y protones (N/Z). Para los átomos estables de los elementos que tienen un número atómico bajo, la proporción N/Z se acerca a 1. Conforme aumenta el número atómico, la relación tiende a ser mayor que 1. Esta desviación se debe a que se necesita un mayor número de neutrones para contrarrestar las fuertes repulsiones que hay entre los protones para poder estabilizar el núcleo. Todos los isótopos de número atómico mayor a 82 son radiactivos (Chang, 2002; Whitten, et al. 1998).

Como se mencionó anteriormente la desintegración del uranio emite una partícula alfa, es decir, un núcleo de helio, por lo cual se pierden 2 protones y 2 neutrones; en consecuencia el número atómico decrece por 2, el número de masa decrece por 4 y el número de neutrones decrece por 2. Este decaimiento puede expresarse como:



Donde X se denomina núcleo padre, Y se denomina núcleo hijo y ${}^4_2\text{He}$ es el núcleo de helio (Tippens, 1996; Eisberg, 2008).

En el decaimiento beta, el núcleo hijo tiene el mismo número de nucleones que el núcleo padre, pero el número atómico se modifica por 1. Las partículas β^- (e^-) son electrones, y las partículas β^+ (e^+) son positrones. Este decaimiento se expresa por:



Donde ν es un neutrino y $\bar{\nu}$ es el antineutrino.

En ocasiones, un núcleo que experimenta un decaimiento radiactivo queda en estado excitado. Después, puede experimentar un segundo decaimiento hacia un estado energético menor, que puede ser al estado fundamental, al emitir un fotón de alta energía. Estos fotones emitidos se denominan rayos gamma. Este decaimiento se expresa como:



En un decaimiento radiactivo común, un núcleo inicialmente inestable, llamado “padre”, emite una partícula y decae en un núcleo llamado “hijo”. El hijo puede ser el mismo núcleo en un estado de energía más baja, como en el caso del decaimiento gamma, o un núcleo completamente nuevo, ya que se origina de decaimientos α y β . Sin importar la naturaleza del decaimiento, su característica principal consiste en ser estadístico (Gautreau y Savin, 2001).

Los tres tipos de desintegración tienen energías de penetración diferentes. Las partículas alfa apenas penetran una hoja de papel, las partículas beta pueden penetrar unos cuantos milímetros de aluminio y los rayos gamma pueden penetrar varios centímetros de plomo (Resnick, et al. 2002; Serway, et al. 2006).

Existen tres series de desintegración en la naturaleza de las cuales dos empiezan con el uranio: la del ${}^{238}\text{U}$ y la del ${}^{235}\text{U}$ y al tercera es del ${}^{232}\text{Th}$, los productos finales son los isotopos naturales ${}^{206}\text{Pb}$, ${}^{207}\text{Pb}$ y ${}^{208}\text{Pb}$, respectivamente, como se observa en la figura 4.

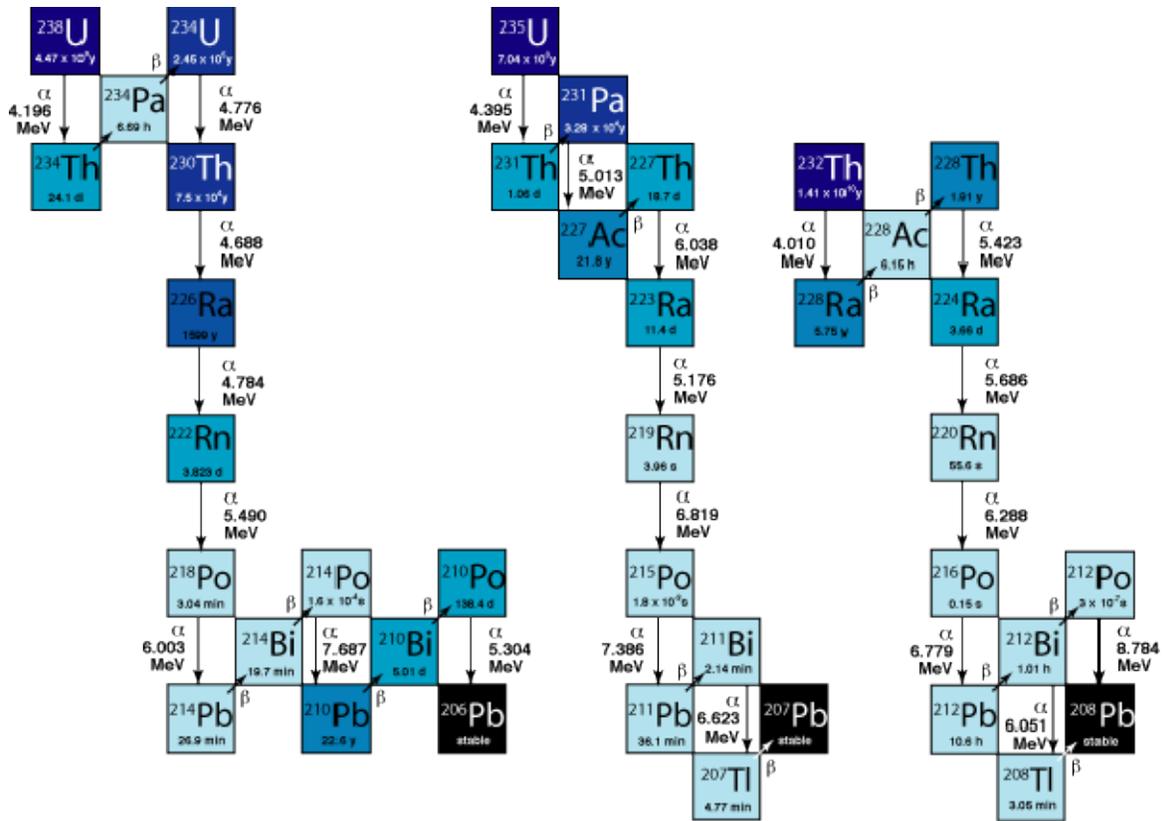
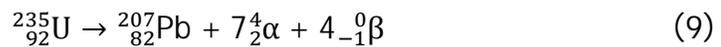
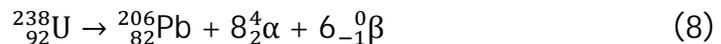


Figura 4. Series radiactivas del uranio donde se muestra la semivida y la partícula emitida. a) serie del ^{238}U , b) serie del ^{235}U y c) serie del ^{232}Th .

Las reacciones netas para estas series son:



La velocidad a la que ocurre un proceso de decaimiento obedece una cinética de primer orden y en una muestra radiactiva es proporcional al número de núcleos radiactivos presentes (N). Entonces la razón del cambio de N es:

$$\frac{dN}{dt} = -\lambda N \quad (10)$$

Donde λ es la constante de desintegración o decaimiento, tiene un valor distinto para cada núcleo radiactivo y representa la probabilidad por unidad de tiempo de que un núcleo decaiga; el signo menos indica que N disminuye con el tiempo.

Resolviendo la ecuación (10) para los límites $N=N_0 \rightarrow t=0$ y $N=N \rightarrow t=t$ se obtiene:

$$N = N_0 e^{-\lambda t} \quad (11)$$

Donde N_0 es el número de núcleos radiactivos iniciales. La ecuación (11) muestra que el número de núcleos radiactivos en una muestra decrece exponencialmente con el tiempo.

Un parámetro de interés es la actividad o rapidez de desintegración $A (= \lambda N)$ de la muestra. Si multiplicamos la ecuación (11) por λ obtenemos:

$$A = A_0 e^{-\lambda t} \quad (12)$$

Donde A_0 es la rapidez de desintegración en $t=0$ y sigue la misma ley exponencial. Al producto λN se le llama actividad instantánea.

Otro parámetro para caracterizar la desintegración de un núcleo particular es la semivida o periodo de semidesintegración, $T_{1/2}$. La semivida (llamada vida media en México) de una sustancia radiactiva es el tiempo necesario para que N o A se reduzcan a la mitad de su valor inicial.

Sustituyendo $A = \frac{A_0}{2}$ y $t = T_{1/2}$ en la ecuación (12) y despejando $T_{1/2}$.

$$T_{1/2} = \frac{\ln 2}{\lambda} \quad (13)$$

Los parámetros de vida media y la constante de desintegración caracterizan a los isótopos radiactivos, pueden explicar la aparición o no de valores de energía en un espectro, y contribuyen a identificar los isótopos de una muestra (Resnick, et al. 2002; Serway et al. 2006). La unidad de medida de la actividad en el sistema internacional es el becquerel (Bq) y su equivalencia es:

$$1 \text{ Bq} \equiv 1 \text{ decaimiento/s}$$

Las unidades de medida equivalente para la actividad en el sistema inglés es el curie (Ci) y se define como:

$$1 \text{ Ci} \equiv 3.7 \times 10^{10} \text{ decaimiento/s}$$

Se le llama actividad específica a la actividad por unidad de masa o de volumen de una muestra:

✦ Para sólidos: $A_{\text{esp}} = \frac{A}{m}$ (Bq/kg ó Bq/g)

✦ Para líquidos o gases: $A_{\text{esp}} = \frac{A}{v}$ (Bq/m³ ó Bq/L)

Normalmente un núcleo radioactivo da lugar a otro núcleo radioactivo, generando desintegraciones sucesivas o cadenas de desintegración. Las desintegraciones sucesivas han permitido agrupar las sustancias radiactivas en series, como se mencionó anteriormente. Los núcleos generados durante el proceso mediante el cual el núcleo precursor, llamado “padre” decae en otro núcleo derivado, llamado “hijo”, y éste a su vez decae convirtiéndose en otro núcleo y así sucesivamente hasta alcanzar un núcleo estable se le llama cadena de desintegración; es decir, en una muestra que inicialmente contenga solamente núcleos sin desintegrar de la primera especie, después de un tiempo aparecerán cantidades variables de los núcleos de las especies radiactivas que se producen en la cadena. Suponiendo la siguiente cadena:



Si el número de núcleos sin desintegrar de cada especie de la cadena se designa por los mismos subíndices, se obtiene el siguiente sistema de ecuaciones diferenciales para describir el contenido de isótopos de la muestra:

$$\frac{dN_1}{dt} = -\lambda_1 N_1 \quad (15)$$

$$\frac{dN_2}{dt} = \lambda_1 N_1 - \lambda_2 N_2 \quad (16)$$

$$\frac{dN_3}{dt} = \lambda_2 N_2 \quad (17)$$

Resolviendo el sistema de ecuaciones (15, 16 y 17) para la cantidad de núcleos radioactivos es:

$$N_1(t) = N_1(0)e^{-\lambda_1 t} \quad (18)$$

$$N_2(t) = \frac{\lambda_1 N_1(0)}{\lambda_2 - \lambda_1} (e^{-\lambda_1 t} - e^{-\lambda_2 t}) \quad (19)$$

Si las soluciones del sistema de ecuaciones (18 y 19) las multiplicamos por sus respectivas constantes de desintegración resultan las actividades instantáneas de los isótopos 1 y 2. De la solución para N_2 , se observa que el número de núcleos y la actividad de esa especie primero aumenta con el tiempo, pasa por un máximo, y después disminuye.

Si $\lambda_1 < \lambda_2$, este comportamiento conduce a que después de cierto tiempo el ritmo de desintegración del segundo isótopo está gobernado por el ritmo de desintegración del primero, a este fenómeno se le llama equilibrio transitorio, es decir, el tiempo de desintegración tiene el mismo orden. Mientras que en el caso extremo $\lambda_1 \ll \lambda_2$ conduce al equilibrio secular, que cuando se establece conduce a que las actividades de los dos isótopos sean iguales:

$$\lambda_2 N_2(t) = \lambda_1 N_1(0) \quad (20)$$

La actividad específica en equilibrio para 1 μg de uranio natural es de 0.0248 Bq (0.67 pCi). El uranio natural en formaciones geológicas usualmente tiene esta actividad específica, pero el uranio natural en el agua potable no puede estar en equilibrio y por lo tanto su actividad específica puede variar por factores que se mencionaran más adelante (Public Health Goal for uranium Drinking Water, 2001).

1.1.4 Movilidad isotópica.

Las dos series de decaimiento del uranio, ^{235}U y ^{238}U , son químicamente equivalentes y su abundancia isotópica es constante en toda la naturaleza en una proporción de $^{238}\text{U}/^{235}\text{U} = 137.5 \pm 0.5$, ambos dispersos en los minerales y disueltos en la hidrosfera. Sin embargo, Cherdyntsev en 1955 observó grandes fraccionamientos de los isótopos ^{238}U y ^{234}U en las rocas y sus lixiviados. Posteriormente, Thurber en 1962, encontró que el agua del océano contenía un pequeño exceso de ^{234}U . Por lo tanto se encontró un desequilibrio entre el ^{238}U y ^{234}U en aguas naturales y sedimentos y la proporción $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ varía de 0.5 a 40, lo que difiere significativamente de su valor de equilibrio en las rocas y casi siempre en el agua. Frecuentemente las proporciones más altas de $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ se asocian con las concentraciones más bajas de uranio, ya que mientras el agua subterránea está más distante de la zona de recarga, se incrementan las condiciones reductoras y se pierde uranio de la solución hacia las paredes del acuífero.

La concentración de uranio varía ampliamente en las aguas naturales, en parte se debe a su comportamiento químico variable en respuesta a las condiciones redox. La mayoría de las aguas superficiales son oxidantes y por tanto el uranio es un constituyente conservativo. La concentración promedio en los ríos es de 0.25 a 0.30 ppb. La cantidad de uranio suministrada a las aguas superficiales por la erosión de rocas y suelos es más o menos constante, cuando el flujo de agua disminuye el contenido de uranio aumenta grandemente, y al contrario cuando el flujo de agua aumenta, el contenido de uranio resulta distintivamente más bajo. Cuando una erosión intensiva prevalece, la proporción $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ de los lixiviados de uranio tienden a acercarse al valor de equilibrio de la unidad. Donde los lixiviados son menos dominantes como en las regiones áridas, esta proporción se vuelve bastante alta. Durante el proceso de erosión el ^{234}U es más móvil que su padre el ^{238}U .

El fraccionamiento puede ocurrir en fronteras sólido-líquido, sólido-gas y sólido-sólido. No obstante, la solución y precipitación o sorción son los procesos más importantes y los desequilibrios de interés geológico son principalmente en la frontera sólido-líquido. La mayoría de los desequilibrios del uranio presentes en la naturaleza tienen su origen en la hidrosfera. Los ambientes del agua subterránea y el acuífero son especialmente importantes, ya que el agua y los minerales están íntimamente mezclados, y la proporción roca-agua, área superficial y tiempos de residencia tienen valores grandes y los procesos de diferenciación química y física tienen oportunidad de operar (Osmond and Cowart 1992).

1.1.5 Efectos en la salud.

El uranio y sus compuestos son tóxicos, tanto desde el punto de vista radiológico como químico. Siguiendo la ingesta de uranio, éste aparece rápidamente en el flujo sanguíneo, donde se asocia principalmente con los glóbulos rojos; se forma un complejo no difusible de uranilo-albúmina en equilibrio con un complejo iónico difusible de carbonato de hidrogeno-uranilo ($\text{UO}_2\text{HCO}_3^{3+}$) en el plasma. Debido a su alta afinidad por los fosfatos y grupos carboxílicos e hidroxílicos, los compuestos de uranilo rápidamente se combinan con las proteínas y nucleótidos para formar complejos estables. La separación del flujo sanguíneo es también rápida y subsecuentemente se acumula en los riñones y en el esqueleto y una pequeña cantidad en el hígado. El uranio se mide generalmente en una muestra de orina, raramente en la sangre, heces o muestras de tejidos. Debido a que la mayor parte del uranio se elimina del cuerpo en pocos días, cantidades más altas

que lo normal en la orina indican que el individuo se expuso a cantidades grandes de uranio (ATSDR/Uranium, 2011).

Se ha comprobado que el uranio produce lesiones al riñón, pero también existe la evidencia de que no produce cáncer por comer alimentos o tomar agua con cantidades normales de uranio, excepto por efectos estocásticos. No obstante el uranio puede transformarse a otras sustancias radiactivas, las cuales sí producen dosis mayores, y proporcionalmente aumentan el riesgo de producir cáncer si un individuo se expone a ellas en suficiente intensidad por un periodo prolongado. Todos los compuestos de uranio tienen los mismos efectos químicos en el cuerpo, donde grandes cantidades de uranio pueden reaccionar con los tejidos y dañar los riñones (Domingo 2001; Kurttio, Salonen et al. 2006; Prat, Ansoborlo et al. 2011).

La EPA basada en una amplia variedad de estudios de salud en seres humanos y en animales ha desarrollado un límite apropiado para agua potable y ha establecido el estándar de 30 µg/L para uranio y la concentración de actividad alfa global en 15 pCi/L. La radiactividad alfa global es una medida de la radiactividad debida a los minerales que ocurren naturalmente en el agua de pozo. Este límite excluye la radiactividad por radón (www.epa.gov).

En México no hay muchos reportes sobre la concentración de uranio de los pozos, la norma NOM-127-SSA1-1994 establece el límite permisible de la radiactividad alfa global en 0.56 Bq L⁻¹. Estudios en el estado de Chihuahua, en específico la ciudad de Aldama, muestran concentraciones de radón en el agua potable desde 4.3 hasta 42 kBq m⁻³ de radón, elemento proveniente de la desintegración del uranio-238 y que está asociado con el cáncer de pulmón (Colmenero Sujo, Montero Cabrera et al. 2004; Villalba, Montero-Cabrera et al. 2006).

1.2 MEMBRANAS

1.2.1 Celulosa.

La celulosa es la base principal de las células de las plantas y por lo tanto es la sustancia más importante producida por los organismos vivos. Esto aplica a la ocurrencia cuantitativa de la celulosa. En la biosfera 27×10^{10} toneladas de carbón están relacionados con los organismos vivos, más del 99% son de las plantas. Podemos asumir que aproximadamente el 40% de carbón de las plantas está ligado en la celulosa. La madera es de 40 a 50% celulosa, la corteza de los árboles de 20 a 30%, el bagazo de 35 a 45%, el lino de 70 a 75%, el bambú de 40 a 55%, el cáñamo de 75 a 80%, la paja de 45 a 50%, el yute de 60 a 65% y el algodón entre 95 y 99%, lo cual significa que la cantidad total de celulosa en el mundo vegetal es de alrededor 26.5×10^{10} toneladas (Fengel and Weneger, 1984).

La celulosa es un polímero lineal de unidades de β -D-glucosa unidos por enlaces glucosídicos β (1,4), como se muestra en la figura 5. Dos unidades de glucosa adyacentes se unen por la eliminación de una molécula de agua entre sus grupos hidroxílicos en el carbono 1 y en el carbono 4. Cada unidad glucosa tiene en la celulosa 3 grupos $-OH$ libres que es donde ocurren las reacciones.

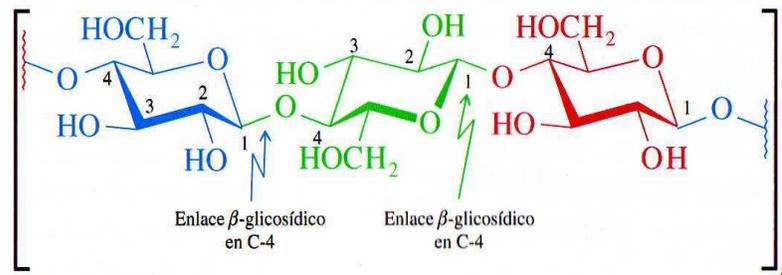


Figura 5. Estructura de la celulosa.

El peso molecular de la celulosa varía ampliamente desde 50,000 a 2'500,000 dependiendo del origen de la muestra. Como la celulosa es un polímero lineal con unidades uniformes enlazadas el tamaño de la cadena es especificado por el grado de polimerización (DP):

$$DP = \frac{\text{PM de la celulosa}}{\text{PM de una unidad de glucosa}} \quad (21)$$

El grado de polimerización varía desde la celulosa de algodón con un DP de 15,300 a fibras de rayón con un DP de 305. La reducción del DP no es uniforme lo que resulta en cadenas de varias longitudes, por lo que la celulosa es polidispersa (Fengel et al. 1984).

Sin embargo, la celulosa sufre reacciones que la degradan y disminuye su rendimiento y sus propiedades físicas y mecánicas. Esta degradación puede ser del tipo hidrolítica, oxidante, alcalina, térmica y microbológica. El aislar e investigar químicamente a la celulosa condujo a la producción de derivados, tales como nitrocelulosa, acetato de celulosa, rayón y celofán, que son los precursores de los actuales plásticos y polímeros.

Las propiedades químicas y físicas de los derivados de la celulosa dependen del tipo de grupos sustituyentes (metilo, etilo o acetilo), el grado de sustitución, es decir, el número relativo de grupos hidroxílicos sustituidos y libres, uniformidad en la sustitución, la uniformidad y el largo de las moléculas de celulosa y el grado de polimerización (Casey, 1990).

La celulosa se convierte en triacetato en presencia de anhídrido acético, ácido acético y ácido sulfúrico. La hidrólisis parcial elimina algunos grupos acetato, degrada la cadena a fragmentos más pequeños y genera acetato de celulosa, como indica reacción en la figura 6.

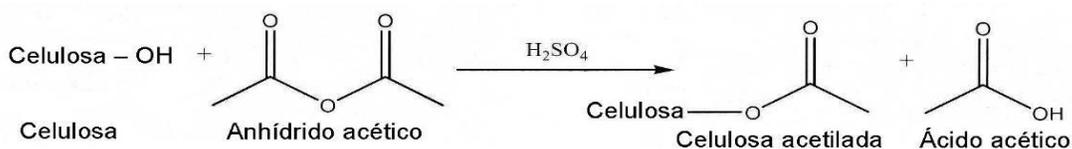


Figura 6. Acetilación de la celulosa

El grado de acetilación describe como muchos de los grupos OH en la celulosa son reemplazados con grupos acetilo, CH_3COO . El grado de acetilación puede extenderse de 0 a 3, donde 0 representa la celulosa sin reaccionar y el 3 corresponde a la celulosa completamente sustituida, también llamada triacetato de celulosa, su estructura se muestra en la figura 7.

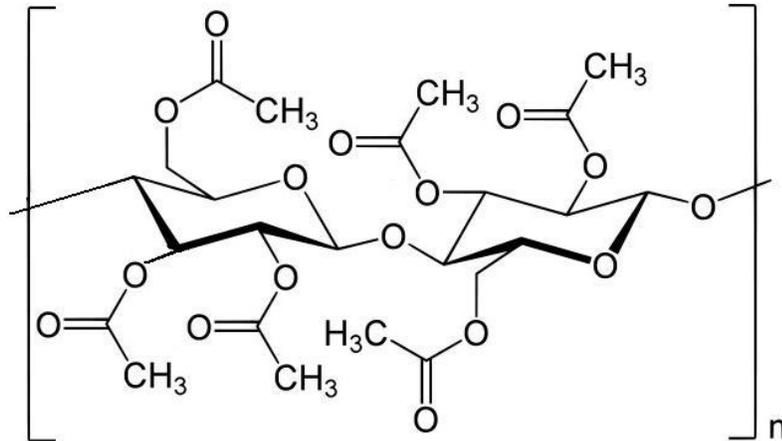


Figura 7. Estructura del triacetato de celulosa.

Tal estructura con grado de sustitución de 3 es totalmente rara, pues raramente se consigue la acetilación completa de la celulosa. La celulosa y sus derivados son generalmente lineales y muy inflexibles que son características muy importantes para aplicaciones de ósmosis inversa y ultrafiltración.

Las membranas de acetato de celulosa comerciales usadas para osmosis inversa tienen un grado de acetilación de cerca de 2.75. El grado de acetilación tiene un gran efecto sobre las propiedades resultantes de la membrana. Un alto grado de acetilación da un alto rechazo de sal pero baja permeabilidad. Grados de acetilación más bajos producen membranas con rechazo más bajo de sal pero más altos flujos (Sagle and Freeman 2004). Esta composición proporciona un buen balance entre rechazo de sal y flujo permeado.

Algunas membranas también usan mezclas de AC y TAC. Mezclas de AC con TAC incrementan la estabilidad mecánica y la resistencia a la hidrólisis pero disminuye la permeabilidad. Las membranas de AC ofrecen varias ventajas sobre otras membranas de OI. Son relativamente fáciles de hacer y tienen excelentes propiedades mecánicas. También son relativamente resistentes al ataque por hipoclorito. Las membranas de AC pueden tolerar hasta 5 ppm de hipoclorito, el cual es mucho más alto que la tolerancia mostrada por otras membranas tales como las basadas en poliamidas aromáticas. Tienen un bajo costo, pueden ser hechas en un amplio rango de tamaño de poros con flujos razonablemente altos y su hidrofiliidad que es importante para minimizar la obstrucción de la membrana.

Las membranas de AC también tienen desventajas. Las membranas de AC tienden a hidrolizarse en un cierto tiempo, lo cual disminuye su selectividad. También, son extremadamente sensibles a cambios en el pH y son estables sólo en el intervalo de pH de 4 a 6. El polímero se hidroliza fácilmente bajo condiciones más ácidas, ya que el ácido tiende a atacar los enlaces β -glicosídico en la cadena de la celulosa, que podrá llevar a una pérdida de peso molecular y por consiguiente una pérdida de integridad estructural.

De otra manera, altas condiciones alcalinas, ocasionan desacetilación, lo cual afecta grandemente la selectividad, integridad y permeabilidad de la membrana. El rechazo de sal de las membranas de AC disminuye si la temperatura se incrementa. Por lo tanto, la temperatura del agua de alimentación no debe exceder 35° C. La temperatura también conduce al crecimiento microbiano.

1.2.2 Carbón activado.

La mayoría de los carbones activados son producidos de materiales carbonosos que ocurren en la naturaleza como el carbón, petróleo, turba, madera y otro tipo de biomasa. Debido a su disponibilidad y bajo costo, el carbón es el principal precursor para la producción de carbón activado (Teng, Yeh et al. 1998).

El carbón activado es un material poroso preparado por la carbonización y activación de materiales orgánicos, especialmente de origen vegetal. La descomposición de estos materiales vegetales, tales como hojas, cortezas y maderas origina la formación de carbón. La materia vegetal al acumularse en zonas pantanosas o marinas de baja profundidad queda protegida del aire y comienza una lenta transformación que con el tiempo se traduce en un enriquecimiento en carbono, a este proceso se le llama carbonificación. El grado de carbonificación que tuvo la materia vegetal determina el tipo de carbón formado; estos van desde la turba, que es el carbón menos evolucionado, ya que la materia vegetal ha sufrido poca alteración, tiene menos del 60% en carbón, hasta la antracita que es el carbón mineral más evolucionado conteniendo hasta un 98% en carbón. Esta evolución depende de la edad del carbón, de la profundidad y condiciones de presión, temperatura, entorno, etc., en las que la materia vegetal evolucionó hasta formar el carbón mineral.

La carbonización es la eliminación de la materia volátil de la materia orgánica por calentamiento en ausencia de aire. La activación consiste en la generación de partículas cristalinas altamente porosas con una enorme superficie de contacto en

el interior de los gránulos o polvo de carbón, es decir, el proceso de activación consiste en reordenar los átomos de carbono en anillos tipo benceno para lograr una estructura cristalina reticular similar a la del grafito. En otras palabras, la activación consiste en “multiplicar” la cantidad de poros de un carbón dando como resultado una estructura extremadamente porosa de gran área superficial, disponible para llevar a cabo el proceso de adsorción. Existen dos procesos para llevar a cabo la activación del carbón:

- Proceso físico.- la activación física consiste en oxidar el carbón a altas temperaturas en presencia de un agente oxidante, usualmente, vapor de agua. Esta reacción es endotérmica y es necesaria una temperatura constante cuyo valor depende del carbón, siendo normalmente de 800° C.
- Proceso químico.- la activación química se basa en la deshidratación del carbón, mediante sustancias químicas y a una temperatura entre 400 y 600° C, la cual depende de la sustancia química a utilizar para activar el carbón. Las sustancias químicas utilizadas son el ácido fosfórico, el cloruro de zinc y el ácido sulfúrico.

El término carbón activado describe un grupo de materiales adsorbentes carbonáceos que son producidos a partir de carbón mineral, madera, cáscaras de nuez, coco, cacahuates, dátiles, almendras, etc., residuos de la producción de cereales como el arroz, maíz, soya, café, etc., caña de azúcar y el bagazo, entre otros residuos y que se diferencian por su distribución de poros, área específica y grupos funcionales en su estructura (Dias, Alvim-Ferraz et al. 2007; Tan, Ahmad et al. 2008) .

El carbón activado puede tener un área superficial mayor a 500 m² g⁻¹ hasta 2500 m² g⁻¹. Esta elevada área específica facilita la adsorción física de gases y vapores en mezclas gaseosas o sólidos disueltos en líquidos. La adsorción es un fenómeno superficial en el cual un adsorbato se mantiene sobre la superficie del carbón activado.

Existen dos tipos de adsorción: la adsorción física o fisisorción y la adsorción química o quimisorción. La fisisorción depende de las fuerzas de Van Der Waals, estas fuerzas son de naturaleza física, lo que significa que el proceso es reversible (usando calor, presión, etc.), y son responsables de la condensación de vapores y de las desviaciones de la idealidad de los gases reales. La quimisorción es una reacción química que ocurre en la interfase y se debe a la formación de enlaces químicos entre especies adsorbidas y los átomos o iones superficiales del sólido cambiando el estado de la partícula adsorbida.

La adsorción física o química va a estar regulada por la saturación del área superficial, la cual se representa por un punto de equilibrio. En este punto el número de moléculas adsorbidas es igual al número de moléculas desorbidas dando la apariencia de un proceso estático. Por lo tanto, mientras más área superficial tenga el carbón, mejor adsorbente será (Rueda, 2005).

La alta capacidad de adsorción del carbón activado está determinada por su porosidad interna, área superficial, volumen de poros y distribución del tamaño de poro. Por lo general, el carbón activado es microporoso, pero además contiene mesoporos y macroporos, los cuales facilitan el acceso de las moléculas del adsorbato al interior de las partículas del carbón (Teng, Yeh et al. 1998)

El carbón activado se conoce para tratar agua desde hace más de 2000 años. Sin embargo, comenzó a producirse comercialmente al inicio del siglo XX y solo existía en forma de polvo. En un principio se usaba para decolorar azúcar y desde 1930 para el tratamiento de agua para remover olor y sabor. El carbón activado granular se desarrolló como una consecuencia de la primera guerra mundial para las mascaros de gas y ha sido usado subsecuentemente para tratamiento de agua, recuperación de solventes y purificación de aire.

1.2.3 Tipos de membranas.

Las membranas pueden ser fabricadas de diversos materiales usando varios métodos, pero todas quedan clasificadas dentro de dos categorías: 1) filtros profundos y 2) filtros de pantalla. Los filtros profundos consisten de una matriz de fibras orientadas aleatoriamente que están entrelazadas formando un tortuoso laberinto de canales para el flujo. La remoción de partículas en los filtros profundos ocurre dentro del material filtrante. Algunos de estos filtros son algodón, fibra de vidrio, asbestos, metales sinterizados y tierras de diatomeas. Estos filtros pueden retener partículas tan pequeñas como $0.01 \mu\text{m}$. Los filtros de pantalla, por el contrario, separan las partículas en su superficie, de la misma manera que un tamiz. La estructura es más rígida, uniforme y continua, con tamaños de poros más precisos controlados durante su manufactura. Las membranas quedan clasificadas dentro de esta categoría. Estos filtros se muestran en la figura 8.

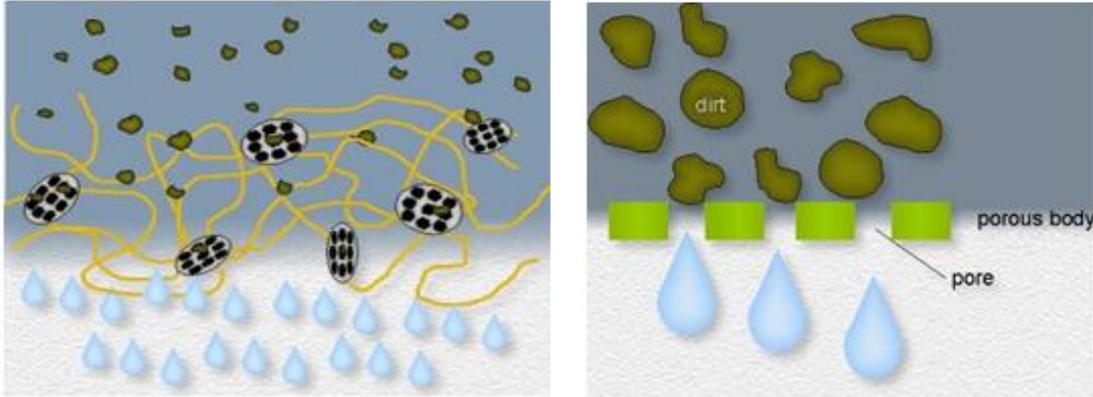


Figura 8. Esquemas de los filtros. Filtro de profundidad de muestra en la figura izquierda y el filtro de pantalla a la derecha de la figura.

Los filtros de pantalla o membranas pueden ser clasificadas de acuerdo a su estructura como microporosas o asimétricas como se muestra en la figura 9. Las membranas microporosas son diseñadas para retener todas las partículas arriba de su clasificación, es decir, la membrana retendrá todas las partículas más grandes que su tamaño de poro, sin embargo, partículas del mismo tamaño podrán tapar los poros de la membrana.

Las membranas asimétricas se caracterizan por tener una delgada “piel” en la superficie de la membrana. Las partículas no pasan a través de la piel y no entran al cuerpo de la membrana. La piel suele tener un espesor entre 0.1 y 0.5 μm , mientras que el resto de la membrana puede tener de 100 a 200 μm de espesor.

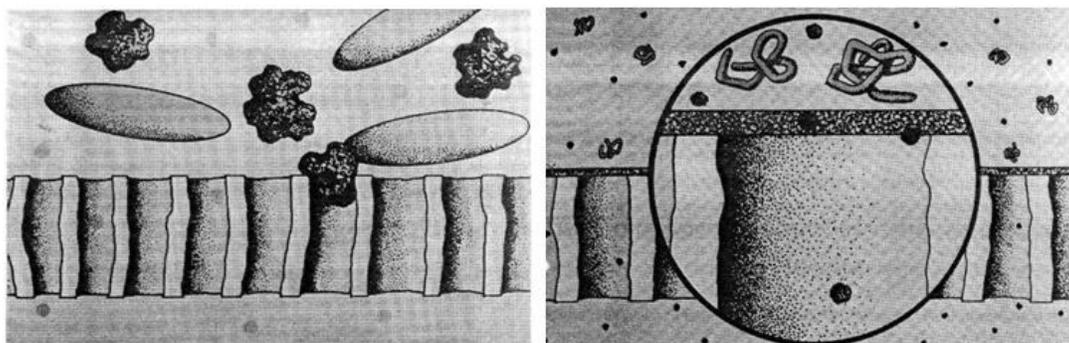


Figura 9. La figura de la izquierda muestra una membrana microporosa y la figura de la derecha una membrana asimétrica.

Las membranas microporosas se clasifican en isotrópicas y anisotrópicas. Las membranas isotrópicas tienen tamaño de poro uniforme en todo el cuerpo de la membrana, aunque también pueden ser películas densas, en las cuales la falta de poros o el tamaño de poros es tan pequeño que dejan a la membrana efectivamente no porosa, como se muestra en la figura 10.

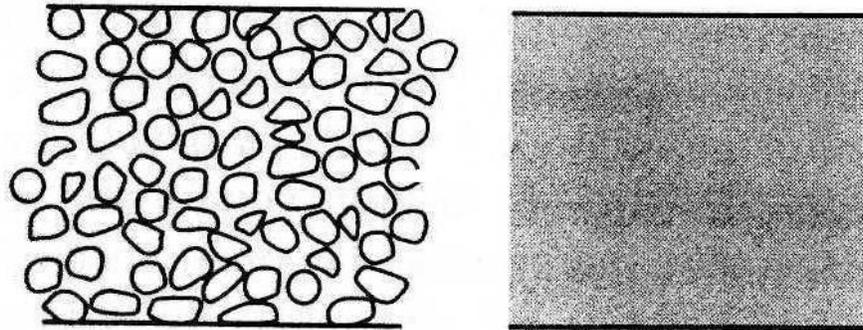


Figura 10. Membranas microporosas de tamaño de poro uniforme a la izquierda y membrana densa no porosa a la derecha.

Mientras, las membranas anisotrópicas son de 2 tipos: Las membranas que son homogéneas en composición química pero no en estructura, ya que el tamaño de poro y su distribución varían a lo largo del espesor de la membrana, llamadas de Loeb-Sourirajan. Y las membranas que son química y estructuralmente heterogéneas consisten de un material altamente poroso cubierto con una densa película de un polímero diferente. Estas últimas son llamadas membranas compuestas, como se muestra en la figura 11 (Cheryan 1998; Baker 2004).

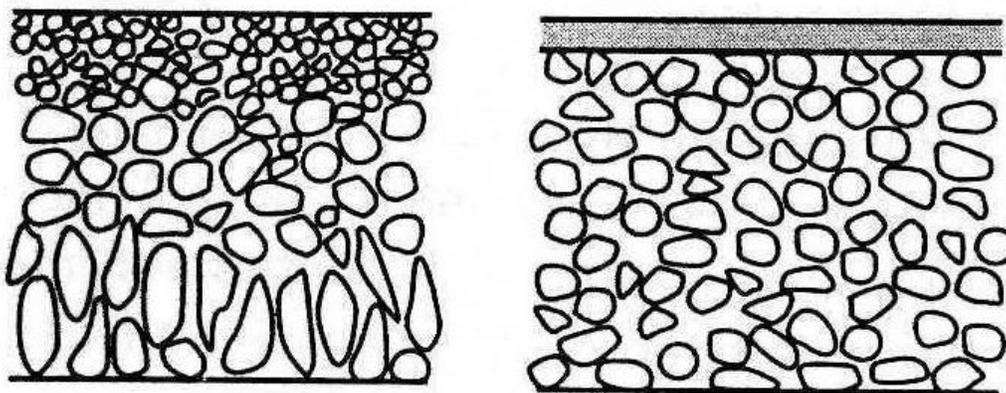


Figura 11. Membranas anisotrópicas. A la izquierda la membrana de Loeb-Sourirajan y a la derecha una membrana compuesta.

Las membranas para MF están hechas de polímero de película delgada con tamaño de poro uniforme y una alta densidad de poros de aproximadamente el 80%. Las membranas pueden ser simétricas o asimétricas microporosas. El método principal de retención de partículas es el tamizado, aunque la separación es influenciada por interacciones entre la superficie de la membrana y la solución. La alta densidad de poros implica poca resistencia hidrodinámica, que es relativamente baja, y por lo tanto una alta tasa de flujo resulta de una modesta presión diferencial de hasta 2 bar. Las membranas de MF tienen el tamaño de poro más grande y rechazan partículas grandes y varios microorganismos en el intervalo de 0.10 a 5 μm (Cheryan 1998). La MF es ampliamente aplicada en un modo de operación sin salida. En este modo el flujo de alimentación es perpendicular a la superficie de la membrana y las partículas retenidas se acumulan sobre la superficie y forman una capa de sólidos retenidos. El espesor de esta capa aumenta con el tiempo y la tasa de permeación también disminuye; así la resistencia de la capa aumenta. El efecto de la acumulación de partículas sólidas sobre la superficie de la membrana se puede reducir con el uso de un flujo tangencial a la superficie de la membrana.

En la práctica, en el flujo tangencial se usan velocidades de varios metros por segundo para minimizar el impacto de la acumulación de material particulado. Aun así es frecuente una disminución en la tasa de flujo debido a que las membranas de MF tienen el problema de obstrucción. Los métodos empleados para reducir la obstrucción son flujos vórtices y pulsantes, ultrasónicos, vibracionales y campos eléctricos. La MF se usa como una técnica de clarificación, separando partículas suspendidas de sustancias disueltas.

Las membranas de UF tienen poros más pequeños que las membranas de MF y, por tanto, en adición a partículas grandes y microorganismos, éstas pueden rechazar bacterias y macromoléculas solubles tales como las proteínas. Los solventes y sales de bajo peso molecular pasarán a través de la membrana. La UF cubre la región entre MF y OI y se usa para remover partículas en el rango de 0.001 a 0.02 μm . Las membranas de UF son asimétricas microporosas. La capa superior de la membrana tiene un tamaño de poro en el rango de 0.05 μm a 1 nm (Scott 1995). Por lo tanto, la UF es un proceso de separación de partículas extremadamente pequeñas. Los materiales de peso molecular de tamaño entre 1000 a 1,000,000 serán retenidos por las membranas, así como también la materia coloidal y particulada. La presión aplicada es del orden de 1 a 7 bar, y es principalmente para vencer la resistencia viscosa del líquido a atravesar la red porosa de la membrana. Las membranas de UF comerciales tienen una delgada piel de un espesor entre 0.1 a 1 μm , de una fina textura porosa que se expone al lado de alimentación. Esta piel es soportada por una capa altamente porosa de 50

a 250 μm , esta combinación da a la membrana una alta permeabilidad y selectividad. Las membranas de UF se usan para purificar y colectar el fluido que pasa a través de la membrana y el material retenido por ésta.

Las membranas de NF son relativamente nuevas y son algunas veces llamadas membranas “flojas” de OI. Con el tamaño de los poros del orden de 10 Å o menos, son tan pequeños que no permiten la penetración de muchos compuestos orgánicos tales como los azúcares y exhiben un rendimiento entre las membranas de OI y UF. Las membranas de NF son asimétricas. Los sistemas de NF operan a presiones más bajas que las de OI, del orden 10 a 30 bar, pero producen tasas de flujo más altas de agua aunque de una diferente calidad a la de OI.

La OI retiene todos los componentes diferentes al solvente, y excluyen solutos de bajo peso molecular, tales como sales iónicas e inorgánicas, pequeñas moléculas orgánicas, etc. Las presiones que involucra la OI son bastante altas, del orden de 35 a 100 bar, para superar las altas presiones osmóticas de solutos pequeños. El método de remover la sal disuelta es diferente al de la MF y no sólo en el proceso físico basado en la diferencia de tamaño del soluto y solvente. Tales especies son de tamaño molecular similar y de un tamaño comparable al amplio rango de espacios porosos en la membrana de OI. El mecanismo de separación de especies está basado en procesos relacionados con su tamaño y forma, su carga iónica y su interacción con la membrana misma y es visualizado como una partición controlada termodinámicamente.

Con la presencia de especies iónicas, la membrana ejerce una barrera de energía electrostática contra el movimiento iónico a través de la membrana. Así, la movilidad de especies iónicas en la membrana es mucho menor que la de las moléculas de agua y el grado de separación depende de la carga iónica, la solución de alimentación, la composición iónica y el tamaño de los iones hidratados. Para las especies orgánicas de solutos no iónicos, la separación está determinada por su afinidad con la membrana y su peso molecular, por lo que la separación se logra debido a su relativa baja movilidad en la membrana en comparación con la del agua.

Las membranas usadas en OI son asimétricas o compuestas, las cuales tienen una densa capa superior de un espesor menor a 1 μm , soportada por una subcapa porosa de 50 a 150 μm . El intervalo de aplicación para membranas de OI es para partículas de un tamaño entre 0.0001 a 0.001 μm y con solutos de masa molar más grandes de 300 uma (Scott 1995).

1.2.4 Membranas compuestas de película delgada.

Las membranas de acetato de celulosa fueron la opción dominante para membranas de OI hasta el advenimiento de las membranas compuestas de OI de película delgada (TFC, por sus siglas en inglés) en 1972. Basadas en poliamidas aromáticas, los flujos y rechazos de la membrana TFC superan a los de AC (Hanra and Ramachandhran 1996). Por ejemplo, una membrana basada en AC tiene un flujo de 22 galones por pie cuadrado por día (GFD) a 425 psi de presión de alimentación y un rechazo promedio de NaCl de 97.5% usando una solución de alimentación de 2000 mg L⁻¹ de NaCl a 77° F y pH 7.5. Una membrana de poliamida de TFC con la misma solución de alimentación exhibe un flujo de 27 GFD a solo 225 psi de presión de alimentación y un rechazo promedio de 99.5%. (Sagle and Freeman 2004; Singh, Rao et al. 2011). La mayoría de las membranas de TFC son hechas con un soporte poroso altamente permeable tal como la polisulfona, que está cubierta con una película delgada de poliamida aromática. La cubierta proporciona las propiedades de rechazo de la sal de la membrana. La primera membrana de OI de TFC fue desarrollada por John Cadotte en North Star Research. Se usó polimerización interfacial para crear una cubierta de poliamida sobre un soporte. Esta cubierta de poliamida fue basada en la reacción entre la diamina *m*-fenil y el cloruro de trimesoílo. Variaciones de esta química se siguen usando hoy para producir membranas reticuladas para membranas de OI (Van Wagner, Sagle et al. 2009). La TFC de Cadotte mostró un rechazo de 99% de NaCl y un flujo de 18 GFD (31 LMH) para una solución de alimentación de 35,000 mg L⁻¹ de NaCl y una presión de alimentación de 1500 psi. Al año 2004, las membranas han mejorado mucho más; una membrana típica exhibe rechazos de 99.5% de NaCl y flujos de permeado de 30 GFD (51 LMH) para una solución de alimentación de 35,000 mg L⁻¹ de NaCl a 800 psi (Sagle and Freeman 2004).

En suma al alto rechazo y alto flujo, las membranas de TFC ofrecen otras ventajas sobre las membranas de AC. También pueden rechazar algunos compuestos orgánicos de bajo peso molecular. Son también estables sobre un intervalo más grande de pH y a temperaturas más altas que las AC.

Sin embargo, una desventaja de las membranas de TFC es su sensibilidad al hipoclorito. La poliamida se desarrolló para tolerar la cloración de la cadena, la cual interrumpe el enlace de hidrógeno entre las cadenas y degrada la matriz del polímero (Shin, Kim et al. 2011). Este fenómeno resulta en una reducción drástica de rechazo de la sal. Desafortunadamente, la mayoría de las membranas de TFC solo pueden tolerar una exposición hasta 1000 ppm-horas de hipoclorito. Este límite es mucho menor que la tolerancia de las membranas de AC y significa

pasos adicionales de pre-tratamiento para remover hipoclorito antes de que el agua de alimentación llegue a la poliamida de las membranas TFC.

Las membranas compuestas resultan en una sustancial mejora de la tecnología de OI, pues son superiores al acetato de celulosa en términos de estabilidad al pH, presión, temperatura, flujo y rechazo. Sin embargo, las membranas compuestas tienen una tendencia más grande a la bioobstrucción que las membranas de AC.

Recientemente, se incorporan partículas dentro de una matriz polimérica para producir membranas compuestas que se emplean en la separación de líquidos, separación de gas y pervaporación. Los materiales híbridos compuestos por polímeros orgánicos y sólidos inorgánicos como zeolitas, carbón activado y alúmina han mostrado un alto rendimiento en los procesos conducidos por presión. Estas membranas ofrecen propiedades mecánicas, ópticas, eléctricas y térmicas únicas, realizando el comportamiento de la separación. El efecto físico más prominente de las partículas es la rigidez en el compuesto. La adición de partículas cambia las características de la membrana debido a la interacción sinérgica del enlace interfacial polímero-partícula.

Teniendo una eficiente dispersión de partículas con una buena adhesión interfacial polímero-partícula se logran propiedades físicas superiores a bajos requerimientos de carga. El desafío consiste en lograr una distribución homogénea de partículas, pues debido a la disminución del tamaño de partículas que se dispersan, la viscosidad aumenta, promoviendo la aglomeración.

Los nanotubos de carbón se han empleado para reforzar compuestos poliméricos; aunque se ha demostrado que tienen excelentes propiedades mecánicas, su costo de manufactura relativamente alto las hace prohibitivas. Una propuesta de menor costo es el uso de arcillas y partículas de carbón en el polímero (Ballinas-Casarrubias, Terrazas-Bandala et al. 2006).

1.2.5 Procesos membranales.

Las membranas surgen como un medio viable de purificación de agua en los años 60's con el desarrollo de membranas sintéticas de alto rendimiento. La tecnología de las membranas está hoy día orientada en gran parte al desarrollo de nuevos materiales con el fin de mejorar los procesos de separación.

El papel principal de una membrana es actuar como una barrera selectiva permitiendo el paso de ciertos componentes y retener otros componentes de una

mezcla. En un sentido más amplio una membrana puede ser definida como una “fase que actúa como una barrera para impedir el movimiento de masa pero permite un paso restringido y/o regulado de una o más especies a través de ella”. La filtración se define como la separación de dos o más componentes de una corriente fluida basada principalmente en las diferencias de tamaño. Usualmente se refiere a la separación de partículas sólidas inmiscibles en corrientes líquidas o gaseosas por medios mecánicos de tamizado. La filtración por membrana extiende su aplicación más lejos para incluir la separación de solutos disueltos en corrientes líquidas y para la separación de mezclas de gases (Cheryan 1998).

Los beneficios de la tecnología de membranas son los siguientes:

- La separación se puede llevar cabo continuamente.
- El consumo de energía es generalmente bajo.
- Los procesos por membrana se pueden combinar fácilmente con otros procesos de separación.
- La separación puede llevarse a cabo bajo condiciones poco severas.
- El aumento de escala es fácil.
- Las propiedades de las membranas son variables y pueden ajustarse.
- No se requieren aditivos.

Los inconvenientes de la tecnología de membranas son:

- Obstrucción de la membrana.
- Baja vida de la membrana.
- El aumento de escala es más o menos lineal.

La principal característica que distingue a las técnicas de separación por membrana de otras técnicas de separación es el uso de otra fase, la membrana. Esta fase ya sea sólida, líquida o gaseosa introduce una interfase entre las dos fases involucradas en la separación y puede dar ventajas de eficiencia y selectividad (Scott 1995). Los principales procesos de separación por membranas son ósmosis, diálisis, microfiltración (MF), ultrafiltración (UF), nanofiltración (NF), ósmosis inversa (OI), electrodiálisis (ED) y pervaporación (PV), los cuales cubren un amplio rango de tamaños de partículas y/o moléculas y aplicaciones. La tabla 2 muestra las características de los procesos por membrana.

Tabla 2. Características de los procesos por membrana.

Proceso	Fuerza impulsora	Retenido	Permeado
Ósmosis	Potencial químico	Solutos, agua	Agua
Diálisis	Diferencia de concentración	Moléculas grandes, agua	Moléculas pequeñas, agua
Microfiltración	Presión hidráulica	Partículas suspendidas, agua	Solutos disueltos, agua
Ultrafiltración	Presión hidráulica	Moléculas grandes, agua	Moléculas pequeñas, agua
Nanofiltración	Presión hidráulica	Moléculas pequeñas, sales divalentes, ácidos disociados, agua	Iones monovalentes, ácidos no disociados, agua
Ósmosis inversa	Presión hidráulica	Todos los solutos, agua	Agua
Electrodiálisis	Voltaje/corriente	Solutos no iónicos, agua	Solutos ionizados, agua
Pervaporación	Presión	Moléculas no volátiles, agua	Pequeñas moléculas volátiles, agua

La ósmosis es el paso selectivo de moléculas del disolvente a través de una membrana semipermeable desde una solución de menos concentración hacia una de mayor concentración. Es producido por diferencias de potencial químico entre el disolvente en cualquier lado de la membrana.

La diálisis permite la transferencia tanto de moléculas de disolvente como de ciertas moléculas e iones de soluto a través de la membrana, normalmente pequeñas, que puedan atravesar los poros de la membrana en la dirección de la concentración más baja.

La electrodiálisis depende de un voltaje y de membranas selectivas de iones para efectuar una separación entre especies iónicas cargadas y por lo tanto se le llaman membranas de intercambio iónico. Bajo los efectos de una corriente eléctrica los aniones intentarán moverse hacia el cátodo y los cationes tratarán de moverse hacia el ánodo. Así, las membranas catiónicas son permeables a los cationes y casi impermeables a los aniones y viceversa para las membranas aniónicas.

La pervaporación consiste en transferir de forma masiva componentes a través de una membrana polimérica no porosa en combinación con un cambio de fase de líquido a vapor. La fuerza impulsora es la diferencia de presión entre el lado de alimentación y el de permeado y puede ser al vacío o por gas de barrido.

Los procesos microfiltración (MF), ultrafiltración (UF), nanofiltración (NF) y ósmosis inversa (OI) son producidos por presión hidráulica que aceleran el proceso de transporte. Sin embargo, la naturaleza de la membrana es la que controla los componentes permeados y retenidos, como se muestra en la figura 12.

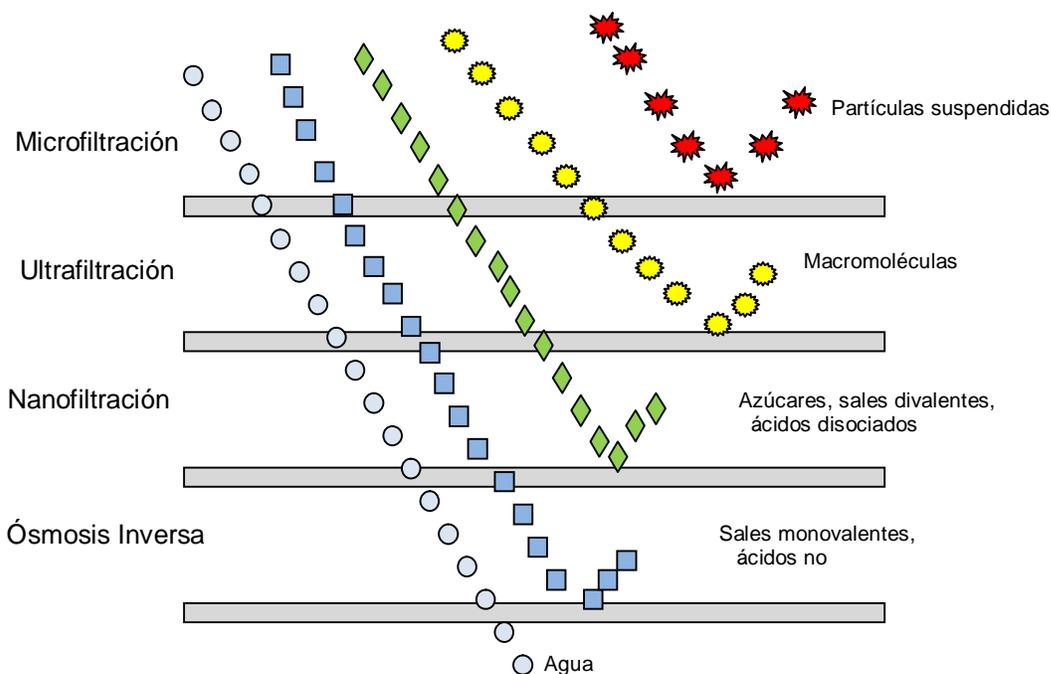


Figura 12. Procesos de membrana conducidos por presión hidráulica y sus características de separación.

En la filtración el flujo, gasto o tasa de permeación de fluido que atraviesa la membrana es proporcional a la diferencia de presión aplicada a través de ésta. La tasa de flujo es dictada por la resistencia de la membrana al flujo de fluido y a la resistencia asociada con las partículas atrapadas.

El desempeño de una membrana es definida en términos de dos factores: el flujo y la retención o selectividad. El flujo o tasa de permeación es el caudal volumétrico (máscico o molar) de fluido que pasa a través de la membrana por unidad de área de la membrana por unidad de tiempo. La selectividad es una medida de las tasas de permeación relativas de diferentes componentes a través de la membrana. La retención es la fracción de soluto retenida en la alimentación por la membrana (Mulder 1996).

En su más simple forma la tecnología por membranas consiste en bombear la solución de alimentación bajo presión sobre la superficie de la membrana de naturaleza química y configuración física apropiada. Así, una corriente de alimentación se divide en dos corrientes del producto. La corriente conservada (referida como "rechazo" o "concentrada") será enriquecida en macromoléculas conservadas, mientras que la fracción que pasa a través de la membrana (referida como "permeada") estará agotada de macromoléculas (figura13). El concentrado

también contendrá algunos solutos permeables. De hecho los solutos permeables pueden estar en la misma concentración o más alta que en la corriente permeada, dependiendo de cómo la membrana separa o rechaza los solutos.

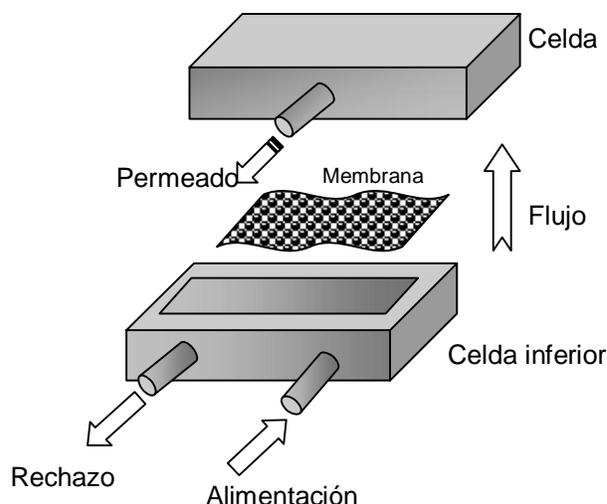


Figura 13 Esquema del proceso de filtración.

A continuación mencionamos otras técnicas para remover el uranio del agua potable. Algunas de estas técnicas usa materiales reactivos como barreras, tales como la hidroxiapatita (Krestou, Xenidis et al. 2004; Simon, Biermann et al. 2008), con eficiencias superiores al 80% ; chitosan (Wang, Liu et al. 2009) eficiencias cercanas al 100% pero con altas concentraciones de uranio (90 mg L^{-1}); carbón activado (Kutahyali and Eral 2004; Mellah, Chegrouche et al. 2006; El-Sayed 2008), con eficiencias mayores del 92% ; nanotubos de carbón (Schierz and Zanker 2009), cerca del 100% de eficiencia y hierro elemental (Crane, Dickinson et al. ; Noubactep, Schöner et al. 2006; Dickinson and Scott 2010), óxidos de hierro (Hsi and Langmuir 1985; Waite, Davis et al. 1994; Katsoyiannis 2007; Shuibo, Chun et al. 2009). Otros métodos reportados son de coagulación-floculación (Baeza, Salas et al. 2008);(Gäfvert, Ellmark et al. 2002) con eficiencias mayores al 85% y resinas de intercambio iónico (Barton, Stewart et al. 2004; Phillips, Gu et al. 2008) con eficiencias del 90%. La mayoría de estos procesos tienen altas eficiencias pero el uranio tiene que estar en altas concentraciones, a pH ácido y largo tiempo de contacto para que sean efectivos.

Otras tecnologías para la purificación de agua que incluyen membranas con presión (Geise, Park et al. 2011). Procesos de nanofiltración que usan membranas comerciales Nanofiltration (Raff and Wilken 1999; Favre-Réguillon, Lebusit et al. 2008), con eficiencias de remoción mayores al 70%. Procesos de ultrafiltración en

el que se usa polyethylenimide (PEI) como acomplexante del uranio (Kryvoruchko, Yurlova et al. 2004) con eficiencias hasta del 95%. Membranas de poliamidas aromáticas con casi el 100% de rechazo (Huikuri, Salonen et al. 1998) y membranas compuestas de TAC-CA (Villalobos-Rodríguez, Montero-Cabrera et al. 2012) (con una eficiencia del 35%).

II. OBJETIVOS.

2.1 OBJETIVO GENERAL

Determinar la influencia del hierro en la remoción de uranio presente en agua por medio de membranas de TAC-CA simulando condiciones naturales.

2.2 OBJETIVOS PARTICULARES.

- ❖ Evaluar el desempeño de las membranas a través de la eficiencia de remoción y relacionarlo con parámetros mecánicos como morfología, rugosidad y calidad de superficie.
- ❖ Cuantificar el desempeño de membranas de TAC-CA dopado con Fe en la filtración de soluciones acuosas de nitrato de uranio.
- ❖ Cuantificar el desempeño de membranas de TAC-CA en la filtración de soluciones acuosas de nitrato de uranio con cloruro férrico.
- ❖ Proponer un modelo de la permeación de uranio basado en la caracterización y resultados de los procesos anteriores.

2.3 HIPOTESIS.

El proceso de separación de uranio de agua, utilizando membranas de triacetato de celulosa, es posible y se favorece por la adición de carbón activado y hierro, en un mecanismo en el cual las especies que forma este último con el uranio, son determinantes para mejorar la eficiencia de filtración.

2.4 JUSTIFICACIÓN.

- Dentro de los métodos más importantes para la remoción de uranio del agua, se encuentra el uso de membranas. Sin embargo, éstas son costosas por los materiales que se usan para su fabricación.
- Es necesario profundizar en conocer el mecanismo de acción del hierro en la remoción de uranio a bajas concentraciones con membranas de TAC-CA.

III. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.

La fase experimental de este trabajo se desarrolló en tres partes con la finalidad de investigar los efectos del carbón, del hierro y de las membranas en la remoción de uranio. Éstas se describen brevemente a continuación, mediante el uso de números romanos consecutivos I, II y III. El mapa conceptual completo de estas partes se muestra en la figura 14.

En primer lugar la parte I es una continuación del trabajo reportado en Villalobos, 2007, se describe en la sección 3.1 y está constituida por tres fases:

1.1 Análisis de la solución de pechblenda.

La solución equivalente a nitrato de uranilo fue preparada a partir de mineral de pechblenda, la cual es rica en uranio, y se encontraba disponible en el laboratorio de Vigilancia Radiológica Ambiental. Esta solución se analizó por Espectrometría de Masa con fuente de Plasma de Acoplamiento Inductivo (ICP-MS) para determinar su composición y se hizo un análisis de especiación basado en el resultado anterior con el software HYDRA/MEDUSA.

1.2 Caracterización de las membranas.

Se sintetizaron réplicas de las membranas empleadas en el trabajo anterior con la finalidad de caracterizarlas. Mediante el microscopio electrónico de barrido y dispersión de rayos X (SEM-EDX) se analizó su morfología y su composición, se determinó su resistencia mecánica mediante Análisis Mecánico Dinámico (DMA) para determinar su modulo de elasticidad y se examinó su superficie con un rugosímetro portátil para determinar su rugosidad.

1.3 Efectos del carbón activado.

Se hicieron experimentos para determinar la capacidad de adsorción de uranio por el carbón activado. Primeramente se preparó una solución de 1200 ppm de uranio y se utilizó el método de conteo de centelleo líquido (LSC) para poder cuantificar la remoción a través de la concentración de actividades del uranio en solución. Después se usó EDX para corroborar la presencia del uranio.

La parte II descrita en el apartado 3.2 se basó en un experimento en el cual se trataron de controlar los elementos concomitantes que se detectaron en el mineral de pechblenda usando una solución sintética de nitrato de uranilo. En este experimento se optimizó la síntesis de las membranas, usando ultrasonido, donde se disminuyó el tiempo de preparación y mejoró la dispersión del carbón en la matriz polimérica. También se pretendió determinar el efecto del hierro en la remoción de uranio, dopando previamente el carbón con diferentes cargas de hierro. Las tres fases de este proceso son:

II.1 Análisis de la solución de nitrato de uranilo.

La solución empleada fue preparada a partir de nitrato de uranilo hexahidratado (SPI-CHEM). Se analizó por ICP-MS para determinar su composición y se hizo un análisis de especiación con el software HYDRA/MEDUSA para determinar las especies predominantes de uranio con los elementos encontrados en solución acuosa.

II.2 Caracterización de las membranas.

Se caracterizó el carbón activado por SEM-EDX para identificar su composición antes de sintetizar las membranas y corroborar la presencia de hierro. Se sintetizaron las membranas disminuyendo el tiempo de agitación y empleando ultrasonido, y se volvió a emplear el SEM-EDX para analizar su morfología. A través del microscopio de fuerza atómica se determinó su rugosidad.

II.3 Filtraciones y su análisis.

Las filtraciones se llevaron a cabo siguiendo un diseño de experimentos (DOE) realizado por el software Minitab 15 para garantizar que fuera aleatorio. Las alícuotas se ajustaron a los pH en los que se encuentran las aguas de pozo en el Estado de Chihuahua. La eficiencia de remoción se calculó mediante el método relativo a través de espectrometría alfa y se determinó el proceso membranal bajo el cual se realizaron las filtraciones. Por último, mediante estadística hecha por el software antes mencionado, se analizó el proceso para visualizar los efectos que producen los factores considerados en la remoción, y se optimizó el experimento de filtración.

Por último la parte III consistió en filtrar una solución sintética de nitrato de uranilo y cloruro férrico usando membranas de triacetato de celulosa con carbón activado LQ1000, con la finalidad de estudiar ahora el efecto de la concentración de hierro en la solución. En contraste con la parte II, donde se dopó el carbón con hierro, en esta parte III se pretende estudiar el efecto de este elemento en solución acuosa, es decir, sin estar previamente adsorbido en el carbón. Esta sección se describe en el apartado 3.3 y las fases de esta parte son:

III.1 Análisis de la solución de nitrato de uranilo.

La solución empleada se preparó en la misma concentración que la solución empleada en el experimento de adsorción. Esta solución se caracterizó por absorción atómica para determinar su composición y su especiación se estudio empleando el mismo software HYDRA/MEDUSA.

III.2 Caracterización de las membranas.

El procedimiento de esta fase es exactamente el mismo que el descrito en la fase II.2, la única diferencia es que se usó la membrana sin dopar con hierro.

III.3 Filtraciones y su análisis.

Esta fase es similar a la fase II.3, con las diferencias que a la solución de nitrato de uranilo se le agregó una solución de cloruro férrico para producir soluciones a diferentes concentraciones de hierro. A la concentración en la que se obtuvo la mejor eficiencia de remoción se realizó una filtración exhaustiva con la finalidad de saturar una membrana con uranio y corroborar la adsorción de hierro, así como verificar la durabilidad de la membrana.

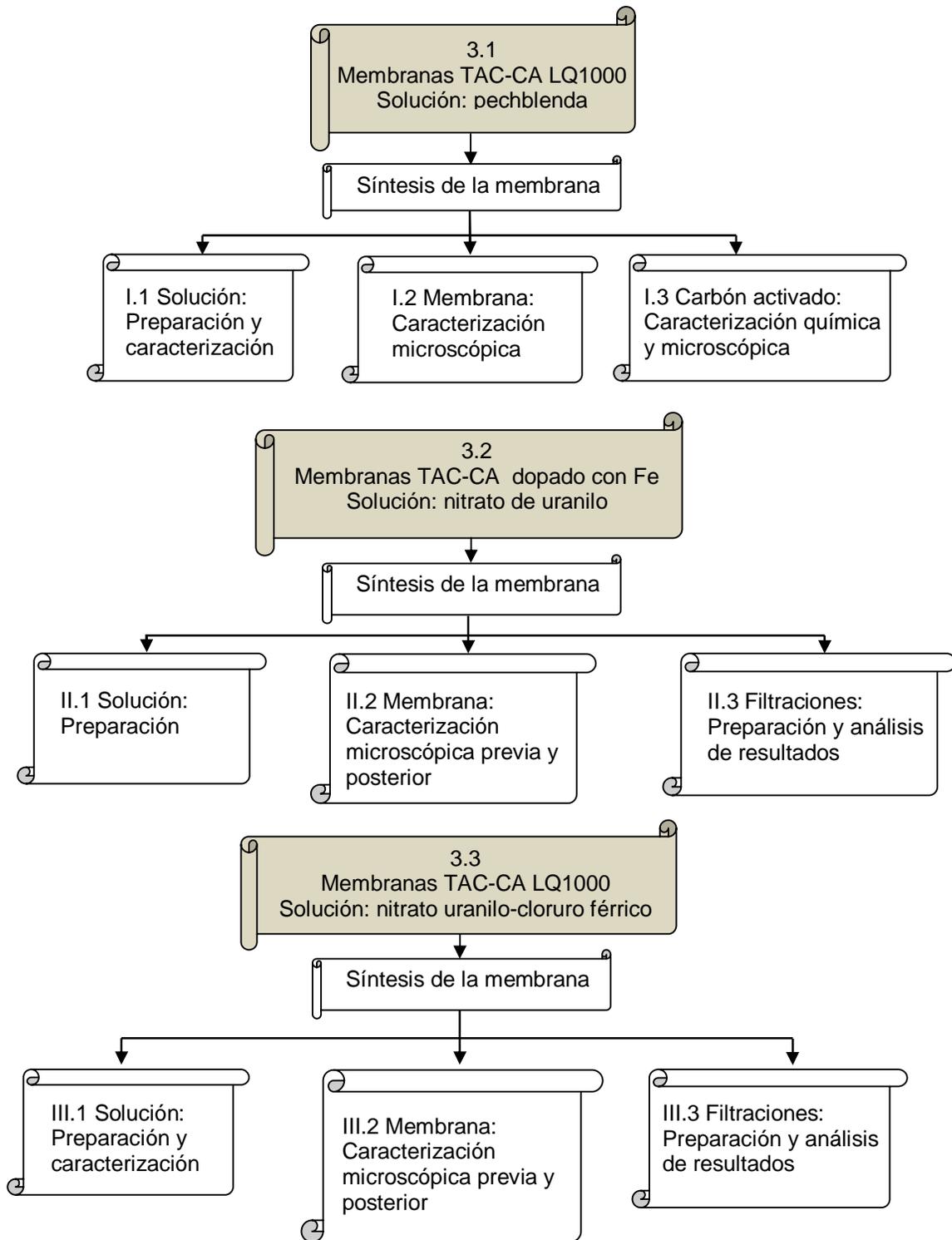


Figura 14. Mapa conceptual del desarrollo de las tres partes experimentales.

A continuación se describe en detalle la metodología seguida para cada una de las partes mencionadas de los tres grandes bloques en los que se dividió el trabajo experimental, reconociendo cada apartado como fue descrito previamente.

3.1 Membranas TAC-CA LQ1000 y solución de pechblenda.

3.1.1 Síntesis de membranas.

Las membranas se sintetizaron por el método de evaporación-precipitación bajo condiciones controladas de humedad relativa y temperatura, 70% RH y 45° C, respectivamente. Primero se hizo una solución de triacetato de celulosa comercial (TAC, ALDRICH 43-49 wt% acetilo) al 2.64% (w/v), en cloruro de metileno (CH₂Cl₂, CTR Scientific). Simultáneamente, se realizó una suspensión homogénea de carbón activado (Carbochem LQ1000), previamente tratado de acuerdo a la metodología reportada en diferentes concentraciones (Ballinas-Casarrubias, Terrazas-Bandala et al. 2006). Para la membrana al 1%, se preparó una solución al 0.0825% (w/v) de carbón en CH₂Cl₂ y para la membrana con 3% de carbón activado, una solución al 0.2475% (w/v). Ambas soluciones se agitaron durante 72 horas. Transcurrido este tiempo, se vertió la solución de TAC a la solución del CA y se continuó agitando durante 48 horas más. Al finalizar el tiempo de agitación, la última solución obtenida fue vertida a un recipiente de vidrio de dimensiones de 25 x 20 cm, y colocado en una cámara de humedad (SHELL LAB modelo HC5). La temperatura y humedad relativa promedio de la síntesis a 44.8 ± 0.4 °C y 70.1 ± 2.7 %RH. La síntesis duró aproximadamente 90 minutos.

3.1.2 Preparación de la solución de pechblenda.

Se preparó una solución concentrada de uranio natural, la cual se obtuvo a partir del mineral de pechblenda. La pechblenda fue extraída del depósito de Victorino en San Marcos, Chihuahua. La concentración de uranio 238 de la pechblenda fue establecida en 10525 Bq g⁻¹, que equivale a un 85% de uranio en peso (Villalobos-Rodríguez, Montero-Cabrera et al. 2012). La pechblenda se lavó con agua tridestilada (J.T. Baker) y se disolvieron 150 mg de pechblenda en 150 mL de ácido nítrico (65.7% concentrado, J.T. Baker). La solución resultante se diluyó con agua destilada y se aforo hasta obtener 2 L.

3.1.3 ICP-MS de la solución de pechblenda.

La pechblenda es un mineral complejo rico en óxidos de uranio, cuyos elementos concomitantes son Si, Al, K, Na, Ca y Fe (Reyes-Cortés, Fuentes-Cobas et al. 2010). La solución preparada fue analizada por ICP-MS (Thermo Electron X Series II), usando ^{232}Th como estándar interno.

3.1.4 Especiación de la solución de pechblenda.

El análisis de especiación de la solución de pechblenda se realizó usando el software HYDRA/MEDUSA, en la versión de 32 bits, Aug. 26, 2009. MEDUSA es el acrónimo de Make Equilibrium Diagrams Using Sophisticated Algorithms. El software usa programas en FORTRAN a través de una interface de Windows a MS-DOS, la cual puede dibujar el *diagrama de especiación*, que representa la fracción de especies presentes en la solución en función del pH. (Puigdomenech, 2009).

3.1.5 SEM-EDX de las membranas.

La morfología y la composición de las membranas se obtuvieron mediante SEM-EDX, respectivamente. Para ello se cortó una muestra de la membrana y se colocó en el porta-muestra, se recubrió de oro con un Sputtering Denton Vacuum Desk IV para posteriormente colocarlo en el microscopio electrónico de barrido (JEOL JSM-5800LV), a 15 kV, 0° de inclinación y se utilizaron varios aumentos. La detección de energía dispersiva de rayos X (EDX) proporciona información cuantitativa de la composición en masa y atómica de la muestra y un mapeo superficial de la distribución de los elementos de la muestra hasta una profundidad de 100 nm. El espectro y el mapeo se realizaron mediante el EDAX DX-Prime por el software EDX-ZAF y iDX, respectivamente.

3.1.6 Análisis Mecánico Dinámico

Las propiedades mecánicas de las membranas se llevaron a cabo por Análisis Mecánico Dinámico RSA III (DMA, TA Instruments). Las pruebas de tensión se realizaron a temperatura constante de 25° C, usando una tasa de tracción de 0.005 mm s⁻¹. Se probaron 3 especímenes para cada membrana. El modulo de elasticidad se determinó por el software del equipo en la parte lineal de la curva esfuerzo-deformación.

3.1.7 Rugosidad.

La rugosidad de las membranas se obtuvo usando un rugosímetro portátil (Mitutoyo SJ 201 P/M). Las mediciones se hicieron en un área de 6.4 × 6.4 cm en las cuatro esquinas de la membrana y en el centro.

3.1.8 Adsorción de uranio en carbón activado.

Para el experimento de adsorción se disolvieron 0.6324 g de nitrato de uranio (SPI-CHEM) con un equivalente a 3 g de uranio en 250 mL de agua tridestilada (HIDROGEL) para preparar una solución concentrada de 1200 ppm. Esta solución se diluyó para preparar disoluciones de 30 mL a concentraciones menores. Se vertieron 20 mL de cada una de las soluciones anteriores en un matraz erlenmeyer y se pusieron en agitación durante 12 h junto con 0.1 g de carbón activado (Carbochem LQ1000). La adsorción del uranio se determinó por espectrometría alfa de centelleo líquido empleando el detector Triathler Hidex tipo 425-034. Para ello se tomó 1 mL de cada solución antes de mezclarlo con el carbón y 1mL después de terminar el experimento y se le adicionaron 19 mL de Ultima Gold (Perkin Elmer), se agitó la mezcla y se dejó reposar hasta que desaparecieron las burbujas. La preparación de las diluciones se hizo siguiendo la siguiente fórmula:

$$C_1V_1 = C_2V_2 \quad (22)$$

Donde:

C_1 = Concentración de la solución concentrada.

V_1 = Volumen a utilizar para la solución diluida.

C_2 = Concentración de la solución a preparar.

V_2 = Volumen de aforo.

3.1.9 SEM-EDX del carbón.

Para corroborar la presencia de uranio en el carbón del experimento de adsorción se empleó el microscopio electrónico de barrido descrito en el apartado del SEM-EDX de las membranas, con la diferencia de que el carbón no se recubrió con oro ya que es conductor.

3.2 Membranas TAC-CA dopadas con Fe y solución de nitrato de uranilo.

3.2.1 Síntesis de membranas dopadas con hierro.

Las membranas se sintetizaron por el método y condiciones indicadas anteriormente. Las membranas sintetizadas son de triacetato de celulosa (TAC, marca Aldrich) con 1% de carbón activado dopado con hierro. La síntesis se llevó a cabo en lotes de 10 membranas en cajas petri de vidrio de 9.5 cm de diámetro. Primeramente, se prepararon 2 soluciones: en la solución 1 se disolvieron 5 g de TAC en 200 mL de cloruro de metileno (CH_2Cl_2 , marca J.T. Baker) y en la solución 2 se “disolvieron” 0.05 g de CA en 50 mL de CH_2Cl_2 . Estas soluciones se agitaron por 24 h en forma separada. Después de este tiempo se vertió la solución 1 en la solución 2 y se continuó agitando por 24 horas más. Concluidas las 48 horas de agitación la solución se colocó en una sonicadora (Karl Roll tipo RSW) durante 3 horas. Simultáneamente, se puso a estabilizar la cámara de humedad (SHEL LAB modelo HC5) a condiciones controladas de temperatura y humedad relativa (RH), 45.3 ± 0.4 °C y 70.0 ± 0.6 %RH, respectivamente. Después de sonicar, se vertieron 25 mL de la solución en cada caja petri y se taparon con una hoja perforada que permite la evaporación del CH_2Cl_2 . Las cajas petri se colocaron

dentro de la cámara de humedad, tardando la síntesis 1.5 h. Las condiciones de la cámara de humedad se verificaron con un higrómetro (Fisher Scientific).

Se usó un molino tipo “SPEX” (modelo 8000D mixer/mill) para moler los carbones 3HNO, Fe3H, Fe6H y Fe24H. El tiempo de molienda fue de 20 minutos y se usaron 2 balines chicos y 1 balín grande.

3.2.2 Preparación de la solución de nitrato de uranilo.

Se disolvieron 0.533 g de nitrato de uranilo 6-hidrato $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, marca SPI-CHEM) en 250 mL de agua desmineralizada (marca HIDROGEL), que implica tener un equivalente a 0.253 g de uranio disuelto.

3.2.3 SEM-EDX del carbón activado.

Al carbón activado dopado con hierro se le analizaron su morfología y composición antes de ser incorporado a las membranas, con la metodología descrita en el apartado del SEM-EDX de las membranas. La tabla 3 muestra la composición elemental de los carbones dopados con hierro preparados anteriormente.

Tabla 3. Análisis elemental (% en peso) de los carbones empleados en este experimento (Muñiz, 2009 y Fierro, 2009).

Muestra	C	H	O	Si	K	Na	Fe
NC-100	93	0.60	3.20	0.10	1.47	0.10	200 ppm
3HNO	85	0.95	9.85	0.14	<20 ppm	<200 ppm	840 ppm
Fe3H	88	<0.30	8.3	n.d.	n.d.	n.d.	2.0
Fe6H	87	<0.30	8.7	n.d.	n.d.	n.d.	2.2
Fe24H	76	0.86	10.0	n.d.	n.d.	n.d.	9.4

3.2.4 Microscopio de Fuerza Atómica

La medición de rugosidad de las membranas se realizó mediante un microscopio de fuerza atómica (Multimode AFM Nanoscope IVa) y para el análisis de las imágenes se usó el software WSxM 3.0 (Horcas, Fernandez et al. 2007). Se utilizó una punta de silicio de 225 μm de longitud. Las imágenes fueron obtenidas en el modo de tapping. Se midieron por lo menos 4 zonas distintas de la muestra de la membrana. Cada imagen es una zona en donde el cantiliver del AFM barrió un área de 5.0 $\mu\text{m} \times 5.0 \mu\text{m}$.

3.2.5 SEM-EDX de membranas.

Se realizó un análisis de morfología y composición a las membranas 3HNO, Fe3H, Fe6H y Fe24H a una magnitud de 450X, antes de efectuar las filtraciones con la finalidad de determinar la presencia de elementos concomitantes. La metodología es la misma descrita en el apartado anterior de membranas.

3.2.6 Diseño de experimentos.

El diseño de experimentos (DOE) y su respectivo análisis estadístico, tales como los Anovas, así como la optimización del experimento, se realizaron con el software de Minitab 15 (Minitab Inc. 2007).

3.2.7 Preparación de alícuotas.

La disolución a filtrar a través de las membranas se obtuvo al diluir 3 mL de la solución de nitrato de uranilo en 3 L de agua destilada. El pH de las disoluciones fue de 6.0, 7.0 y 8.0 y se ajustó con una solución de hidróxido de sodio (NaOH, marca Faga Lab) y ácido clorhídrico (HCl, marca J.T. Baker).

3.2.8 Desempeño de la membrana.

Los experimentos de filtración se realizaron en una celda construida a escala en el CIMAV, basada en la celda SEPA CF II de la GE Osmonics (Villalobos-Rodríguez, Montero-Cabrera et al. 2012). Para cada experimento se filtraron 2.6 L de solución de nitrato de uranilo. Esta solución fue suministrada por una bomba peristáltica (LMI Milton Roy). Esta bomba produce un flujo pulsante que fluye tangencialmente a través de la membrana, con la finalidad de disminuir la obstrucción de la membrana.

3.2.9 Medición de actividades por LSC.

Las actividades se cuantificaron por medio de un detector de centelleo líquido (LSC) mediante la técnica del método relativo, para el cual se requiere utilizar un estándar externo y determinar el fondo (L'Annunciata and Kessler 2003). Se determinó la actividad de las soluciones de entrada, permeada y rechazada. Para las soluciones con nitrato de uranilo se tomaron muestras de 4 mL, se acidificaron con ácido nítrico hasta obtener un $\text{pH} \leq 2$ y se agregaron 16 mL de Ultima Gold AB. Las actividades específicas se cuantificaron por medio del método relativo, para lo cual fue necesario preparar una muestra para medir el fondo y una como estándar. Este mismo procedimiento se aplica para determinar el fondo, aplicándolo a 4 mL de agua destilada, y el estándar se obtuvo de una solución de nitrato de uranilo de High Purity Standards, con una actividad de $1000 \pm 3 \mu\text{g mL}^{-1}$. Se agregaron 165 μL del standard de uranio a 3.835 mL de agua destilada, y se realizó el procedimiento correspondiente para determinar su actividad. Primero se determinó la eficiencia del detector con las siguientes ecuaciones:

$$\varepsilon = \frac{\text{cps}_{\text{std}} - \text{cps}_{\text{fondo}}}{V_{\text{Ut}} \cdot A_{\text{Ut}}} \quad (23)$$

$$\sigma_{\varepsilon}^2 = \frac{\frac{c_{\text{std}}}{t_{\text{std}}^2} + \frac{c_{\text{fondo}}}{t_{\text{fondo}}^2}}{\text{cps}_{\text{std}}^2 + \text{cps}_{\text{fondo}}^2 - 2 \cdot \text{cps}_{\text{std}} \cdot \text{cps}_{\text{fondo}}} + \left(\frac{\sigma_{\text{std}}}{A_{\text{std}}}\right)^2 \quad (24)$$

Para filtraciones a través de las membranas dopadas con hierro, la eficiencia fue 0.967 ± 0.003 .

Las actividades y actividades específicas de todas las soluciones se determinan con las siguientes ecuaciones:

$$A = \frac{\text{cps}_{\text{muestra}} - \text{cps}_{\text{fondo}}}{\varepsilon} \quad (25)$$

$$\sigma_A = \sqrt{\left[\frac{\frac{C_{\text{muestra}}}{t_{\text{muestra}}^2} + \frac{C_{\text{fondo}}}{t_{\text{fondo}}^2}}{\text{cps}_{\text{muestra}}^2 + \text{cps}_{\text{fondo}}^2 - 2 \cdot \text{cps}_{\text{muestra}} \cdot \text{cps}_{\text{fondo}}} + \sigma_{\varepsilon}^2 \right] [A^2]} \quad (26)$$

$$A_{\text{esp}} = \frac{A}{\sqrt{V}} \quad (27)$$

$$\sigma_{A_{\text{esp}}} = A_{\text{esp}} \cdot \sigma_A \quad (28)$$

3.2.10 Determinación de las eficiencias de remoción.

La determinación de las eficiencias de remoción del uranio por las diferentes membranas se realizó a partir de la determinación de la radiactividad del uranio en las soluciones. Las expresiones para el cálculo de la eficiencia de remoción son las ecuaciones:

$$EF = \frac{A_{\text{esp filtrado}}}{A_{\text{esp alimentación}}} \quad (29)$$

$$ER = 1 - EF \quad (30)$$

3.2.11 Análisis del proceso.

Los principales procesos por membrana que son conducidos por presión son microfiltración, ultrafiltración, nanofiltración y ósmosis inversa. El flujo obtenido de estos procesos es determinado por la presión aplicada y la permeabilidad de la membrana. Los valores típicos de presión y flujos para estos procesos se muestran en la tabla 4.

Tabla 4. Rango de flujo y presión en los procesos que conducen presión

Proceso membranal	Intervalo de presión (bar)	Intervalo de flujo (Lm²h⁻¹bar⁻¹)
microfiltración	0.1 - 2.0	>50
ultrafiltración	1.0 - 5.0	10 - 50
nanofiltración	5.0 – 20	1.4 - 12
ósmosis inversa	10 – 100	0.05 - 1.4

Para determinar el flux se sigue la siguiente expresión:

$$\text{flujo} = \frac{V}{P \cdot A \cdot t} \quad (31)$$

3.2.12 Análisis de resultados.

Los resultados de las filtraciones se analizarán mediante estadística, efectos principales, interacciones, contorno y superficie de respuesta y optimización del experimento mediante el software Minitab 15.

3.3 Membranas TAC-CA LQ1000 y solución de nitrato de uranilo con Fe.

3.3.1 Síntesis de membranas

Se sintetizaron membranas siguiendo la metodología descrita anteriormente. Las condiciones de la cámara de humedad fueron 45.7 ± 0.7 °C y 69.9 ± 1.6 %RH de temperatura y humedad relativa, respectivamente.

3.3.2 Preparación de la solución de nitrato de uranilo y cloruro férrico.

La solución de nitrato de uranilo fue semejante a la descrita en el experimento de adsorción, con la diferencia que no se diluyó. Además a esta disolución se preparó una solución de cloruro férrico. La solución de cloruro férrico se preparó disolviendo 4.2 g de cloruro férrico 6-hidrato (FeCl₃·6H₂O, J.T. Baker) en 40 mL de agua destilada (J.T. Baker) a la cual se le agregaron 0.4 mL de ácido nítrico (J.T. Baker) y se aforó a 100 mL con agua destilada para obtener una solución de 1 ppm.

3.3.3 ICP-MS de la solución de nitrato de uranilo y cloruro férrico

Las soluciones de nitrato de uranilo y cloruro férrico se analizaron por ICP-MS (Thermo Electron X Series II), usando ^{232}Th como estándar interno.

3.3.4 Especiación de la solución de nitrato de uranilo y cloruro férrico.

El análisis de especiación de la solución se realizó con el software descrito anteriormente.

3.3.5 SEM-EDX del carbón activado.

Al carbón activado LQ1000 se le analizaron su morfología y composición antes de ser incorporado a las membranas con la metodología descrita anteriormente.

3.3.6 SEM-EDX de las membranas

Se realizó un análisis de morfología y composición a las membranas LQ1000 a una magnitud de 450X, antes de efectuar las filtraciones con la finalidad de determinar la presencia de elementos concomitantes. La metodología es la misma descrita anteriormente.

3.3.7 Microscopio de Fuerza Atómica

Se siguió la metodología descrita en anteriormente.

3.3.8 Preparación de alícuotas.

Todas las disoluciones se prepararon diluyendo 3 mL de la disolución de nitrato de uranio en 3 L de agua destilada y 0.17, 0.35 y 0.69 mL de la solución de cloruro férrico para obtener soluciones con concentraciones de hierro de 0.5, 1.0 y 2.0 ppm, respectivamente. El pH de estas soluciones se ajustó a pH 8.0 con soluciones de NaOH y HCl.

3.3.9 Análisis de remoción.

Se realizó de la misma manera que en el apartado 4.6. La diferencia está en la extracción del uranio en que las muestras fueron de 400 mL, se llevaron hasta pH ≤ 2 con ácido nítrico, cada muestra se evapora hasta 200 mL y después se agregan 2 mL de HDEHP para la extracción del uranio. La solución se agitó y se esperó hasta la separación de fases, la fase acuosa se desechó y a la fase orgánica se le agregan 18 mL of Ultima Gold AB para posteriormente llevarla al detector. Este procedimiento también se aplicó para determinar el fondo, aplicándolo a 400 mL de agua destilada. El estándar se obtuvo agregando 0.2 mL del standard de uranio a 400 mL de agua destilada y se realizó el procedimiento correspondiente para determinar su actividad. Para las filtraciones con las membranas LQ1000, la eficiencia del detector fue 0.796 ± 0.001 .

3.3.10 Análisis del proceso

Se siguió la metodología descrita anteriormente.

3.3.11 Análisis de resultados.

Los resultados de las filtraciones se analizaran mediante estadística mediante el software Minitab 15.

3.3.12 Filtración exhaustiva.

Se realizaron dos filtraciones exhaustivas con la finalidad de evidenciar la presencia de uranio en la membrana, utilizando membranas de TAC-CA LQ1000 y la solución de nitrato de uranilo con cloruro férrico a un pH de 8.0, el cual se ajustó con hidróxido de sodio y ácido clorhídrico.

IV. RESULTADOS Y DISCUSIONES

4.1 PARTE 1: Membranas TAC-CA LQ1000 y solución de pechblenda.

4.1.1 Síntesis de membranas.

La figura 15 muestra una réplica de las membranas sintetizadas con 1 y 3 % de carga de carbón. El largo tiempo de agitación (120 h) logra que el carbón se distribuya uniformemente formando pocos conglomerados de carbón. Sin embargo en la mayor carga de carbón se forman más conglomerados.

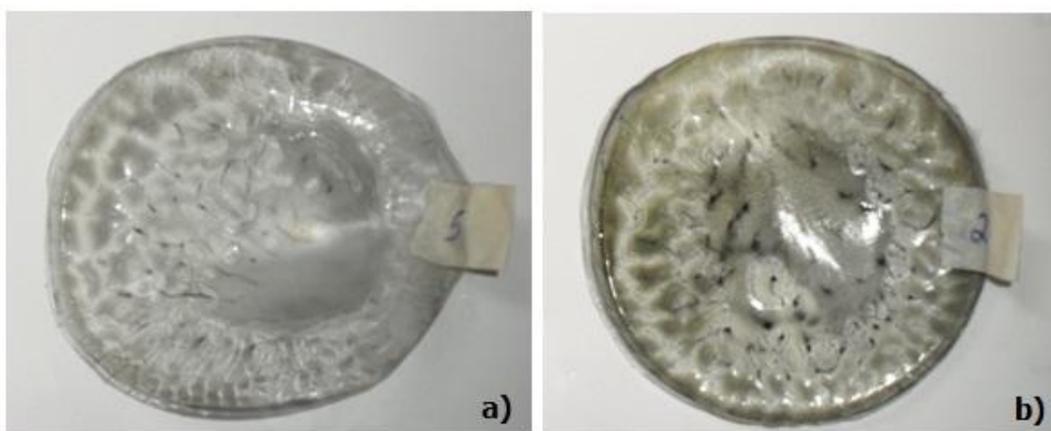


Figura 15. La membrana a) tiene una carga de 1% C, mientras que la membrana b) tiene una carga de 3% C.

4.1.2 ICP-MS de la solución de pechblenda.

Los resultados del análisis elemental de la solución de pechblenda por ICP-MS mostró la composición indicada en la tabla 5. El mineral de pechblenda utilizado tiene como componentes mayoritarios U, Si, Al, K, Na, Ca y Fe y cantidades insignificantes de Mg, Mn, Ti y P (Reyes-Cortés, Fuentes-Cobas et al. 2010) por lo que concuerda con la composición obtenida en este análisis. En este caso se detectaron Zn como elemento concomitante al mineral y el C tiene una concentración significativa, posiblemente debido al CO₂ atmosférico.

Tabla 5. Análisis elemental por ICP-MS de la solución de pechblenda

Elemento	C _{molar}	ppm
Ca	2.15×10^{-4}	8.622
Fe	2.99×10^{-5}	1.669
Mg	7.90×10^{-6}	0.192
Mn	2.67×10^{-5}	1.469
Na	6.89×10^{-5}	1.585
Si	1.06×10^{-4}	2.987
Ti	1.18×10^{-5}	0.564
Zn	1.68×10^{-6}	0.110
C	3.50×10^{-4}	4.204
U	2.53×10^{-6}	0.602

4.1.3 Especiación de la solución de pechblenda

El análisis de especiación de la solución de pechblenda fue hecho con el software HYDRA/MEDUSA, 32-bits (Puigdomenech, 2009) considerando la presencia de dióxido de carbono (Green, 2008), el cual se muestra en la figura 16. El estado de oxidación del uranio cambia en la presencia de ciertos iones, el uranio (VI) se disuelve, mientras que el uranio (IV) se precipita, por lo general en ambientes del agua subterránea (Osmond and Cowart 1992; Duff and Amrhein 1996; Langmuir 1997). También el pH afecta la especiación, en el intervalo de pH de 3 a 5, predomina el UO_2^{2+} , una vez alcanzado el pH 5 y hasta el pH 7 forma complejos con el carbonato que se vuelven las especies predominantes (Langmuir 1978). Para las concentraciones de la solución utilizada, en el intervalo de pH de 8 a 11 el CO_3^{2-} es la especie predominante, la cual es soluble en agua y por tanto resulta en una baja adsorción de uranio en ambientes alcalinos (Semião, Rossiter et al. 2010).

$$[\text{CO}_3^{2-}]_{\text{TOT}} = 0.35 \text{ mM}$$

$$[\text{UO}_2^{2+}]_{\text{TOT}} = 2.53 \text{ }\mu\text{M}$$

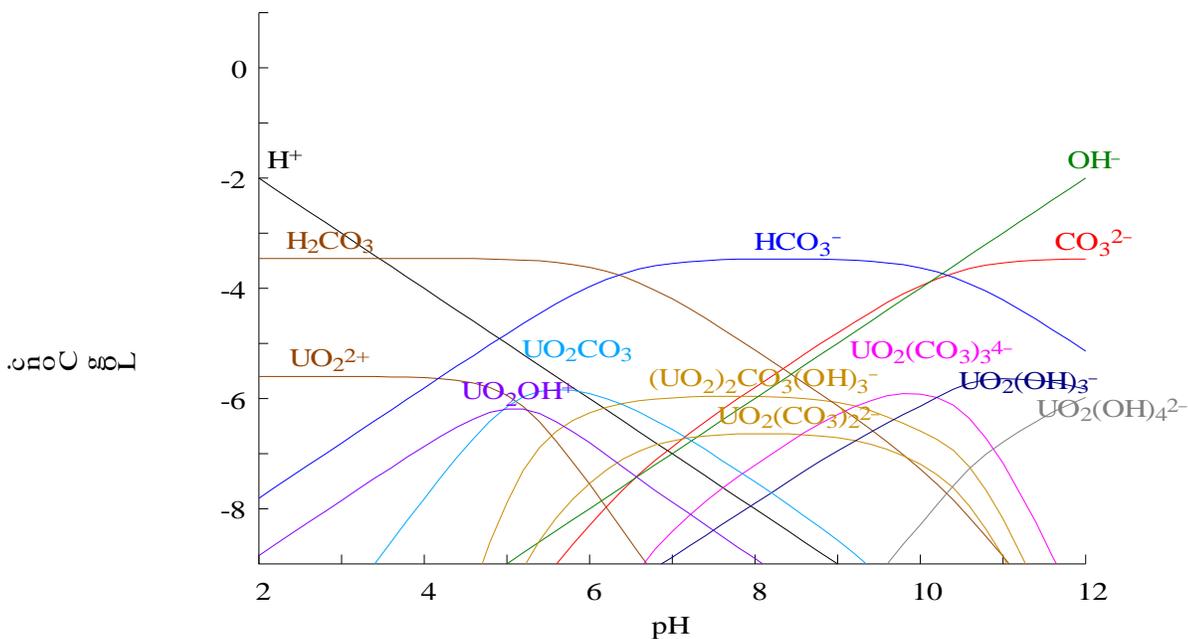


Figura 16. Análisis de especiación de la solución de uranio ($\text{UO}_2^{2+} = 2.53 \text{ }\mu\text{M}$ y CO_2 total disuelto = 0.35 mM).

Esta información generada, será utilizada para la interpretación de los resultados obtenidos en el transporte de uranio.

4.1.4 SEM-EDX de las membranas.

Se caracterizó su morfología mediante SEM. En la figura 17 se muestra una comparación de las membranas con 1% y 3% de carbón activado. La micrografía a 3700X de magnificación de la membrana con 1% de carbón activado tiene una mejor dispersión y los aglomerados son inferiores a 5 μm , mientras que en la micrografía de la membrana con 3% de carbón activado, tomada a 3500X, se observan aglomerados de carbón con tamaños mayores a 5 μm , formando conglomerados de tamaños superiores a 50 μm . Los análisis de dispersión de rayos X (EDX) mostraron que la membrana con 1% de carbón está constituida por C, O, Al, Si, Cl, Ca y Fe y la membrana con 3% de carbón en su composición tiene C, O, Si, Ca; Na, Al, Cl, Fe, Zn y Cu.

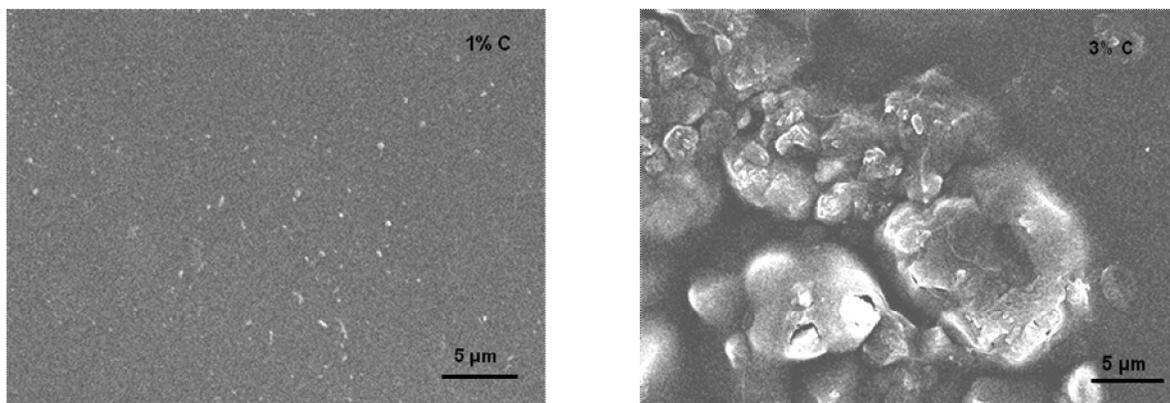


Figura 17. Micrografías de las membranas de TAC-CA con cargas de 1 y 3% de carbón.

4.1.5 Análisis Mecánico Dinámico

El módulo de Young o de elasticidad (E) es una medida de la resistencia a la deformación. Para determinar el módulo se tomaron 4 muestras con una longitud promedio de 12.66 mm y una sección transversal promedio de 0.591 mm². El módulo de elasticidad promedio resultó de 7.55 ± 2.96 MPa para la membrana con 1% C. Mientras que para la membrana con 3% C las 4 muestras dieron una longitud promedio de 12.64 mm y una sección transversal promedio de 0.499 mm². El módulo de elasticidad promedio es de 7.39 ± 2.49 MPa. El anova de la tabla 6, muestra que no hay diferencia significativa entre la resistencia de las membranas de 1% y 3%C con p=0.938. La figura 18 muestra que los módulos de Young son similares para los 2 tipos de membranas. Esto comprueba que a las referidas bajas concentraciones, la concentración de carbón en la membrana y su composición específica no influyen en la resistencia mecánica de la membrana.

Tabla 6. Anova del modulo de Young para las membranas con 1 y 3% C.

Fuente de variación	DF	SS	MS	F	P
%C	1	49.732 × 10 ⁹	49.732 × 10 ⁹	0.01	0.938
Error	6	44.921 × 10 ¹²	7.487 × 10 ¹²		
total	7	44.971 × 10 ¹²			

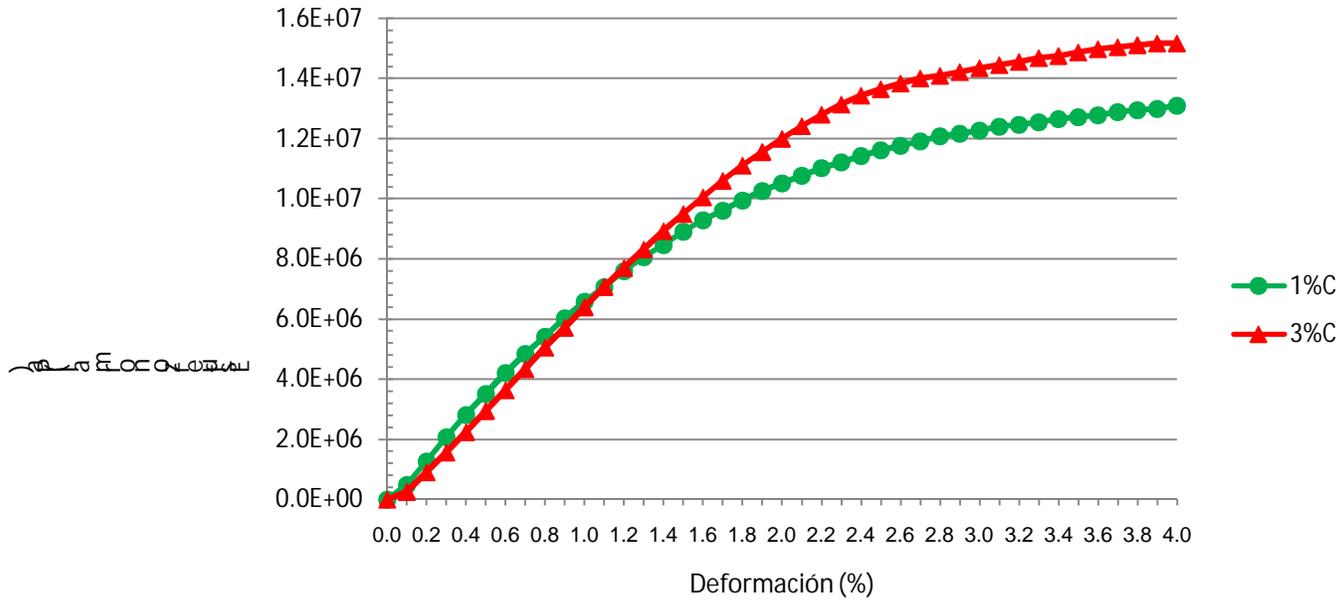


Figura 18. Diagrama esfuerzo-deformación para las membranas con 1 y 3% de carbón.

4.1.6 Rugosidad

Se midió la rugosidad de las membranas de acuerdo al apartado de rugosidad y se obtuvieron las siguientes rugosidades: para la membrana de 1% C $3.94 \pm 1.64 \mu\text{m}$ y para la membrana de 3% C $3.56 \pm 2.24 \mu\text{m}$. El anova de la tabla 7 mostró que no hay diferencia significativa en las rugosidades de ambas membranas con un valor de $p=0.599$.

Tabla 7. Anova de la rugosidad de las membranas con 1 y 3% C.

Fuente de variación	DF	SS	MS	F	P
%C	1	1.09	1.09	0.28	0.599
Error	28	108.02	3.86		
total	29	109.11			

El anova muestra que no hay diferencia significativa entre las rugosidades de las membranas con 1% y 3% de carbón, pero la alta desviación estándar de la membrana con 3% C confirma las aglomeraciones de partículas que se observan en el SEM, lo que hace que la superficie sea muy heterogénea.

4.1.7 Adsorción del uranio al carbón

Basado en un primer experimento de adsorción de uranio los límites se encontraron entre 12 y 120 ppm, removiendo el 43.8 y 65.0%; respectivamente. A una concentración de 1.2 ppm no se detectó remoción de uranio y a la concentración de 1200 ppm se contabilizó una remoción del 1.1%. Estos resultados se corroboraron mediante otros experimentos de adsorción.

Se hicieron 2 réplicas del experimento de adsorción, debido a la diferencia existente entre el intervalo que hay entre 120 y 1200 ppm, se hicieron diluciones de 600, 450 y 225 ppm, y entre el intervalo obtenido se tomaron las siguientes concentraciones intermedias 96, 48 y 24 ppm. Se comprobó que conforme aumenta la concentración de uranio se incrementa la adsorción en el rango de 12 a 120 ppm con aproximadamente un 60% de remoción de uranio, ratificando los resultados del primer experimento de adsorción. A concentraciones mayores a 120 ppm la remoción disminuye.

La figura 19 muestra la capacidad de adsorción y las condiciones bajo las cuales se llevó a cabo el experimento, donde se obtuvo una adsorción máxima de uranio del 16.7 ± 3.6 mg/g de carbón activado.

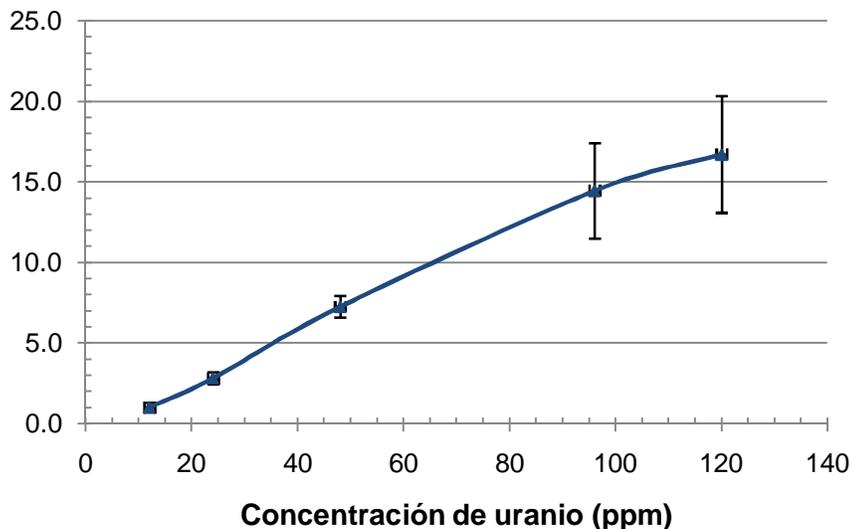


Figura 19. Capacidad de adsorción del carbón activado. Tiempo de agitación de 12 h, 0.1 g de adsorbente, pH de 5.4 a 25° C.

Investigaciones llevadas a cabo anteriormente para determinar las mejores condiciones de adsorción de uranio a través de carbón activado han empleado nitrato de uranio como fuente primaria de uranio y carbón activado de diversas marcas como material adsorbente en cantidades de 0.1 g, aunque la cantidad óptima de carbón activado para una remoción de casi el 100% de uranio es de 0.08 g (Saleem, Afzal et al. 1992). La cantidad de carbón activado, así como el tamaño de partícula tiene un efecto significativo en la remoción de uranio, el incremento en la cantidad de material adsorbente ocasiona que una mayor cantidad de iones uranio interactúen con las partículas del material adsorbente, así como el tener un menor tamaño en las partículas en el material adsorbente hacen que adquiera una mayor área superficial que entra en contacto con el uranio (Abbasi and Streat 1994; Kutahyali and Eral 2004). La máxima adsorción se alcanza en un tiempo de 1 h de agitación alcanzando la estabilidad a las 2 h, y durando el proceso hasta 4 h, ocurriendo esta adsorción a un pH de 4 a 5, que es cuando sucede la hidrólisis del ion uranio y su disponibilidad es máxima. Las especies hidrolizadas del uranio que intercambian grupos funcionales en el carbón activado son UO_2^{2+} , $[(\text{UO}_2)_2(\text{OH})_2]^{2+}$ dimer y $[(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_5]^+$ trimero. Arriba de pH 5, se empiezan a formar complejos en la solución acuosa que empiezan a precipitar y por lo tanto la adsorción disminuye. Como se ha mencionado anteriormente el ion uranio se combina muy fácil con carbonatos, sulfatos y nitratos, y a pH 7 forma con el carbonato los complejos estables $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2]^{2-}$ y/o $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$ (Saleem, Afzal et al. 1992; Kutahyali and Eral 2004; Mellah, Chegrouche et al. 2006).

La concentración de uranio es un factor que también afecta el proceso de adsorción a grandes concentraciones. El uranio forma grandes partículas que llevan a una disminución de la adsorción, en el orden de 1000 ppm se tiene una adsorción del 95% aproximadamente, mientras que a una concentración de 5000 ppm la adsorción disminuye a un 48% (Saleem, Afzal et al. 1992). Incluso en concentraciones más bajas del orden de 300 ppm se obtienen remociones del 50%, mientras que a 100 ppm se tuvo un 98% de remoción aproximadamente, de esta misma manera la capacidad de adsorción también aumentó de un 7.5 a un 28.3 mg/g (Mellah, Chegrouche et al. 2006). También los efectos de la temperatura influyen en la capacidad de adsorción del uranio, a mayor temperatura disminuye la remoción del uranio, alrededor del 52% a 70° C, mientras que a una temperatura de 20° C, la remoción aumenta al 98%, por lo que a baja temperatura se favorece la adsorción del uranio (Mellah, Chegrouche et al. 2006; El-Sayed 2008).

Se han reportado experimentos de adsorción a concentraciones mucho más bajas mostraron una capacidad de adsorción de uranio de 30.95 $\mu\text{g/g}$ por gramo de carbón activado para una concentración de 100 ppb de uranio en 0.8 g de carbón activado (El-Sayed 2008).

4.1.8 SEM-EDX del carbón

Se realizó SEM-EDX para corroborar la presencia de uranio en el carbón. El EDX de una muestra de carbón tomado como “blanco” se muestra en la figura 20 y se observa que su composición es principalmente carbón, oxígeno, silicio y azufre.

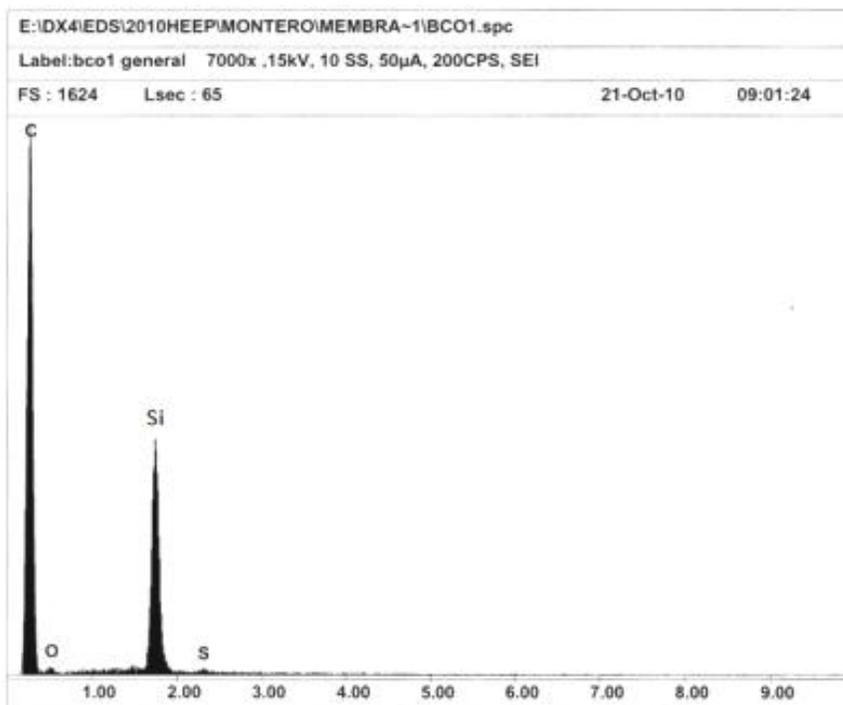


Figura 20. Espectro de emisión de rayos X producido por los electrones del SEM en el carbón tomado como blanco.

El EDX de las figura 21 verifica la adsorción de uranio a la concentración de 120 ppm. El carbón presentó la siguiente composición: C, O, Al, Si, S, K, Ca y U.

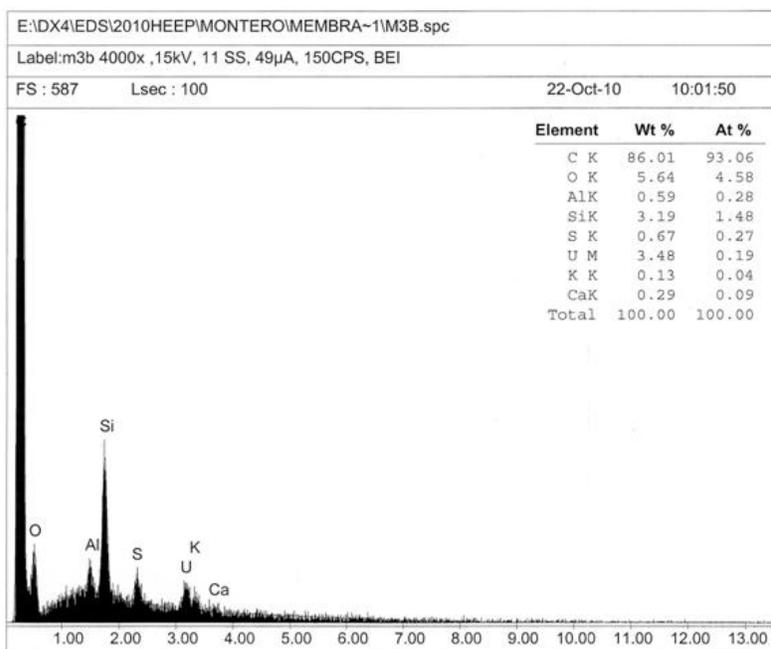


Figura 21. EDX del carbón a 120 ppm

Los metales alcalinos Na y K y alcalino térreos Ca y Mg reducen la remoción de uranio debido a que se co-adsorben junto con el uranio. En el caso de los metales alcalinos la disminución de adsorción es $\text{Na}^+ > \text{K}^+$ y en los alcalino térreos es $\text{Mg}^{2+} > \text{Ca}^{2+}$. Es decir, el sodio y el magnesio disminuyen más la adsorción del uranio debido a que tiene un radio iónico más pequeño, esto hace que interactúen más fuerte con la superficie del carbón activado (Qadeer, Hanif et al. 1992). Mientras los elementos concomitantes tales como el Al, Si y S son inherentes al mismo carbón, cuyos efectos se analizarán más adelante.

4.2 PARTE II: Membrnas TAC-CA dopadas con Fe y solución de nitrato de uranilo.

4.2.1 Síntesis de membranas

La figura 22 muestra las membranas sintetizadas con el carbón dopado con hierro. El tiempo de agitación de 48 horas aunado a 3 horas de sonicación logra que el carbón se distribuya uniformemente formando pocos conglomerados de carbón.

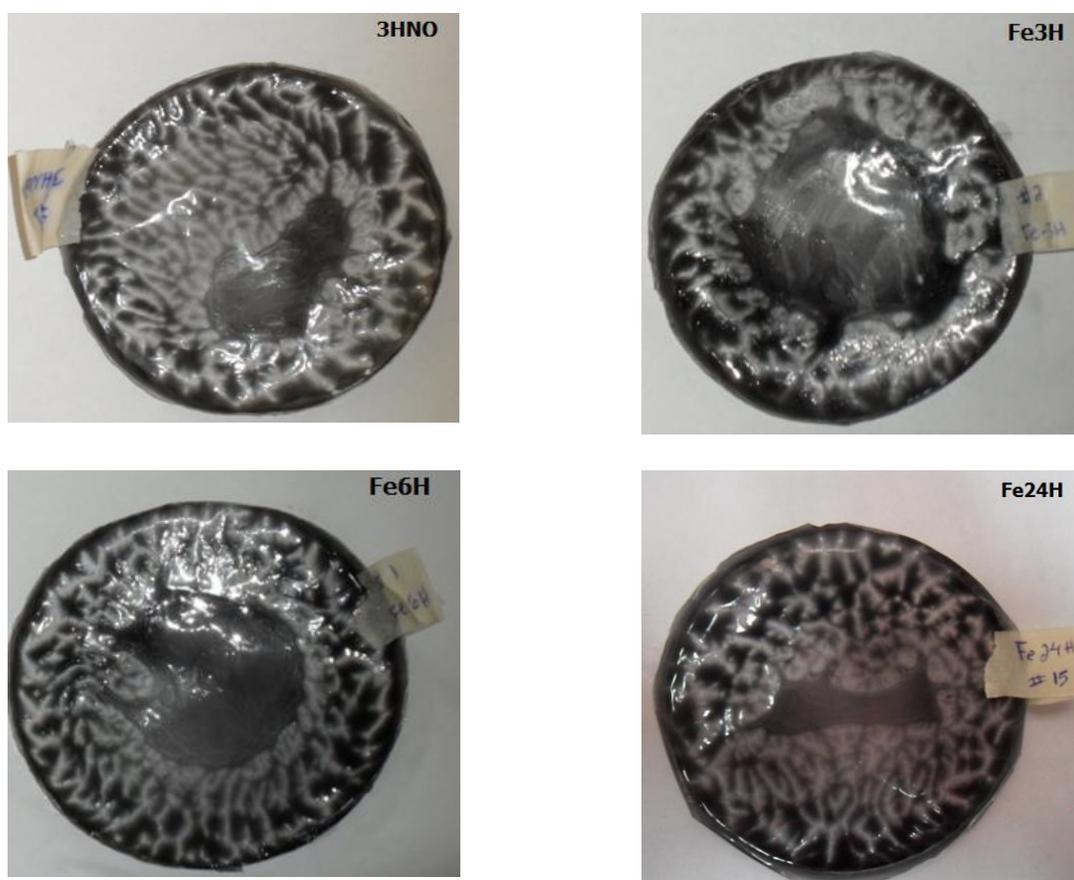


Figura 22. Membranas dopadas con hierro

4.2.2 SEM-EDX del carbón activado

Se realizó un análisis de EDX en el SEM JSM-5800 para determinar la composición y la morfología de los carbones activados antes de sintetizar las membranas. Todos los carbones tienen como componentes principales C, O y Cl. El Fe apenas se detectó en cantidades del 1.67% en el Fe3H, 1.57% en el Fe6H y 0.62% en el Fe24H, además el carbón 3HNO no se detectó Fe. Las cantidades reportadas de hierro para los carbones dopados utilizados fueron de 2, 2.2 y 9.4% en peso para 3, 6 y 24 horas de hidrólisis (Fierro, Muñiz et al. 2009; Muñiz, Fierro et al. 2009).

Las micrografías se muestran en la figura 23. Se observa la heterogeneidad de los carbones activados, antes de que los carbones fueran molidos. Los carbones dopados con hierro muestran partículas de alrededor de 2 μm o menores debidas a la hidrólisis a la que fueron sometidos.

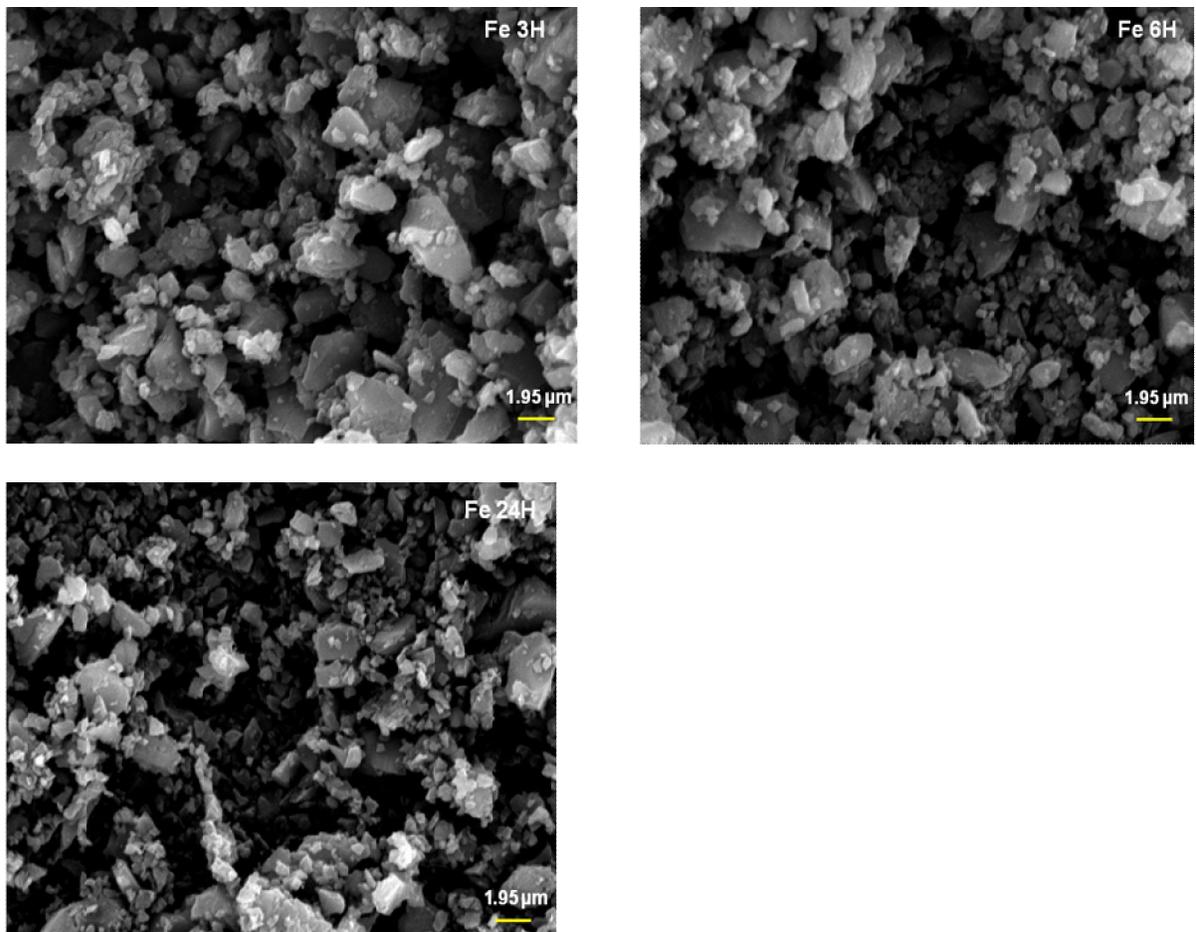


Figura 23. Micrografías de los carbones activados dopados con Fe antes de la molienda.

4.2.3 SEM-EDX de las membranas

Se realizó un análisis de morfología en el SEM JSM-5800 a una magnificación de 450X, a las membranas 3HNO, Fe3H, Fe6H y Fe24H antes de efectuar las filtraciones. La figura 24 muestra los resultados de morfología, con el fin de estimar la dispersión que se obtuvo del carbón en estas membranas. De las imágenes del SEM se observa que las mejores dispersiones de carbón fueron las 3HNO y Fe6H, donde se detectan pocos y muy pequeños aglomeramientos de carbón. La membrana Fe3H muestra una mayor cantidad de aglomeramientos pero de menor tamaño que la membrana Fe24H.

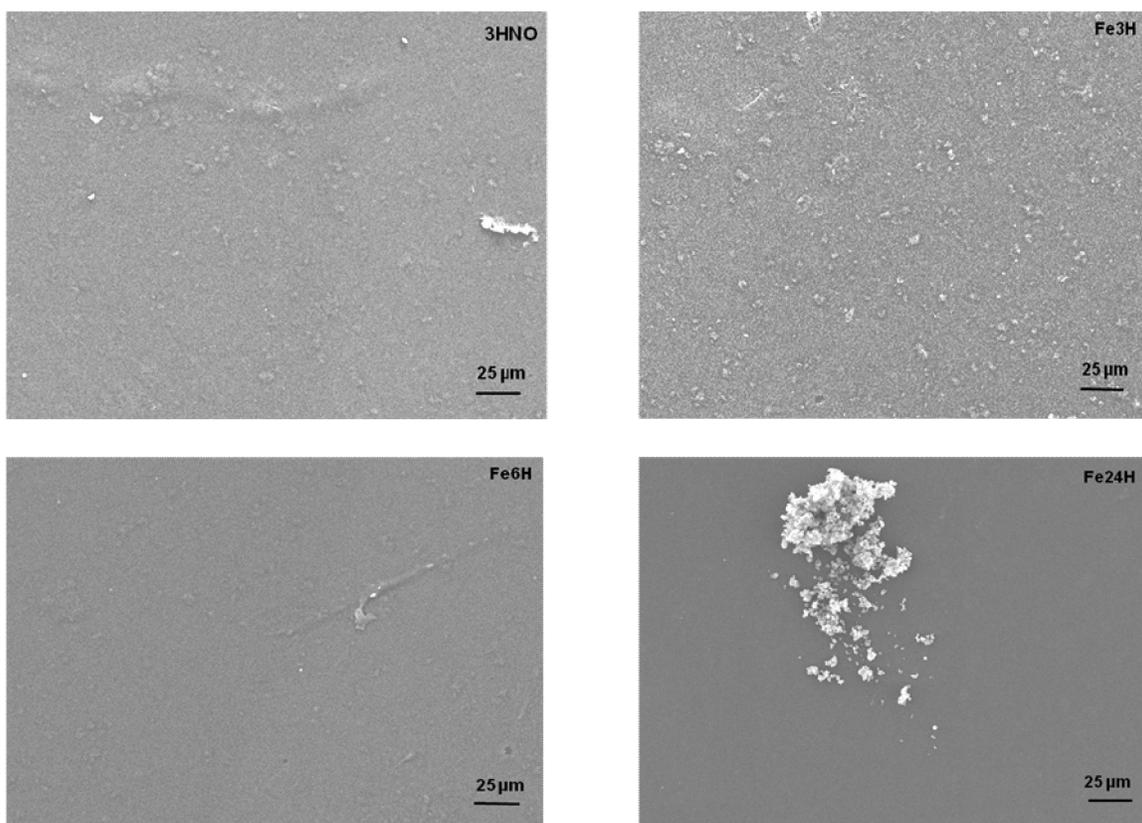


Figura 24. Las imágenes muestran las micrografías tomadas a una magnificación de 450X obtenida por SEM.

En los correspondientes análisis de EDX previos a la filtración en las membranas se observó la presencia, además de C y O, de elementos concomitantes Si, Al, Na y K en la membrana 3HNO; Cl, Ca y Fe en la membrana Fe3H; Ca, Si, Al, Cr, V y Fe en la membrana Fe6H.

En la membrana Fe24H se observó Cl. El análisis de las partículas de los aglomeramientos muestra que están compuestos principalmente por C, O, Al, Si, Fe, Cl, Mg, K, Na, Ca y en ocasiones se detectó en algunas partículas presencia de Ti, Cr y V, como se muestra en la figura 25 y de acuerdo a lo previamente reportado para estos materiales (Fierro, Muñiz et al. 2009).

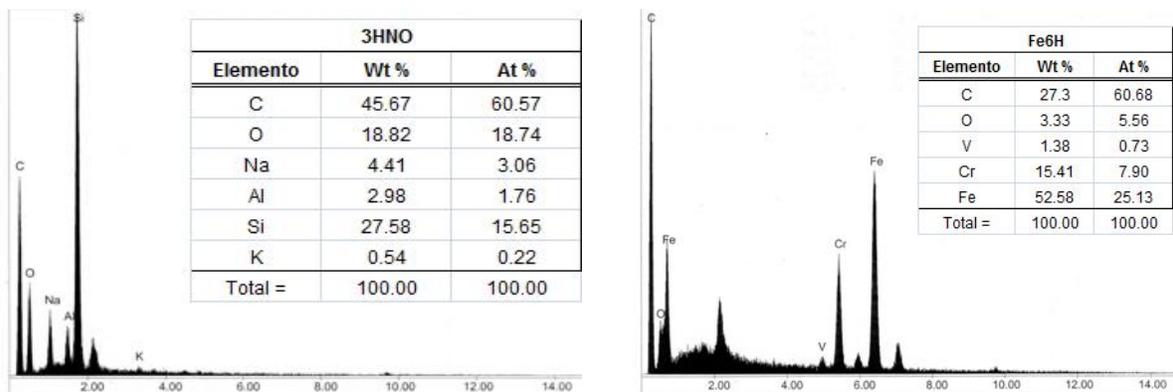


Figura 25. EDX y composición de las partículas de los aglomerados de las membranas 3HNO y Fe6H.

4.2.4 AFM.

Con el microscopio de fuerza atómica se determinó la rugosidad de las membranas, midiendo por lo menos 4 zonas distintas de la muestra de la membrana. Cada imagen es una zona en donde el cantiliver del AFM barrió un área de $5.0\ \mu\text{m} \times 5.0\ \mu\text{m}$, y el eje Z muestra la altura del pico más alto de la muestra. La figura 26 muestra las imágenes procesadas por el software WSxM 3.0 del AFM.

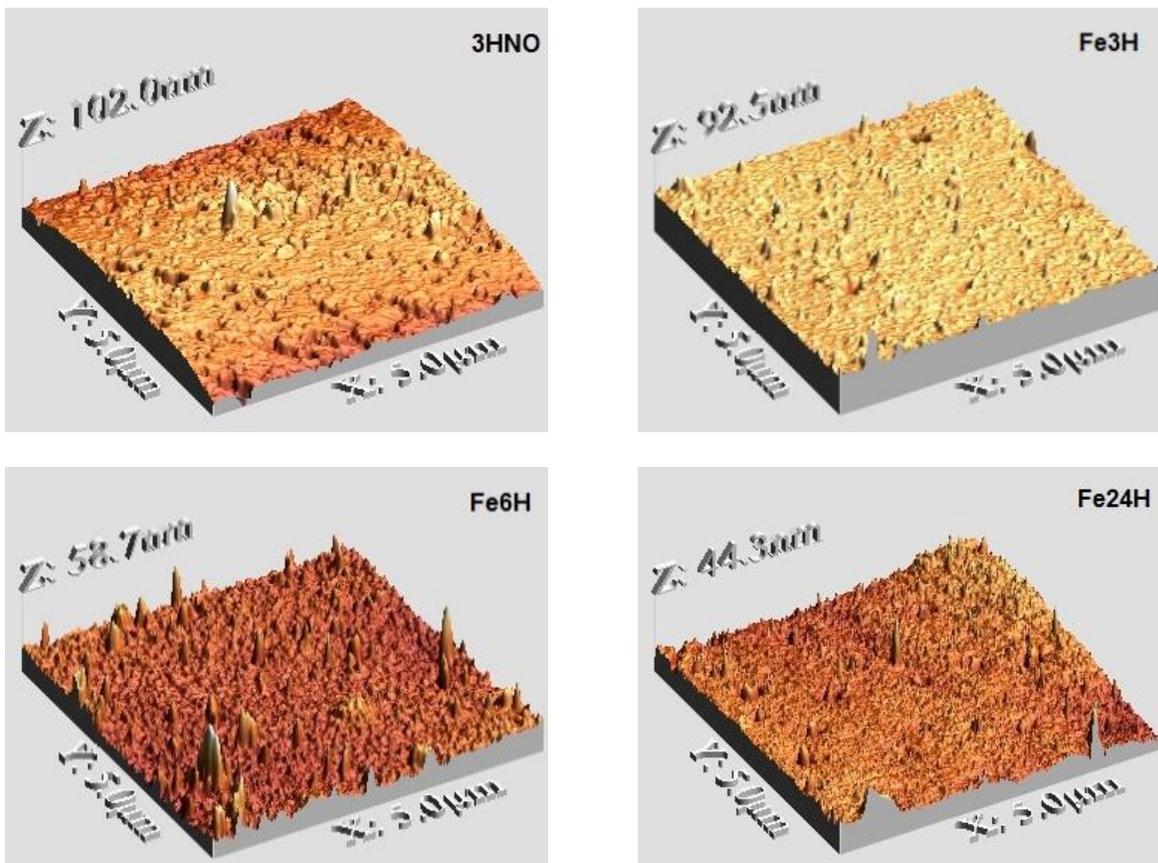


Figura 26. Imágenes de la topografía de las membranas empleadas en las filtraciones

En estudios anteriormente realizados se observa que las membranas compuestas análogas a las empleadas en este experimento tienen características superficiales muy similares (Manjarrez Nevárez, Ballinas Casarrubias et al. 2011). De aquí se puede deducir, que la baja rugosidad favorece el proceso de remoción, ya que al haber menos aglomerados, existe una mayor cantidad de carbón disperso en el polímero que puede interactuar con el uranio. La tabla 8 muestra la rugosidad rms de las membranas.

Tabla 8. Rugosidad promedio rms de las membranas

Membrana	Rugosidad (RMS) en nm
3HNO	19.29 ± 9.77
Fe3H	31.52 ± 27.57
Fe6H	14.53 ± 7.94
Fe24H	12.58 ± 8.21

En la tabla 9 se muestra que no hay diferencia significativa en la rugosidad de las membranas empleadas en esta experimentación con $p = 0.271$.

Tabla 9. Anova general en función del carbón.

Fuente de variación	DF	SS	MS	F	P
Carbón	3	1109	370	1.44	0.271
Error	15	3853	257		
total	18	4962			

Estos resultados corroboran la dispersión observada en el SEM. La membrana 3HNO mostró buena dispersión de carbón con muy pocos aglomeramientos. La membrana Fe3H mostró una rugosidad mayor, correspondiente a una mayor cantidad de aglomerados en la membrana. En la membrana Fe6H, que presentó la mejor dispersión de carbón, tuvo la menor rugosidad. La membrana Fe24H reveló partículas aglomeradas dentro de su estructura. El bloxplot de la figura 27, hecho por el software Minitab 15, muestra gráficamente lo que se interpretó por AFM. La membrana Fe3H tiene una mayor variación debido a que presentó mayor número de aglomeramientos de carbón, como lo reveló la imagen de SEM.

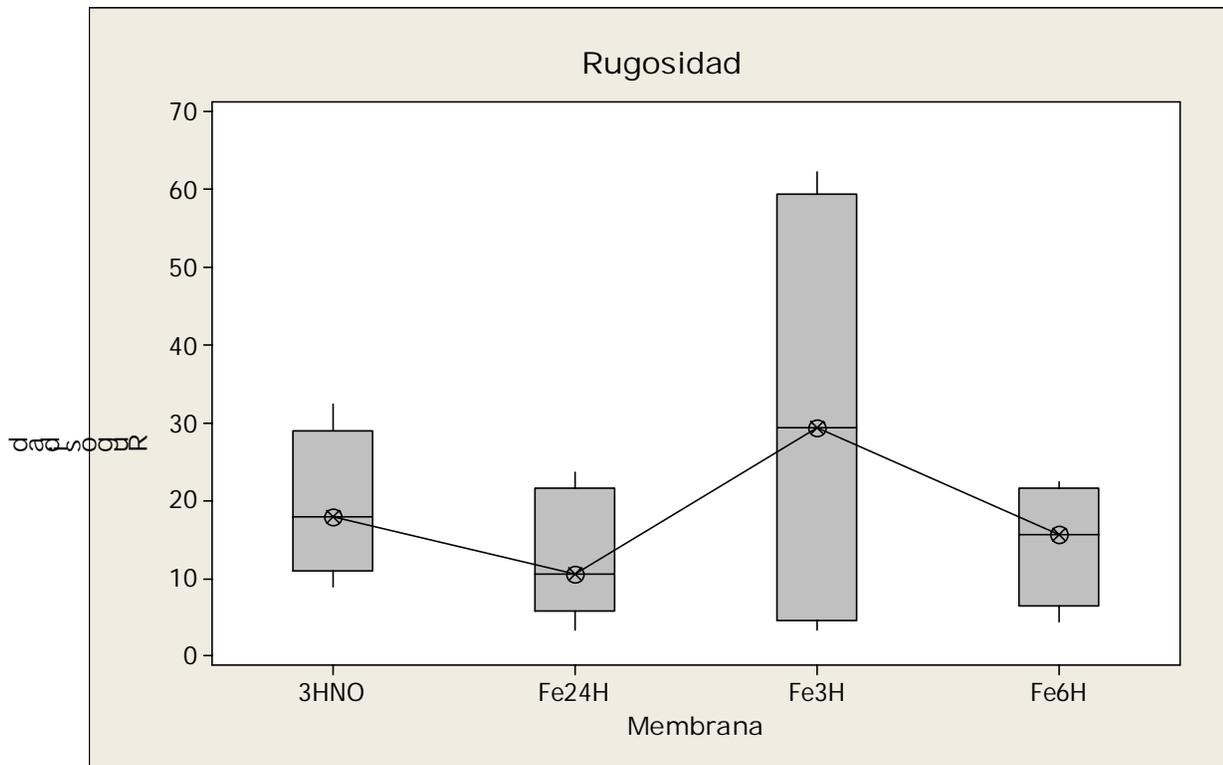


Figura 27. Rugosidad promedio de las membranas obtenidas por AFM

4.2.5 Diseño de experimentos.

En el DOE realizado se habían considerado 3 réplicas para cada membrana a cada pH, pero los análisis anova no mostraron ninguna diferencia significativa entre membranas y/o pH. Se empleó la técnica Q para eliminar la prueba que mayor desviación tuvo y de esta manera se determinaron los diagramas anteriores, es decir, considerando solo 2 réplicas para cada pH. Por lo tanto, lo que se observa es que las membranas que contienen carbón dopado con hierro (Fe3H, Fe6H y Fe24H) tienen una eficiencia de remoción más alta que las que contienen el carbón 3HNO (que no contiene hierro). En consecuencia se puede atribuir esta eficiencia mayor a la incorporación de hierro, el cual ayuda a precipitar el uranio.

La tabla 10 muestra que se hizo una prueba Q para discriminar algún dato. Sin embargo, todos los datos quedan dentro de un NC del 90%, por tanto se consideraron todos los experimentos.

Tabla 10. Valores de Q para rechazo de datos.

Q (90% confianza)	0.94	0.76	0.64	0.56	0.51	0.47	0.44	0.41
# observaciones	3	4	5	6	7	8	9	10

Criterio:

Q (observada) > Q (tabulada) el punto se puede desechar

4.2.6 Eficiencias de remoción

Las eficiencias de remoción (ER) se determinaron empleando el método descrito anteriormente (ecuaciones 25 a la 30). Los resultados de las filtraciones donde se emplearon las membranas de TAC-FeCA a diferentes pH se muestran en la tabla 11.

Tabla 11. Eficiencias de remoción de membranas dopadas con Fe. Se muestran en negritas los valores máximos de EF para cada tipo de membrana.

CARBÓN	pH 6.0	pH 7.0	pH 8.0
3HNO	0.04 ± 0.01	0.10 ± 0.02	0.21 ± 0.04
	0.12 ± 0.02	0.08 ± 0.02	0.19 ± 0.03
Fe3H	0.30 ± 0.04	0.18 ± 0.03	0.20 ± 0.03
	0.36 ± 0.05	0.16 ± 0.02	0.23 ± 0.04
Fe6H	0.17 ± 0.03	0.18 ± 0.03	0.50 ± 0.07
	0.18 ± 0.04	0.16 ± 0.03	0.44 ± 0.06
Fe24H	0.39 ± 0.06	0.29 ± 0.05	0.15 ± 0.03
	0.36 ± 0.06	0.26 ± 0.04	0.16 ± 0.03

Para las membranas que contienen carbón dopado con hierro se obtuvieron las mayores eficiencias de remoción, lo que se le atribuye a la presencia de hierro en el carbón. Sin embargo, se observa que el pH también es un factor importante. A pH 6.0 se observa que no hay diferencia significativa entre las membranas Fe3H y Fe24H, cuyas eficiencias son relativamente altas, sin embargo a pH 8.0, la membrana Fe24H obtuvo la eficiencia baja, atribuible a una posible desorción de uranio del carbón. La alta eficiencia de la membrana Fe6H a pH 8.0 se adjudica a

que en una solución de uranio a pH básicos el ion uranilo tiende a formar grandes complejos y queda atrapado en los poros de la membrana.

Un resumen de los promedios de todo el proceso de filtración se muestra en la tabla 12. Los valores P indican si existe diferencia significativa entre los procesos de filtración tomando como base 0.05. Se observó que las membranas dopadas con Fe tienen un efecto significativo en la remoción de uranio con $P < 0.05$. Aunado al pH, todos tienen un efecto significativo en la remoción, siendo el menor a pH 8, atribuible a la formación de complejos con el uranio que quedan atrapados en la membrana.

Tabla 12. Resumen del proceso de filtración con membranas dopadas con Fe.

Membrana	pH 6	pH 7	pH 8	Valor P
3HNO	0.08 ± 0.06	0.09 ± 0.01	0.20 ± 0.02	0.076
Fe3H	0.33 ± 0.04	0.17 ± 0.01	0.21 ± 0.02	0.023
Fe6H	0.17 ± 0.01	0.17 ± 0.01	0.47 ± 0.04	0.002
Fe24H	0.38 ± 0.02	0.27 ± 0.02	0.15 ± 0.01	0.003
Valor P	0.004	0.002	0.001	

La remoción de uranio fue máxima en las siguientes condiciones: a pH 8 con la membrana Fe6H se obtuvo una ER del 0.47 casi un 10% más que la membrana Fe24H que es la que contiene más hierro, esta diferencia es atribuible a la dispersión del carbón en el interior de la membrana. El efecto del pH y del Fe en el transporte de membranas con celulosa, no ha sido reportado hasta donde se ha realizado la revisión de la literatura actual. Un desglose más adecuado de estos resultados se presentara más adelante.

4.2.7 Análisis del proceso

El flujo promedio de estas filtraciones fue de $54.58 \text{ L bar}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ h}^{-1}$, con una presión promedio de 8.902 bar, lo que determina al proceso como nanofiltración, de acuerdo a la tabla 3, donde se describen los procesos membranales. La tabla 13 muestra el anova de la presión de operación de las filtraciones con $p = 0.339$ se demuestra que el proceso es independiente del pH de la solución. A pH de 6.0 la presión fue de 9 ± 2 bar; a pH de 7.0, es de $8. \pm 3$ bar y a pH 8.0 de 10 ± 2 bar.

Tabla 13. Anova de la presión de operación en todas las filtraciones en función del pH.

Fuente de variación	DF	SS	MS	F	P
pH	2	11.64	5.82	1.14	0.339
Error	21	107.18	5.10		
total	23	118.81			

De manera similar la presión promedio para cada tipo de membrana fue de $8. \pm 2.$ bar para la membrana 3HNO; 11 ± 1 bar para la membrana Fe24H; $9 \pm 2.$ bar en la membrana Fe3H y $8. \pm 3$ bar en la membrana Fe6H. El Anova de la tabla 14 mostró que la presión es también independiente de la membrana usada con $p=0.164$.

Tabla 14. Anova de la presión de operación en todas las filtraciones en función de la membrana.

Fuente de variación	DF	SS	MS	F	P
Carbón	3	26.22	8.74	1.89	0.164
Error	20	92.59	4.63		
total	23	118.81			

4.2.8 Análisis de resultados del proceso de filtración

Los efectos principales del carbón empleado en la membrana y del pH, se muestran en la figura 28. La mayor eficiencia de remoción es aproximadamente de un 0.27 para las membranas Fe6H y Fe24H, que son las membranas que contienen una mayor cantidad de hierro y por tanto corroboran que son las más factibles a remover una mayor cantidad de uranio.

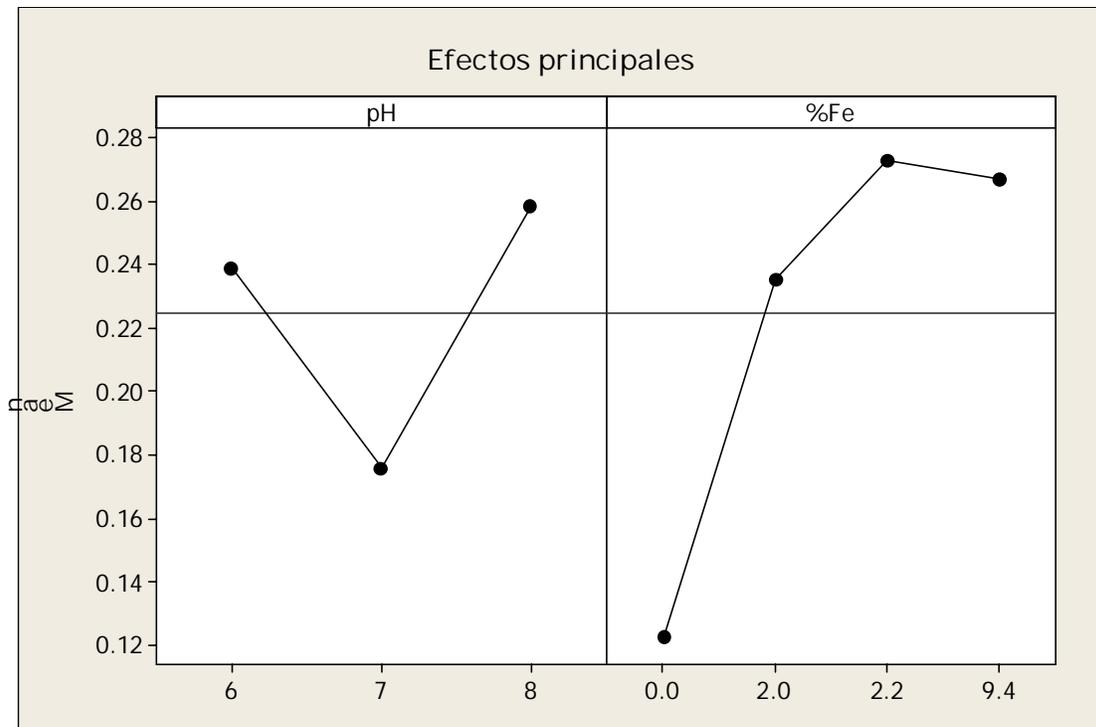


Figura 28. Efectos principales del tipo de carbón y el pH en el proceso de remoción de uranio.

Se puede observar que las mayores eficiencias se obtienen a pH 6.0 y 8.0, con un 0.24 y 0.26, respectivamente. De acuerdo al diagrama de especiación (figura 16), se puede interpretar que la mayor parte de los complejos de uranio se encuentran en un máximo en el pH 6.0, lo que contribuye a una mayor interacción de estos complejos con la membrana, mientras que a pH 7.0 las especies disminuyen. A pH 8.0 la eficiencia de remoción se atribuye a la formación de moléculas más complejas que aumentan el tamaño y por lo tanto no puede cruzar los poros de la membrana.

Las interacciones que puede presentar el experimento indican que el proceso de remoción a través de la membrana 3HNO se debe principalmente al efecto del pH mediante la obstrucción de poros de la membrana. Sin embargo, en las membranas que contienen Fe la mayor eficiencia se obtiene a un pH 6.0 para las membranas Fe24H y Fe3H. Analizando la interacción que hay entre pH, la ER es en promedio de 0.35 a pH 6.0, salvo que en pH fue 0.472 para la Fe6H. La figura 29 muestra las interacciones posibles del experimento de filtración.

El análisis del diseño de experimentos realizado por el software de Minitab 15 mostró que el tipo de carbón empleado en las membranas tiene un efecto principal sobre ER en las membranas Fe6H y Fe24H, las cuales tienen un contenido de Fe

de 2.2 y 9.6 % wt con ER promedio de 0.27 aproximadamente. El pH también tiene un efecto principal con ER promedio de 0.24 y 0.26 a los pH de 6.0 y 8.0. En estudios anteriormente realizados, mostraron que la máxima adsorción obtenida usando solamente CA se presenta a pH 4.0 y 5.0. A pH mayores el ion uranilo empieza a formar complejos, estando presentes estos complejos hasta pH 8.0. A pH 7.0 el uranio forma complejos estables con carbonatos, principalmente $UO_2(CO_3)_3^{4-}$ (Kutahyali and Eral 2004; Mellah, Chegrouche et al. 2006; Saleem et al., 2010).

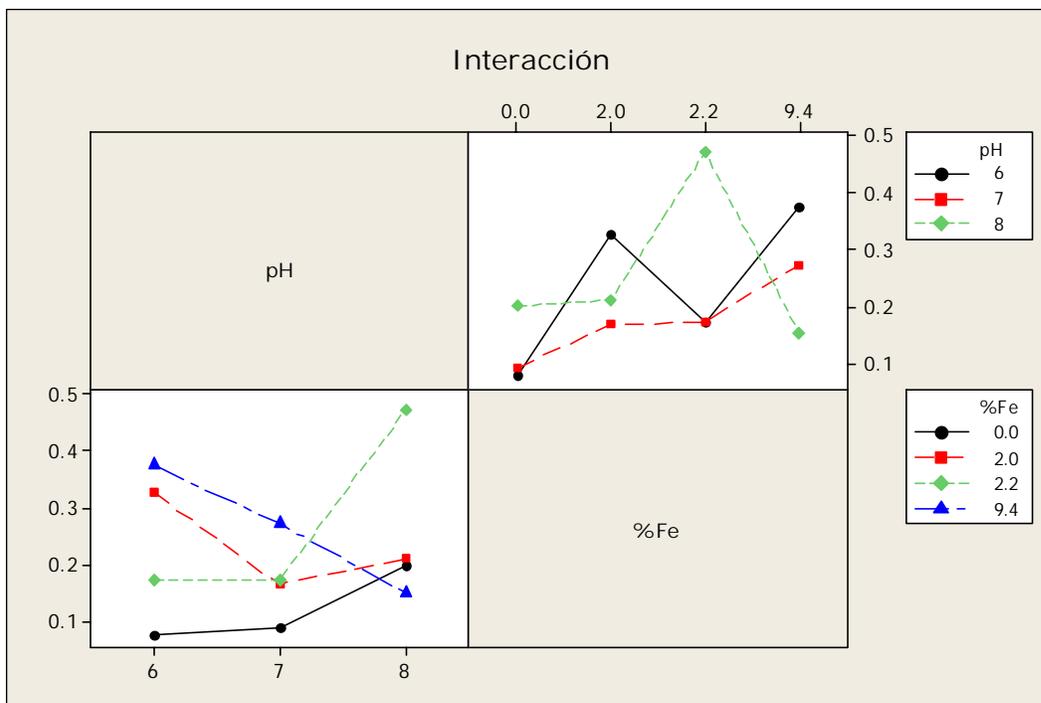


Figura 29. Interacciones entre membrana y pH hechas por el software de Minitab 15.

Aparentemente, hasta aquí el tipo de carbón y el pH son significativos en el proceso de remoción para la membrana Fe24H a pH 6 y para la membrana Fe6H a pH 8, pero en los análisis individuales a pH 6 la membrana Fe3H tuvo la mayor eficiencia y para la membrana 3HNO lo fue a pH 8. Un anova general muestra que la eficiencia de remoción no es significativa en relación con el pH con $p = 0.344$, ya que los intervalos de remoción se traslapan como se muestra en la figura 30 Sin embargo la menor variación se presentó a pH 7.0, con una eficiencia de remoción promedio de 0.18 ± 0.07 , mientras que a pH 6.0 y pH 8.0 las eficiencias fueron de 0.24 ± 0.13 y 0.26 ± 0.13 , respectivamente. La tabla 15 muestra los resultados del Anova general por pH.

Tabla 15. Anova general en función del pH.

Fuente de variación	DF	SS	MS	F	P
pH	2	0.0300	0.0150	1.12	0.344
Error	21	0.2805	0.0134		
total	23	0.3106			

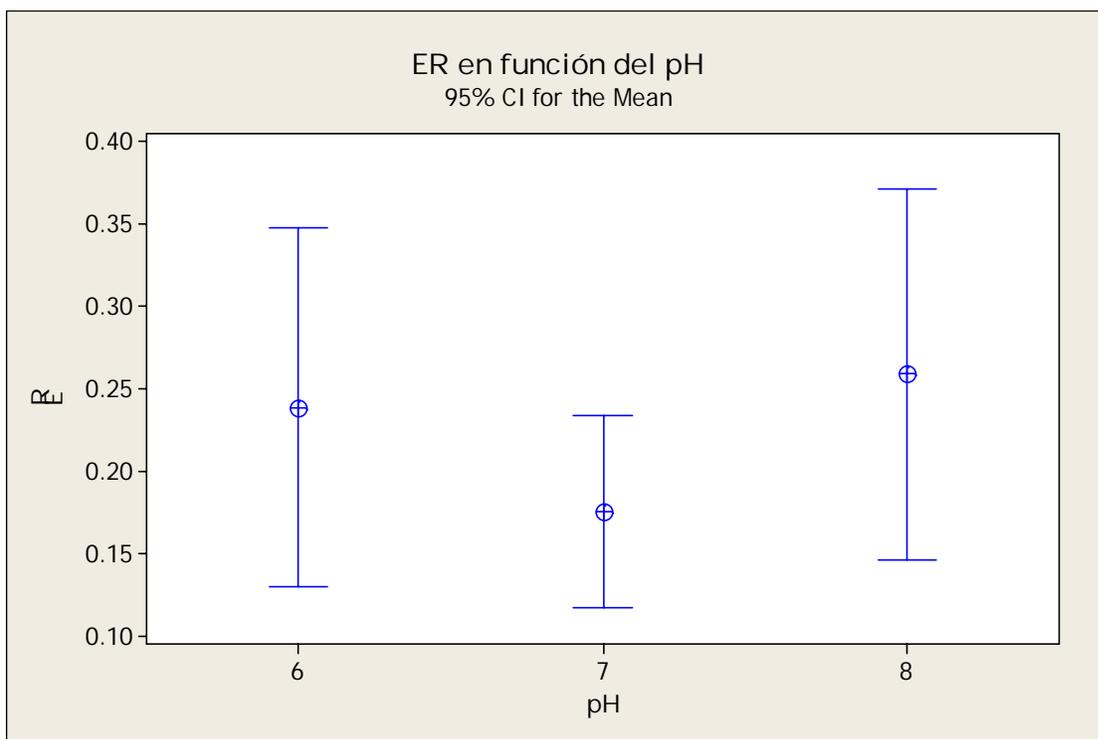


Figura 30. Intervalos de remoción en función del pH.

De la misma manera, la variación inherente al proceso no muestra que el tipo de carbón sea significativo en la eficiencia de remoción de uranio con una $p = 0.081$, como se muestra en la tabla 16. No obstante la remoción promedio fue mayor para las membranas dopadas con Fe, tal y como se muestra en la figura 31. Las membranas dopadas con Fe presentaron las siguientes eficiencias de remoción promedio 0.24 ± 0.08 , 0.27 ± 0.16 y 0.27 ± 0.10 para las membranas Fe3H, Fe6H y Fe24H, respectivamente, mientras que la membrana 3HNO tuvo en promedio 0.12 ± 0.07 de remoción de uranio.

Tabla 16. Anova general en función del carbón.

Fuente de variación	DF	SS	MS	F	P
Carbón	3	0.0869	0.0290	2.59	0.081
Error	20	0.2237	0.0112		
total	23	0.3106			

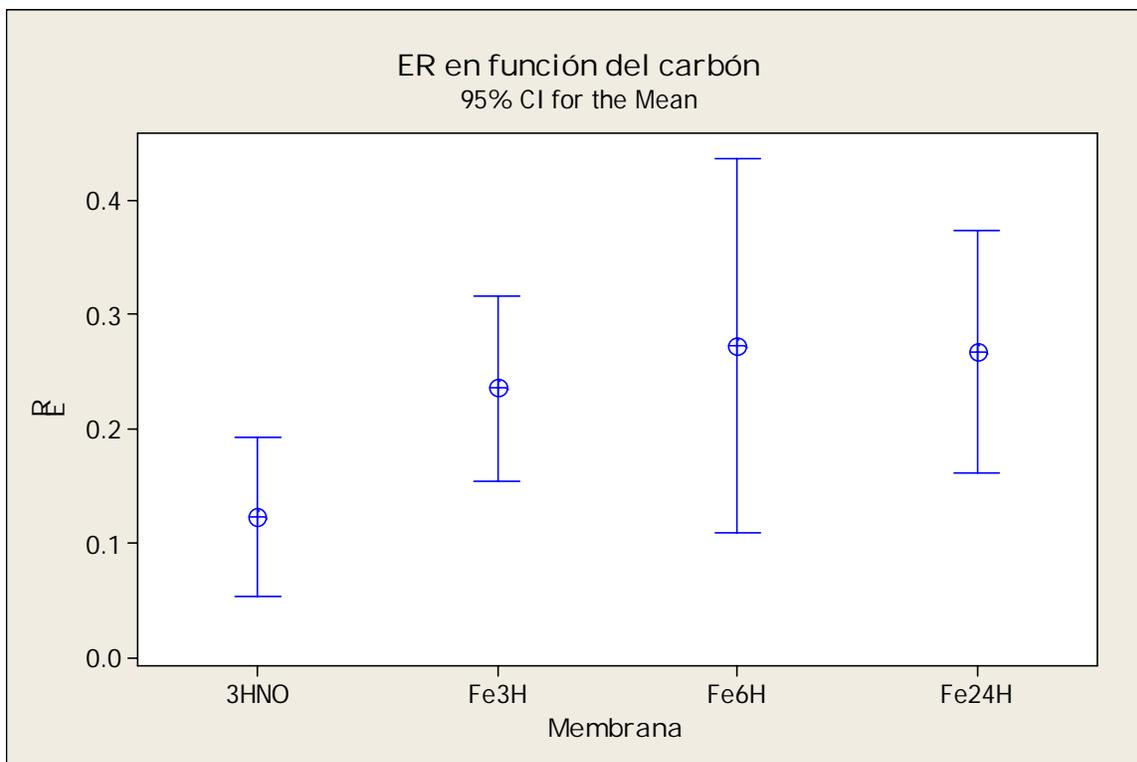


Figura 31. Intervalo de remoción en función del tipo de carbón empleado en las membranas.

Sin embargo, el anova general muestra que tanto la membrana, como el pH y la interacción de la membrana con el pH son factores que influyen en la remoción de uranio, como se muestra en la tabla 17.

Tabla 17. Resumen de los parámetros del anova del proceso de remoción.

Fuente de variación	DF	Seq SS	Adj SS	Adj MS	F	P
Membrana	3	0.0027694	0.0017653	0.0005884	21.35	0.000
pH	2	0.0018160	0.0009247	0.0004623	16.78	0.000
Membrana x pH	6	0.0073885	0.0073885	0.0012314	44.69	0.000
Error	12	0.0003307	0.0003307	0.0000276		
Total	23	0.0123046				

La figura 32 muestra el intervalo de remoción agrupado por pH para cada membrana. Se puede observar que al pH de 6 hubo 2 procesos que tiene una gran variación, así como a pH 8 hay 2 procesos con eficiencias muy similares, en 3HNO y Fe3H, pero Fe6H tuvo una gran variabilidad. Sin embargo a pH 7, el proceso de remoción tuvo una variabilidad más uniforme.

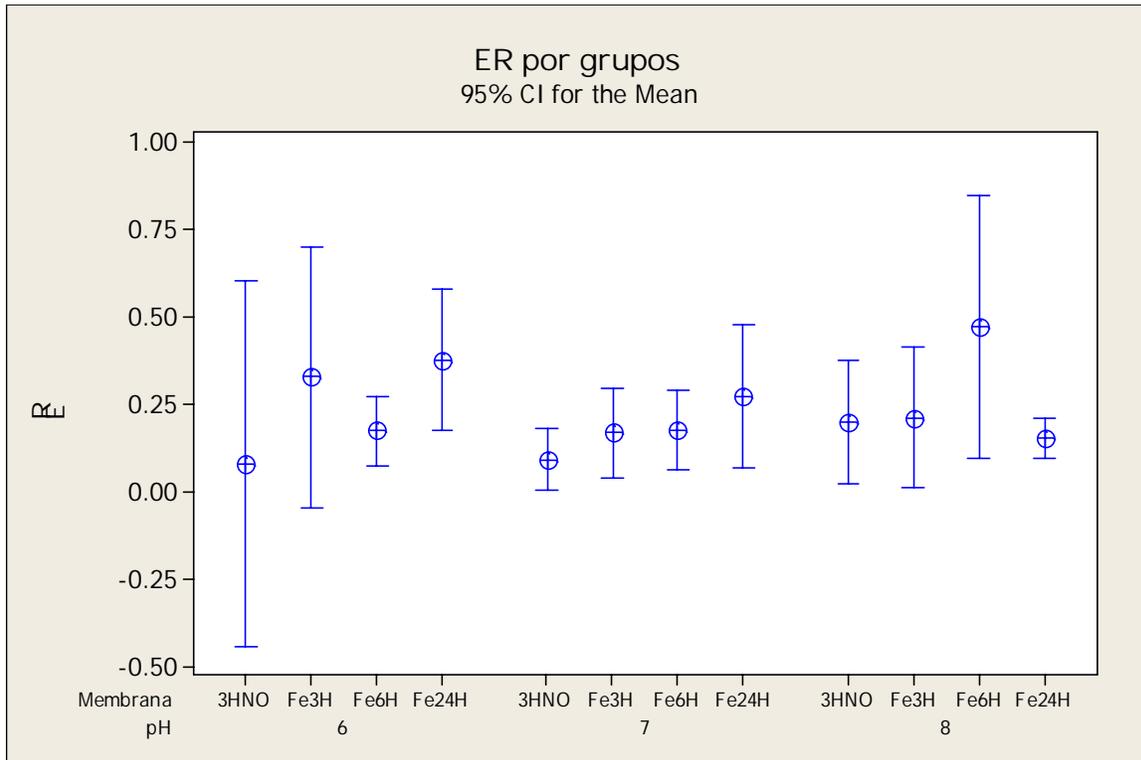


Figura 32. Intervalos de remoción por pH para cada grupo de membranas.

El diseño de experimentos mostro una ecuación posible para predecir la eficiencia de remoción. La ER podría ser predicha mediante la siguiente expresión:

$$ER = 0.2269 - 0.0969 \cdot AC - 0.0502 \cdot pH + 0.0753 \cdot AC \cdot pH \quad (32)$$

La figura 33 muestra el contorno de respuesta para el proceso de remoción de uranio por medio de membranas de TAC-FeCA. Los puntos negros que se encuentran indicados en el contorno de respuesta muestran los resultados obtenidos en el proceso de filtración. Solo un punto queda en la región de mayor a 40 que sucedió a pH 6.0 (la mayor presencia de complejos de uranio, esquina superior izquierda) y un punto en la región entre 0.35 a 0.40 que fue a pH 8.0, en el extremo derecho del gráfico.

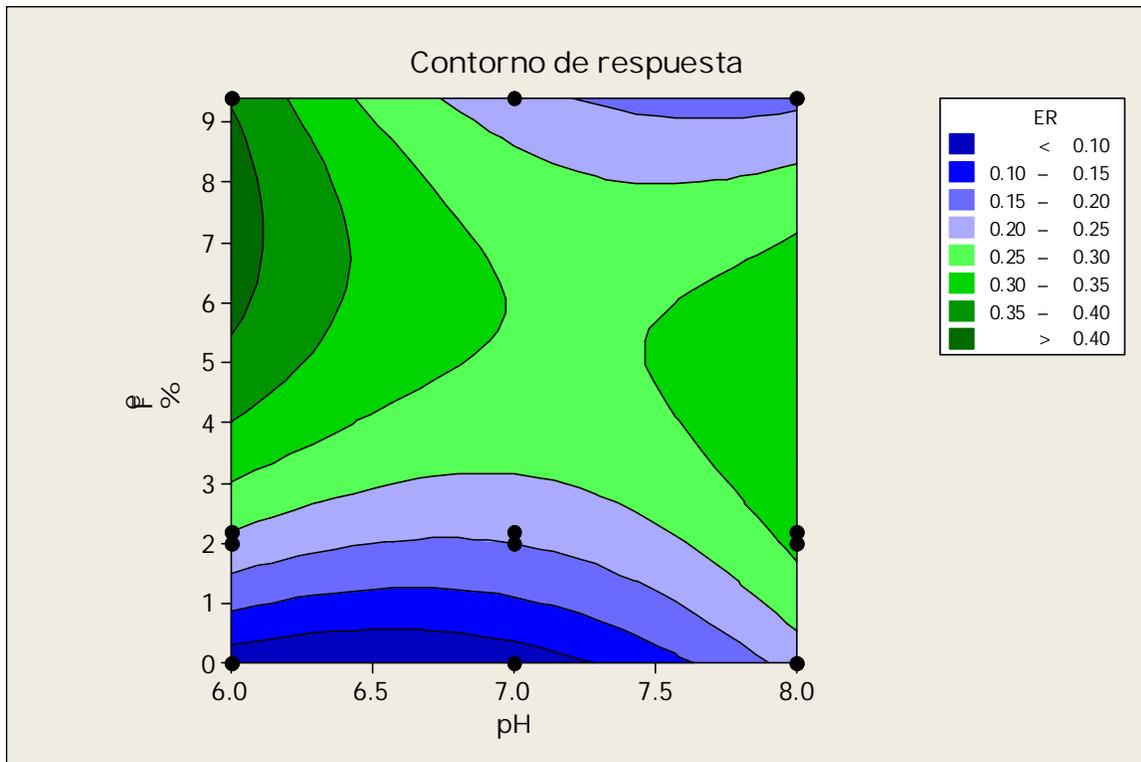


Figura 33. Contorno de respuesta del experimento de filtración obtenido de Minitab 15.

La figura 34 muestra la superficie de respuesta del experimento de filtración a través de membranas de TAC-CA dopado con Fe. Esta superficie se muestra curva lo que implica que tanto el tipo de carbón como el pH son significativos en el proceso de remoción, es decir, ambos contribuyen a remover el uranio del agua.

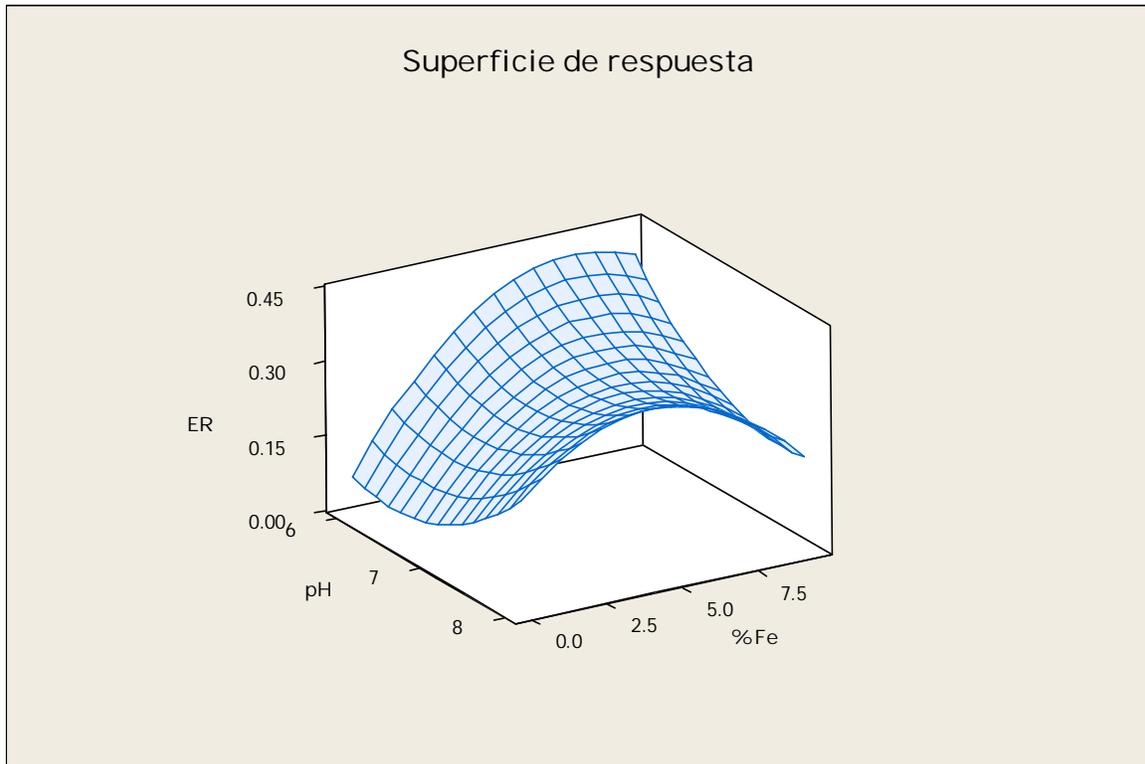


Figura 34. Superficie de respuesta del proceso de filtración obtenido por Minitab 15.

Una optimización del experimento muestra que las condiciones más adecuadas para la remoción de manera teórica son a un pH 6.0 y un contenido de Fe del 7.32%. Este resultado de la aplicación del diseño se muestra en la figura 35.

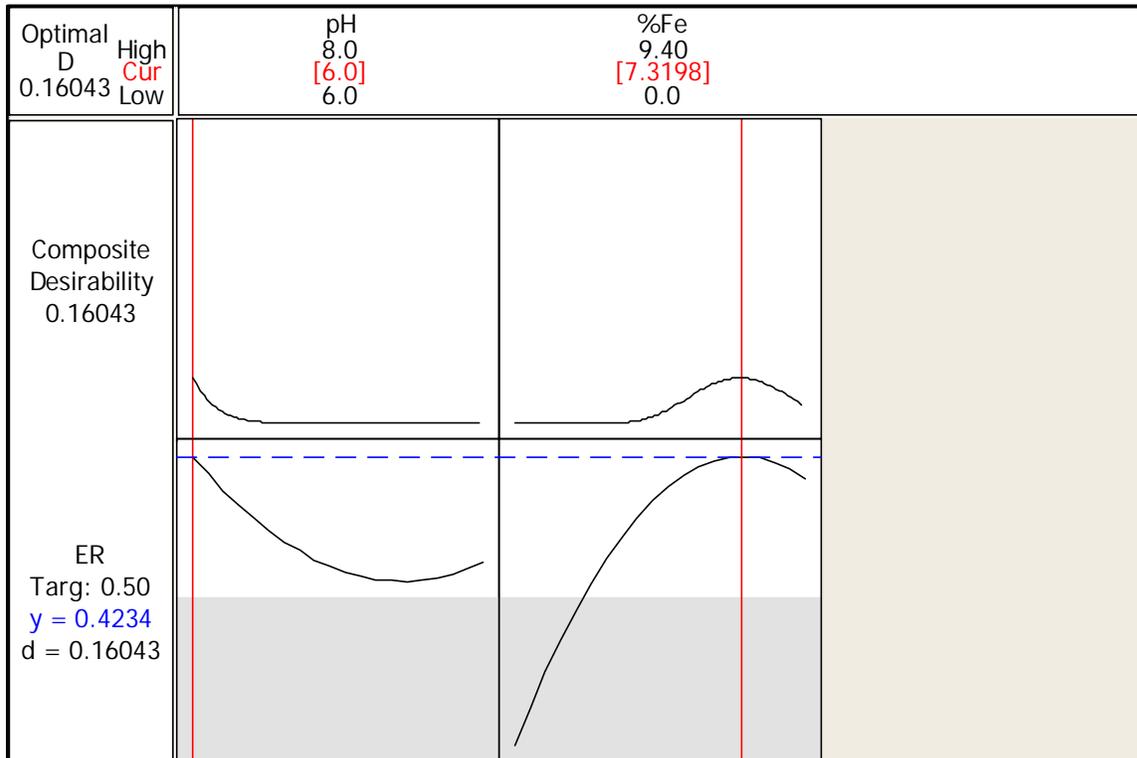


Figura 35. Diseño de optimización del experimento de remoción por medio de membranas de TAC-CA dopado con Fe.

4.3 PARTE III: Membranas de TAC-CA LQ1000 con solución de nitrato de uranilo y cloruro ferrico.

4.3.1 Síntesis de membranas.

La figura 36 muestra una membrana de TAC-CA LQ100 sintetizada bajo las mismas condiciones que las membranas de TAC-FeCA. Se observa en el centro de la membrana, la mejor dispersión del carbón con pocos aglomeramientos agrupados en forma radial en la parte dispersa de la membrana.

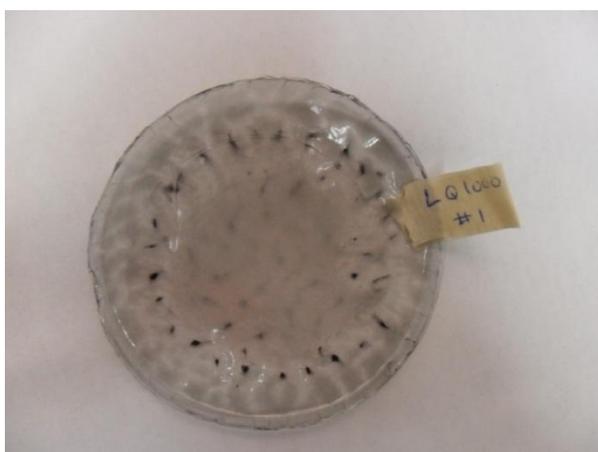


Figura 36. Membrana LQ100

4.3.2 Especiación de la solución nitrato de uranilo con hierro

Se realizó un análisis de especiación de uranio, en presencia de hierro, carbonato y concomitantes que se encontraron (tabla 18), cuyos resultados se muestran en la figura 37. Se realizó un análisis químico cuantitativo por espectrometría de emisión por plasma a 5 muestras de garrafón de agua (ICP-MS:Thermo Electron X Serie II) encontrando la presencia de Ca y Mg, los cuales no fue posible cuantificar debido a que presentaron concentraciones similares al blanco de muestra.

Tabla 18. Concentraciones elementales de las soluciones de nitrato de uranilo hechas por ICP-MS.

Muestra	Ca (mg L ⁻¹)	Fe (mg L ⁻¹)	Mg (mg L ⁻¹)	U (mg L ⁻¹)
Solución 1	0.399 ± 0.006		1.035 ± 0.004	1.098 ± 0.013
Solución 2 (0.5)		N.D.		1.085 ± 0.009
Solución 2 (1.0)		N.D.		1.027 ± 0.011
Solución 2 (2.0)		0.732 ± 0.002		0.925 ± 0.007

El uranilo empieza a formar complejos en presencia del carbonato atmosférico, siendo máxima su concentración entre pH 5 y 7. Sin embargo, no se forman compuestos con Fe, Mg y Ca. Los hidróxidos de uranilo se forman a pH muy ácidos de 3 a 4 y en el extremo opuesto arriba de pH 10.0. Esto indica que los complejos con carbonatos serían los principales compuestos retenidos en la membrana.

$$[\text{CO}_3^{2-}]_{\text{TOT}} = 35.00 \text{ mM}$$

$$[\text{UO}_2^{2+}]_{\text{TOT}} = 0.39 \text{ mM}$$

$$[\text{Fe}^{3+}]_{\text{TOT}} = 23.63 \text{ mM}$$

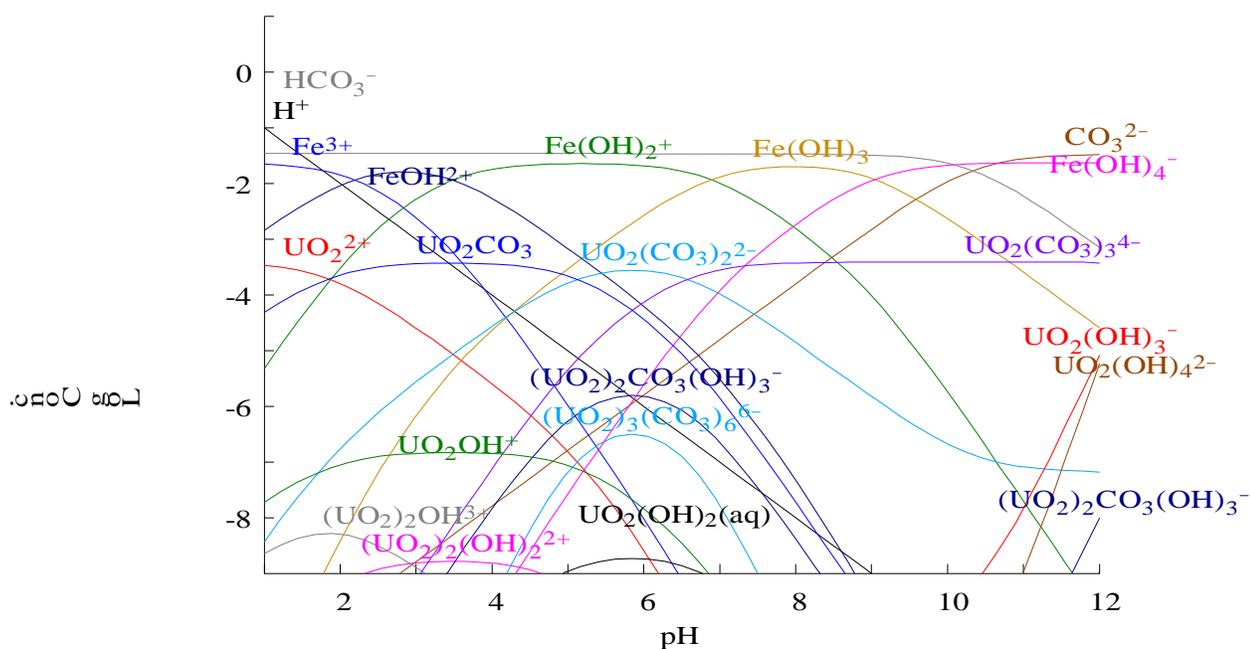


Figura 37: Especiación del uranio en presencia de carbonato atmosférico y hierro.

De manera similar al trabajo de Fierro et al en el 2009 (Fierro, Muñiz et al. 2009), se observa un comportamiento inadecuado del carbón en altas concentraciones de hierro, al hacer la hidrólisis exhaustiva a 24 horas. Esto ocurre debido a que las nanopartículas carbonosas comenzaron a agregarse, y tal como se mostraron en

experimentos en lotes, las nanopartículas tuvieron menor capacidad de remoción e interacción con los compuestos afines a hierro.

Semejante a los resultados de membranas con los carbones dopados, se muestra cómo se tiene la máxima eficiencia para pH de ocho, cuando las especies de uranio con carbonatos en disolución aumentan en carga negativa. Se observa que se forma $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$, y que la máxima cantidad de hierro se presenta en la forma de $\text{Fe}(\text{OH})_3$, en la interfase del carbón y la fase acuosa de alimentación en la membrana.

Esto concuerda con lo postulado por Regenspurg y colaboradores en el 2009 (Regenspurg, Schild et al. 2009), donde observan una mayor remoción de uranio por minerales como la magnetita Fe_3O_4 , en presencia de complejos con carbonato. En este trabajo también se postula la reducción de uranio por acción del $\text{Fe}(\text{II})$.

Katsoyiannis y colaboradores (Katsoyiannis 2007) sin embargo, observaron que la acción de óxidos de hierro de origen bacteriano, disminuía al aumentar la concentración de carbonato de 0.1mM a 0.5 mM. También concluyeron que el pH tiene un efecto significativo solo en presencia de carbonatos, puesto que en su ausencia, la adsorción de uranio no se modificaba.

En el presente trabajo se postula, en congruencia con el trabajo que le precede (Villalobos-Rodríguez, Montero-Cabrera et al. 2012), la formación de complejos de esfera interna entre el uranio y las especies hidroxí(óxido) de hierro, como también lo postula Dodge y colaboradores (Dodge, Francis et al. 2002). En el trabajo de Dodge et al. se realizó el estudio de los complejos que se forman entre el uranio presente en agua residual y los óxidos de hierro de superficies corroídas. Ellos encontraron la formación de complejos di y trinucleares de hierro con uranio por EXAFS y XPS.

Considerando la importancia de los complejos que se forman entre el uranio y las diferentes especies de carbonato (Grenthe and Lagerman 1991), es posible postular también la posibilidad de formación de complejos con el uranio, el carbonato y los compuestos de hierro (Je Hung Hang et al., 2009), dentro de la membrana.

Por último, dada la complejidad del carbón empleado, como es revelado por EDX, se puede tener la posibilidad de una interacción entre el silicio, en su forma SiO_2 como en el caso del trabajo de Donat (Donat 2009) en el 2009, que reporta la adsorción de uranio en sepiolita.

4.3.3 SEM-EDX carbón LQ1000

El carbón empleado en este experimento fue el mismo que se utilizó en experimento de adsorción descrito anteriormente. El análisis de EDX en el SEM JSM-5800, para determinar la composición y la morfología del carbón activado LQ1000 antes de sintetizar las membranas, mostró que está constituido por C, O, Cl Al, Si, Ca y Fe, que provienen de la ceniza del carbón previamente reportada (Rueda Ramírez, 2005). El contenido de Fe fue 0.32%. El tamaño de partículas es mayor a las 1.95 μm . Esta diferencia en morfología se puede atribuir a que no sufrió un tratamiento de hidrólisis como los carbones Fe3H, Fe6H y Fe24H. La figura 38 muestra el EDX y la morfología del carbón LQ1000.

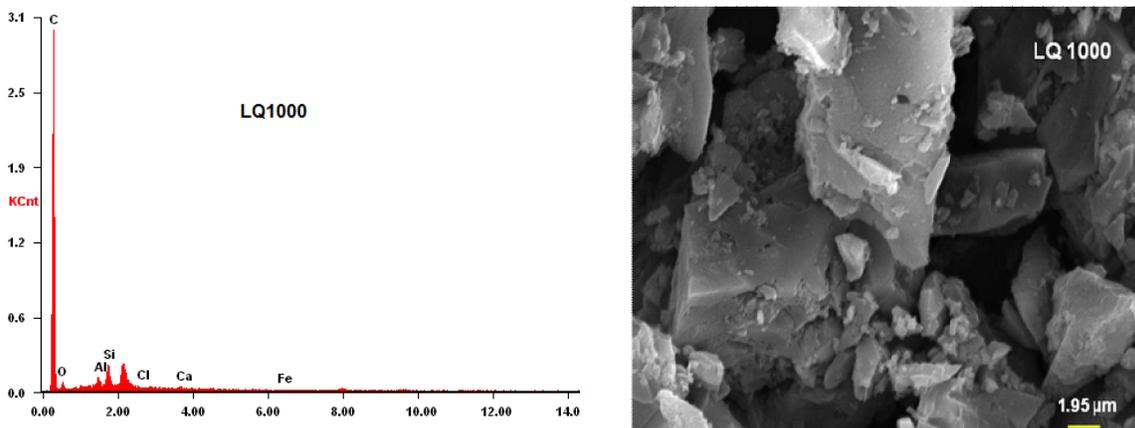


Figura 38. EDX de la composición del carbón antes de ser incorporados a la membrana y su morfología a una magnificación de 3700X.

4.3.4 SEM-EDX membranas.

Se realizó un análisis de morfología en el SEM JSM-5800 a la membrana de TAC-CA LQ1000 a una magnitud de 450X, antes de efectuar las filtraciones. La figura 39 muestra la dispersión que se obtuvo del carbón en esta membrana. Se observa una buena dispersión del carbón con aglomeramientos inferiores a los 4 μm y algunas partículas.



Figura 39. La micrografía muestra la dispersión del carbón LQ1000 en la membrana.

4.3.5 AFM membranas LQ1000

Al igual que las membranas dopadas con hierro, a través del microscopio de fuerza atómica se determinó la rugosidad de las membranas TAC-CA LQ1000, empleando el mismo procedimiento que en las membranas anteriores. Estas membranas tuvieron una rugosidad promedio de 12 ± 10 nm, que es una baja rugosidad. Debemos recordar que en el SEM se observó la buena dispersión del carbón. La figura 40 muestra las imágenes procesadas por el software WSxM 3.0 del AFM.

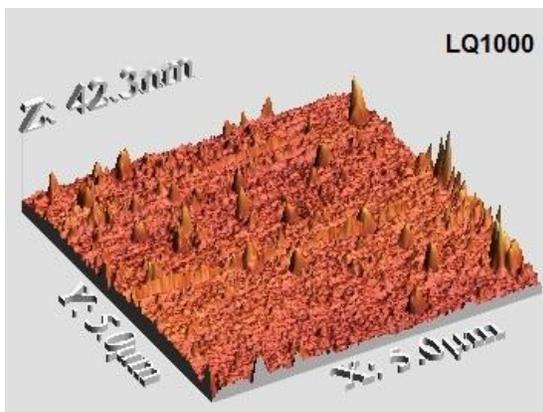


Figura 40. Imagen obtenida por AFM de una membrana TAC-CA LQ1000

4.3.6 Eficiencias de remoción

En la investigación realizada por Shuibo en el 2009, en presencia de hematita se obtuvo la mayor remoción de uranio entre el pH 7.0 y 8.0 con eficiencias superiores al 80%. Las filtraciones a través de membranas de TAC y AC LQ1000 se probaron con una solución de nitrato de uranilo a la que se agregó cloruro férrico a diferentes concentraciones. El pH de la solución fue siempre 8.0, el que mostró la mayor eficiencia en las membranas dopadas con hierro. Los resultados de esta filtración se muestran en la tabla 19.

Tabla 19. Eficiencias de remoción de membranas LQ1000

pH 8.0	0.5 ppm Fe	1.0 ppm Fe	2.0 ppm Fe
LQ1000	0.08 ± 0.01	0.34 ± 0.04	0.20 ± 0.03
	0.12 ± 0.01	0.16 ± 0.02	0.25 ± 0.04

Se elaboró un análisis de ANOVA con el software Minitab 15 y un diagrama de caja, que muestra cómo con a 1.0 ppm de Fe en la solución de nitrato de uranilo se obtuvo la mayor eficiencia de remoción (figura 41).

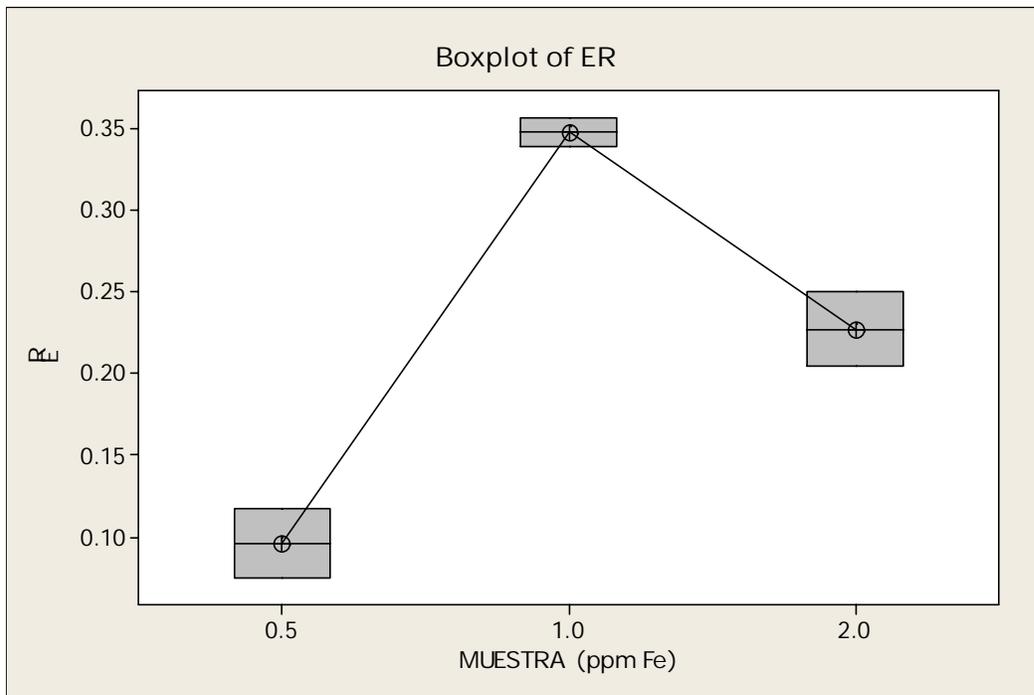


Figura 41. Diagrama de caja del experimento de filtración a través de membranas LQ 1000 y solución con cloruro férrico.

Como cabe esperar en los experimentos con baja concentración de Fe se obtuvo la menor eficiencia de remoción con un 0.096 ± 0.029 . Sin embargo vemos que la eficiencia promedio fue de 0.346 ± 0.013 y 0.227 ± 0.033 , para las concentraciones de 1.0 y 2.0 ppm, respectivamente. A pesar de que la literatura indica que un mayor contenido de Fe aumenta la eficiencia de remoción, en este caso disminuye la eficiencia, ya que en pruebas previas de solubilidad el cloruro férrico empieza a precipitar en pH 8.0.

El análisis estadístico del diseño de experimentos se muestra en la tabla 20. Se comprueba que hay diferencia significativa entre las EF con respecto al contenido de Fe con una $p= 0.006$.

Tabla 20. ANOVA de las filtraciones con cloruro férrico

Fuente de variación	DF	SS	MS	F	P
ppm Fe	2	0.063041	0.031521	44.99	0.006
error	3	0.002102	0.000701		
total	5	0.065143			

4.3.7 Análisis del proceso membranar

El flujo promedio de estas filtraciones fue de $92.506 \text{ L bar}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ h}^{-1}$, con una presión promedio de 8.136 bar lo que determina el proceso como *nanofiltración* de acuerdo a la tabla 4.

Para cada concentración de Fe se obtuvieron las siguientes presiones de operación 7.59 ± 0.01 bar, con 0.5 ppm de Fe; 8 ± 2 bar, a la concentración de 1.0 ppm de Fe y 9.0 ± 0.5 bar con 2.0 ppm de Fe. El valor $p= 0.473$ comprueba que la presión es independiente de la concentración de Fe, como se muestra en la tabla 21.

Tabla 21. ANOVA de la presión de operación de las filtraciones con cloruro férrico

Fuente de variación	DF	SS	MS	F	P
ppm Fe	2	2.33	1.17	0.97	0.473
error	3	3.60	1.20		
total	5	5.93			

4.3.8 Filtración exhaustiva

Para el caso de las filtraciones en las que se varió la cantidad de hierro, se seleccionaron las condiciones de 1ppm de Fe a pH 8 para llevar a cabo una filtración exhaustiva y corroborar la adsorción de uranio y hierro en la membrana. Como fue demostrado en trabajos previos (Villalobos-Rodríguez, Montero-Cabrera et al. 2012), se puede evidenciar la presencia y acumulación de uranio en la membrana, en filtraciones exhaustivas, tales como se muestran a continuación (Tabla 22), con su respectivo EDX.

Tabla 22. Resultados de las filtraciones exhaustivas con 1200 ppm U y 2 ppm Fe.

Filtración	Tiempo (h)	Volumen (L)	Presión (bar)	Flux (Lbar ⁻¹ m ² h ⁻¹)	ER
1	36.6	33.8	10.01 ± 1.39	79.85	0.26 ± 0.04
2	31.3	31.2	9.81 ± 1.75	87.98	0.18 ± 0.03

El flujo promedio de estas filtraciones fue de 83.92 L bar⁻¹ m² h⁻¹, con una presión promedio de 9.91 bar lo que determina el proceso como *nanofiltración* de acuerdo con los criterios establecidos en la tabla 4.

Se realizó una prueba t-pareada a un NC del 95% con la finalidad de comprobar que no haya diferencia significativa entre las 2 filtraciones en relación a la presión con un valor de $p = 0.045$.

Por su parte, el análisis por SEM-EDX corrobora la remoción de uranio en la membrana (figura 42).

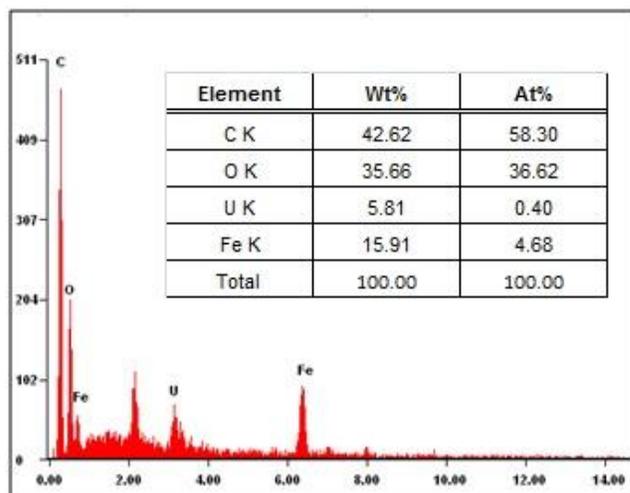
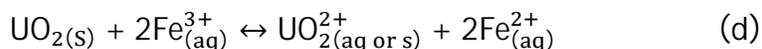
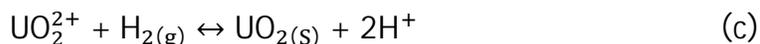
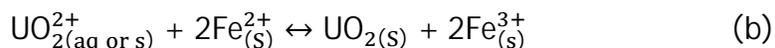
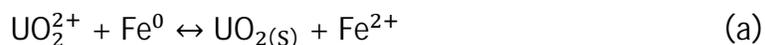


Figura 42. EDX que corrobora la remoción del uranio

El análisis hecho por SEM mostró que el Fe6H tuvo la mejor dispersión de carbón, ya que en el Fe24H se observó material aglomerado. A esto se le atribuye que la ER haya disminuido ligeramente en el Fe24H ya que el porcentaje de adsorción aumenta cuando el tamaño de partícula del carbón es muy pequeño (<0.125 mm) (Kutahyalı and Eral 2004) tal como se mostró en el análisis de especiación. Aunado a esto, la cantidad de carbón en la que se obtuvo la mayor adsorción se ha obtenido usando 0.1 g de CA (Saleem et al., 2010) siendo que cada membrana de este experimento tiene 0.005 g de CA. En los experimentos de adsorción efectuados en forma hidrostática el tiempo de equilibrio para lograr la mayor adsorción es de 2 y 3 h (Kutahyalı and Eral 2004; Mellah, Chegrouche et al. 2006), mientras que en este experimento que fue desarrollado en forma hidrodinámica el tiempo de filtración fue de 2.87 h por lo que se podría suponer que las filtraciones se realizaron en equilibrio.

El aumento de la ER a pH 8.0 se puede atribuir al acomplejamiento que forma el ion uranilo, lo que ocasiona que el tamaño molecular aumente y en este caso la remoción de uranio se realizaría por la obstrucción de poros de la membrana. En este experimento se usó cloruro férrico, ya que el ion Fe^{3+} se comporta como una barrera reactiva que tiene una solubilidad muy baja en el intervalo del pH neutro y precipita en forma de $Fe(OH)_3$ (Simon, Segebade et al. 2003).

En investigaciones reportadas se ha comprobado la remoción de uranio a través de hierro elemental, Fe^0 , que al interactuar con el ion uranilo UO_2^{2+} se obtiene Fe^{2+} , el cual se oxidará a Fe^{3+} en la presencia de más iones de uranilo, produciendo una reducción del uranio. Este U(IV), pasa a $UO_{2(s)}$, por lo que precipitará y podrá ser retenido por la membrana. Este mismo $UO_{2(s)}$ podrá reaccionar con Fe^{3+} volviendo a reoxidarse para regenerar al ion uranilo. Las reacciones del mecanismo propuestas por Noubactep (Noubactep, Schöner et al. 2006) son :



La re-oxidación del U(IV) a U(VI) - reducción de Fe(III) a Fe (II) y la reducción de U(VI) a U(IV) con la oxidación de Fe(0) a Fe(II) suceden simultáneamente siendo esta última reacción en la superficie de las partículas de hierro (Dickinson and Scott 2010).

En la investigación realizada por Charlet en 1998 descrita en las investigaciones de Crane se aceptó que la reducción del uranio ambiental se lleva a cabo principalmente por la relación Fe(II)/Fe(III) más que por la relación Fe(0)/Fe(II). También afirma que la remoción de uranio sucede a pH mayores que el punto de carga cero para los óxidos de hierro descritos por Cornell y Schwertmann en 2003, esto es de pH 6.0 a pH 8.0. En estas condiciones las superficies de las partículas están en equilibrio electroquímico con el medio acuoso y por lo tanto tendrá una carga neta negativa (Crane, Dickinson et al. 2011). Si este efecto se une a la funcionalización que se obtuvo del CA que también es de carga negativa limitará sus reacciones al UO_2^{2+} : En el gráfico de especiación aparecen UO_2OH^+ , $(\text{UO}_2)_2\text{OH}^{3+}$, $(\text{UO}_2)_2(\text{OH})_2^{2+}$ y repelerá el CA repelerá los complejos $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$, $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$, $(\text{UO}_2)_2\text{CO}_3(\text{OH})_3^-$, $(\text{UO}_2)_3(\text{CO}_3)_6^{6-}$, $\text{UO}_2(\text{OH})_3^-$, $\text{UO}_2(\text{OH})_4^{2-}$ y $(\text{UO}_2)_2\text{CO}_3(\text{OH})_3^-$.

En la solución 1 (nitrato de uranilo) que se usó en este experimento, el análisis del ICP-MS detecto Ca y Mg en concentraciones de 0.339 y 1.035 mg L⁻¹, respectivamente (ver tabla 24). Estos tienen un efecto muy pequeño en la adsorción del uranio. (Hsi and Langmuir 1985; Shuibo, Chun et al. 2009).

Los análisis del EDX de los carbones dopados con Fe mostraron la presencia de Al en las partículas que se observaron. Cabe mencionar que la celda en donde se coloca la membrana es de aluminio. Si el aluminio se presenta en forma de Al_2O_3 puede reducir al uranilo en presencia de HCO_3^- (Regenspurg, Schild et al. 2009). Además se obtienen precipitados a pH >5.0, que forman oligómeros que toman parte en la formación de precipitados, los cuales han sido estudiados por espectroscopia IR (Yusov, Budantseva et al. 2001).

Los experimentos de adsorción se realizaron expuestos a la presión atmosférica por lo que está presente el CO_2 , dando origen al carbonato al solubilizarse en el medio acuoso. Los complejos con carbonatos $(\text{UO}_2)_2\text{CO}_3(\text{OH})_3^-$, $(\text{UO}_2)_3(\text{CO}_3)_6^{6-}$, $\text{UO}_2(\text{OH})_3^-$, $\text{UO}_2(\text{OH})_4^{2-}$, $(\text{UO}_2)_2\text{CO}_3(\text{OH})_3^-$ y los predominantes $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$ y $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$, en la presencia de CO_3^{2-} o HCO_3^- en medios acuosos el uranilo es altamente móvil. Son compuestos muy estables que inhiben la adsorción y favorecen la desadsorción a pH alcalinos (Hsi and Langmuir 1985).

La formación de hidróxidos de hierro FeOH^{2+} , $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$ son predominantes a pH 3.0 y conforme aumenta el pH empieza a disminuir su concentración, lo que indicaría una reacción con los complejos carbonatos-uranio negativos. De la misma manera, el ion $\text{Fe}(\text{OH})_4^-$, que aumenta a partir de pH 4.0, puede mejorar la remoción de uranio al reaccionar con el uranilo y en presencia del carbonato atmosférico formar complejos carbonato-uranio. Entonces se realiza una co-adsorción en las partículas de CA, las cuales actúan como puntos de nucleación (Villalobos-Rodríguez, Montero-Cabrera et al. 2012).

De acuerdo a lo encontrado en el análisis de especiación, el hierro a esos pH se encuentra formando hidroxí(óxidos) precipitados y el uranio, especies carbonatadas aniónicas. En otros trabajos sobre remoción de uranio con compuestos de hierro, se han postulado varios mecanismos de acción.

El uso de hierro cero-valente (Fe^0) en forma de nanopartícula para la remediación de agua contaminada, ha mostrado remociones del 98-98.5% de agua, mediante un mecanismo de reducción del uranio (Dickinson and Scott 2010; Crane, Dickinson et al. 2011). Sin embargo, Noubactep (Noubactep, Schöner et al. 2006) encontró que más que la reacción de reducción de uranio, el mecanismo predominante es una coprecipitación del $\text{U}(\text{VI})$ en productos de corrosión, oxidados, en la superficie del hierro cero valente.

Crane y colaboradores (Crane, Dickinson et al. 2011), realizaron la remediación de agua con altos contenidos de uranio utilizando nanopartículas de Fe^0 . Con este método alcanzaron una remoción de hasta un 98% del contenido total, logrando disminuir el contenido de uranio, por debajo del límite máximo permitido por la EPA y la WHO de 10 ppb. Ellos explican que se lleva a cabo una reacción redox por parte del hierro cero valente, lo cual implica una reducción del uranilo de $\text{U}(\text{VI})$ a $\text{U}(\text{IV})$. En el caso del sistema en el que se utiliza Fe_3O_4 , se tiene una disminución en la remoción, logrando menos de un 20%, por lo que se postula que el principal mecanismo es la reducción del uranilo. En el caso en el que se tiene mayor disponibilidad de Fe^0 , ésta se lleva a cabo preferentemente. Sin embargo, en experimentos de más de una semana, se observa la liberación del uranio, debido a la acción de acomplejantes tales como los carbonatos y sus especies ácido-base.

De todo esto podemos deducir, de acuerdo a lo enunciado anteriormente, que en el caso del carbón dopado la cantidad de hierro disponible para interactuar con el uranilo, es más efectiva que en el caso de tener hierro en solución. Para las soluciones don hierro disuelto, al formarse el precipitado de hierro, éste interactuará en su forma de óxido, que como lo demuestran los trabajos

mencionados, no logran remociones efectivas al tener al hierro en forma de partícula en disolución. Por su parte, la membrana no muestra un rechazo suficiente, comparado con el caso de emplear carbonos dopados de hierro en el material polimérico.

V. CONCLUSIONES FINALES

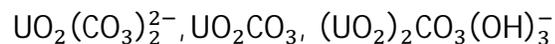
- ❖ El hierro juega un papel importante en la remoción de uranio en bajas concentraciones del agua potable en pH alrededor del neutro.
- ❖ El monohidróxido de hierro es grupo funcional que se adsorbe en la superficie del carbón. A pH 6, las especies dominantes son los carbonatos de uranilo, los cuales se adsorben en la superficie del ion hidróxido ferroso.
- ❖ El hidróxido ferroso ahora toma lugar como centro de nucleación y adsorbe a los carbonatos de uranilo.
- ❖ La buena dispersión del carbón en la matriz polimérica aumenta la superficie de contacto lo que proporciona una mayor interacción entre el carbón y el uranio y promueve la remoción del uranio.
- ❖ La remoción de uranio se aumenta por efecto del carbón activo dopado con hierro (ya que depende del contenido de hierro), del pH y de la rugosidad de la membrana, consiguiendo hasta un 47% de remoción a pH 8.
- ❖ La adición de hierro a la solución de nitrato de uranilo favorece la remoción de uranio, pero se vuelve dependiente del pH, ya que a pH 8 el hierro empieza a precipitar en filtraciones largas.
- ❖ La eficiencia de remoción en términos generales se ve afectada por el tipo de carbón y el pH, pero se favorece con la interacción de ambos de acuerdo al modelo propuesto.

5.1 Discusión.

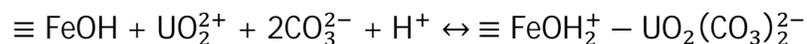
5.1.1 PARTE I CARBÓN ACTIVADO Y MEMBRANAS DE CTA-CA

- ✓ El carbón activado LQ1000 tuvo una capacidad de adsorción de uranio de 17 mg/g de uranio, con una cantidad de adsorbente de 0.1 g, en agitación durante 12 h a temperatura ambiente.
- ✓ La carga de carbón de 1 a 3 % no cambia significativamente la resistencia mecánica ni la rugosidad, sin embargo una alta carga de carbón ocasiona la formación de aglomeramientos.
- ✓ El análisis de ICP-MS de la solución de pechblenda mostró una gran cantidad de elementos químicos. Para disminuir esa interferencia a continuación se realizaron filtraciones de soluciones de nitrato de uranio comercial.

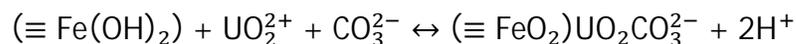
Considerando los compuestos:



- a) Las partículas de carbón actúan como centro de nucleación para la adsorción del hierro, seguido por un acomplejamiento superficial del uranio por el hierro adsorbido.



- b) Co-adsorción de uranio (como una molécula neutra) y el hierro toma lugar en el CA



5.1.2 PARTE II MEMBRANAS DE CTA-FeAC

- ✓ La sonicación favoreció la dispersión del carbón en la matriz, se formaron pocos aglomeramientos, siendo mayor en la Fe3H. Los resultados de AFM corroboran la variabilidad de la superficie observada por SEM.
- ✓ Las membranas con Fe mostraron las mayores remociones de uranio y también se observa interacciones entre pH y carbón.
- ✓ El proceso de filtración se determinó como nanofiltración con una presión promedio 8.9 bar.
- ✓ La mayor remoción se obtuvo a pH 8 con la membrana que tuvo menor rugosidad y mayor contenido de hierro en el carbón.
- ✓ El análisis por SEM mostró que el Fe6H tuvo la mejor dispersión de carbón, en el Fe24H se observó material aglomerado. A esto se le atribuye que la ER haya disminuido ligeramente en el Fe24H ya que el porcentaje de adsorción aumenta cuando el tamaño de partícula del carbón es muy pequeño (<0.125 mm) (Kutahyali and Eral 2004).
- ✓ El modelo propuesto establece que la ER aumenta con la interacción pH-CA.
- ✓ La optimización se obtiene a un pH 6 y con 7.32% de Fe

5.1.3 PARTE III MEMBRANAS DE CTA-AC con Fe en disolución.

- ✓ La mayoría de los complejos de uranio se forman a pH 6 y disminuyen a pH 8.
- ✓ Análisis de SEM y AFM muestra baja rugosidad en la membrana, presentando buena dispersión del carbón que fomenta el área de contacto debido a que hay pocas partículas aglomeradas.
- ✓ El contenido de Fe favorece la remoción de uranio, sin embargo a pH 8 el hierro puede precipitar lo que ocasionó que la remoción disminuyera.
- ✓ El proceso de filtración se determinó como nanofiltración con una presión promedio de 8.1 bar.
- ✓ La remoción de uranio se corroboró con una filtración exhaustiva, la cual se verificó con análisis de SEM-EDX, obteniéndose un 21% de rechazo
- ✓ El aumento de la ER a pH 8.0 se puede atribuir al acomplejamiento que forma el ion uranilo, lo que ocasiona que el tamaño molecular aumente y en este caso la remoción de uranio se realizaría por la obstrucción de poros de la membrana. En este experimento se usó cloruro férrico, ya que el hierro tiene una solubilidad muy baja en el intervalo del pH neutro y precipita en forma de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ (Simon, Segebade et al. 2003).

VI. BIBLIOGRAFIA

- [1] <http://www.un.org/spanish/waterforlifedecade/scarcity.shtml> (consulta 12/07/2012)
- [2] <http://www.fao.org/newsroom/es/focus/2007/1000521/index.html> (consulta 12/07/2012)
- [3] <http://pnd.calderon.presidencia.gob.mx/sustentabilidad-ambiental/agua.html> (consulta 12/07/2012)
- [4] http://www.conacyt.gob.mx/fondos/FondosMixtos/Chihuahua/Documents/Chihuahua_Demandas-Especificas_2008-02.pdf (consulta 12/07/2012)
- [5] <http://www.conagua.gob.mx/CONAGUA07/Publicaciones/Publicaciones/SGP-1-11-EAM2011.pdf> (consulta 12/07/2012)
- [6] http://www.agua.org.mx/index.php?option=com_content&task=view&id=8887&Itemid=89&date=2009-07-01 (consulta 12/07/2012)
- [7] <http://www.epa.gov/radiation/radionuclides/uranium.html> (consulta 27/07/2012)
- [8] http://es.wikipedia.org/wiki/Carb%C3%B3n#Tipos_de_carb.C3.B3n
- [9] http://www.oviedocorreio.es/personales/carbon/carbon_mineral/carbon%20mineral.htm
- [10] <http://www.carbonapelsa.com.mx/pages/spanish/carbonactivado.html>
- Keith-Roach M. and E.P. Achterberg. 2005. Radiochemical methods/Uranium. Pp 44-49.
- Reyes Baeza, J. 2008. Cuarto Informe de Gobierno del Estado de Chihuahua. Administración 2004-2010, Chihuahua, Chih., México.
- Villalobos Rodríguez Rubén. 2007. "Remoción de uranio por medio de membranas de triacetato de celulosa con carbón activado". Centro de Investigación en Materiales Avanzados. Chihuahua, Chih., México.
- Montero Cabrera M.E. 2003. Curso de Protección Radiológica para Personal Ocupacionalmente Expuesto. Autorización de la CNSNS # AOO.212/3017/2003. Pp. 2-12.
- Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR). 2011. Toxicological Profile for Uranium. Federal public health agency of the U.S Department of Health and Human Services.
- Fan Anna. 2001. Public Health Goal for Uranium in Drinking Water. California Environmental Protection Agency.
- Rueda Ramírez Adrian. 2005. "Métodos de solvatación química para la reducción del tamaño de partícula de carbón activado". Facultad de Ciencias Químicas. Universidad Autónoma de Chihuahua, Chihuahua, México.

- Abbasi, W. A. and M. Streat (1994). "Adsorption of Uranium from Aqueous Solutions Using Activated Carbon." Separation Science and Technology 29(9): 1217-1230.
- Baeza, A., A. Salas, et al. (2008). "Determining factors in the elimination of uranium and radium from groundwaters during a standard potabilization process." Science of The Total Environment 406(1-2): 24-34.
- Baker, R. W. (2004). Membrane technology and applications, Wiley.
- Ballinas-Casarrubias, L., L. P. Terrazas-Bandala, et al. (2006). "Structural and performance variation of activated carbon-polymer films." Polymers for Advanced Technologies 17(11-12): 991-999.
- Barton, C. S., D. I. Stewart, et al. (2004). "Performance of three resin-based materials for treating uranium-contaminated groundwater within a PRB." Journal of Hazardous materials 116(3): 191-204.
- Colmenero Sujo, L., M. E. Montero Cabrera, et al. (2004). "Uranium-238 and thorium-232 series concentrations in soil, radon-222 indoor and drinking water concentrations and dose assessment in the city of Aldama, Chihuahua, Mexico." Journal of Environmental Radioactivity 77(2): 205-219.
- Crane, R. A., M. Dickinson, et al. "Magnetite and zero-valent iron nanoparticles for the remediation of uranium contaminated environmental water." Water Research 45(9): 2931-2942.
- Crane, R. A., M. Dickinson, et al. (2011). "Magnetite and zero-valent iron nanoparticles for the remediation of uranium contaminated environmental water." Water Research 45(9): 2931-2942.
- Cheryan, M. (1998). "Applications ch. 8." Ultrafiltration and Microfiltration Handbook 393.
- Dias, J. M., M. C. M. Alvim-Ferraz, et al. (2007). "Waste materials for activated carbon preparation and its use in aqueous-phase treatment: A review." Journal of Environmental Management 85(4): 833-846.
- Dickinson, M. and T. B. Scott (2010). "The application of zero-valent iron nanoparticles for the remediation of a uranium-contaminated waste effluent." Journal of Hazardous Materials 178(1-3): 171-179.
- Dodge, C. J., A. J. Francis, et al. (2002). "Association of uranium with iron oxides typically formed on corroding steel surfaces." Environmental Science & Technology 36(16): 3504-3511.
- Domingo, J. L. (2001). "Reproductive and developmental toxicity of natural and depleted uranium: a review." Reproductive Toxicology 15(6): 603-609.
- Donat, R. (2009). "The removal of uranium (VI) from aqueous solutions onto natural sepiolite." The Journal of Chemical Thermodynamics 41(7): 829-835.
- Duff, M. C. and C. Amrhein (1996). "Method for the separation of uranium(IV) and (VI) oxidation states in natural waters." Journal of Chromatography A 743(2): 335-340.
- El-Sayed, A. A. (2008). "Kinetics and thermodynamics of adsorption of trace amount of uranium on activated carbon." Radiochimica Acta 96(8): 481-486.
- Favre-Réguillon, A., G. Lebizit, et al. (2008). "Selective removal of dissolved uranium in drinking water by nanofiltration." Water Research 42(4-5): 1160-1166.
- Fierro, V., G. Muñoz, et al. (2009). "Arsenic removal by iron-doped activated carbons prepared by ferric chloride forced hydrolysis." Journal of Hazardous Materials 168(1): 430-437.
- Gäfvvert, T., C. Ellmark, et al. (2002). "Removal of radionuclides at a waterworks." Journal of Environmental Radioactivity 63(2): 105-115.
- Gascoyne, M. (1992). Geochemistry of the actinides and their daughters. Uranium Series Disequilibrium. Applications to Earth, Marine, and Environmental Science. M. Ivanovich and R. S. Harmon. Oxford, UK, Clarendon Press: 34-61.

- Geise, G. M., H. B. Park, et al. (2011). "Water permeability and water/salt selectivity tradeoff in polymers for desalination." Journal of Membrane Science 369(1&"2): 130-138.
- Gómez, P., A. Garralón, et al. (2006). "Modeling of geochemical processes related to uranium mobilization in the groundwater of a uranium mine." Science of the Total Environment 366(1): 295-309.
- Grenthe, I. and B. Lagerman (1991). "Studies on metal carbonate equilibria. 22. A coulometric study of the uranium (VI)-carbonate system, the composition of the mixed hydroxide carbonate species." Acta Chemica Scandinavica 45: 122-128.
- Hanra, A. M. and V. Ramachandran (1996). "RO performance analysis of cellulose acetate and TFC polyamide membrane systems for separation of trace contaminants." Desalination 104(3): 175-183.
- Horcas, I., R. Fernandez, et al. (2007). "WSXM: A software for scanning probe microscopy and a tool for nanotechnology." Review of Scientific Instruments 78(1): 013705.
- Hsi, C.-k. D. and D. Langmuir (1985). "Adsorption of uranyl onto ferric oxyhydroxides: Application of the surface complexation site-binding model." Geochimica et Cosmochimica Acta 49(9): 1931-1941.
- Huikuri, P., L. Salonen, et al. (1998). "Removal of natural radionuclides from drinking water by point of entry reverse osmosis." Desalination 119(1-3): 235-239.
- Ivanovich, M. and R. S. Harmon (1992). Uranium-series disequilibrium: applications to earth, marine, and environmental sciences, Clarendon Press.
- Katsoyiannis, I. A. (2007). "Carbonate effects and pH-dependence of uranium sorption onto bacteriogenic iron oxides: Kinetic and equilibrium studies." Journal of Hazardous Materials 139(1): 31-37.
- Krestou, A., A. Xenidis, et al. (2004). "Mechanism of aqueous uranium(VI) uptake by hydroxyapatite." Minerals Engineering 17(3): 373-381.
- Kryvoruchko, A. P., L. Y. Yurlova, et al. (2004). "Ultrafiltration removal of U(VI) from contaminated water." Desalination 162: 229-236.
- Kurttio, P., L. Salonen, et al. (2006). "Well water radioactivity and risk of cancers of the urinary organs." Environmental Research 102(3): 333-338.
- Kutahyalı, C. and M. Eral (2004). "Selective adsorption of uranium from aqueous solutions using activated carbon prepared from charcoal by chemical activation." Separation and Purification Technology 40(2): 109-114.
- L'Annunciata, M. F. and M. J. Kessler (2003). Liquid Scintillation Analysis: Principles and Practices. Handbook of Radioactivity Analysis. M. F. L'Annunciata. New York, USA, Elsevier Science.
- Langmuir, D. (1978). "Uranium solution-mineral equilibria at low temperatures with applications to sedimentary ore deposits." Geochimica et Cosmochimica Acta 42: 547-569.
- Langmuir, D. (1997). Aqueous Environmental Geochemistry. Upper Saddle River, NJ, USA, Prentice Hall.
- Manjarrez Nevárez, L., L. Ballinas Casarrubias, et al. (2011). "Biopolymers-based nanocomposites: Membranes from propionated lignin and cellulose for water purification." Carbohydrate Polymers 86(2): 732-741.
- Mellah, A., S. Chegrouche, et al. (2006). "The removal of uranium(VI) from aqueous solutions onto activated carbon: Kinetic and thermodynamic investigations." Journal of Colloid and Interface Science 296(2): 434-441.
- Mulder, M. (1996). Basic principles of membrane technology, Springer.
- Muñiz, G., V. Fierro, et al. (2009). "Synthesis, characterization and performance in arsenic removal of iron-doped activated carbons prepared by impregnation with Fe(III) and Fe(II)." J Hazard Mater 165(1-3): 893-902.

- Noubactep, C., A. Schöner, et al. (2006). "Mechanism of uranium removal from the aqueous solution by elemental iron." Journal of Hazardous Materials 132(2-3): 202-212.
- Osmond, J. K. and J. B. Cowart (1992). Ground Water. Uranium Series Disequilibrium. Applications to Earth, Marine, and Environmental Science. M. Ivanovich and R. S. Harmon. Oxford, UK, Clarendon Press: 290-333.
- Parks, G. A. and D. C. Pohl (1988). "Hydrothermal solubility of uraninite." Geochimica et Cosmochimica Acta 52(4): 863-875.
- Phillips, D. H., B. Gu, et al. (2008). "Uranium removal from contaminated groundwater by synthetic resins." Water Research 42(1-2): 260-268.
- Prat, O., E. Ansoborlo, et al. (2011). "From cell to man: Evaluation of osteopontin as a possible biomarker of uranium exposure." Environment International 37(4): 657-662.
- Qadeer, R., J. Hanif, et al. (1992). "Effect of alkali metals, alkaline earth metals and lanthanides on the adsorption of uranium on activated charcoal from aqueous solutions." Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry 165(4): 243-253.
- Raff, O. and R.-D. Wilken (1999). "Removal of dissolved uranium by nanofiltration." Desalination 122(2-3): 147-150.
- Regenspurg, S., D. Schild, et al. (2009). "Removal of uranium(VI) from the aqueous phase by iron(II) minerals in presence of bicarbonate." Applied Geochemistry 24(9): 1617-1625.
- Reyes-Cortés, M., L. Fuentes-Cobas, et al. (2010). "Uranium minerals from the San Marcos District, Chihuahua, Mexico." Mineralogy and Petrology 99(1): 121-132.
- Sagle, A. and B. Freeman (2004). "Fundamentals of membranes for water treatment." The future of desalination in Texas 2: 137-153.
- Saleem, M., M. Afzal, et al. (1992). "Selective Adsorption of Uranium on Activated Charcoal from Electrolytic Aqueous Solutions." Separation Science and Technology 27(2): 239-253.
- Scott, K. (1995). Handbook of industrial membranes, Elsevier Science.
- Schierz, A. and H. Zanker (2009). "Aqueous suspensions of carbon nanotubes: Surface oxidation, colloidal stability and uranium sorption." Environmental Pollution 157(4): 1088-1094.
- Semião, A. J. C., H. M. A. Rossiter, et al. (2010). "Impact of organic matter and speciation on the behaviour of uranium in submerged ultrafiltration." Journal of Membrane Science 348(1-2): 174-180.
- Shin, D. H., N. Kim, et al. (2011). "Modification to the polyamide TFC RO membranes for improvement of chlorine-resistance." Journal of Membrane Science 376(1-2): 302-311.
- Shuibo, X., Z. Chun, et al. (2009). "Removal of uranium (VI) from aqueous solution by adsorption of hematite." Journal of Environmental Radioactivity 100(2): 162-166.
- Simon, F.-G., C. Segebade, et al. (2003). "Behaviour of uranium in iron-bearing permeable reactive barriers: investigation with ²³⁷U as a radioindicator." The Science of The Total Environment 307(1-3): 231-238.
- Simon, F. G., V. Biermann, et al. (2008). "Uranium removal from groundwater using hydroxyapatite." Applied Geochemistry 23: 2137-2145.
- Singh, P. S., A. P. Rao, et al. (2011). "Techniques for characterization of polyamide thin film composite membranes." Desalination 282(0): 78-86.
- Tan, I. A. W., A. L. Ahmad, et al. (2008). "Preparation of activated carbon from coconut husk: Optimization study on removal of 2,4,6-trichlorophenol using response surface methodology." Journal of Hazardous materials 153(1-2): 709-717.
- Teng, H., T.-S. Yeh, et al. (1998). "Preparation of activated carbon from bituminous coal with phosphoric acid activation." Carbon 36(9): 1387-1395.

- Van Wagner, E. M., A. C. Sagle, et al. (2009). "Effect of crossflow testing conditions, including feed pH and continuous feed filtration, on commercial reverse osmosis membrane performance." Journal of Membrane Science 345(1&2): 97-109.
- Villalba, L., M. E. Montero-Cabrera, et al. (2006). "Natural radioactivity in groundwater and estimates of committed effective dose due to water ingestion in the state of Chihuahua (Mexico)." Radiation Protection Dosimetry 121(2): 148-157.
- Villalobos-Rodríguez, R., M. E. Montero-Cabrera, et al. (2012). "Uranium removal from water using cellulose triacetate membranes added with activated carbon." Applied Radiation and Isotopes 70(5): 872-881.
- Waite, T. D., J. A. Davis, et al. (1994). "Uranium (VI) adsorption to ferrihydrite: Application of a surface complexation model." Geochimica et Cosmochimica Acta 58(24): 5465-5478.
- Wang, G., J. Liu, et al. (2009). "Adsorption of uranium (VI) from aqueous solution onto cross-linked chitosan." Journal of Hazardous Materials 168(2-3): 1053-1058.
- Yusov, A. B., N. A. Budantseva, et al. (2001). "Interaction of Aluminium(III) with Uranyl Ions in the Course of Joint Hydrolysis." Russian Journal of Coordination Chemistry 27(11): 776-782.
- Puigdomenech I. 2009. Hydra/Medusa Chemical Equilibrium Database and Plotting Software, Inorganic Chemistry. KTH Royal institute of Technology Stockholm, Sweden.
- Chang Raymond. 2002. Química nuclear. Felipe Hernández Carrasco. Química. McGrawHill. México, D.F. pp 909-919.
- Whitten K.W, Davis R.E., Peck M.L. 1998. Química nuclear. Concepción Fernández Madrid. Química general. McGrawHill. Madrid, España. Pp 923-931, 935,936.
- Tippens P.E. 1996. La física nuclear y el núcleo. Javier López Campoy. Física: Conceptos y aplicaciones. McGrawHill. México, D.F. Pp 891-909.
- Resnick R., Halliday D., Krane K.S. 2002. Física nuclear. Javier Enrique Callejas. Física: Volumen 2. CECSA. Pp 1129-1140.
- Serway R.A., Moses C.J., Moyer C.A. 2006. Estructura nuclear. Pedro de la Garza Rosales y Alejandro A. Gómez Ruiz. Física moderna. Thomson. México, D.F. Pp. 463-469, 479-493.
- Eisberg R., Resnick R. 2008. Decaimiento nuclear y reacciones nucleares. Guillermo Aguilar Sahagún. Física cuántica: átomos, moléculas, sólidos, núcleos y partículas. Limusa Wiley. México, D.F. Pp. 635-653, 660-668.
- Gautreau R. and Savin W. 2001. Decaimiento de núcleos inestables. Felipe Hernández Carrasco. Física moderna. McGrawHill. México, D.F. Pp. 225-230.
- Fengel D., Wegener G. 1984. Cellulose. Georg Wagner. Wood: Chemistry, Ultraestructure, Reactions. Walter de Gruyter. Berlin, Germany. Pp. 66-73. 496-502.
- Carey F.A. 1999. Carbohidratos. Concepción Fernández Madrid. Química orgánica. McGrawHill. Madrid, España. Pp. 915-917.
- Morrison y Boyd. 1998. Carbohidratos II: Disacáridos y polisacáridos. Química orgánica. Pearson-Addison Wesley. Estado de México, México. Pp. 1317-1319.
- Casey J.P. 1990. Celulosa y hemicelulosa. Pulpa y papel: Química y Tecnología química. Limusa. México, D.F. Pp. 29-36, 49-59.

ANEXO 1. Fundamentos de la detección por centelleo líquido.

La técnica de LSC consiste en colocar la muestra radiactiva dentro de un recipiente de vidrio o plástico, llamado vial de centelleo, y añadir un cóctel especial de centelleo. Los viales de plástico son combustibles y por lo tanto más fáciles de disponer como residuo, más baratos e irrompibles, y exhiben niveles de fondo más bajos que el vidrio. Los viales de vidrio tienen la ventaja de la transparencia para visualizar la muestra y permitir la inspección de propiedades indeseables tales como el color y residuos, son químicamente inertes, haciéndolos adecuados para usarse con reactivos agresivos y cuando se usan disolventes.

El cóctel de centelleo es una mezcla que incluye un solvente, centellantes y un surfactante (detergente) al cual se le llama “cóctel emulsificante”. El cóctel se usa porque la mayoría de las especies radioactivas están presentes en forma acuosa, y como tal no son miscibles con solventes aromáticos. El solvente es generalmente tolueno, xileno, pseudocumeno u otro solvente alquilo benceno, el emulsificador es un detergente tipo molecular que propicia la mezcla de muestras acuosas tal como los alquilofenoles etoxilados o el mono/di-éster fosfato y el centellador es un soluto fluorescente tal como el 2,5-difeniloxazole (PPO) (L'Annunziata, 1998 y www.perkinelmer.com, consulta: 17/10/2006).

La figura 43 muestra una ilustración gráfica de la manera en que la radiación emitida interactúa con el cóctel que lleva el conteo que es registrado por el sistema.

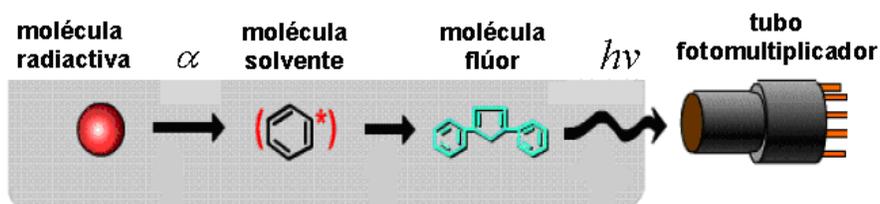


Figura 43. Esquema de la manera en que se detectan las emisiones radiactivas.

El primer paso de este proceso es la interacción de la radiactividad con las moléculas del solvente del cóctel de centelleo líquido. Las moléculas del solvente son de naturaleza orgánica y contienen por lo menos un anillo aromático. Estas moléculas pueden fácilmente aceptar la energía liberada en el proceso de decaimiento nuclear. El resultado es que las moléculas de solvente se excitan y transfieren su energía a la molécula de flúor (centellante). Al transferir esta energía se perturba la órbita de la nube de electrones del centellante subiendo su estado de excitación. Estas moléculas de centellante pierden rápidamente su energía regresando a su estado basal y la energía liberada es en forma de destellos de luz en el rango de longitud de onda de 375 a 430 nm para cada decaimiento radiactivo que ocurre en el cóctel.

La longitud de onda de la emisión depende del centellante disuelto en el cóctel, y la intensidad o brillantez del destello de luz que se produce es función de la energía y el tipo de decaimiento nuclear.

El decaimiento α es liberado con una energía específica (monoenergética) en el rango de 2 a 8 MeV. Cuando el decaimiento α ocurre en el cóctel, la partícula α interactúa con el flúor del cóctel para producir luz (aproximadamente 1 fotón por keV de la energía original del decaimiento). La intensidad de la luz se convierte en un pulso eléctrico de una magnitud proporcional a la intensidad de la luz a través de un tubo fotomultiplicador.

Comparando el rango en centímetros de una partícula α de 5 MeV con una partícula β de 0.2 MeV, la partícula α viaja aproximadamente una décima parte de la distancia de la partícula β . La carga y masa más altas de la partícula α son responsables de este reducido rango y son menos eficientes en transferir la energía de excitación al solvente y al centellante. Las partículas α producen una luz en el cóctel de alrededor de una décima parte de la intensidad por unidad de partícula de la energía de las partículas β . Por lo tanto, para partículas α , las cuales son monoenergéticas, un pico único de la altura del pulso es visto para cada decaimiento α , a una altura de pulso equivalente de la décima parte de su energía original en el decaimiento nuclear. En consecuencia, las alturas de los pulsos de las partículas α y β en la misma muestra a veces se superponen aún cuando las partículas α emitidas de ciertos núclidos radiactivos son de energía 10 veces más grandes que la energía máxima de las partículas β emitidas por otros radionúclidos de la misma muestra. La eficiencia del conteo es casi del 100% para casi todos los decaimientos α usando un cóctel de centelleo líquido, debido a sus únicas características espectrales de la altura del pulso de la detección α en un LSC y a su lento tiempo de decaimiento.

A principios de 1970 la investigación ha desarrollado espectrómetros de centelleo líquido que pueden rechazar los pulsos producidos por radiación beta o gamma, y proporcionan un instrumento que puede medir radiación de partículas alfa con buena resolución, alta eficiencia de conteo y bajo fondo. Esto dio lugar al desarrollo de la espectrometría alfa de centelleo líquido de rechazo del fotón del electrón (PERALS, por sus siglas en inglés: Photon Electrón Rejecting Alpha Liquid Scintillation).

El desarrollo del PERALS ha resuelto dos problemas de la espectrometría alfa de centelleo líquido: (1) las pobres resoluciones de energía y (2) la interferencia causada por la superposición espectral de emisores beta y gamma en la misma muestra. Para proporcionar un espectro limpio de la altura del pulso de la partícula alfa sin la interferencia de la partícula beta, el espectrómetro PERALS discrimina los eventos α de los β en el líquido centellante.

El tiempo de decaimiento del pulso de las emisiones de luz de los eventos α y β son también diferentes. Un pulso α en el proceso de centelleo puede ser de 35 a 40 ns más largo que un pulso producido por un evento β . Usando esta característica, se puede llevar a cabo el análisis simultáneo en el mismo rango de energía.

El detector hace uso de la discriminación del perfil del pulso (PSD por sus siglas en inglés) que puede aprovechar la duración del tiempo de decaimiento producido por la luz de las interacciones de las partículas alfa en el centellante y rechazar el rápido decaimiento de la luz producida por las interacciones de las partículas beta o rayos gamma.

El LSC está equipado con circuitos capaces de analizar radionúclidos que emiten partículas alfa y beta en la misma muestra. Estos detectores pueden usar el análisis de decaimiento de pulso (PDA por sus siglas en inglés) o análisis del perfil del pulso (PSA por sus siglas en inglés) para diferenciar los eventos de decaimiento alfa y beta. En el PDA un discriminador del decaimiento del tiempo del pulso, referido como discriminador del decaimiento del pulso (PDD, por sus siglas en inglés), monitorea la duración del tiempo para un pulso procedente de la emisión de un fotón. Como se describió anteriormente, las interacciones alfa con el centellante tiene una duración mayor que las interacciones beta. Esto es debido a la desexcitación más larga y a los procesos de emisión de luz en las interacciones centellante-partícula α . La diferencia real en la duración de los decaimientos entre eventos α y β depende de la composición química del centellante empleado.

Los detectores que usan PSA para discriminar entre eventos α y β toman ventaja de la longitud más grande del pulso producido por α comparado con el pulso producido por β . En el PSA, la proporción del área de la cola de un pulso, empezando 50 ns después del inicio del pulso, se compara con el área total del pulso, el cual proporciona un método de asignar a un pulso un evento β (pulso corto) o a un evento α (pulso largo). El LSC cuenta con dos analizadores multicanales. El pulso de todos los eventos procedentes de las emisiones de fotones de centelleo con un tiempo de decaimiento más largo que el establecido por el PDD son enviados al α -MCA y los que tienen una duración más corta son enviados al β -MCA. Por lo tanto es necesario encontrar la colocación óptima del PDD para obtener la mejor separación de las actividades alfa y beta de las mezclas en distintos MCA (L'Annunziata, 1998 y www.perkinelmer.com, consulta 17/10/2006).

Un contador con separación alfa-beta es el Triahler Hidex (figura 44), el contador de centelleo líquido puede distinguir entre diferentes isótopos y diferentes tipos de energía emitidos por cualquier isótopo. En general el LSC lleva a cabo las siguientes funciones:

- ◆ Sensar los destellos de luz del radioisótopo y convertir esta energía a voltajes que son proporcionales a la intensidad del destello de luz.
- ◆ Ordenar estos voltajes y ponerlos en intervalos de energía.
- ◆ Contar el número de voltajes en cada categoría de energía.



Figura 44. Detector de centelleo líquido. HIDEX, TRIATHLER.

El detector incorpora un fotomultiplicador y electrónica digital para separar los pulsos de acuerdo a la altura del pulso y el perfil del pulso. El espectro se transfiere a una hoja de cálculo de Excel. La separación alfa-beta puede ser visualizada en un gráfico bidimensional (figura 45), donde el eje X representa la altura del pulso y el eje Y la longitud del pulso.

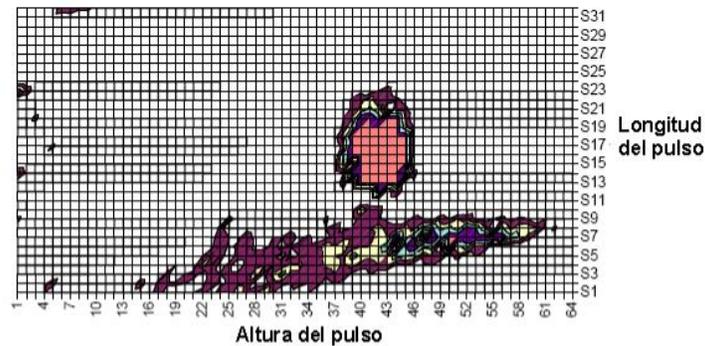


Figura 45. Espectro bidimensional medido en el Triathler y transferido a Excel.

La figura 46 muestra el espectro del uranio, donde el eje X representa los canales MCA y el eje Y los conteos.

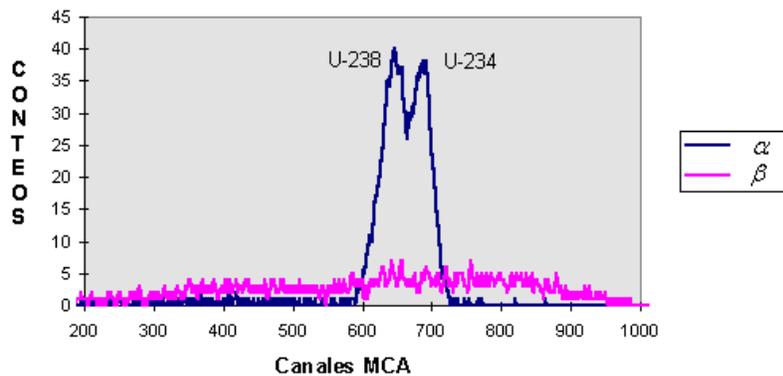


Figura 46. Espectro alfa-beta del uranio.

La separación alfa-beta se realiza por el método del índice de la longitud del pulso (PLI por sus siglas en inglés, Pulse Length Index). En el espectro bidimensional de la figura 47 el eje X representa la energía; el eje Y, la longitud del pulso y el eje Z, la intensidad. La línea horizontal es el PLI, la cual discrimina los pulsos alfa y beta. Las líneas verticales sobre el PLI se denomina ventana alfa y las líneas debajo del PLI se le llama ventana beta. El significado de ventana significa la marcación de los límites de los canales para la detección de la partícula contada. Dentro de este gráfico se puede seleccionar solo las alfas y excluir las betas (www.hidex.com, consulta: 8/11/2006).

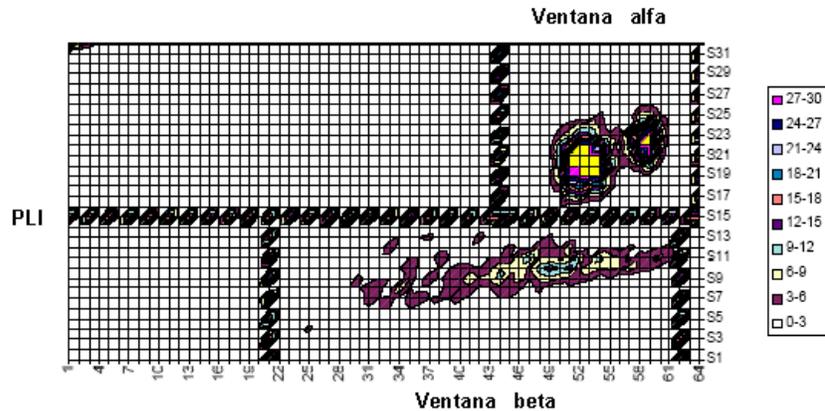


Figura 47. Espectro que muestra la discriminación alfa-beta. Arriba del PLI se encuentra la ventana alfa y abajo del PLI la ventana beta.

ANEXO 2. **Fundamentos del DMA y el diagrama esfuerzo-deformación**

Para obtener el diagrama esfuerzo-deformación (figura 48) de un material se lleva a cabo una prueba de tensión sobre una probeta del material. Se hacen dos marcas de calibración a una separación L_0 , esta separación se conoce como longitud base de la probeta. La probeta se coloca en la máquina, que se usa para aplicar una carga centrada P . Al aumentar la carga P , también se incrementa la distancia L entre las dos marcas base de la probeta. La distancia L se mide con un indicador de carátula, y el alargamiento $\delta=L- L_0$ se registra para cada valor de P . Con frecuencia un segundo indicador de carátula se emplea de manera simultánea para medir y registrar el cambio de diámetro de la probeta.

Para cada par de lecturas P y δ , el esfuerzo σ se calcula dividiendo P entre el área inicial de la sección transversal A_0 de la probeta, y la deformación unitaria ϵ dividiendo el alargamiento δ entre la distancia inicial L_0 entre las dos marcas base de la probeta. El diagrama esfuerzo-deformación se obtienen graficando el esfuerzo σ como la ordenada (eje Y) y la deformación unitaria ϵ como la abscisa (eje X). La línea recta del gráfico muestra la región elástica del material y para determinar su módulo se seleccionan dos puntos y mediante la ecuación de recta se determina la pendiente que representa el módulo de elasticidad.

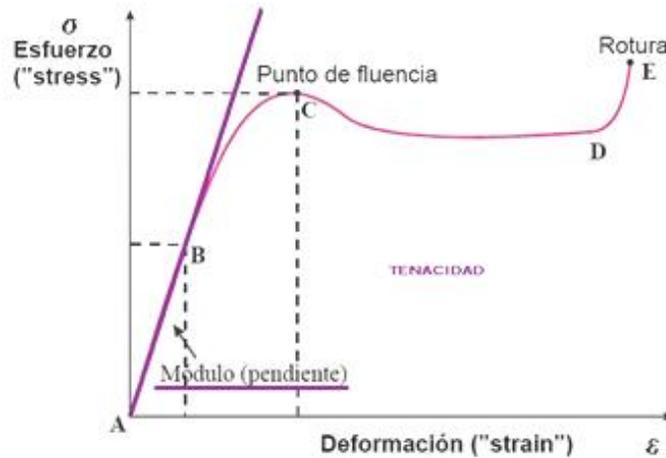


Figura 48. Diagrama esfuerzo – deformación