



Universitat Autònoma
de Barcelona

**Desarrollo y caracterización de métodos de
separación y preconcentración de Uranio
(VI) a nivel de trazas para su efectiva
determinación**

Angélica María Candela Soto

Tesis Doctoral

Programa de doctorat en Química

Directora: Cristina Palet Ballús

Departament de Química
Facultat de Ciències
Any 2013

Memoria presentada para aspirar al Grado de Doctor por

Angélica María Candela Soto

Visto bueno, el director

Dr. Cristina Pallet Ballús

Bellaterra, 20 de junio de 2013

*Esta tesis doctoral está dedicada
a Dios quien todo me lo ha dado,*

A mis padres

Luis Ernesto y Luz Marina

Y a mis dos amores

Claudio y María Camila

AGRADECIMIENTOS



Los estudios que se recogen en la presente memoria se han desarrollado gracias al apoyo tanto financiero como científico de las siguientes instituciones:

- ❖ Se agradece a la *Universitat Autònoma de Barcelona* por la beca otorgada (B-13INT2006) que hizo posible este trabajo.
- ❖ Se agradece al Ministerio de Ciencia e Innovación (MICINN) el soporte económico prestado gracias a la concesión del proyecto (CTQ2009-07432), y al Ministerio de Economía y Competitividad el soporte económico prestado gracias a la concesión del proyecto (CTM2012-30970).
- ❖ Se hacen extensivos los agradecimientos, a las siguientes entidades por su soporte y colaboración científica que permitieron el desarrollo de este trabajo de investigación. Al Departamento de Ingeniería Química e INTEXTER de la *Universitat Politècnica de Catalunya*. Al *Institut de Recerca en Energía de Catalunya* (IREC). Al Centro de Investigación en Nanociencia y Nanotecnología (CIN2), así como al *Grup de Física de Radiaciones (LRA)*, al Laboratorio de microscopía, y al *Grup de Quimiometría Aplicada*, todos ellos de la *Universitat Autònoma de Barcelona* (UAB).
- ❖ Se agradece al *Institut de Ciències Fotòniques* (ICFO) de Catelldefels, por el soporte técnico, científico, así como la facilidad de acceso a sus instalaciones y equipos, bajo el correspondiente proyecto de colaboración con la UAB, denominado "*Raman SERS characterization of nanoparticle films and ion exchange resin samples*".

Mis agradecimientos a todas las personas que me brindaron su colaboración y aportaciones científicas en esta tesis doctoral:

Dr. Jordi Coello, Dra. María Muñoz y Dr. Pere Masqué (UAB).

Dr. Pedro Gómez Romero, Dr. Omar Ayyad, y Dra. María José Esplandiu (CIN2).

Dr. Jorge Macanás y Dr. Fernando Carrillo (UPC).

Dr. Dmitri Petrov, Dr. Jordi Andilla, Dra. Susana Santos (ICFO).

Dr. Carles Torras Font (IREC).

AGRADECIMIENTOS

Hace ya algunos años decidí venir por estas tierras en busca del amor, ese amor que me permitió entrar en un nuevo paraíso. Y porque no?... decidí seguir experimentando, no solo en la búsqueda de ese amor, sino también del amor a la ciencia. Aunque solemos decir que somos autónomos y las cosas que hacemos las hacemos por nosotros mismos, yo creo que en cada cosa que hacemos existe el apoyo y la influencia tanto de todas las personas que nos rodean como también de todas las circunstancias. Por esta razón quiero agradecer a todas las personas que han contribuido en el desarrollo de este trabajo y en mi crecimiento tanto profesional como personal.

Empezaré por agradecer a Cristina Palet, que fue la primera persona en apoyar esa nueva expedición de mi vida, si así es, gracias a la oportunidad que me brindaste aún sin conocerme, has permitido que yo me reencontrara con mi gran amor y también has permitido que siguiera experimentando el amor a la ciencia. Gracias por todo tu apoyo personal, científico y académico, no tengo palabras para agradecer todo lo bueno que has hecho por mí.

Ahora bien, *“perque som un grup”*, el *Grup de Tècniques de Separació en Química* (GTS), me ha dado la oportunidad de tener una familia, no solo son amigos, compañeros, colaboradores, muchos de ellos les quiero como a mi familia y han sido uno de los apoyos más importantes que he tenido en el tiempo que llevo aquí.

Gracias Manolo por haber sido fundador de este grupo tan maravilloso, gracias también por todo el apoyo recibido.

Amanda Alonso, vaya nena fuiste mi gran compañera del máster y en el doctorado eras la alegría del huerto, esa alegría se irradia y contagia los corazones de los que te rodean, gracias por todos los buenos momentos.

Agustí Alonso, al igual que otros ya has partido del GTS, ese vacío se ha notado porque has sido un gran soporte y también nos contagiabas de alegría. Gracias por los buenos momentos.

Angels Cano, una de mis primeras amigas al llegar al GTS, te quiero un montón y aunque hace mucho te fuiste siempre has estado ahí, gracias por todo.

Aleix Conesa, uffh hace mucho de esto pero las cosas buenas y en especial las personas buenas no se olvidan, gracias por toda tu ayuda y buenos momentos Aleju.

Bea y Diego aunque ya no estén en el grupo sí que están en mi corazón, como olvidar a mis dos maestros del ICP-MS, pero dejando un lado el trabajo como olvidar dos amigos, los quiero un montón, son muy especiales para mi, que lástima que no esté para la boda.

Mi querida Berta, siempre lo diré eres única, en todo sentido de la palabra y eso te hace genial, así como todos los momentos que compartimos, gracias por haber sido tan especial conmigo y con mi Maca.

Elena Peralta, imposible olvidar las experiencias del máster, impresionante verte tomar cerveza y maravilloso tener a nuestro lado una persona tan incondicional como tú, gracias.

Enrique o Quique o mejor Kike, a mi me gusta más el tercero. No tengo palabras para agradecer todo tu apoyo, especialmente en los momentos más duros de trabajo, gracias, gracias y muchas gracias.

Fran, eres uno de los hombres más atentos y caballeros que he conocido, gracias por todo, tus risas, tu amistad, tu compañía y tu apoyo con el ICP-MS. Y como olvidar los chocolatitos y las cosas que me llevabas al G, gracias por esos detalles que endulzan la vida día a día.

Gracias Gustavo por ser como eres, por los buenos momentos que me has hecho pasar, por tus consejos y tu apoyo, por tu compañía en la mesa a la hora de comer, gracias.

Helan, Tong and Liu, it is great to see, that you always have a smile and a friendly face to me, thanks for everything.

Jorge Macanás, hace mucho que no hablamos, hace mucho que no nos vemos, pero las cosas y personas buenas no se olvidan, fuiste un apoyo muy importante en momentos difíciles y eso no lo olvidaré, gracias por todo.

Julio, aparte de todo el apoyo científico que me has dado, he podido conocer y vivir la verdadera amistad que me has brindado, eres un bonachón, gracias por todo.

Kharla, mí querida hermana venezolana gracias por tu dulzura y amabilidad.

Klayna, aunque poco hemos podido compartir por las circunstancias, gracias por haberme brindado una amistad, gracias por tu amabilidad y por esa comida mexicana tan deliciosa que preparas.

Lluís Soler, vaya Lluís nosotros vivimos la gran aventura del hidrógeno, me has enseñado muchas cosas, entre ellas el “estimar Catalunya”. Infinitas gracias por tan buenos momentos vividos.

Maria Dolors, me encantaba compartir comidas y charlas contigo...gracias por tus consejos, por las risas, gracias por tanto cariño maternal que me diste.

Maribel, gracias por tu confianza, amistad y honestidad. Eres maravillosa, gracias por tu apoyo, amistad y buenos momentos, muchas gracias.

Marta Ávila, Marta...Marta...gracias por siempre contagiar la sonrisa que te acompaña, gracias a ti y a vibra f.m...la vida en el laboratorio era más llevadera, gracias por querer a Colombia tanto como yo.

Mónica Marro, gracias por tu tiempo, colaboración y apoyo técnico en la técnica del SERS.

Gracias Montse López, por todos los momentos tan agradables que hemos podido compartir.

Gracias Montse Resina, más que mi amiga te quiero como a mi hermana, los buenos momentos son innumerables, desde las canciones de Luis Miguel...hasta nuestros saludos cantados con nombres y apellidos completos.

Olga, mi querida Polaca eres la chispa del GTS, gracias por tus abrazos y amistad, gracias por tu dulzura y simpatía, gracias porque siempre has sido así conmigo.

Oriol Baltrons, a ti mi querido Uri siempre te he visto como mi hermano menor y será por eso que te quiero mucho. Gracias porque supiste debatir, compartir y ser mi amigo a pesar de nuestras grandes diferencias de pensamiento y edad, y recuerda que siempre estarás en mis oraciones.

Pilar Ortíz, grandes momentos he pasado a tu lado mi querida Pili y aunque muchos digan que eres borde, tu conmigo nunca lo fuiste porque siempre me mostraste tu lado dulce, y recuerda para mí, tu primogénita siempre será Paula Andrea, esto nunca lo olvidaré. Gracias por tu amistad.

Mi querida Viola, eres súper buena gente, en poco tiempo demostraste la gran persona que hay en ti, gracias por tu apoyo y amistad.

A mis compañeras de analítica y otras ramas, Susana, Tamara, Sandra, Silvia, muchas gracias por los buenos momentos en especial esos desayunos de chocolate, nunca los olvidaré.

Mis agradecimientos a toda mi familia, gracias papá aunque ya hayas partido al cielo tu y mi mamá me formaron y educaron para que pudiera vivir este momento tan maravilloso. Gracias mamá eres el mejor apoyo de todos, eres uno de los pilares más importantes de mi vida y no terminaré de agradecerte durante toda mi vida, gracias a mis hermanos Julián y Natalia por apoyarme, amarme y estar pendientes de mí.

A mis dos grandes amores, Claudio y María Camila gracias Amores míos, Claudio eres simplemente quien me hace feliz cada día, todo el amor que me das enriquece mi vida y me ayuda a avanzar, gracias por tu apoyo incondicional, sin tí esto no hubiese pasado. Mi Maca, tu también contribuiste en este trabajo, gracias por tu paciencia, gracias por tu ternura, gracias por tu sonrisa, gracias por tu amor. Los Amo Hasta el Infinito.

Gracias familia Marín Candela ustedes fueron un apoyo muy grande en todo este tiempo, gracias por estar siempre ahí, gracias Azucena y Claudio gracias por todo su apoyo. A toda mi familia tanto materna, paterna y política, gracias por el apoyo que siempre me han brindado, los quiero muchísimo.

Y para terminar no siendo menos importante sino todo lo contrario, quiero darle las gracias a Dios y a la Virgencita por bendecirme con mi familia, amigos, compañeros, jefes, proyectos, y todas y cada una de las cosas que hasta el momento he construido en mi vida. Y en especial por darme la oportunidad de vivir esta experiencia tan enriquecedora y maravillosa, gracias infinitas gracias mi Dios.

RESUMEN - SUMMARY

RESUMEN

En este estudio, se han desarrollado la separación, preconcentración y determinación de métodos para el U (VI) en niveles de traza. El diseño de sistemas extracción líquido-líquido, para el U (VI) es el primer paso para desarrollar otros sistemas de separación. Para este fin, diferentes agentes extractantes fueron probados, tributil fosfato (TBP), cloruro de trioctilmetil amonio (Aliquat 336) y ácido bis(2-etilhexil) fosfórico (D2EHPA). Entre ellos, el D2EHPA es el agente de extractante más eficaz para el ión uranilo usando las mismas condiciones de trabajo. De esta forma, se desarrolla un diseño de experimentos Doehlert, el cual permite la optimización de las condiciones químicas del sistema de separación líquido-líquido, para la extracción y la recuperación de U (VI). Las condiciones óptimas establecidas por el modelo, y en relación con la concentración del agente extractante y los agentes de recuperación, se denominan Sistema 1 y Sistema 2. Estas condiciones se aplican en la separación y preconcentración de U (VI) por medio de sistemas de membrana. Estos incluyen membranas líquidas de volumen (BLM), líquidas soportadas (SLM), y poliméricas modificadas con D2EHPA (PMM), el cual es el *carrier* en todos los sistemas de membrana. Por lo tanto, en el caso de las SLM dos tipos de soportes poliméricos son usados, el Fluoruro de Polivinilideno comercial (PVDF) y la Polisulfona (PSf), sintetizada en el laboratorio, así como la PMM. El Sistema 2 y el soporte PVDF muestran una buena eficacia para la separación de iones de uranilo, desde un punto de vista económico (menor cantidad de reactivo y menos tiempo de trabajo, respectivamente). Tanto la membrana comercial como las membranas poliméricas sintetizadas, se caracterizan por diferentes métodos espectroscópicos y de superficie, lo que permite una comparación en la morfología entre ellas, así como la evaluación de su eficacia en la separación y preconcentración del ión de interés. En el caso de la determinación de U (VI) varios métodos se han desarrollado y aplicado, tales como: espectrometría alfa, y espectrometría de masas con plasma acoplado inductivamente (ICP-MS), y la espectroscopia Raman de superficie mejorada (SERS). En esta última, el estudio de la aplicación de diferentes sistemas de nanopartículas como superficies SERS ha sido comprobado. Estas superficies de nanopartículas interactúan adecuadamente con el ión uranilo, permitiendo su determinación. Los diferentes sistemas estudiados como superficies SERS son: nanopartículas de oro (AuNPs), nanopartículas de oro modificadas con ácido aminometil fosfónico (AuNPs-APA), resinas aniónicas modificadas con AuNPs y APA (Resina-AuNPs-APA), espejos de nanopartículas de plata (AgNPs), y nanopartículas de plata sintetizadas en una matriz polimérica funcionalizada, que es la poliéteréter centona sulfonada (SPEEK-AgNPs).

Buenas señales se encuentran con SPEEK-AgNPs, y los mejores resultados se obtienen con los espejos de AgNPs.

SUMMARY

In this study, separation, preconcentration and determination methods for uranium (VI) in trace levels have been developed. The design of a liquid-liquid extraction system for uranium (VI) is the first step to develop other separation systems. For this purpose, different extracting solutions are checked, i.e. tri-n-butyl phosphate (TBP), methyltrioctylammonium chloride (Aliquat 336), and bis(2-ethylhexyl) phosphoric acid (D2EHPA). Above them, D2EHPA is the most effective extracting agent for uranyl ion working under the same conditions. In this way, a Doehlert experimental design is developed, allowing the optimization of chemical conditions of the liquid-liquid separation system for both, the extraction and the recovery of U (VI). The corresponding optimal chemical values established by the model, and related to the concentration of the extracting agent and the recovery agents, are called System 1 and System 2. These conditions are applied in the separation and preconcentration of U (VI) by means of membrane systems. These include bulk liquid membranes (BLM), supported liquid membranes (SLM), and modified polymeric membranes with D2EHPA (PMM), which is the carrier agent in all the membrane systems. Thus, in the case of the SLM two types of polymeric supports are checked, such as a commercial polyvinylidene fluoride (PVDF) and a homemade polysulfone (PSf), the later synthesized in the laboratory, as well as the PMM. System 2 and PVDF supports show good effectiveness for the uranyl ion separation, also from an economical point of view (lower amount of reactive and less time of working experiments, respectively). In this way the commercial and the homemade polymeric membranes are characterized by different spectroscopic and surface methods, allowing a comparison in morphology between them, as well as evaluating its effectiveness in the separation and preconcentration of the ion of interest. In the case of the determination of uranium (VI) various methods have been developed and applied, such as alpha spectrometry, and inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS), and additionally surface enhanced raman spectroscopy (SERS) is also tested. For the later, the study of the application of different nanoparticles systems as SERS surfaces has been checked. This nanoparticle surfaces properly interact with the uranyl ion, allowing its enhanced determination. The different systems studied as SERS surfaces are: gold nanoparticles (AuNPs), gold nanoparticles modified with aminomethyl phosphonic acid (AuNPs-APA), anionic resins modified with AuNPs-APA (Resina-AuNPs-APA), silver nanoparticles mirrors (AgNPs), and silver nanoparticles synthesized in a functionalized polymeric matrix, which is the sulfonated polyetherether ketone (SPEEK-AgNPs). Good

signals are found with SPEEK-AgNPs, and the best results are obtained with AgNPs mirrors.

ÍNDICES

ÍNDICE GENERAL

ÍNDICE DE FIGURAS

ÍNDICE DE TABLAS

ÍNDICE DE ECUACIONES

ÍNDICE

Índice General	i
Índice de Figuras	v
Índice de Tablas	xi
Índice de Ecuaciones	xiii
1. INTRODUCCIÓN	1
1.1. Generalidades del Uranio	5
1.1.1. Propiedades químicas y radioquímicas del uranio	5
1.1.2. El uranio en el medio ambiente	9
1.1.3. Contaminación del uranio	12
1.1.4. Preconcentración-separación de uranio en muestras ambientales	17
1.1.5. Determinación analítica del uranio	20
1.2. Separación Líquido-Líquido	22
1.2.1. Extracción y recuperación del uranio	24
1.2.2. Limitaciones de la LLE y LLR	26
1.3. Sistemas de Membranas	27
1.3.1. Membranas líquidas	28
1.3.2. Aplicaciones de membranas líquidas en la preconcentración y determinación del uranio	32
1.3.3. Membranas poliméricas	33
1.3.4. Mecanismo de transporte de las membranas	39
1.3.5. Caracterización de membranas	41
1.3.6. Inconvenientes de los procesos de membranas	44
1.4. Nanopartículas	45
1.4.1. Técnicas instrumentales para la caracterización de nanopartículas	47
1.4.2. Aplicaciones de las nanopartículas en la determinación del ión uranilo con el uso de la espectroscopia Raman-SERS	49
1.5. Bibliografía	52
2. OBJETIVOS	61

3.	METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	65
3.1.	Sistemas Líquido-Líquido de Extracción y Recuperación del Ión Uranilo	67
3.1.1.	Agentes extractantes	67
3.1.2.	Extracción líquido-líquido	70
3.1.3.	Recuperación o reextracción líquido-líquido	71
3.1.4.	Técnicas Instrumentales utilizadas en la primera fase de los sistemas líquido-líquido de extracción y recuperación	72
3.1.5.	Optimización de las condiciones químicas LLE y LLR, mediante el diseño de experimentos Doehlert (DOE)	79
3.2.	Membranas Líquidas de Volumen (BLM)	82
3.2.1.	Estudios de transporte	83
3.3.	Membranas Líquidas Soportadas (SLM) y Membranas Poliméricas Modificadas (PMM)	85
3.3.1.	Preparación de membranas poliméricas de PSf	86
3.3.2.	Condiciones químicas usadas en los sistemas de membranas líquidas soportadas	87
3.3.3.	Condiciones químicas usadas en los sistemas de membranas poliméricas modificadas	88
3.3.4.	Estudios de transporte en los sistemas de membranas líquidas soportadas y poliméricas	89
3.4.	Estudios del Transporte en los Sistemas de Membranas	90
3.4.1.	Estudio del proceso de extracción y recuperación	90
3.4.2.	Estudio del flujo (J_s)	91
3.4.3.	Estudio del coeficiente de permeabilidad (P)	92
3.5.	Técnicas de Caracterización de las Membranas Líquidas Soportadas y de las Membranas Poliméricas Modificadas	92
3.6.	Síntesis de Nanopartículas para su Aplicación como Superficies SERS en la Determinación del Ión Uranilo	95
3.6.1.	Síntesis de AuNPs	95
3.6.2.	Síntesis de AgNPs (formación de espejos de plata)	98

3.6.3.	Síntesis de nanopartículas de plata en una matriz polimérica funcionalizada (SPEEK)	99
3.6.4.	Técnicas de caracterización de las nanopartículas	101
3.6.5.	Condiciones experimentales de la técnica SERS	103
3.7.	BIBLIOGRAFÍA	105
4.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	109
4.1.	Sistemas de Extracción y Recuperación Líquido-Líquido	112
4.1.1.	Resultados preliminares de la extracción líquido-líquido de Uranio	113
4.1.2.	Extracción con Aliquat 336 y D2EHPA	116
4.1.3.	Estudio de sistemas de recuperación del uranio (VI)	118
4.1.4.	Diseño de experimentos Doehlert	121
4.2.	Transporte del Uranio (VI) en Membranas Líquidas de Volumen	130
4.2.1.	Extracción y recuperación del uranio (VI) usando membranas líquidas de volumen	130
4.2.2.	Aplicación a <u>MUESTRAS REALES</u>	132
4.2.3.	Preconcentración del uranio (VI)	134
4.3.	Caracterización de Membranas Poliméricas	135
4.3.1.	Microscopía electrónica de rastreo (SEM) y acoplamiento de la espectrometría de energía dispersiva (EDS)	135
4.3.2.	Microscopía de fuerza atómica (AFM)	139
4.4.	Transporte de Uranio (VI) en Membranas Líquidas Soportadas	153
4.4.1.	Sistemas de membranas líquidas soportadas para MUESTRAS SINTÉTICAS: Sistema 1 y Sistema 2	154
4.4.2.	Sistemas de membranas líquidas soportadas para MUESTRAS REALES: Sistema 1 y Sistema 2	164
4.5.	Transporte del Uranio (VI) en Membranas Poliméricas Modificadas	176
4.6.	Aplicación de Distintas Superficies para la Determinación del Ión Uranilo por Espectroscopia Raman de Superficie Mejorada	181

4.6.1.	Nanopartículas de oro y de oro modificadas	182
4.6.2.	Nanopartículas de oro en la superficie de resinas de intercambio iónico	185
4.6.3.	Aplicación de superficies de espejos de plata	187
4.6.4.	Aplicación de nanopartículas de plata sintetizadas en una matriz polimérica	191
4.7.	Bibliografía	194
5.	CONCLUSIONES	199
ANEXOS		205
Anexo 1.	Magnitudes y unidades radiológicas.	207
Anexo 2.	Artículo enviado SEPPUR: Doehlert experimental design as a tool to study liquid-liquid systems for the recovery of Uranium (VI) traces.	211
Anexo 3.	Artículo enviado SEPPUR: Preconcentration of Uranium (VI) using bulk liquid and supported liquid membrane systems optimized containing bis(2-ethylhexyl) phosphoric acid as carrier in low concentrations.	239

ÍNDICE DE FIGURAS

1. INTRODUCCIÓN

Figura 1.1. Series de desintegración del isótopo natural del ^{238}U	6
Figura 1.2. Ciclo del uranio.	13
Figura 1.3. Esquema de representación de la separación de membrana.	27
Figura 1.4. Clasificación de las membranas de acuerdo a su naturaleza.	28
Figura 1.5. Diferentes tipos de celdas utilizados para las BLM.	30
Figura 1.6. Estructura química del monómero de Fluoruro de Polivinilideno.	35
Figura 1.7. Estructura química del monómero de Polisulfona.	36
Figura 1.8. Estructura química del monómero de poliéterétercetona sulfonada (SPEEK).	37
Figura 1.9. a. Transporte pasivo o difusivo (no facilitado); b. Transporte facilitado no acoplado; y c. Transporte facilitado acoplado.	41
Figura 1.10. Representación esquemática de la microscopía de luz tradicional, la microscopía electrónica de transmisión, la microscopía electrónica de barrido y la microscopía de sonda.	48

3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

Figura 3.1. Estructura química del TBP y algunas de sus propiedades.	68
Figura 3.2. Estructura química del Aliquat 336 y algunas propiedades.	69
Figura 3.3. Estructura química del D2EHPA y algunas propiedades.	70
Figura 3.4. Sistemas de extracción y recuperación líquido-líquido usados para el uranio (VI).	71
Figura 3.5. Espectro del complejo Arsenazo III- $^{236}\text{UO}_2^{2+}$ obtenido para concentraciones que van de los 20 mg/L hasta los 1000mg/L.	73
Figura 3.6. Esquema del proceso de preparación de muestras para la electrodeposición del uranio.	74
Figura 3.7. Analizador multicanal del espectrometro alfa ORTEC, utilizado para la determinación del ^{236}U .	75
Figura 3.8. Esquema de las partes generales del equipo ICP-MS 2Xseries de Thermo.	77
Figura 3.9. Esquema de las partes generales del equipo: autosamples, cámara de nebulización, antorcha, cono, cuadrupolo del ICP-MS 2Xseries de Thermo.	78
Figura 3.10. Gráfico en 3D del dominio experimental. Puntos que representan los experimentos de la Tabla 3.4.	81
Figura 3.11. Esquema de las membranas líquidas de volumen, usando sistema de recirculación de la muestra para posteriormente tomar alícuotas no contaminadas de la fase orgánica.	84
Figura 3.12. Fases de la técnica de precipitación por inmersión paso a paso.	87
Figura 3.13. Esquema de las celdas y sus equipos accesorios, de derecha a izquierda y de arriba abajo: motores, agitadores individuales, compartimiento de la celda, fuente de alimentación y celda completamente armada para los experimentos de transporte de metales usando SLM ó PMM.	89
Figura 3.14. Equipos de microscopía electrónica de barrido, utilizados para la caracterización de las membranas estudiadas.	93
Figura 3.15. Equipo de Infrarrojo utilizado para la caracterización de membranas en los sistemas de SLM y PMM.	94
Figura 3.16. Síntesis y modificación de las nanopartículas de oro. a) Adición de citrato para la	

síntesis de las AuNPs, y b) Adición de APA para la modificación de las AuNPs (AuNPs-APA).	97
Figura 3.17. Proceso de modificación de las resinas aniónicas con AuNPs-APA.	98
Figura 3.18. Esquema de la síntesis de la matriz del espejo de plata AgNPs.	99
Figura 3.19. Esquema de preparación de las nanopartículas de plata en SPEEK. a) Fragmento SPEEK; b) Fragmento SPEEK con Ag ⁺ en presencia del reductor NaBH ₄ ; c) Fragmento SPEEK-AgNPs y d) Disolución del Fragmento SPEEK-AgNPs en DMF.	100
Figura 3.20. Microscopios de transmisión electrónica a: JEOL JEM-2011 y b: JEOL JEM-1400.	102
Figura 3.21. A la izquierda Microscopio Raman (Renishaw InVia RE04) y a la derecha lentes del microscopio, zona de ubicación de la muestra y zona del láser.	103

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Figura 4.1. Variación del porcentaje de extracción del uranio (VI) en un sistema de LLE. Fase acuosa inicial: UO ₂ NO ₃ 0,10 mg/L en medio ácido. Fase orgánica de: TBP/dodecano, Aliquat 336/dodecano-4%dodecanol y D2EHPA/queroseno.	115
Figura 4.2. Variación del porcentaje de extracción en sistemas de LLE. La fase acuosa inicial contiene distintas concentraciones de UO ₂ NO ₃ : 0,10 mg/L, 0,010 mg/L, y 0,0010 mg/L, en medio de ácido nítrico (2 mol/L). Las fases orgánicas contienen 0,1 mol/L bien de Aliquat 336/dodecano-4%dodecanol o bien de D2EHPA/queroseno.	116
Figura 4.3. Comparación de los porcentajes de recuperación del ión uranilo con los distintos agentes de recuperación utilizados en este estudio, a dos niveles de concentración, en un tiempo de contacto de 24 horas.	119
Figura 4.4. Gráfico Box-Cox para la respuesta del diseño experimental. La mejor transformación de la respuesta se logra con $\lambda=0,5$.	123
Figura 4.5. Efecto de la triple interacción (D2EHPA, ácido fosfórico y cítrico) sobre la raíz cuadrada del porcentaje de recuperación, respecto a la concentración de D2EHPA (mol/L).	126
Figura 4.6. Porcentaje de recuperación del ión uranilo, frente a la concentración de D2EHPA (mol/L) y ácido fosfórico (mol/L), a niveles de concentración de ácido cítrico usada en el diseño de experimentos a) nivel alto (0,750 mol/L), b) nivel medio (0,450 mol/L) y c) nivel bajo (0,150 mol/L).	127
Figura 4.7. Variación de concentración del uranio (VI) en las fases acuosas con el tiempo, usando BLM (soluciones sintéticas, Sistema 1 y Sistema 2).	131
Figura 4.8. Variación de concentración del uranio (VI) en las fases acuosas con el tiempo, usando BLM (MUESTRAS REALES, Sistema 1 y Sistema 2).	133
Figura 4.9. Factor de Preconcentración para los diferentes sistemas químicos 1 y 2.	134
Figura 4.10. Espectros ATR-FTIR, de los compuestos de las membranas de Polisulfona sin impregnar (Blanco_PSF, con 10% de PSf) e impregnadas (PSf_D2EHPA).	136
Figura 4.11. Espectros ATR-FTIR, de las membranas del blanco de PSf y de la modificada PMM.	137
Figura 4.12. Espectros ATR-FTIR, de los compuestos de las membranas de Fluoruro de Polivinilideno sin impregnar (PVDF_Blanco) e impregnadas con D2EHPA después de su uso (PVDF_D2EHPA).	138
Figura 4.13. Imágenes SEM de las superficies de: (a) membrana de PSf; (b) membrana líquida soportada (SLM) de PSf antes de su uso; y (c) membrana SLM de PSf después de su uso (24 horas); todas ellas con una ampliación de 20.00 KX. Las imágenes (d-f) son las correspondientes a un aumento de 50.00 KX.	140
Figura 4.14. a. Imagen SEM de la superficie de PSf a un aumento de 50KX, b y c Gráfico	

obtenido con IFME de la imagen SEM a. d. Imagen SEM de la superficie de PSf a un aumento de 100KX, e. y f. gráfico obtenido con IFME de la imagen SEM.	141
Figura 4.15. Imágenes SEM de los cortes transversales de: (a) membrana SLM de PSf antes de su uso; y (b) membrana SLM de PSf después de su uso (24 horas); ambas con una ampliación de 2.00 KX. Las imágenes (c, d) son las correspondientes a un aumento de 8.00 KX.	142
Figura 4.16. Microanálisis por EDS de membrana de PSf. (a) Blanco de la membrana PSf, y (b) membrana de PSf impregnada con D2EHPA (SLM-PSf).	143
Figura 4.17. Membrana de PSf impregnada con D2EHPA (SLM-PSf) después de su uso durante 24 horas. (a) Imagen SEM a un aumento de 1.00 KX. (b) Microanálisis por EDS de las distintas zonas identificadas en la imagen SEM (zona oscura y clara).	144
Figura 4.18. Imagen SEM de la superficie de la membrana de PSf modificada con D2EHPA 0,1 mol/L; a)PSf_PMM 10% (a) y b);PSf_PMM 10% con una ampliación de 5.00 KX.	144
Figura 4.19. Imagen SEM del corte transversal de la membrana de PSf modificada con D2EHPA 0,1 mol/L (a); PMM_PSf 10% (b); PMM_PSf 15% con una ampliación de 2.00 KX; (c y d) son las correspondientes a un aumento de 8.00 KX.	145
Figura 4.20. Determinación de P y S mediante microanálisis por EDS de las membranas a) PMM_PSf10% y b) PMM_PSf15% .	146
Figura 4.21. Imagen de SEM de la superficie de la membrana. PVDF (a); membrana SLM (b); membrana SLM después de su uso durante 24 horas (c), con una ampliación de 5.00 KX. Imágenes (d-f) son las correspondientes a un aumento de 20.00 KX.	147
Figura 4.22. a. Imagen SEM de la superficie de PVDF a un aumento de 50KX, b y c, Gráfico obtenido con IFME de la imagen SEM a. d. Imagen SEM de la superficie de PVDF a un aumento de 100KX, e. y f. gráfico obtenido con IFME® de la imagen SEM.	148
Figura 4.23. Imagen SEM a 15 kV de una membrana líquida soportada de PVDF con D2EHPA. (a) Sección transversal membrana de PVDF sin impregnar (b) membrana de PVDF impregnada con D2EHPA con una ampliación de 1.00 KX; (c y d) son las correspondientes a una ampliación de 8.00 KX.	149
Figura 4.24. Determinación de F y P mediante microanálisis por EDS de una membrana de PVDF (blanco) y una membrana líquida soportada (impregnada con D2EHPA/queroseno).	150
Figura 4.25. Fotografías AFM de la membrana de PSf (blanco).	151
Figura 4.26. Fotografías AFM de la membrana de PSf impregnada con el transportador.	151
Figura 4.27. Fotografías AFM de la membrana de PSf_PMM10%.	152
Figura 4.28. Fotografías AFM de la membrana de PSf_PMM15%.	152
Figura 4.29. Fotografías AFM de la membrana de PVDF, a. Blanco de la membrana y b. Membrana de PVDF impregnada con D2EHPA.	153
Figura 4.30. Variación de concentración del uranio (VI) en las fases acuosas con el tiempo, usando PSf y PVDF (soluciones sintéticas, Sistema 1).	155
Figura 4.31. Variación de concentración del ión uranilo en las fases acuosas con el tiempo, usando PSf y PVDF (soluciones sintéticas, Sistema 2).	157
Figura 4.32. Imágenes de SEM del corte transversal de: a) membrana PVDF y b) membrana de PSf. Ambas con una ampliación de 2.00 KX.	158
Figura 4.33. Variación del Flujo de la fase <i>stripping</i> (J_s) vs. Tiempo (para los diferentes sistemas químicos 1 y 2, y para los distintos soportes PVDF y PSf).	159
Figura 4.34. Factor de Preconcentración (para los diferentes sistemas químicos 1 y 2, y para los distintos soportes PVDF y PSf).	161

Figura 4.35. Variación del Flujo de la fase <i>stripping</i> (J_s) vs. Tiempo (para los diferentes sistemas químicos 1 y 2, y para los distintos soportes PVDF y PSf, con preconcentración).	162
Figura 4.36. Variación de concentración del uranio (VI) en las fases acuosas con el tiempo, usando membranas líquidas soportadas con soporte de PVDF y PSf (soluciones reales, Sistema 1) sin preconcentración. a) 1,0 mg/L; b) 0,10 mg/L y c) 0,010 mg/L.	164
Figura 4.37. Variación de concentración del ión uranilo en las fases acuosas con el tiempo, usando membranas líquidas soportadas con soporte de PVDF y PSf (soluciones reales, Sistema 2) sin preconcentración. a) 1,0 mg/L; b) 0,10 mg/L y c) 0,010 mg/L.	168
Figura 4.38. Variación del Flujo de la fase <i>stripping</i> (J_s) vs. Tiempo (para los Sistemas 1 y 2, y para los soportes PVDF y PSf). Con 1,0 mg/L de uranio (VI) en fase de carga (muestra real). Sin preconcentración .	170
Figura 4.39. Variación del Flujo de la fase <i>stripping</i> (J_s) vs. Tiempo (para los diferentes sistemas químicos 1 y 2, y para los distintos soportes PVDF y PSf). 0,10 mg/L de uranio (VI) en fase de carga (muestra real). Sin preconcentración .	170
Figura 4.40. Variación del Flujo de la fase <i>stripping</i> (J_s) vs. Tiempo (para los diferentes sistemas químicos 1 y 2, y para los distintos soportes PVDF y PSf). 0,010 mg/L de uranio (VI) en fase de carga. Sin preconcentración .	171
Figura 4.41. Factor de Preconcentración (para los diferentes sistemas químicos 1 y 2, y para los distintos soportes PVDF y PSf).	173
Figura 4.42. Variación del Flujo de la fase <i>stripping</i> (J_s) vs. Tiempo (para los diferentes sistemas químicos 1 y 2, y para los distintos soportes PVDF y PSf). MUESTRAS REALES de 0,10 mg/L de uranio (VI) en fase de carga. Sistema con preconcentración .	175
Figura 4.43. Variación de concentración de uranio (VI) en las fases acuosas con el tiempo, usando membranas poliméricas de polisulfona modificadas con D2EHPA (soluciones sintéticas) sin preconcentración.	174
Figura 4.44. Imagen SEM del corte transversal de la membrana de PSf modificada con D2EHPA 0,1 mol/L (a); PMM_PSF 10% (b); PMM_PSF 15% con una ampliación de 2.00 KX.	179
Figura 4.45. a) Imagen TEM de AuNPs ampliación 200KX; b) Espectro EDS de AuNPs y c) Espectro UV-Visible de AuNPs.	183
Figura 4.46. a) Imagen TEM de AuNPs-APA ampliación 250KX; b) Espectro EDS de AuNPs-APA y c) Espectro del nitrato de uranilo 80 mg/L usando AuNPs-APA sobre portaobjetos de vidrio como sustrato SERS.	184
Figura 4.47. Esquema del mecanismo de interacción entre las nanopartículas de oro y las resinas de intercambio iónico. a. Resina catiónica (se repelen) y b. Resina aniónica (interaccionan y se adhieren).	185
Figura 4.48. Imágenes SEM de la resina aniónica modificada con AuNPs, que muestra la imagen de la a) esfera completa y b) el corte transversal de la resina. A la derecha, c) se muestra una ampliación del corte transversal.	186
Figura 4.49. Espectro del nitrato de uranilo, usando Resina-AuNPs-APA, como sustrato de SERS. Las concentraciones del uranio son de 500 mg/L.	187
Figura 4.50. a) Imagen TEM de las AgNPs sintetizadas, y b) Imagen SEM y c) Imagen AFM de las AgNPs transferidas al sustrato.	188
Figura 4.51. Imágenes del sustrato SERS con el nitrato de uranilo depositado. Muestras a diferentes concentraciones de uranio entre 0,010-50 mg/L. Imágenes tomadas con microscopio Raman RE04 y lente 100X.	189

- Figura 4.52.** Espectro del nitrato de uranilo, usando el espejo de AgNPs sobre silicio, como sustrato de SERS. Las concentraciones del ión uranilo son de 0 a 50 mg/L. 190
- Figura 4.53.** Imágenes TEM de las SPEEK-AgNPs disueltas en DMF. Microscopia de transmisión electrónica. 191
- Figura 4.54.** Espectro del nitrato de uranilo, usando SPEEK-AgNPs en DMF como sustrato de SERS. Las concentraciones del ión uranilo son de 0 a 50 mg/L. 192

ÍNDICE DE TABLAS

1. INTRODUCCIÓN

Tabla 1.1. Composición principal de algunos minerales de uranio.	7
Tabla 1.2. Características radiactivas del uranio natural.	8
Tabla 1.3. Dosis efectivas medias mundiales.	10
Tabla 1.4. Tipología de residuos radiactivos.	17
Tabla 1.5. Recopilación técnicas usuales para la preconcentración del uranio.	18
Tabla 1.6. Polímeros más usados en la preparación de membranas de acuerdo a su morfología.	35
Tabla 1.7. Polímeros utilizados en la preparación de IEM homogéneas.	37
Tabla 1.8. Clasificación de pares de solventes/no solventes.	39

3. METODOLOGÍA Y EXPERIMENTACIÓN

Tabla 3.1. Factor de conversión de Actividad (mBq/ng) a masa (ng).	76
Tabla 3.2. Condiciones de posición de antorcha y flujos de gas usadas en el ICP-MS para la determinación del ²³⁸ U.	77
Tabla 3.3. Condiciones de los lentes del análisis realizado para el ²³⁸ U en el ICP-MS.	78
Tabla 3.4. Valores de las variables codificadas x_1 , x_2 y x_3 .y sus valores reales correspondientes a las concentraciones de D2EHPA, ácido fosfórico y cítrico respectivamente.	82
Tabla 3.5. Valores de concentración del agente transportador (D2EHPA) y los agentes de recuperación (mezcla de ácido cítrico y ácido fosfórico) para los dos sistemas utilizados en la membranas líquidas de volumen [19-Anexo 2].	83
Tabla 3.6. Condiciones químicas establecidas para los sistemas de membranas de polisulfona modificadas con D2EHPA para el proceso de extracción y recuperación del uranio (VI).	88

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Tabla 4.1. Recuperación del ión uranilo a distintas concentraciones de D2EHPA. Fase acuosa inicial del ión uranilo (0,1 mg/L) a pH=3, y fase acuosa de recuperación compuesta por ácido cítrico, ácido fosfórico, o la mezcla de estos (en todos los casos se consigue la extracción total del ión).	120
Tabla 4.2. Valores de las variables codificadas x_1 , x_2 y x_3 .y sus valores reales correspondientes a las concentraciones de D2EHPA, ácido fosfórico y cítrico respectivamente. Porcentajes de extracción y recuperación obtenidos para cada uno de los experimentos realizados siguiendo el diseño Doehlert.	122
Tabla 4.3. Tabla de ANOVA para el modelo de la ecuación 4.5, cuando se añade la interacción de tres factores y con la respuesta transformada. N es el número de puntos experimentales, R^2_{Adj} es el coeficiente de determinación ajustado por los grados de libertad (DF) y Q^2 es una medida de la capacidad de predicción del modelo.	124
Tabla 4.4. Coeficientes estimados del modelo de regresión lineal múltiple.	125
Tabla 4.5. Valores calculados con el modelo del % recuperación del uranio (VI), y valores experimentales para cada conjunto de concentraciones óptimas de D2EHPA y ácido fosfórico a los tres niveles de concentración de ácido cítrico (alto, medio y bajo) [18 ver Anexo 2].	129
Tabla 4.6. Principales picos de absorbancia presentes en los espectros FTIR de la Figura 4.11.	136
Tabla 4.7. Principales picos de absorbancia presentes en los espectros FTIR de la Figura 4.12	137

Tabla 4.8. Principales picos de absorbancia presentes en los espectros FTIR de la Figura 4.13.	139
Tabla 4.9. Resultados numéricos de la medida de poros de la membrana de PSf, obtenidos con el programa IFME.	141
Tabla 4.10. Resultados numéricos de la medida de poros de la membrana de PVDF, obtenidos con el programa IFME®.	148
Tabla 4.11. Coeficientes de permeabilidad para los diferentes sistemas con soporte de PVDF o PSf. Sistemas de membranas para soluciones de uranio sintético en la fase de carga (0,10 mg/L).	160
Tabla 4.12. Coeficientes de permeabilidad para los diferentes sistemas con soporte de PVDF o PSf. Sistemas de membranas para soluciones de uranio sintético en la fase de carga (0,10 mg/L), con preconcentración.	163
Tabla 4.13. Variación del Coeficiente de Permeabilidad (cm/s) del uranio, para <u>MUESTRAS REALES</u> con los Sistemas 1 y 2, y con los soportes de PVDF y PSf. Sin preconcentración.	172
Tabla 4.14. Coeficientes de permeabilidad para los diferentes sistemas con soporte de PVDF o PSf. Sistemas de membranas para soluciones de MUESTRAS REALES con una concentración de uranio en la fase de carga de 0,10 mg/L, con preconcentración.	176

ÍNDICE DE ECUACIONES

1. INTRODUCCIÓN

Ecuación 1.1. Proceso de extracción con disolvente.	23
Ecuación 1.2. Cálculos de la constante de distribución K_D .	24
Ecuación 1.3. Cálculo del porcentaje de extracción.	24
Ecuación 1.4. Cálculo del porcentaje de recuperación.	24
Ecuación 1.5. Determinación de la fuerza directora.	40
Ecuación 1.6. Expresión del coeficiente de transferencia de masa.	45

3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

Ecuación 3.1. Expresión para el cálculo de la actividad de un radioisótopo.	76
Ecuación 3.2. Velocidad de agitación de los motores de los sistemas de membranas.	89
Ecuación 3.3. Cálculo del porcentaje de concentración.	91
Ecuación 3.4. Cálculo del porcentaje de extracción.	91
Ecuación 3.5. Cálculo del porcentaje de recuperación.	91
Ecuación 3.6. Cálculo del porcentaje de recuperación en sistemas de preconcentración.	91
Ecuación 3.7. Cálculo del factor de preconcentración.	91
Ecuación 3.8. Cálculo del flujo en el <i>stripping</i>	91
Ecuación 3.9. Cálculo del coeficiente de permeabilidad.	92

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Ecuación 4.1. La extracción del UO_2^{2+} con TBP	113
Ecuación 4.2. Separación del UO_2^{2+} con D2EHPA	114
Ecuación 4.3. Constante de equilibrio de extracción	118
Ecuación 4.4. Coeficiente de distribución de la reacción entre UO_2^{2+} con D2EHPA	118
Ecuación 4.5. Ecuación de normalización de variables en el diseño de experimentos Doehlert.	122
Ecuación 4.6. Ecuación polinomial de segundo grado para el ajuste del modelo.	123
Ecuación 4.7. Ecuación del primer modelo obtenido del diseño de experimentos Doehlert.	123
Ecuación 4.8. Ecuación de la respuesta transformada del diseño de experimentos Doehlert.	124
Ecuación 4.9. Ecuación del modelo con la triple interacción.	125
Ecuación 4.10. Ecuación que explica la extracción de los iones UO_2^{2+} con D2EHPA y su recuperación con la mezcla de ácido fosfórico y ácido cítrico.	125
Ecuación 4.11. Ecuación de las variables con sus valores naturales.	127
Ecuación 4.12. Ecuación para determinar la rugosidad Ra	151

INTRODUCCIÓN

1. INTRODUCCIÓN

Este trabajo de tesis presenta la optimización de sistemas líquidos que permiten la preconcentración y determinación del uranio total, cuando se encuentra a nivel de trazas y es difícil su cuantificación directa. Esta idea surge del Laboratorio de Física de Radiaciones (LRA) de la UAB, a raíz de la necesidad de poder implementar métodos sencillos que reduzcan el consumo de reactivos y tiempo, para determinar el uranio (así como para otro tipo de radionucleidos, en el futuro). Este estudio se centra especialmente en muestras ambientales usadas para el monitoreo ambiental o residuos nucleares, ya que la contaminación ambiental causada por radionucleidos, en particular por el uranio y sus productos de desintegración, es un problema grave en todo el mundo. El desarrollo de la ciencia y la tecnología nuclear han provocado un aumento de los residuos que contienen uranio [1], elevando así la importancia de la extracción y determinación del uranio a partir de muestras de suelo o agua. De este modo, es necesario ejercer un control de la cantidad de este elemento en el medio ambiente [2,3], ya que tanto su toxicidad química como su radiotoxicidad es conocida y existe la posibilidad de exposición en seres humanos [4]. La determinación de la concentración de radionúclidos (por ejemplo, ^{238}U , ^{234}U , ^{235}U , ^{230}Th , ^{232}Th , y los nucleídos de desintegración), y/o abundancias isotópicas de elementos radiactivos naturales como fuentes terrestres de la radiactividad, sirven como aplicación para la investigación tanto de la evolución natural como del impacto antropogénico en el medio ambiente.

El uranio natural existe en el medio ambiente como una mezcla de tres isótopos radiactivos: ^{238}U , ^{235}U y ^{234}U . El ^{238}U y ^{235}U son los radionucleidos mayoritarios y con larga vida, los cuales son el inicio de cadenas de desintegración radiactiva, de modo que generan así la producción de una larga serie de productos radiactivos hijos (incluyendo ^{234}U) [5,6]. Todos los isótopos de uranio son radiactivos. Por otro lado, el uranio está muy disperso en la corteza, las rocas y los suelos de la Tierra a un nivel de aproximadamente 2-4 mg/Kg [1,4,7,8], así que es muy importante tener bajo control la cantidad de uranio presente en el medio [6].

Existen varias técnicas para la determinación de uranio total, de altas a muy bajas concentraciones, como se encuentra reportado principalmente: voltametría [9,10], polarografía [9], fluorimetría [9,11], fluorescencia de rayos X [9,12], espectrometría- α

[9], espectrofotometría molecular [13] y espectrometría de masas acopladas a técnicas de emisión (ICP-MS) [14,15]. El uso de diferentes técnicas de separación, y también sistemas de preconcentración, para iones de uranio se emplea a menudo antes de la etapa de determinación, en este sentido, la extracción con disolvente [16,17] y el intercambio iónico [9,15] son los métodos más populares utilizados, debido a su fácil aplicabilidad y también debido a que pueden realizar la separación y preconcentración en el mismo paso [9]. Otros procesos de separación tales como los sistemas de membranas se han utilizado durante varios años para la recuperación y preconcentración de iones de uranio. En muchos estudios reportados se utilizan altas concentraciones de uranio (VI), en el rango entre 20 y 1000 mg/L [17,18,19,20,21,22,23]. Las dificultades surgen cuando el uranio está presente en un nivel de dilución extrema en las muestras con una concentración relativamente alta de otros iones. Dado que el uranio es conocido como un contaminante del suelo y del agua potable, su presencia en dichos medios es de gran preocupación a nivel mundial [23,24]. Es posible determinar el uranio a nivel de ultra trazas, por ejemplo mediante técnicas como, AMS (Acelerador de partículas), TIMS (Detector de masas con ionización térmica), etc., con alta sensibilidad y bajos límites de detección, aunque su aplicación requiere equipos y funcionamiento de alto coste, por lo que son equipos no muy asequibles [25].

Dicho esto, un método conveniente para la separación y preconcentración de uranio (VI) diluido antes de su detección, es necesario para el análisis en muestras reales, lo cual corresponde con el objetivo principal de este estudio. Como se indicó anteriormente, los sistemas de membrana pueden separar y preconcentrar analitos en un solo paso. Por lo tanto, el presente trabajo sigue la aplicación de sistemas de membranas tales como, líquidas de volumen, líquidas soportadas y poliméricas modificadas, las cuales se desarrollan y se aplican para la separación y preconcentración de trazas de uranio en muestras reales [22], usando condiciones químicas optimizadas previamente por medio de sistemas de extracción y re-extracción líquido-líquido [26].

La principal ventaja de los sistemas de membrana es que son sistemas muy simples ya que ofrecen una alternativa potencialmente atractiva para proceso de extracciones líquido-líquido y sólido-líquido y permiten hacer los procesos de extracción y recuperación, junto con la preconcentración, en una sola operación de la unidad [27]. Otra ventaja principal es la baja cantidad de la fase orgánica utilizada, lo que conlleva

a la baja inversión de capital necesario, los bajos costos de operación, y el bajo consumo de energía en comparación sobre todo con los sistemas líquido-líquido [28]. Estos sistemas de membrana contribuyen a mejorar la cuantificación del uranio contenidos a nivel de trazas en muestras reales de agua.

De forma más concreta, en este capítulo se abordarán temas como: las propiedades químicas y radioquímicas del uranio, su distribución y las causas de contaminación, que están relacionadas con el impacto ambiental. También se encontrarán temas generales con respecto a cada una de las técnicas de separación, preconcentración (como sistemas de extracción líquido-líquido y sistemas de membrana), así como un resumen de algunas técnicas de determinación del ión uranilo, incluyéndose la aplicación de nanopartículas y/o films de nanopartículas como superficies SERS (*Surface-Enhanced Raman Spectroscopy*) para la determinación del uranio.

1.1. Generalidades del Uranio

El uranio fue descubierto como óxido en 1789 en la *pechblenda* por el químico alemán Martín Heinrich Klaproth, quien puso este nombre por el planeta Urano (descubierto un poco antes) [29]. En el año de 1896 Antonie Henri Becquerel con sus investigaciones hizo referencia a las “radiaciones activas”, dejando así las bases del término que posteriormente establecería Marie Curie como radiactividad [30]. La radiactividad está ligada a la desintegración de los núcleos de ciertos átomos particulares llamados isótopos radiactivos o radionucleidos. Uno de los radionucleidos más comunes es el uranio. El uranio (U) con número atómico 92 es el elemento natural más pesado conocido. El uranio se natural se puede encontrar en estados de valencia 2, 3, 4, 5 y 6, siendo este último el más común en la forma hexavalente. U es un metal de color blanco plateado, es un poco más suave que el acero, maleable, dúctil y ligeramente paramagnético. U tiene dieciséis isótopos, todos los cuales son radiactivos. Algunos de ellos son: 230, 231, 232, 233, 234, 235, 236, 237, 238 [31].

1.1.1. Propiedades químicas y radioquímicas del uranio

Como se mencionó anteriormente, el uranio natural existe en el medio ambiente como una mezcla de tres isótopos radiactivos: ^{238}U , ^{234}U y ^{235}U . En donde su abundancia corresponde a 99,27%, 0,72% y de 0,0055% respectivamente [1,8,29]. El isótopo ^{238}U

El uranio se presenta en numerosos minerales como se pueden apreciar en la Tabla 1.1 [1,8,36]. También se encuentra en la roca de fosfato $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, lignito $(\text{Ca},\text{La},\text{Th},\text{Nd},\text{Y})\text{PO}_4$, arenas de monacita, y se puede recuperar comercialmente a partir de estas fuentes. El estado más oxidado para el uranio en la naturaleza es U (VI), y en ambientes acuosos oxidantes el uranio (VI) siempre enlaza fuertemente a dos átomos de oxígeno formando el ión uranilo aproximadamente lineal, UO_2^{2+} [6,8].

Tabla 1.1. Composición principal de algunos minerales de uranio [1,8,36].

Mineral	Composición Principal
<i>Uraninite</i>	UO_2, UO_3
<i>Carnotite</i>	$\text{K}_2(\text{UO}_2)(\text{VO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$
<i>Brannerite</i>	$(\text{U}, \text{Ca}, \text{Fe}, \text{Y}, \text{Th})_3\text{Ti}_5\text{O}_{16}$
<i>Zeunerite</i>	$\text{Cu}(\text{UO}_2)_2(\text{AsO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$
<i>Autunite</i>	$\text{Ca}(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$
<i>Coffinite</i>	$\text{U}(\text{SiO}_4)_{1-x}(\text{OH})_{4x}$

El uranio no se encuentra en el ambiente en su forma elemental por ser un material radioactivo y muy reactivo, de modo que reacciona con otros elementos y sustancias presentes en el medio, formando compuestos que generalmente se disuelven en el agua. Así, la solubilidad de un compuesto de uranio en el agua determina la movilidad de éste en el medio ambiente, por lo tanto cuanto más soluble más móvil, de modo que aumenta la cantidad de uranio en el agua, aumentando el nivel de contaminación y riesgo tóxico del medio [3,6,7,8]. El estado más oxidado para el uranio en la naturaleza es U^{6+} , y en ambientes acuosos oxidantes el uranio (VI) siempre enlaza fuertemente a dos átomos de oxígeno formando el ión uranilo UO_2^{2+} [1].

Como un elemento natural, el uranio contribuye a bajos niveles de radiación natural de fondo en el ambiente. El uranio se encuentra en todos los tipos de rocas en mayor o menor proporción, pero las concentraciones suelen ser pequeños ya que está muy disperso en la corteza, las rocas y los suelos de la Tierra a un nivel de aproximadamente 2-4 mg/Kg [1,4,7,8]. La concentración natural del uranio en la corteza terrestre es de aproximadamente 10^{-6} g/g. Además, la concentración de uranio en agua de mar, plantas, animales y microorganismos es de alrededor de 10^{-7} g/g, como resultado de la solubilidad de los compuestos de U (VI) en agua [1]. Las características radiactivas del uranio natural se resumen en la Tabla 1.2. [1].

Tabla 1.2. Características radiactivas del uranio natural [1].

Característica	Isótopos naturales del Uranio		
	238	234	235
Tiempo de vida media del radionucleido (años)	$4,46 \times 10^9$	$245,5 \times 10^3$	704×10^6
Abundancia natural (%)	99,2742	0,0054	0,7204
Tipo de emisión	Alfa	Alfa	Alfa
Energía de desintegración (MeV)	4,270	4,859	4,679
% De actividad- α	0,0123	0,0127	0,0006
% Total de actividad- α	0,0256		

La relación en la corteza terrestre de ^{234}U a ^{238}U , se espera que sea la unidad, siempre y cuando exista un equilibrio secular⁴ con sus descendientes. Sin embargo, estudios muestran que puede ser diferente [8,37,38]. Este desequilibrio se puede producir cuando la roca se ve perturbada por cambios químicos o físicos relacionados con el agua, de modo que puede provocar un enriquecimiento de uno de los isótopos (^{234}U) respecto al otro (^{238}U), tanto en el aire, como en el suelo y el agua [8]. Por ejemplo, se reporta que el agua superficial del mar tiene un exceso aproximado de 15% de ^{234}U en comparación con el equilibrio secular [37], mientras que puede ser mucho más alto en ríos y aguas subterráneas. Las diferencias en el valor de $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ respecto la unidad en agua de mar, proporcionan información sobre la historia de la erosión y los cambios ambientales en el pasado [37,38,39].

Los desequilibrios entre los radionucleidos de la misma serie de desintegración pueden ser utilizados como trazadores [37,38,39], como es el caso de la proporción de $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$, que se ha utilizado ampliamente para el control de las condiciones medioambientales, para el seguimiento de procesos geológicos [37], así como de trazadores en procesos geoquímicos tanto en acuíferos como en suelos y sedimentos (superficiales y subterráneos). Por otra parte, la movilización de los radionúclidos y su relación isotópica en el medio ambiente también se estudia con el fin de controlar la cadena alimentaria que está disponible para el consumo del público [33,41]. En estudios de datación se requiere la medición precisa de esta relación $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$, por lo que se han desarrollado técnicas instrumentales como TIMS y MC-ICP/MS [25], de

⁴ Equilibrio secular, es un equilibrio radiactivo natural en el que la relación de actividades de los nucleidos de una cadena de desintegración es igual a la unidad. Para que exista es necesario que el periodo de semidesintegración del precursor (en este caso el ^{238}U) sea muy grande [40].

relativo alto coste y poca accesibilidad. Por ello, el presente trabajo propone sistemas de separación y preconcentración de uranio (VI) que permitan el uso de técnicas más baratas y asequibles para el mismo propósito.

Por otro lado, el ^{235}U es un isótopo clave en la fabricación de combustible nuclear y el reprocesamiento, de tal forma que cualquier desviación de la relación isotópica con ^{238}U en muestras ambientales es un indicador de contaminación de la actividad nuclear, de modo que se utiliza para la identificación de escenarios de contaminación antropogénica. También, la relación isotópica $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$ puede variar respecto a la unidad, y puede utilizarse como un indicador de procesos de oxidación/reducción sufridos por la corteza terrestre en el pasado en estudios de datación [37].

En el caso del ^{236}U reportado por Sakaguchi *et al.*[42], se trata de un radioisótopo de origen antropogénico que tiene un gran potencial como marcador oceánico, aunque es difícil seguir su presencia puesto que se encuentra a concentraciones a nivel de ultratrazas (lo que requiere de técnicas instrumentales costosas, como la espectrometría de masas con acelerador de partículas, AMS).

1.1.2. El uranio en el medio ambiente

La presencia del uranio en el medio ambiente puede ser consecuencia de algunas de estas vías:

- i) Como una parte de la capa de la tierra. La radiación procedente del suelo denominada radiación terrestre, depende de la concentración de radionucleidos en la corteza terrestre y por lo tanto la exposición de las personas debida a esta radiación varía considerablemente dependiendo de la zona en la que habitan.
- ii) Generado y depositado por interacciones de los rayos cósmicos. Hay que tener en cuenta que los rayos cósmicos al interactuar con la atmósfera, la biósfera y la litosfera generan radionucleidos denominados cosmogénicos que también forman parte del fondo natural. Según CSN, la dosis debida a estos rayos, depende de la latitud y la altitud. La dosis efectiva media oscila entre 0,3 y 1 mSv⁵ al año [43].

⁵ Sievert (Sv) es la unidad de la dosis equivalente y de la dosis efectiva en el Sistema Internacional de Unidades: 1Sv=1J/Kg [40].

iii) Como resultado de actividades antropogénicas [5,6,7,8,13,14,15]. Los límites anuales de dosis efectiva son fijados en España, de acuerdo con lo que establecen las directivas de la Unión Europea. Para los trabajadores profesionalmente expuestos al límite es de 100 mSv acumulados en cada cinco años consecutivos, con un máximo de 50 mSv en cada año; y para los miembros del público es de 1 mSv. Estos límites no incluyen la radiación recibida a causa del fondo radiactivo [43].

En la Tabla 1.3 de dosis efectiva media mundial se puede apreciar el rango de variación de esta dosis anual para las diversas fuentes de radiación natural. La dosis efectiva debida a la irradiación natural para un individuo está estimada en 2,42 mSv por año, pero el rango de variación oscila entre 1 y 10 mSv por año según las distintas zonas de la tierra [43]. En el Anexo 1 se recopila información sobre las unidades radiológicas.

Tabla 1.3. Dosis efectivas medias mundiales [43].

Fuente	Dosis Efectiva (mSv por año)	Rango típico (mSv por año)
Exposición externa		
Radiación cósmica	0,39	0,3-1,0
Radiación terrestre (uranio y otros)	0,48	0,3-0,6
Exposición interna		
Inhalación: uranio y otros	1,26	0,2-10
Ingestión: uranio y otros	0,29	0,2-0,8
Total	2,42	1-10

Como se mencionó anteriormente el uranio es uno de los radionucleidos que se encuentra en nuestro medio ambiente de forma natural, en muy pequeñas cantidades en muchos tipos de suelo, roca y agua ya sea de mar, ríos o subterránea [5,6,13,14]. Además, el uranio no solo se encuentra de forma natural sino también se puede encontrar como productos o subproductos de la industria minera, y de las tecnologías nucleares, es decir de forma antropogénica. En este sentido, los radionucleidos se introducen en el medio ambiente como consecuencia de accidentes de las centrales nucleares, pruebas de armas nucleares, generación de energía nuclear, actividades científicas, minería, procesamiento de minerales, agricultura y otros usos [13]. Además el suelo puede interactuar con los residuos radiactivos de bajo nivel que han sido enterrados para su eliminación, incrementando los niveles de concentración de algunos compuestos radiactivos en este caso el uranio. También pueden viajar

alrededor del mundo en las corrientes de aire, y agua. En el aire, su peso y el tiempo determinan su deposición en el suelo y el agua. Además las fuertes lluvias pueden traer partículas radiactivas tanto para el aire, suelo y diferentes fuentes de agua [5]. Los suelos poseen capacidades sorbentes y complejantes que contribuyen a la inmovilización de los radionucleidos del agua en las capas subyacentes, y la inmovilización de estos elementos radiactivos en capas de suelo representa un problema en el medio ambiente, y en la salud humana porque ellos son fácilmente integrados en la cadena alimenticia [8]. De este modo, el uranio puede estar presente en el agua embotellada y en depósitos naturales (pozos, depósitos de residuos industriales, etc.) como resultado de la actividad humana, tales como son emisiones procedentes de la industria nuclear, combustión de carbón y de otros combustibles, y el uso de fertilizantes agrícolas de fosfato que contienen uranio. Por ejemplo, los fertilizantes de fosfato pueden contener una concentración media de uranio alrededor de 60 mg/kg, por lo que también pueden proporcionar uranio al suelo, a las aguas subterráneas, y finalmente al hombre [7].

Vale la pena señalar que el uranio induce la toxicidad radiológica y química [5]. Niveles permisibles de compuestos solubles se basan en la toxicidad química, mientras que el nivel corporal permisible de compuestos solubles e insolubles se basa en radiotoxicidad [6,8,9]. Las concentraciones máximas admisibles (MAC) de uranio para el agua potable dependen de cada autoridad pública [9,44]. Aunque no existe una legislación europea MAC definida, la Agencia de Protección Ambiental de EE.UU. ha aprobado una MAC de 0,03 mg/L [9], y la Organización Mundial de la Salud (OMS) ha sugerido un valor de ingesta diaria tolerable de uranio de 0,6 mg/kg peso corporal [24,45]. Debido a la toxicidad química y a su radiactividad es muy importante determinar su cantidad y tenerla bajo control [9].

De modo que, es importante determinar la cantidad de uranio presente en el agua potable, en muestras acuosas de diversas fuentes, en muestras de suelos o sedimentos, y de forma general en muestras medioambientales con un nivel de trazas de este radioisótopo, y en presencia de otras especies (con una relativa concentración más alta). Por lo tanto, una etapa de pretratamiento antes de la técnica analítica de determinación correspondiente sería un paso determinante experimental [9], siendo así un objetivo importante en nuestro estudio, teniendo en cuenta que el uranio es un contaminante tóxico de las aguas y suelos y su presencia es de gran preocupación en todo el mundo [23,44]. En este sentido, en este trabajo de investigación se realiza el

estudio con muestras sintéticas usando una concentración de uranio en un rango de 0,0010 mg/L a 0,10 mg/L [26]. Además, los sistemas de membranas se aplican también a muestras reales, estas muestras son sedimentos provenientes de la industria del fosfato bicálcico como también muestras acuosas de aguas intersticiales de la industria de la torta amarilla (*yellow cake*), este último con un rango de concentración de uranio entre 0,010 mg/L a 1,0 mg/L.

1.1.3. Contaminación del uranio

Los niveles de radionucleidos naturales en el agua potable pueden aumentar dependiendo del número de actividades humanas realizadas en cada zona. Operaciones de preparación de combustible liberan ^{238}U , ^{234}U y sus productos de desintegración, elevando los niveles de radionucleidos terrestres por encima del fondo. La exposición humana promedio mundial de fuentes naturales es 2,4 mSv/año [46]. Existen grandes variaciones locales en esta exposición en función de una serie de factores, como la altura sobre el nivel del mar, la cantidad y el tipo de los radionucleidos en el suelo y la cantidad ingerida en el cuerpo, por medio del aire, los alimentos y el agua. Alrededor del 80% de la radiación de fondo proviene de fuentes naturales, mientras que el 20% restante resulta de fuentes artificiales [46]. Todos estamos expuestos a la radiación a diario, principalmente de la radiación proveniente de forma natural, los rayos cósmicos, y los elementos radioactivos en el suelo, y los elementos radioactivos incorporados en el cuerpo. La inhalación y la ingestión de uranio, por lo general ingestión a través de los alimentos, es inevitable. No obstante, según lo reportado en la bibliografía los seres humanos recibimos una dosis efectiva de radiación equivalente a todo el cuerpo de aproximadamente 0,005 mSv [46].

Como se mencionó anteriormente, existen otras fuentes no naturales de radionucleidos las cuales pueden ser actividades industriales no nucleares que aumentan los niveles ambientales de radionucleidos, tales como: la quema y producción de combustibles fósiles, la producción y uso de productos de fosfato, y otros. En este sentido, la combustión de combustibles fósiles (por ejemplo, carbón) para la generación de energía eléctrica libera radionucleidos de la serie de desintegración del ^{238}U en las cenizas. En cuanto a la industria del fosfato, ésta puede liberar radionucleidos en el procesamiento de productos, por ejemplo, de fertilizantes. De este modo, la erosión de los suelos agrícolas, puede introducir radioisótopos de la serie de desintegración del ^{238}U en los abastecimientos de agua potable y en los

alimentos de las zonas con uso de fertilizantes pesados [46,9]. En el caso de la industria nuclear, el esquema del ciclo del uranio nuclear se representa en la Figura 1.2.

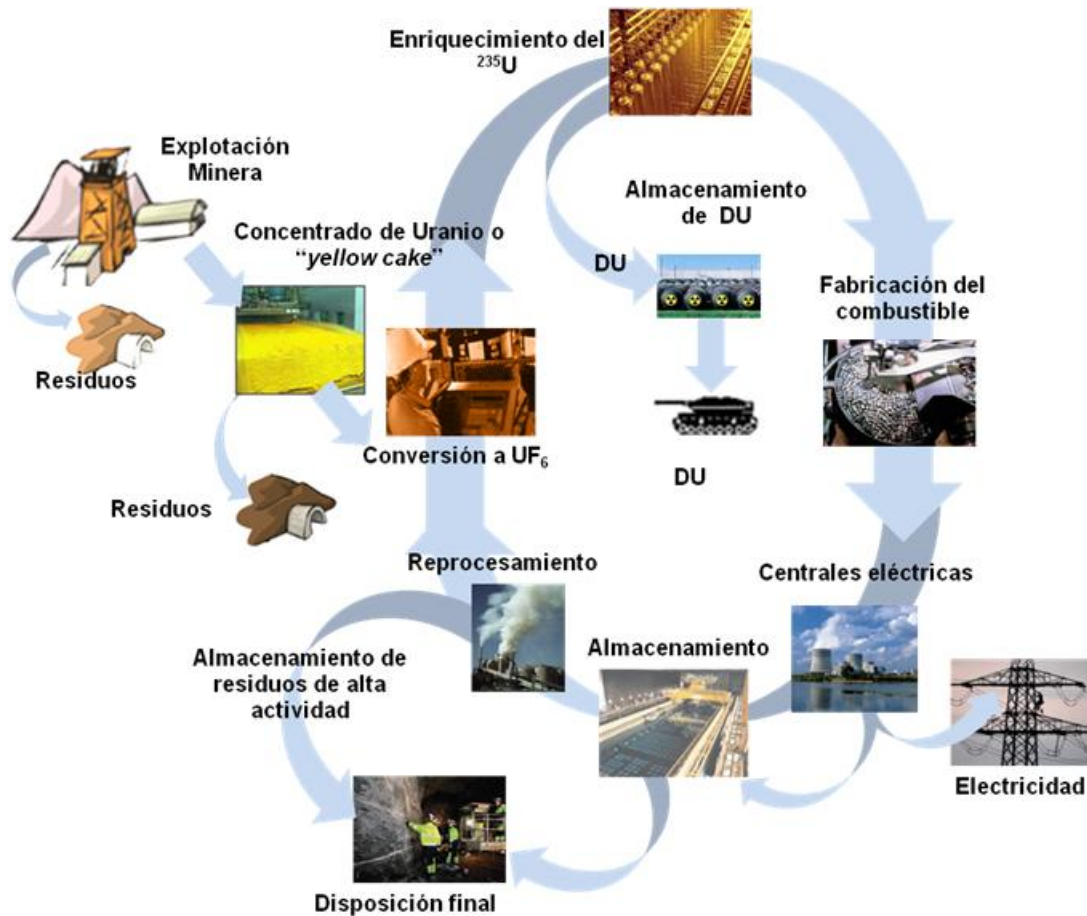


Figura 1.2. Ciclo del uranio.

En el ciclo del uranio se observan los diferentes procesos industriales que implican diversas actividades para producir electricidad a partir del uranio en los reactores nucleares. En estas diferentes actividades del ciclo del uranio se producen residuos que deben ser controlados para la protección del medio ambiente y del público. El ciclo comienza con la extracción de uranio y termina con la eliminación de los residuos nucleares. La materia prima para el combustible nuclear de hoy en día es el uranio. Debe ser procesado a través de una serie de pasos para producir un combustible eficiente que genere electricidad. Si el combustible nuclear gastado que no se vuelve a procesar, el ciclo del combustible se conoce como "ciclo abierto", mientras que si este se vuelve a procesar y reutilizar, se conoce como el "ciclo cerrado" [47]. En este sentido, un resumen de las actividades correspondientes que se observan en el ciclo del uranio son las siguientes:

- **Minería del uranio:** hay tres tipos de mina de uranio, minas a cielo abierto, las subterráneas y las de lixiviación *in situ*, donde el uranio se lixivia directamente del mineral. Los mayores productores de mineral de uranio son Kazajstán, Canadá y Australia. La concentración de uranio en el mineral puede variar desde 0,03% hasta 20% [47]. Estas actividades producen grandes volúmenes de residuos, con un porcentaje de uranio residual que puede estar alrededor de un 0,2% a un 1%, el cual se acumula en diques, y que también emanan ^{222}Ra , gas noble radiactivo [43].
- **Concentrado de uranio o “yellow cake”:** después de la extracción del uranio en la mina, el mineral se tritura y se trata químicamente para separar y concentrar el uranio. El resultado es un polvo de color amarillo de óxido de uranio (U_3O_8), llamado torta amarilla o *yellow cake*. En el *yellow cake* la cantidad de uranio en forma del óxido se eleva a más del 80% del total. Después de la molienda, el concentrado del *yellow cake* se envía a una planta de conversión (donde se obtiene hexafluoruro de uranio, UF_6) [47,48]. La gestión de residuos en esta etapa requiere la construcción de balsas de almacenamiento de los lodos de los desechos generados, contaminados en uranio, así como en otros elementos, generalmente metales pesados. Las balsas de almacenamiento deben de ser estériles e impermeables, de tal manera que no pueda producirse la contaminación del entorno. Las balsas, pasado un tiempo se desecarán y restaurarán de acuerdo al entorno [48]. Alguna de las muestras tratadas en este trabajo, provienen de aguas intersticiales de estas balsas.⁶ Estos sitios de almacenamiento de residuos son de alto riesgo para la contaminación del medio ambiente, ya que el agua puede fluir tanto de forma superficial como subterránea. El agua contaminada de sitios de procesamiento se recoge a menudo en estanques de recolección y se trata. Es importante recordar que en este tipo de muestras se debe tener un control medioambiental de la cantidad de radionucleidos presentes, como sería el caso del uranio, objetivo del presente estudio.
- **Conversión del yellow cake a hexafluoruro de uranio:** el uranio natural se compone principalmente de dos isótopos, el ^{238}U (99,27%) y ^{235}U (0,72%). Como ya se ha mencionado, el proceso de fisión por el cual se libera energía térmica en un reactor

⁶Las aguas intersticiales tomadas, eran aguas que provenían de los desechos industriales, de la industria de obtención del *yellow cake*. Cuando el agua de lluvia cae de forma natural, lo hace en las grietas de los lodos (formados por los desechos industriales) quedando acumuladas allí. Las muestras acuosas, fueron tomadas de estas grietas y posteriormente fueron utilizadas en los sistemas de membranas optimizados en este estudio.

nuclear, se lleva a cabo principalmente por el radioisótopo ^{235}U . La mayoría de las plantas de energía nucleares requieren como combustible el radioisótopo ^{235}U enriquecido a un nivel de 3-5%. Para aumentar la concentración de este, el uranio debe ser enriquecido. Para ello previamente se realiza el proceso de conversión, en donde el *yellow cake* se convierte en un gas como el hexafluoruro de uranio (UF_6). El gas UF_6 se introduce en grandes cilindros donde se solidifica. Los cilindros se cargan en recipientes metálicos y se envían a una planta de enriquecimiento del ^{235}U [46,47].

- **Enriquecimiento del uranio:** el radioisótopo ^{235}U es enriquecido con la introducción del gas (UF_6) en cilindros giratorios rápidos, en donde los isótopos más pesados son separados. El uranio también puede ser enriquecido mediante el bombeo de gas UF_6 a través de membranas porosas que permiten que el ^{235}U pase más fácilmente que los isótopos más pesados, tales como ^{238}U [47]. Sin embargo, del propio proceso de enriquecimiento, queda una porción sobrante de ^{235}U , en menor concentración, a esta fracción se denomina uranio empobrecido ^{235}U (*Depleted Uranium*, DU), el cual generalmente puede tener un porcentaje del 0,3%. El DU puede ser almacenado o en otros casos, también es utilizado en la industria armamentística [46]. Así pues, cabe resaltar que el DU es químicamente tóxico. El uranio natural, enriquecido o empobrecido es químicamente idéntico, sin embargo unos son más radioactivos que otros, debido a la concentración a la que se encuentran, de modo que el uranio natural es el menos radioactivo, le sigue el uranio empobrecido, siendo el uranio enriquecido el más radioactivo.

- **Fabricación del combustible:** el uranio enriquecido ^{235}U (aún en forma del gas UF_6) no se puede utilizar directamente en los reactores, porque no resiste altas temperaturas y presiones. Por lo tanto, se convierte en óxido de uranio (IV) (UO_2) prensado en pastillas cerámicas en forma de cilindros, típicamente entre 8-15 mm de diámetro y 10-15 mm de largo. Estas pastillas son introducidas en tubos de acero o aleación de circonio que van al reactor nuclear [47].

- **Producción de la energía eléctrica:** una vez que el combustible se carga en el interior de un reactor nuclear, se puede producir la fisión controlada. Fisión significa que los átomos de ^{235}U se dividen, liberando energía térmica la cual calienta el agua y produce vapor a alta presión. El vapor hace girar una turbina conectada a un generador, que produce electricidad. El combustible se utiliza en el reactor durante 3-6

años. Aproximadamente una vez al año, el 25% a 30% del combustible se descarga y se reemplaza con combustible fresco [47].

De este modo, la operación de las centrales nucleares da lugar a la generación de residuos sólidos o solidificados de bajo y medio nivel de actividad que contienen fundamentalmente productos de fisión. Se producen también, residuos en la depuración del agua de los sistemas de refrigeración del reactor y de la piscina de combustible irradiado y en la descontaminación de equipos. Entre estos residuos se encuentran resinas, filtros, materiales metálicos, papel, ropas, etc. En general estos residuos se tratan para reducir el volumen y se acondicionan para su transporte y almacenamiento. Los efluentes líquidos y gaseosos generados en la operación de estos reactores, tras un proceso de tratamiento, medida y control, se vierten al medio ambiente respetando las limitaciones legales establecidas [43].

- **Almacenamiento de combustible:** El combustible irradiado genera calor como consecuencia del proceso de desintegración de los isótopos radiactivos que contiene. Esta generación de calor continúa, aún después de haber sido descargado del núcleo del reactor. Cuando este combustible se descarga del reactor contiene alrededor de: 0,8% de ^{235}U sin quemar, 94,3% de ^{238}U , 4,9% de productos de fisión e isótopos radiactivos formados en el reactor, entre los que se incluyen alrededor de un 1% de una mezcla de diferentes isótopos del plutonio [43]. Este combustible, si no va a ser sometido a un reprocesamiento, constituye un residuo de alta actividad que debe ser previamente "enfriado" antes de proceder a su acondicionamiento [43]. Por lo tanto el combustible gastado se almacena bajo agua, la cual proporciona refrigeración y protección contra la radiación. Después de unos pocos años, el combustible gastado puede ser transferido a una instalación de almacenamiento provisional. Esta instalación puede implicar almacenamiento húmedo, donde el combustible gastado se mantenga en piscinas de agua, o almacenamiento en seco, en una balsa o barrica. Tanto el calor como la radiactividad disminuyen con el tiempo de almacenamiento. Después de 40 años, la radiactividad del combustible será de aproximadamente mil veces menor que cuando se ha retirado del reactor [47].

- **Reprocesamiento:** como se mencionó anteriormente el combustible gastado contiene alrededor de un 96% de uranio, y un 4% de productos de desecho de alto nivel. El uranio, con menos de un 1% fisionable de ^{235}U y el plutonio se pueden reutilizar. Algunos países reutilizan químicamente el uranio y el plutonio para

separarlos de los residuos no aprovechables. El uranio recuperado en este proceso es devuelto a la planta de conversión, convertido en UF_6 y, posteriormente, se vuelve a enriquecer.

- **Disposición final:** El combustible nuclear desgastado y residuos de alta actividad pueden ser eliminados a gran profundidad en formaciones de rocas como el granito para disminuir el riesgo en las personas y al medio ambiente.

El Organismo Internacional de la Energía Atómica (*International Atomic Energy Agency*, IAEA) propone una clasificación con vistas al almacenamiento definitivo de los residuos, cuyos criterios se resumen en la Tabla 1.4, [49].

Tabla 1.4. Tipología de residuos radiactivos [49].

Categoría del residuo	Características típicas	Sistemas de Almacenamiento
1. Residuos exentos o desclasificados	Nivel de actividad cuya liberación no aporta dosis efectiva mayores de $10 \mu Sv$	Sin restricciones radiológicas
2. Residuos de baja y media actividad	Niveles de actividad que aportan dosis efectivas mayores de $10 \mu Sv$ y potencia térmica menor de $2kW/m^3$	Sistemas en superficie o sistemas geológicos
3. Residuos de alta actividad	Concentración de radionucleidos de vida larga, superior a la de los residuos de corta vida y además con una potencia térmica mayor de $2kW/m^3$	Sistemas geológicos

1.1.4. Preconcentración-separación de uranio en muestras ambientales

Como se ha comentado en el apartado anterior, se generan residuos de uranio en diversos sectores minero-industriales, a distintos niveles de concentración, de modo que la determinación precisa de uranio en el medio ambiente es importante. Por un lado se requiere determinar la cantidad de radionucleidos en los residuos, por otro lado conocer la contaminación en productos finales obtenidos, y también es interesante poder correlacionar el contenido de uranio en animales y suelos, con las enfermedades de animales y la contaminación de suelos, respectivamente. Además, la datación de muestras tanto de aguas como de suelos o sedimentos permite la

correlación de contaminación natural o antropogénica con la determinación de radioisótopos, en nuestro caso de uranio. De este modo, los sistemas estudiados en este trabajo pueden ser aplicados a muestras ambientales y así contribuir a una determinación precisa del uranio (VI) en niveles de concentración relativamente bajos, entre 0,010 y 1 mg/L.

La preconcentración es un proceso en el que se convierte la relación de la cantidad de un elemento traza deseada a la de la matriz original en una nueva matriz adecuada para la determinación analítica. La preconcentración tiene ventajas como mejorar el límite de detección analítica, aumentar la sensibilidad en varios órdenes de magnitud, mejorar la exactitud de los resultados, ofrecer un alto grado de selectividad y facilitar la calibración [17].

La extracción líquido-líquido, el intercambio iónico, extracción por cromatografía, flotación, y extracción en fase sólida, entre otras son técnicas de preconcentración, hasta ahora desarrolladas. Estas técnicas de preconcentración se recopilan en la Tabla 1.5.

Tabla 1.5. Recopilación técnicas usuales para la preconcentración del uranio.

TÉCNICAS	
Extracción líquido-líquido	Se basa en la distribución de analito de interés entre dos disolventes inmiscibles esencialmente.
Membranas líquidas	Las membranas líquidas se caracterizan por tener una parte activa que es un líquido que separa dos fases inmiscibles. De esta forma, los sistemas de membranas líquidas permiten realizar el proceso de extracción y recuperación del analito en un solo paso.
Intercambio iónico	Son materiales sintéticos con grupos funcionales ionizables que son permeables a electrolitos en solución acuosa. Posteriormente, los iones intercambiados se pueden concentrar eluyendo con un pequeño volumen. La capacidad de los intercambiadores de iones se define generalmente en términos del número de contra-iones intercambiables en el material.

TÉCNICAS	
Extracción por cromatografía	En esta técnica, la fase móvil consiste de una solución de un tampón acuoso y la fase estacionaria contiene un extractante orgánico quelato, o par iónico formado es soluble en la fase estacionaria. Por lo tanto, la retención se determina por la capacidad de formar el par iónico, así como la solubilidad del complejo en la fase estacionaria. Este método de separación es popular en el análisis radioquímico. El principal inconveniente de esta técnica es el sangrado de los residuos orgánicos de la columna durante preconcentración [17].
Acumulación adsortiva	Los complejos Metal-Quelato son acumulados sobre electrodos y entonces se determina el analito que pasa a la fase de recuperación anódicamente o catódicamente. La adsorción de los complejos Metal-Quelato ofrecen un enriquecimiento selectivo del los iones metálicos de interés, diluidos en soluciones acuosas que tienen otras especies en la matriz. [54]
Extracción en fase sólida	Es una técnica que se ha utilizado para la preconcentración del uranio. El principio básico es la transferencia de metales de la fase acuosa a los sitios activos de adyacentes en la fase sólida. El metal después de la sorción sobre la fase sólida, sufre una desorción por un eluyente apropiado y es recuperado.

Aunque varias técnicas de preconcentración están disponibles para el enriquecimiento de uranio (VI) los dos métodos tradicionales más comunes son la extracción líquido-líquido (LLE) y el intercambio iónico.

Las resinas de intercambio iónico contienen grupos funcionales capaces de formar complejos de intercambio iónico con iones metálicos. Debido a que el grupo funcional interactuando con el ión metálico está unido covalentemente a un polímero insoluble, no hay pérdida de extractante en la fase acuosa. Las resinas se pueden regenerar [17-50]. Una desventaja de las resinas de intercambio iónico puede ser que tienen una cinética más lenta en comparación con la cinética de extracción de disolvente [51]. El incremento de la porosidad de la resina o la disminución del tamaño de las resinas puede ayudar a mejorar la cinética mediante el aumento de la accesibilidad de los ligandos poliméricos compatibles con los iones metálicos. Sin embargo, el principal inconveniente de resinas de intercambio iónico es la saturación de éstas con iones inocuos, que están a menudo presentes en mayores concentraciones, antes de que los iones de metales puedan ser eliminados en un grado significativo.

En el caso de la LLE, la escasa solubilidad acuosa de los extractantes, solventes y modificadores es, sin embargo, una desventaja significativa [50]. Esto no sólo aumenta el coste del procedimiento a través de la pérdida de reactivos, sino que también contamina el agua con los productos orgánicos potencialmente tóxicos. También hay pérdida de materia orgánica a través de la evaporación y el arrastre [1]. Además, los sistemas de extracción líquido-líquido no se recomiendan para las soluciones diluidas de iones metálicos debido a los grandes volúmenes de extractantes necesarios [52]. A pesar de ello, los procesos LLE ofrecen también ventajas como, por ejemplo, que son sistemas de cinética rápida, y en ocasiones con buena selectividad [53]. En el trabajo de esta tesis doctoral, se ha utilizado y optimizado el proceso de extracción y recuperación líquido-líquido para ión uranilo, como una herramienta para diseñar las condiciones químicas tanto del agente extractante como de los agentes de recuperación óptimos, para su aplicación a los sistemas de membranas.

En este sentido y en vista de las cantidades de trazas de uranio (VI) en muestras medioambientales, la preconcentración por sistemas de membranas líquidas o poliméricas pueden ser una opción adecuada no sólo para la recuperación de iones metálicos, sino también para su posterior cuantificación por métodos analíticos apropiados como por ejemplo el ICP-MS.

1.1.5. Determinación analítica del uranio

Como ya se ha mencionado, existen varias técnicas para la determinación de uranio, de altas a muy bajas concentraciones, desde técnicas voltamperométricas hasta técnicas espectrofotométricas, incluyendo técnicas isotópicas, éstas últimas pueden permitir tanto la determinación de isótopos como de relaciones isotópicas.

La espectrometría alfa es una de las técnicas más utilizadas para la determinación de actividades en radionucleidos.

- La espectrometría alfa, se basa en la detección de las partículas alfa de los radionucleidos [55]. Esta técnica se caracteriza por tener una alta eficiencia y puede medir niveles bajos de la actividad, también permite distinguir las emisiones de los diversos radionucleidos, Otra ventaja es que no presenta problemas de calibrado en eficiencia, debido a que las actividades se calculan a partir de un trazador interno que se introduce al inicio del proceso de tratamiento de la muestra. Sin embargo, puede no

ser los suficientemente sensible para la determinación de algunos radionucleidos de larga vida en muestras ambientales, y por otra parte se pueden presentar solapamiento de picos de tal manera que son difíciles de distinguir debido a la similitud de sus energías alfa [56]. Además, esta técnica puede limitar el número de muestras a analizar ya que los procesos de preparación de muestras suelen necesitar mucho tiempo y trabajo de laboratorio. En este trabajo de investigación el límite de detección para el uranio, mediante la técnica de espectrometría alfa a las condiciones aplicadas, es de 0,2 µg/L [57]

En el caso de las técnicas espectroscópicas de determinación analíticas que pueden medir la concentración de radionucleidos, en este caso del uranio (VI), cabe destacar:

- Espectrofotometría de absorción UV-Visible y espectrofluorimetría: en este caso ambas técnicas presentan espectros de absorción similares mediante reacción con un reactivo cromogénico. Se trata de técnicas con baja selectividad y sensibilidad, por lo que es difícil determinar el uranio (VI), por ejemplo en presencia de otros actínidos por estos métodos [17]. A pesar de ello, un estudio reportado previamente muestra, de forma excepcional, que con el uso de ciertos ligandos por espectrometría de absorción se puede llegar a alcanzar un límite de detección alrededor de 0,02 a 0,2 mg/L [11,58,59].
- Técnicas de rayos X de fluorescencia, requieren de una preparación de muestra tediosa y elaborada, además de no ser sensible para muestras líquidas. Balaji *et al.*, [60] reporta mediciones de uranio en un intervalo de concentración entre 0,1 y 350 g/L.
- Una de las técnicas para el análisis de radionucleidos es la Espectrometría de masas con plasma acoplado inductivamente (*Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*, ICP-MS) [58,59,60,61]. Éste es un método muy utilizado para la determinación no solo de uranio, y diversos radionucleidos, sino también de otros actínidos [25]. Adicionalmente, la técnica de ICP-MS utilizando un sector de campo magnético para la separación de las masas (*Sector Field Inductively-Coupled Plasma Mass-Spectrometry*, SF-ICP-MS) ofrece la ventaja de tener un ruido de fondo más bajo, contribuyendo así a reducir los límites de detección (pueden llegar a niveles de fg/g). Sin embargo, varias variables durante el procesamiento de la muestra (efecto matriz, tipo de muestra, su nebulización a la entrada del equipo, etc.) y en la etapa del

análisis en ICP-MS pueden influir significativamente en la fiabilidad, la exactitud y la precisión de los resultados obtenidos. En este sentido, la técnica de ICP-MS utilizada en este estudio, se llegó a límites de detección que estaban alrededor de 10 pg/L [26,58].

El análisis directo de muestras geológicas y ambientales por ICP-MS es todavía difícil debido a las muy bajas concentraciones de uranio y también la presencia de matrices complejas. Ante estas dificultades, un enfoque alternativo es el uso de este tipo de técnicas espectroscópicas de emisión atómica previo tratamiento de las muestras por procedimientos adecuados que permitan, por ejemplo, la separación y preconcentración de los radionucleidos de interés, en el presente caso de estudio. Este tipo de problema se ha tratado de abordar a lo largo del trabajo de ésta tesis.

- También se han reportado otro tipo de técnica de determinación de uranio total que puede ser una alternativa para el control de este. Esta técnica es la espectroscopia Raman de superficie mejorada (*Surface-Enhanced Raman Spectroscopy, SERS*), que puede llegar a ser aplicable *in situ*, tanto para muestras sólidas como para muestras líquidas. Aunque SERS ha sido una técnica óptica ampliamente utilizada para el análisis de trazas de contaminantes ambientales, su uso para la detección y cuantificación de uranio ha sido mínima [62]. Bhandari *et al.*, [63] reporta la detección del nitrato de uranio a concentraciones de 0,02 mg/L sobre superficies de nanopartículas de plata [63]. Como se detallará más adelante, el objetivo principal para la puesta a punto de la metodología SERS para la detección y cuantificación del ión uranio, implica el diseño de superficies SERS adecuadas que permitan un buen aumento en la intensidad de la señal. En este estudio se buscaron aplicaciones de superficies y sustratos de nanopartículas que permitieran la detección, y a ser posible la cuantificación mejorada del ión uranio por SERS.

1.2. Separación Líquido-Líquido

La separación líquido-líquido (LLS) es un proceso de distribución que se basa en la transferencia de una o más sustancias entre dos fases líquidas inmiscibles puestas en contacto entre sí durante un determinado tiempo. Generalmente estas fases están comprendidas por una orgánica y otra acuosa. Habitualmente la fase acuosa de partida, mezcla de solutos, se pone en contacto con una fase orgánica adecuada, que

contiene un disolvente o bien un agente extractante adecuado al analito o analitos de interés. Además del soluto o mezcla de solutos a separar, la fase acuosa puede contener ácidos, bases inorgánicas y en algunos casos sustancias orgánicas solubles en agua procedentes de tratamientos previos diversos. El pH de la disolución acuosa es un dato que acostumbra a ser de vital importancia en el proceso separativo en cuestión, así como la presencia de otros compuestos y sales que influyen en la fuerza iónica del medio acuoso [64].

El proceso de extracción con disolvente o extracción líquido-líquido se puede describir mediante una simple expresión como la siguiente:



Donde el subíndice “org” acompaña aquellas especies que se encuentran en la fase orgánica y donde a menudo se requiere de la presencia de un agente que permita facilitar la distribución o bien para aumentar la selectividad del proceso. En este caso, en una primera etapa el metal M es transferido a la fase orgánica E, en la forma de un complejo ME. El proceso requiere que la posición de equilibrio de la reacción descrita en la ecuación (1.2) esté desplazada hacia la derecha. Esta sería la etapa de la extracción líquido-líquido (*Liquid-Liquid Extraction*, LLE). Y si hablamos de una segunda etapa, llamada de re-extracción o *stripping* también líquido-líquido (*Liquid-Liquid Recovery*, LLR), el proceso sería inverso a la primera etapa utilizando ahora una fase acuosa fresca, con lo cual se necesita que la posición de equilibrio se desplace en este caso hacia la izquierda de la reacción anterior. Será necesario favorecer este paso, en algunos casos ajustando el pH o bien con la adición de algún reactivo a la solución de re-extracción, de modo que forme alguna especie o compuesto estable con el analito o analitos de interés [64].

El fundamento de la técnica es la diferencia de solubilidad de los solutos entre las dos fases. En cuanto al modo de operación, el proceso de extracción líquido-líquido (LLE) puede desarrollarse mediante las técnicas simple y continua; la extracción en contracorriente es un sistema de separación múltiple. En el caso de este trabajo se realizaron LLE usando la técnica simple, para optimizar el proceso de transporte de trazas del ión uranilo usando determinadas tipos y concentraciones de agentes extractantes en la fase orgánica [1,64].

Cuando el soluto o analito de interés se trata de una especie metálica, según su naturaleza se pueden considerar tres mecanismos diferentes de extracción: los que

están ligados a la formación de un compuesto, los que están ligados a la formación de pares iónicos y los que representan la solvatación del ión metálico. Sin embargo, a pesar de esta clasificación no significa que los tres sistemas sean exclusivos entre sí.

Para cuantificar estos procesos, se define la constante de distribución K_D , como la constante de equilibrio de la reacción de extracción, y corresponde a la relación de concentraciones y no de actividades (ecuación 1.2), siendo más cercana a la realidad experimental:

$$(K_D)_C = \frac{[C]_{org}}{[C]_{ac}} \quad (1.2)$$

donde org se refiere a la fase orgánica y ac a la fase acuosa. En el trabajo de esta tesis, se tuvo en cuenta esta expresión para hallar los coeficientes de distribución de las LLE realizadas [65,66]. Se estudiaron también parámetros como la influencia de concentración del analito y la influencia del pH, que se comentarán en los capítulos correspondientes.

En este sentido los porcentajes de extracción y de recuperación del analito, se determinan en este estudio teniendo en cuenta la siguiente expresión:

$$\%E = \left(1 - \frac{C_{f,t}}{C_{i,0}}\right) 100 \quad (1.3)$$

$$\%R = \frac{C_{f,t}}{C_{i,0}} 100 \quad (1.4)$$

donde $C_{f,t}$ en el proceso de extracción es la concentración final del analito en la fase acuosa de partida en un tiempo t; y $C_{f,t}$ en el proceso de recuperación o re-extracción es la concentración final del analito en la fase acuosa del *stripping* en un tiempo t y $C_{i,0}$ es la concentración inicial.

1.2.1. Extracción y recuperación del uranio

La extractabilidad de los dos estados principales de valencia estables de uranio (el tetra y el hexavalente) ha sido muy estudiada en comparación con la de la mayoría de otras especies de uranio, y está ciertamente relacionada con la tendencia de los iones U(IV) y U(VI) a ser solvatados o complejados por ciertas moléculas o reactivos orgánicos que pueden actuar de agentes extractantes.

De acuerdo a lo reportado en la bibliografía, uno de los principales métodos para la separación de uranio tanto en la investigación como en la industria, es la extracción del nitrato de uranilo usando variedad de agentes extractantes que contienen oxígeno tales como éteres, cetonas, ésteres etc., [1]. La ventaja de la separación de uranio por extracción como nitrato de uranilo, radica en el hecho de que en este caso sólo muy pocos otros elementos se extraen junto con el uranio en forma de nitratos. El número de elementos que se extraen junto con el uranio no es siempre el mismo, sino que depende de la extracción y las condiciones de la extracción. Los parámetros que pueden ser significativos en el caso de la extracción del ión uranilo pueden ser: la concentración del ácido nítrico, la presencia en la solución de aniones capaces de formar complejos extraíbles con otros elementos (por ejemplo: cloruros, tiocianatos, etc.), el uso de agentes complejantes para el enmascaramiento, etc.

Se han realizado numerosos estudios de la LLE aplicados a la separación y preconcentración del ión uranilo presente en sedimentos, aguas de mar, y aguas subterráneas, entre otras. Por ejemplo, agentes extractantes como el tributilfosfato (TBP), óxido de trioctilfosfina (TOPO)) [65,66,67,68,69,70], algunas aminas como la Alamina 336, tri-lauril amina, y otras alquilaminas (estas últimas consideradas no muy efectivas, ya que reportan rendimientos no mayores del 50%) han sido usados para la extracción del ión uranilo [1,17,71]. Para aumentar la lista de agente extractantes, también se han reportado sales de amonio cuaternario entre las cuales se puede destacar el cloruro de trioctilmetil amonio (Aliquat 336) [72,73], y ácidos alquilfosfóricos, como es el caso del ácido di-(2-etil-hexil) fosfórico (D2EHPA). El D2EHPA ha sido utilizado como extractante con una gran variedad de disolventes y en presencia de agentes solvatantes como TBP y TOPO [67,74,75,76].

De todos los grupos de compuestos utilizados anteriormente en la bibliografía, en la presente memoria se ensayan un extractante ácido como el D2EHPA, uno básico como el Aliquat 336, y por último un extractante neutro como el TBP. En el proceso de extracción, a partir de soluciones de nitrato de uranilo, el uranio pasa a la fase orgánica en forma de compuestos moleculares de tipo: $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}$. El número de moléculas de agua (m) contenida en el complejo puede variar de 0 a 2, dependiendo de la extracción y las condiciones de la extracción. Como se puede ver en la fórmula del compuesto extraído hacia la fase orgánica, $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot m\text{EA}_{(\text{org})}$, (donde $\text{EA}_{(\text{org})}$ es el agente de extracción, o *extractant agent*), este tipo de extracción

se basa en un mecanismo de solvatación [1,82], donde en este caso m , es el número de moléculas contenidas de $EA_{(org)}$, que por lo general se encuentra entre 2 y 4.

En el caso de la recuperación, diversos agentes de recuperación del ión uranilo han sido reportados. Sus condiciones químicas dependen tanto del tipo de agente extractante como también de su concentración. Se encuentran sistemas de separación líquido-líquido para el ión uranilo usando TBP (30%) como agente extractante y carbonato de amonio 1M como agente de recuperación, con un 70% de recuperación de uranio (VI) para concentraciones iniciales alrededor de 30 mg/L [67]. Además con este mismo agente de recuperación, se reportan estudios utilizando D2EHPA como agente extractante, en este caso para concentraciones de uranio de 300 mg/L [22]. En el caso del D2EHPA/TOPO, se reporta otro agente de recuperación para el ión uranilo, como es el ácido fosfórico a una concentración de 5 mol/L y para concentraciones de uranio de 400 mg/L [76][79]. El carbonato de sodio, también es reportado como agente de recuperación cuando el agente extractante es el cloroformo, para concentraciones más bajas de uranio (alrededor de 10 mg/L) en agua de mar [80]. Por otro lado, cuando el Aliquat 336 es el agente extractante, el ácido Clorhídrico o carbonato de amonio también son utilizados como agentes de recuperación para el uranio (VI) [73,74]. Así pues, teniendo en cuenta que muchos estudios de extracción y recuperación se han realizado para muestras en las cuales las concentraciones del ión uranilo oscilaban alrededor de 10-400 mg/L, este trabajo de investigación tiene como objetivo encontrar los agentes extractantes y de recuperación en los sistemas LLE y LLR más adecuados para el uranio (VI) en un rango de concentraciones entre 0,0010 a 1,00 mg/L, ya que las concentraciones del ión de interés en muchos tipos de muestras medioambientales pueden oscilar entre estos rangos de concentración, a nivel de trazas [7,8].

1.2.2. Limitaciones de la LLE y LLR

En la LLE se utilizan grandes cantidades de disolventes orgánicos, lo que hace que sea una técnica costosa, por otro lado es una técnica que puede llegar a ser tediosa y/o requerir mucho tiempo, aunque a pesar de todo ello la LLE ha sido un método básico y poderoso para concentrar o separar analitos deseados [17]. En este caso la LLE sirvió como herramienta para el diseño de un sistema de extracción de uranio, así como para la optimización de las condiciones químicas que permitieran un transporte efectivo del ión uranilo. Especial atención se centra en las técnicas que se caracterizan

por una reducción considerable de disolventes orgánicos. Tales técnicas contribuyen a la protección del medio ambiente, usando pequeñas cantidades de disolventes orgánicos. En la presente memoria, como se verá en los apartados futuros, el uso de Membranas Líquidas Soportadas (SLM) o Membranas Poliméricas Modificadas (PMM) se muestra como una buena alternativa ante las limitaciones de la LLE. Así pues en el siguiente apartado de la introducción se abordarán temas relacionados con sistemas de membranas.

1.3. Sistemas de Membranas

Una membrana se puede definir como una barrera semipermeable más o menos selectiva entre dos fases. Un esquema de representación de la separación de membrana viene dado en la Figura 1.3.

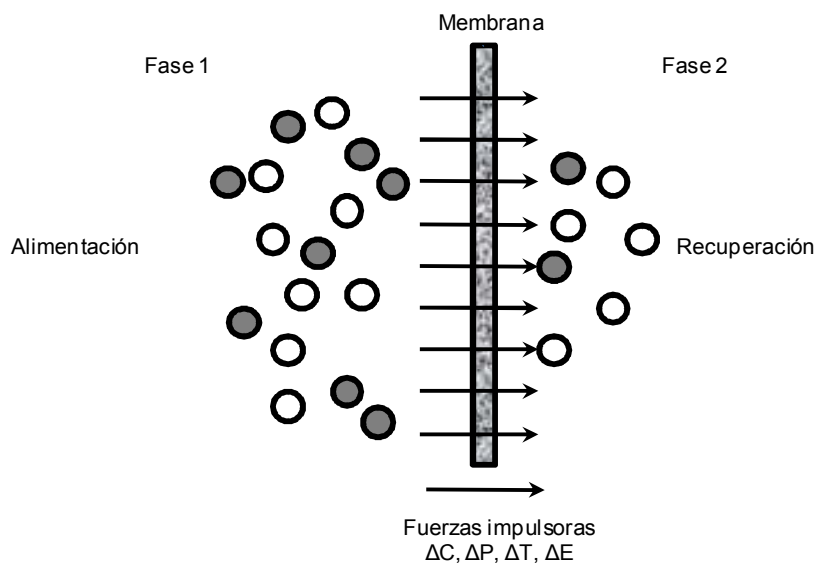


Figura 1.3. Esquema de representación de la separación de membrana.

La membrana permite el paso selectivo de ciertas especies de una fase 1 denominada carga a otra fase 2 denominada receptora [81]. Esta es una definición macroscópica, mientras que el proceso de separación ha de ser considerado a nivel microscópico. Las membranas pueden clasificarse según diferentes criterios como son, las aplicaciones, la morfología, la estructura y el origen como se puede apreciar en la Figura 1.4 [82].

En este trabajo de investigación se propone el uso de membranas sintéticas, tanto líquidas como poliméricas, para la separación y preconcentración del ion uranilo, ensayando sistemas de membranas líquidas tanto de volumen como soportadas, mientras que las poliméricas serán funcionalizadas. Para ello, se implementa el sistema químico diseñado en los procesos LLS (LLE y LLR), y se caracterizan dichas membranas antes y después de su uso.

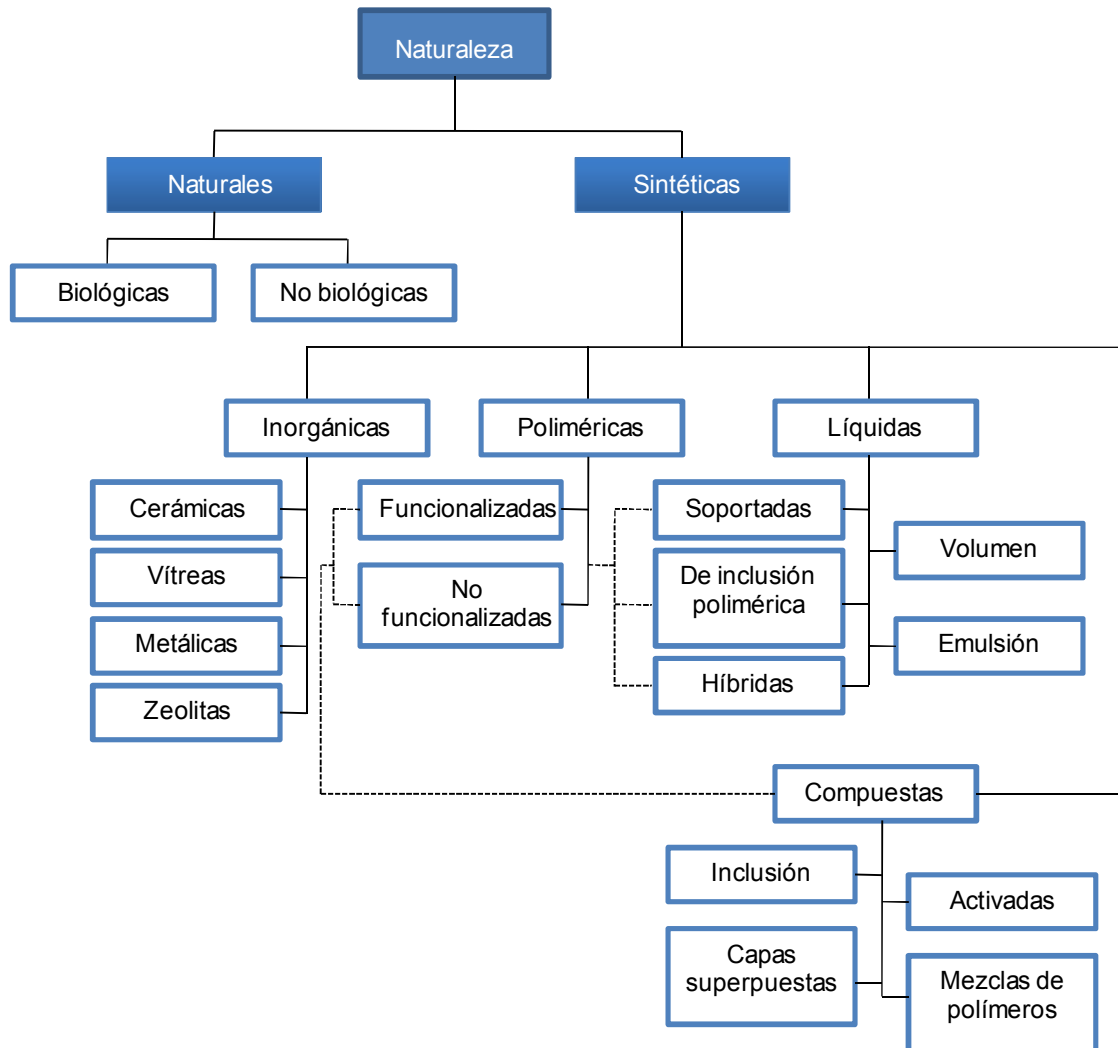


Figura 1.4. Clasificación de las membranas de acuerdo a su naturaleza.

1.3.1. Membranas líquidas

Como se vio anteriormente en la Figura 1.4 las membranas líquidas pueden ser clasificadas de acuerdo a su origen en membranas líquidas de volumen (*Bulk Liquid Membrane*, BLM), emulsión (*Emulsion Liquid Membrane*, ELM), soportadas (*Supported Liquid Membrane*, SLM), de inclusión polimérica (*Polymer Inclusión*

Membrane, PIM) e híbridas (*Hybrid Membranes*, HM). Las más destacadas son SLM que consisten en impregnar una membrana hidrófoba (usada como soporte polimérico poroso) con una película líquida de disolvente orgánico adecuado; estas membranas pueden prepararse fácilmente por impregnación. Las ELM se obtienen dispersando en la solución de carga la emulsión inversa preparada a partir de una mezcla de solución receptora y el líquido que hará de membrana, en presencia de un tensoactivo. Las SLM y ELM tienen un alto potencial de uso en aplicaciones industriales, mientras que las BLM son muy útiles a escala de laboratorio, para evaluar la composición química que pueda mejorar la eficacia del proceso de separación.

Las membranas líquidas se caracterizan por tener una parte activa que es un líquido que separa dos fases inmiscibles. De esta forma, los sistemas de membranas líquidas permiten realizar el proceso de extracción y recuperación del analito en un solo paso, similar a los procesos de extracción y recuperación con solventes, de tal manera que el transporte desde la fase de carga hasta la fase receptora tiene lugar por una diferencia en el potencial químico entre ambas fases (fuerza impulsora) [81].

La separación de iones metálicos como el ión uranilo, provenientes de aguas contaminadas, de aguas o sedimentos marinos, son de alto interés en la industria y el medio ambiente [6,7,8]. En algunos casos, la preconcentración y detección de series de radionucleidos permite el estudio de la movilidad de estos metales, y además permite la determinación de bajas concentraciones de analito (nivel de trazas) para la datación de muestras o control de estos radioisótopos en el medio ambiente.

Membranas líquidas de volumen (BLM)

Los sistemas de BLM consisten en un volumen de líquido (B) entre la disolución de carga (A) y la receptora (C). Según la densidad relativa de las fases y de la membrana, pueden adoptar diferentes configuraciones como se aprecia en la Figura 1.5. En estos sistemas, B es inmiscible con las fases A y C, siendo habitualmente B la fase orgánica de membrana, y A y C las fases acuosas de carga y receptora, respectivamente.

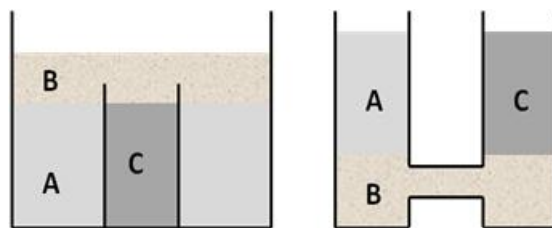


Figura 1.5. Diferentes tipos de celdas utilizados para las BLM [82].

La principal ventaja de este tipo de configuraciones de sistemas de BLM, es que se trata de sistemas muy simples, aunque debido a la relativamente pequeña superficie de contacto de la membrana, la velocidad de transporte de la especie de interés es relativamente baja. Es por eso que son configuraciones de gran uso en el proceso de optimización de la eficacia y selectividad [83].

Aunque los sistemas basados en BLM son muy sencillos de preparar, ya que sólo es necesario disponer de un receptáculo con la forma deseada como se aprecia en la Figura 1.5, sólo se han utilizado aplicaciones a escala de laboratorio para realizar estudios de caracterización y modelización de procesos de separación en sistemas transportadores selectivos [27], y no en procesos industriales probablemente por la gran cantidad de disolventes necesaria para llevar a cabo aplicaciones de mayor dimensión, y la lentitud de los sistemas de transporte relacionados.

Membranas líquidas soportadas (SLM)

Las SLM típicas constan de un polímero (orgánico ó inorgánico) como soporte, impregnado o puesto en contacto con una fase de membrana, conteniendo habitualmente una especie extractante o agente transportador disuelto en un disolvente orgánico, el cual estará en contacto con las soluciones acuosas inicial y final. Como se ha indicado en el apartado de las BLM, la fase orgánica es inmisible con las fases acuosas. El disolvente, que constituye la parte fundamental de las SLM en tanto que es el medio en el que se disolverá el agente transportador y que separará las fases acuosas de carga (inicial) y de recuperación (final), debe cumplir la condición básica de ser altamente inmisible en las fases acuosas.

Algunos de los soportes de las SLM pueden ser Polipropileno (PP), Fluoruro de Polivinilideno (PVDF), Politetrafluoretileno (PTFE), Silicona y Polisulfona (PSf) [74,81]. Los soportes utilizados en los sistemas de SLM, son membranas de microfiltración con

un tamaño de poro de entre 0,1 y 1 micras [81]. La elección del soporte no es trivial, si no que depende fundamentalmente del disolvente que se quiere inmovilizar.

En el caso del agente extractante, se han utilizado diferentes compuestos, ácidos, básicos y neutros. Estos últimos pueden ser, a su vez, agentes solvatantes (como el TBP) o quelatantes como Éteres corona o los Calixarenos [27,67,68]. Muchos de estos agentes transportadores utilizados se usaban previamente en sistemas de extracción líquido-líquido. De la gran variedad de extractantes existente, se pueden destacar derivados del ácido fosfórico como es el caso del D2EHPA, que se utiliza habitualmente para la separación selectiva de mezclas de metales [19,22,84,]. Dichos compuestos se estudiaron en sistemas de extracción líquido-líquido durante los años 70, posteriormente llevándose a cabo su aplicación en sistemas de membranas líquidas y resinas para la recuperación de iones metálicos [85]. Como en el caso de este trabajo de tesis, en el que se realizó un previo estudio con sistemas líquido-líquido (LLE; LLR) para su posterior aplicación a los sistemas de membranas (BLM, SLM y algunos casos de PMM).

Con todo lo dicho anteriormente, cabe destacar que el principal protagonista del proceso de separación de los sistemas de SLM es la especie transportada. Generalmente, los sistemas de membranas líquidas soportadas son sistemas de separación muy apropiados para aminoácidos, ácidos, productos farmacéuticos, enantiómeros, etc., pero entre todas las posibles especies transportadas se destacan los iones metálicos a los que se dedica gran parte de las publicaciones.

Las SLM tienen ventajas que se pueden resumir en:

- i. Baja inversión económica y bajo costo de operación
- ii. Bajo consumo de energía
- iii. Posibilidad de utilizar extractantes muy caros diseñados específicamente
- iv. Posibilidad de alcanzar factores de separación muy altos.

Por otro lado, unas de sus desventajas son los valores bajos de permeabilidad y también la inestabilidad de la membrana líquida. Para evaluar el funcionamiento de una SLM se hace a partir de la permeabilidad y selectividad que presenta hacia el soluto que ha de ser transportado, y como también en términos de estabilidad. Estos parámetros dependen de las propiedades de la membrana líquida y del soporte escogido [86,87].

1.3.2. Aplicaciones de membranas líquidas en la preconcentración y determinación del uranio

El objetivo que generalmente tienen las aplicaciones de membranas líquidas en los estudios reportados en la bibliografía, es la extracción y recuperación del ión uranilo en una misma etapa. A lo largo de las últimas décadas se han utilizado este tipo de membranas en diversas áreas, por ejemplo en la industria nuclear, donde se realza la importancia del uso de membranas como aplicación medioambiental, tanto para muestras de baja concentración en radionucleidos como para muestras más concentradas provenientes de residuos nucleares. Los sistemas de membranas líquidas se muestran como una buena alternativa para su aplicación en la separación a escala industrial, así como en el enriquecimiento de radionucleidos. En consecuencia, la investigación en este campo principalmente se centra en la optimización de los parámetros químicos y físicos de los procesos de membrana diseñados para la eliminación de iones metálicos tóxicos y/o valiosos, donde se incluyen los radionucleidos, a partir de sus fuentes [22].

En la bibliografía se pueden encontrar trabajos en los cuales se han utilizado diversos tipos de soportes para la membrana líquida soportada (SLM), como: PTFE (Teflón) [22,69,74,76,79,88], PP [89], Polietileno (PE) [68]. En este trabajo de tesis se han estudiado soportes como el PVDF comercial, y el polímero de PSf. Las membranas de PSf, fueron sintetizadas en nuestros laboratorios (el procedimiento utilizado se detallará a lo largo del trabajo). En el caso de los agentes transportadores o *carriers* inmovilizados en dichos sistemas de membrana líquida, se encuentran trabajos utilizando el D2EHPA con concentraciones que oscilan entre (0,1-1 mol/L) para concentraciones del uranio en las soluciones de carga altas, alrededor de los 300-2000 mg/L. Otros *carriers* utilizados son el TOPO, como también una mezcla de ambos (D2EHPA/TOPO) que ofrece un efecto sinérgico, así como TBP [90,91] y Di(2-ethylhexil)ditiolfosfórico (D2EHDTPA), todos ellos generalmente disueltos en Queroseno o Dodecano [79]. También se reporta en la literatura el uso de aminas cuaternarias como agentes transportadores de radionucleidos como el uranio, como es el caso del Aliquat 336 [73,74].

En el caso de la disolución de *stripping*, algunos autores estudian diferentes tipos de agentes de recuperación, como es el caso del ácido fosfórico utilizando concentraciones de hasta 10 mol/L, o bien ácido nítrico con concentraciones hasta 5

mol/L [76,78], así como carbonato de amonio en concentraciones más bajas, alrededor de 0.5 mol/L [22].

De acuerdo a la bibliografía, el D2EHPA es un agente extractante poco selectivo, sin embargo se caracteriza por ser muy efectivo [19,22,84,92]. En la presente memoria, se plantea como objetivo principal la optimización de un sistema de membrana basado en dicho *carrier* (D2EHPA), y empleando distintos agentes de recuperación [26]. Así el objetivo final será obtener un sistema efectivo para el transporte, preconcentración y recuperación del ión uranilo, usando la menor cantidad de reactivos posibles, de modo que contribuya también a la conservación del medio ambiente [22,26,27,68,69,74,76,79,89,90,92,93], tal y como ya se ha mencionado anteriormente.

En este trabajo de tesis se ha enfocado la separación, preconcentración, detección y cuantificación del ión uranilo, para ello se proponen tanto sistemas de membranas tanto para la separación como para la preconcentración, así como técnicas instrumentales que permitirán su detección y cuantificación, como son la espectrometría alfa (para LLS) y en el caso de los sistemas membranas la espectroscopia de masas por plasma (ICP-MS). Sin embargo, en la búsqueda del desarrollo de nuevas metodologías que contribuyan a una rápida detección y cuantificación del ión uranilo, se plantea además un estudio de la determinación del mismo por medio de de diferentes superficies de nanopartículas mediante la técnica espectroscópica, SERS. De este tipo de técnica se puede decir que tiene grandes ventajas, como su gran versatilidad, aplicabilidad a distintos tipos de muestras, además de la permitir la caracterización de las muestras *in situ*, entre otras. Es por ello que en el siguiente apartado se detallarán las potenciales aplicaciones de esta técnica en la determinación y control de radionucleidos, en nuestro caso del uranio (VI).

1.3.3. Membranas poliméricas

Las membranas poliméricas, como su nombre indica están formadas por polímeros. Los polímeros son elementos de alto peso molecular que contienen unidades básicas denominadas monómeros que se repiten. La gran variedad de polímeros, tanto en composición como en propiedades y costos, ha convertido a las membranas poliméricas en las más estudiadas y aplicadas actualmente [94]. Estas membranas se diferencian por la estructura básica de la cadena del polímero. Los polímeros que se suelen emplear han de presentar una buena estabilidad química y térmica y permitir el

paso de especies a través suyo. En función de su morfología, se puede realizar una clasificación de las membranas poliméricas entre porosas y no porosas. En el caso de las membranas porosas, la naturaleza del polímero no afecta al transporte, sin embargo la medida del poro es la que determina el grado de selectividad. Y en el caso de las no porosas, la naturaleza del polímero es esencial para decidir el transporte, ya que determina la estabilidad, la selectividad y la permeabilidad de la membrana.

La difusión de las especies depende de características del polímero como también de la flexibilidad de las cadenas poliméricas, las interacciones inter e intrapoliméricas y el peso molecular. Este tipo de membranas se utilizan para diferentes aplicaciones, desde separación de gases y pervaporación, hasta procesos de filtración de diversos tipos (microfiltración, nanofiltración y ultrafiltración), como procesos de osmosis inversa [95,96], y de transporte facilitado como es el caso del presente trabajo de investigación, entre otros.

Polímeros de membrana

Básicamente, todos los polímeros pueden ser usados como barrera o material de membrana pero las propiedades físicas y químicas difieren tanto, que sólo un número limitado de polímeros son utilizados en la práctica. La selección del polímero depende de la aplicación requerida, como también será diferente en caso de la preparación de membranas porosas respecto a membranas densas.

Un ejemplo típico de las propiedades variables según el polímero es por ejemplo la afinidad por el agua (hidrofilicidad). En las membranas de microfiltración se utilizan generalmente materiales hidrofóbicos como el policarbonato (PC), PP o el PTFE. A pesar de sus buenas prestaciones, uno de sus problemas más importantes en la aplicación de estos polímeros es la adsorción de solutos del medio, que implica una disminución del flujo por obturación de la membrana [96,97]. Para superar este inconveniente, la tendencia actual es usar materiales de mayor estabilidad química como Poliamidas (PA), Poliimidias (PI) o PSf [97], de modo que se pueden aplicar ciclos de limpieza de los solutos adsorbidos con ciertos reactivos químicos más o menos agresivos.

Las membranas porosas contienen poros en el rango de 0,1-10 μm para microfiltración, de 2-100 nm para ultrafiltración, y de 1-10 nm para procesos de

nanofiltración. Entre los polímeros usados frecuentemente para las membranas de microfiltración se encuentran por ejemplo: el PC, PTFE, PP, PSf, y PVDF entre otros. En las membranas de ultrafiltración y nanofiltración se suelen emplear la PSf, poliamida, PI, poliacrilonitrilo (PAN), etc [81].

En el caso de las membranas densas, los polímeros más utilizados para la aplicación de separación de gases son polidimetilsiloxano (PDMS) o PI entre otros. En la Tabla 1.6, se muestra de forma más detallada una gran variedad de los polímeros frecuentemente usados para la preparación de membranas.

Tabla 1.6. Polímeros más usados en la preparación de membranas de acuerdo a su morfología [84].

MEMBRANAS POLIMÉRICAS POROSAS		MEMBRANAS POLIMÉRICAS DENSAS	
Policarbonato	(PC)	Óxido de polifenileno	(PPO)
Politetrafluoretileno	(PTFE, Teflón)	Polidimetilsiloxano	(PDMS)
Fluoruro de polivinilideno	(PVDF)	Poliestireno	(PS)
Polipropileno	(PP)	Poliamida	(PA)
Poliamida	(PA)	Cloruro de polivinilo	(PVC)
Ésteres de celulosa	sin acrónimo	Policarbonato	(PC)
Polisulfona/Poliétersulfona	(PSf/PES)	Polisulfona/Poliétersulfona	(PSf/PES)
Poliacrilnitril	(PAN)	Poliéterftalato	(PET)
Poliimida/Poliéterimida	(PI/PEI)	Acetato de celulosa/Etilcelulosa	(CA/EC)
Poliétercetona	(PEEK)	Polipropileno	(PP)
		Polietileno	(PE)
		Poliimida/Poliéterimida	(PI/PEI)

En este trabajo se ha utilizado una membrana comercial como soporte de las membranas líquidas, PVDF. El PVDF es un polímero muy utilizado ya que tiene una buena resistencia química y térmica [81,98]. Su estructura química se puede observar en la Figura 1.6.



Figura 1.6. Estructura química del monómero de Fluoruro de Polivinilideno.

Otro soporte de las membranas líquidas utilizado son las membranas de PSf, sintetizadas en el laboratorio mediante la técnica de inversión de fase por inmersión. La estructura química del polímero se puede apreciar en la Figura 1.8. La PSf al igual que el PVDF muestra buena resistencia química y térmica y es soluble en solventes apolares como la dimetilformamida (DMF). La estructura química de la PSf se puede observar en la Figura 1.7.

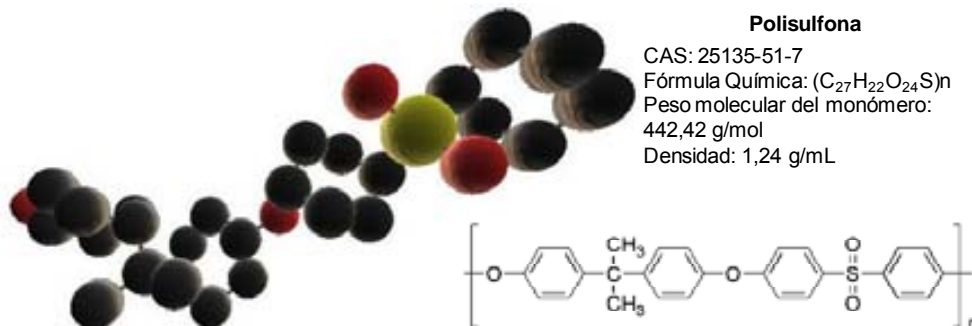


Figura 1.7. Estructura química del monómero de Polisulfona.

Polímeros funcionalizados: membranas de intercambio iónico

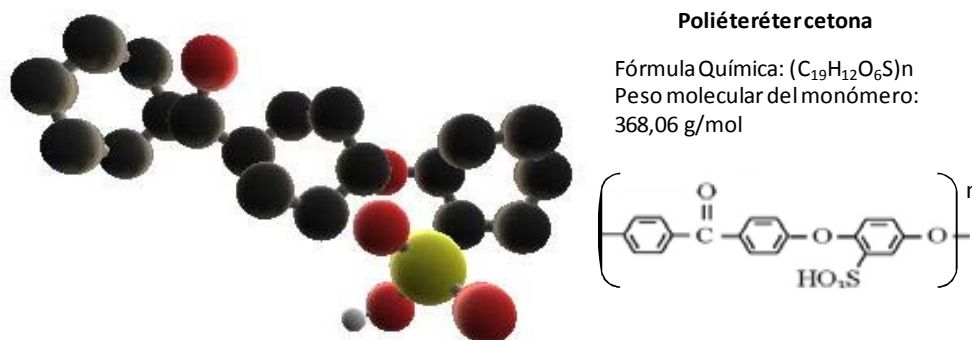
De manera sencilla se pueden definir las membranas de intercambio iónico (IEM) o membranas de electrolitos poliméricos sólidos (*Solid Polyelectrolyte Membrane*, SPEM) como membranas sintéticas con grupos funcionales ionizables que son permeables a electrolitos en solución acuosa [85]. Tradicionalmente, las membranas de intercambio de iones se clasifican en membranas de intercambio aniónico y membranas de intercambio catiónico, dependiendo del tipo de grupos iónicos unidos a la matriz de la membrana. Las membranas de intercambio catiónico contienen grupos cargados negativamente, tales como: $-SO_3^-$, $-COO^-$, $-PO_3^{2-}$, $-PO_3H^-$, $-C_6H_4O^-$, etc., fijado al esqueleto de la membrana. En el caso de las membranas de intercambio aniónico, contienen grupos cargados positivamente tales como: $-NH_3^+$, $-NRH_2^+$, $-NR_2H^+$, $-NR_3^+$, $-PR_3^+$, $-SR_2^+$ [99].

En la Tabla 1.7 se puede observar algunos polímeros que se utilizan en la fabricación de las IEM, clasificados en función de si contienen flúor en su composición.

Tabla 1.7. Polímeros utilizados en la preparación de IEM homogéneas [47].

TIPO	POLÍMERO
Membranas sulfonadas perfluoradas	Nafion®
	Flemion®
	Aciplex®
	Dow®
	Selemion®
	Gore-Select®
Membranas sulfonadas no fluoradas	Polibenzimidazol
	Estireno/etileno-butadieno/estireno sulfonado
	Poliimididas sulfonadas
	Poliariletersulfonas parcialmente sulfonadas
	Divinilbenceno-estireno sulfonado
	Poliéterétercetona sulfonada (SPEEK) (Figura 1.8)

En el presente trabajo se dio utilidad a las membranas sulfonadas no fluoradas SPEEK (Figura 1.8), las cuales se usaron como superficie para la estabilización de nanopartículas de plata, teniendo como objetivo la determinación del ión uranilo por espectroscopia Raman SERS, aprovechando la intensificación de la señal del ión que puede proporcionar las partículas de plata en esta técnica [64] y a su vez dándole estabilidad a las nanopartículas en una matriz como el SPEEK.

**Figura 1.8.** Estructura química del monómero de poliéterétercetona sulfonada (SPEEK).

Membranas poliméricas modificadas (PMM)

Las PMM son membranas poliméricas funcionalizadas, que han sido sintetizadas en presencia el agente extractante o portador (*carrier*), de tal modo que este queda inmovilizado dentro de la estructura del polímero una vez obtenida la membrana. En el presente trabajo se propone esta síntesis con el fin de eliminar el consumo de

disolventes orgánicos, y a su vez se propone como una solución apropiada ante inestabilidad de los sistemas de membrana líquida, concretamente de las SLM.

Preparación de membranas poliméricas

Un número de diferentes técnicas que permiten la preparación de membranas sintéticas. Algunas de estas técnicas pueden ser usadas para preparar membranas poliméricas o bien membranas inorgánicas. Las técnicas más importantes son la sinterización, estiramiento, la lixiviación temperada y la inversión de fase, esta última utilizada en esta tesis y detallada a continuación. La preparación de membranas por inversión de fase, es un proceso por el cual un polímero es transformado de forma controlada de estado líquido a estado sólido. El concepto de inversión de fase cubre un rango de diferentes técnicas como son: evaporación por solvente, precipitación por evaporación controlada, precipitación térmica, precipitación de la fase de vapor y precipitación por inmersión. La precipitación por inmersión, es un proceso de uso muy habitual. La solidificación se produce al cambiar el entorno del polímero desde una disolución a una mezcla de dos disolventes miscibles uno de los cuales hace precipitar el polímero ya que no puede disolverlo [81].

La mayoría de las membranas comercialmente disponibles se preparan por precipitación por inmersión: una solución de polímero (polímero más disolvente) se vierte y moldea en un soporte adecuado y se sumerge en un baño de coagulación que contiene una sustancia no disolvente. La precipitación ocurre debido al intercambio de solvente y un no solvente. La estructura de la membrana obtenida finalmente resulta de una combinación de transferencia de masa y separación de fases, estos dos parámetros condicionan las propiedades de la membrana.

En la Tabla 1.8 se pueden observar los pares de solventes/no solventes más utilizados para la preparación de membranas poliméricas con la técnica de inversión de fase por precipitación por inmersión, indicando los tipos de membrana que se obtienen en cada caso. Al introducir una solución distribuida uniformemente sobre un soporte en un baño de coagulación, se forma la membrana.

Tabla 1.8. Clasificación de pares de solventes/no solventes.

SOLVENTE	NO SOLVENTE	TIPO DE MEMBRANAS
Dimetilsulfóxido (DMSO)		
Dimetilformamida (DMF)	Agua	Porosa
Dimetilacetamida (DMAc)		
N-metilpirrolidona (NMP)		
	n-Propanol	
DMAc	i-Propanol	Densa
	n-Butanol	
Tricloroetileno		
Cloroformo	Metanol/Etanol/Propanol	Densa
Diclorometano		

De forma general, se podría afirmar que la transferencia de masa y la separación de fases lentas entre solvente y no solvente, darán lugar a membranas densas y simétricas, mientras que la transferencia de masa y separación de fases rápida permiten obtener membranas poliméricas porosas y asimétricas (en ciertos casos, con espacios microscópicos vacíos denominados *macrovoids*) [81,84,97].

Otro parámetro que influye en las propiedades de la membrana final es la concentración del polímero. El aumento de la concentración inicial de polímero en la solución conduce a una concentración de polímero mucho más alto en la interfase. Esto implica que la fracción en volumen de polímero aumenta y como consecuencia se obtiene menor porosidad.

En este estudio, se trabajó con el par de solvente/no solvente de DMF/Agua, lo que permite la síntesis de membranas poliméricas porosas que sirvieron a su vez como soporte de las membranas líquidas soportadas, utilizadas en este trabajo de investigación.

1.3.4. Mecanismo de transporte de las membranas

Las membranas tienen la capacidad de transportar preferiblemente unos componentes (ya sean moléculas o partículas) respecto a otros, como consecuencia de las diferentes propiedades físicas o químicas entre la membrana y los componentes a separar. El transporte es el resultado de una fuerza directora que actúa sobre la molécula o partícula en la fase de carga. Si se define una membrana como una

barrera selectiva entre dos fases homogéneas, se considera que una partícula es transportada a través de la membrana de una fase a otra como consecuencia de una fuerza directora que actúa sobre la molécula o partícula. La magnitud de esta fuerza se puede determinar como el gradiente de potencial o diferencia de potencial (ΔX) a través de la membrana, dividida por el grosor de esta (l) [53], como se puede apreciar en la siguiente expresión:

$$\text{Fuerza directora} = \frac{\Delta X}{l} \quad (1.5)$$

Hay diferentes mecanismos de transporte, que pueden ser transporte pasivo difusivo y transporte facilitado, la diferencia entre el transporte difusivo (sin agente transportador o *carrier*) y transporte facilitado puede observarse en la Figura 1.9.

El transporte pasivo en el cual el proceso es de disolución-difusión-disolución de las especies, llega a su fin cuando las concentraciones del componente o molécula en ambas fases acuosas llegan al equilibrio, es por eso que el transporte pasivo difusivo es poco útil. Sin embargo, una forma de facilitar el transporte del componente o molécula es adicionar una molécula portadora a la membrana, la cual tiene una alta afinidad por algún componente de la fase de alimentación y reaccionan de forma selectiva y reversible. Este tipo de transporte es el transporte facilitado con transportador. Como consecuencia, la reversibilidad de la reacción provoca un aumento de flujo en el soluto a través de la membrana y una mejora de la selectividad. En la Figura 1.9 se puede apreciar la diferencia entre el transporte difusivo y el transporte facilitado.

Con el agente transportador, el transporte del componente A es mejorado por la presencia de una molécula portadora C. El componente A y el portador C forman el complejo AC, el cual se difunde a través de la membrana. En este caso ocurren dos procesos simultáneamente, una parte del componente A es transportado por difusión (difusión-libre), mientras que la otra parte es transportada por el complejo soluto-transportador (portador-libre). De esta manera se puede observar el incremento del transporte del componente A [39,56].

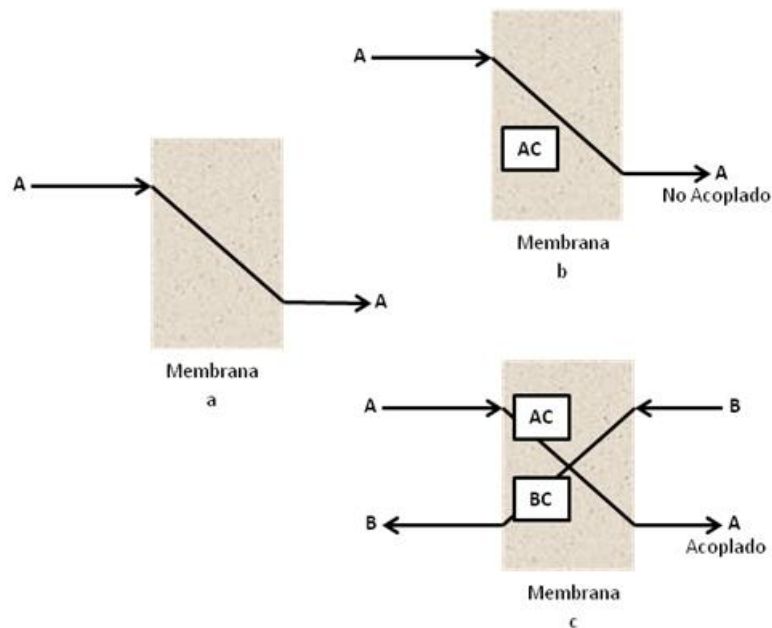


Figura 1.9. a. Transporte pasivo o difusivo (no facilitado); b. Transporte facilitado no acoplado; y c. Transporte facilitado acoplado.

Dos componentes suelen estar involucrados en el transporte con portador, este tipo de transporte suele ser llamado transporte combinado. Dos tipos de transporte pueden ser considerados:

- Cotransporte, donde los dos componentes son transportados en la misma dirección.
- Contratransporte, donde los dos componentes son transportados en direcciones opuestas como se observa en la Figura 1.9 c. En estos casos, los analitos son transportados en contra del gradiente de potencial químico y el transporte de esta segunda especie es la fuerza directora que condiciona el transporte.

1.3.5. Caracterización de membranas

La caracterización de la membrana conduce a la determinación de sus propiedades estructurales y morfológicas. El primer requisito después de la preparación de la membrana es caracterizarla usando técnicas sencillas. Dado que las membranas varían desde porosa a no porosa, dependiendo de tipo de separación que se desee aplicar, la técnica de caracterización debe ser en función de sus características para así poder obtener información específica requerida de la membrana.

Los poros que están presentes en las membranas de microfiltración/ultrafiltración-nanofiltración, pueden ser caracterizados por diversas técnicas. De acuerdo a las definiciones adoptadas por la IUPAC, los poros pueden ser según su tamaño [81]:

- macroporosas > 50 nm
- mesoporosas 2 nm < tamaño del poro < 50 nm
- microporosas < 2 nm

La clasificación de tamaño de poro dado aquí se refiere a diámetro de poro o más arbitrariamente anchura de poros. Las membranas de microfiltración contienen macroporos o *macrovoids* y las de ultrafiltración-nanofiltración son porosas y contienen mesoporos en la capa superior. Con lo cual, la definición poroso abarca tanto macroporos y mesoporos. Existen diferentes técnicas de caracterización en función de la aplicación y de las características de las membranas, se usan unas u otras. Estas técnicas permiten obtener información determinada, En el caso de este estudio, técnicas habituales como el SEM, EDS, ATR-FTIR fueron aplicadas y serán detalladas en los siguientes apartados.

Microscopía electrónica de barrido (SEM)

La técnica de microscopía electrónica de barrido (*Scanning Electron Microscopy*, SEM), es una de las técnicas que puede ser usada en la caracterización de membranas. Las superficies de las membranas y sus morfologías de su sección transversal pueden ser estudiadas en detalle por medio de esta técnica [100]. Un haz estrecho de electrones con energías cinéticas en el orden de 1 a 25 keV, llega a la muestra de la membrana. Los electrones incidentes son llamados primarios (de alta energía), y los que se recogen son llamados electrones secundarios (de baja energía). Los electrones secundarios son liberados de átomos en la superficie, y gracias a ello se puede determinar la imagen que es lo que se ve en la pantalla del microscopio. Cuando una membrana (o polímero) se coloca en el haz de electrones, la muestra puede ser quemada o dañada, esto se puede evitar mediante el recubrimiento de la muestra con una capa conductora, que suele ser una capa delgada de oro, para impedir la carga de la superficie [96].

En conclusión, se puede afirmar que técnica de SEM es una técnica muy sencilla y útil para la caracterización de membranas. Una imagen clara y concisa de la membrana se puede obtener en términos de la capa superior, sección transversal y de la capa inferior. De forma adicional, la porosidad y la distribución del tamaño de poro se

pueden estimar a partir de las fotografías SEM por medio de un programa de tratamiento de imágenes adecuado [101].

Espectroscopia de energía dispersiva (EDS)

Esta técnica permite el análisis cualitativo de los elementos presentes en las membranas mediante el microanálisis por espectroscopia de dispersión de energía de rayos X (*X-ray Energy Dispersive Spectroscopy*, EDS). Cuando un haz de electrones colisiona con los electrones en estado basal de las capas más internas de los átomos de la muestra, provoca la excitación de un electrón provocando su salida y creando una vacancia; ésta es ocupada por un electrón de las capas más externas. La transición de la capa externa a una interna genera radiación X. Si la transición se produce en las capas cercanas a la interna se llama radiación de tipo K. Si la transición ocurre en las capas más externas a la capa interna, se llama transición L, M, N, etc. La liberación de rayos X genera líneas espectrales que son altamente especificadas de los elementos individuales, por lo tanto, la emisión de rayos X da información que puede ser analizada para caracterizar la muestra [102].

Microscopía de fuerza atómica (AFM)

La técnica de microscopía de fuerza atómica (*Atomic Force Microscopy*, AFM) comúnmente utilizada para imágenes de superficie y para producir imágenes en 3-D. Se ha empleado intensamente en la caracterización de la superficie de la membrana durante más de una década [102] proporcionando información topográfica y permitiendo determinar la distribución de medidas de poros, la rugosidad y además es no destructiva y la muestra no requiere ningún pretratamiento [103,104]. Las imágenes de AFM se obtienen mediante la medición de la fuerza aplicada que se ejerce entre una punta afilada llamada *tip* (aislante o no) y la superficie de la muestra. El *tip* se encuentra al final de una palanca móvil y flexible llamado *cantilever* sobre el cual incide un láser, que una vez reflejado y detectado por un fotodetector sensible a la posición, a medida que el *tip* barre la superficie de la muestra, las fuerzas entre el *tip* y la superficie provocan deflexiones en el *cantilever* que provoca la reflexión del láser que incide sobre el fotodetector. A medida que el *cantilever* se dobla, la posición del láser incidente se desplaza, y el fotodetector puede medir estos desplazamientos de luz tan pequeños de 0,1-100 nm [104]. Las líneas de barrido obtenidas no solo revelan

la posible posición y el tamaño del poro, también pueden dar indicaciones de la rugosidad de la superficie o corrugaciones superficiales que se obtienen.

Métodos de análisis de superficies

Se basan en la irradiación o bombardeo con partículas de las superficies, de esta manera, se produce la excitación de estas, lo cual comportará emisiones que proporcionen información sobre la presencia de grupos funcionales, átomos o tipos de enlaces presentes en la superficie de la membrana. Dentro de este grupo se encuentran técnicas como la espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS), la espectroscopia de energía dispersiva (EDS), espectroscopia de impedancia (IS) y la espectroscopia electrónica para el análisis químico (ESCA), la espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR), la espectroscopia infrarroja con reflectancia total atenuada (ATR-FTIR), aplicada en este estudio para la caracterización de membranas tanto de SLM como PMM. La espectroscopia ATR-FTIR ofrece un medio alternativo para la caracterización de las interacciones entre las especies que se difunden en la membrana, proporcionando así una visión más clara del proceso de transporte, que se puede obtener a partir de los experimentos convencionales [106,107].

Otras técnicas habituales usadas para la caracterización de membranas que no han sido utilizadas en este trabajo de investigación, entre ellas se pueden encontrar técnicas como: métodos del punto de burbuja, técnicas de permeabilidad, medida del ángulo de contacto, termoporosimetría y permoporosimetría [96].

1.3.6. Inconvenientes de los procesos de membranas

Cuando se lleva a cabo una separación en los procesos de membranas, el rendimiento de la membrana puede cambiar con el tiempo, a causa de la disminución del flujo. La membrana retiene los solutos y estos a su vez pueden acumular moléculas en su superficie. Con las membranas porosas es posible que algunos solutos penetren dentro de la membrana y obstruyan los poros, dando lugar a la resistencia de poros por obstrucción. Este fenómeno se denomina polarización de la concentración, la cual afecta sobre todo a los procesos regidos por gradientes de presión y se debe a la composición compleja de la solución de carga. De esta forma, la concentración de los componentes que no traspasan la membrana puede ser elevada en proporción a la

solución de carga, de tal forma que se origina una capa adyacente a la superficie de la membrana δ que incrementará la resistencia al transporte de solutos. La velocidad con la cual estos solutos llegan a la superficie de la membrana dependerá directamente del coeficiente de transferencia de masa K , que es el cociente entre el coeficiente de difusión (D) y el grosor (δ) de la capa existente como se puede apreciar en la expresión 1.6:

$$K = \frac{D}{\delta} \quad (1.6)$$

El valor de K depende de las condiciones hidrodinámicas del proceso y es necesaria su optimización. Este parámetro es proporcional al caudal aplicado y al diámetro hidráulico, por lo tanto dependerá del tipo de membrana utilizada. Una manera de minimizar estos fenómenos puede ser tratando previamente la disolución de carga para eliminar al máximo las partículas o coloides de cierto tamaño, mediante la optimización de la composición de la membrana para cambiar las propiedades de su superficie (hidrofilicidad y hidrofobicidad), y empleando diseños de módulos de membrana que permitan integrar fácilmente procesos de limpieza periódicos, con el objetivo de prolongar la vida de las membranas y de los procesos de separación asociados [63].

1.4. Nanopartículas

La nanotecnología puede definirse como el estudio, diseño, creación, síntesis, manipulación y aplicación de materiales, aparatos y sistemas funcionales a través del control de la materia a escala nanométrica [108]. En este sentido, también puede definirse la nanotecnología como la explotación de fenómenos y propiedades (físicas, químicas y biológicas) de un “nanomaterial”. Fabricar a escala nanométrica significa poder acceder y manipular las estructuras moleculares y sus átomos. De esta forma, la nanotecnología aborda directamente la posibilidad de diseñar materiales con propiedades específicas, las cuales le vienen dadas según un reordenamiento u otro de sus átomos y moléculas. Cuando se manipula la materia a la escala de átomos y moléculas, se pueden poner de manifiesto fenómenos y propiedades totalmente nuevas [108]. Piezas de un material de tamaño nanométrico pueden presentar propiedades completamente diferentes a las del mismo material de mayor tamaño [108]. Así pues, en el caso de una nanopartícula metálica (*metal Nanoparticles* (NPs),

ésta podría definirse como un corpúsculo microscópico de cierto elemento metálico de tamaño inferior a los 100 nm, definido también como partícula con un área superficial mayor a $60 \text{ m}^2/\text{cm}^3$ [110,111].

El estudio de los nanomateriales se ha considerado como un paso importante en el avance de diversos subcampos relacionados que se han desarrollado única y exclusivamente con el objetivo de investigar dicho tipo de materiales. Cada subdisciplina diferente juega su parte en la actual nanociencia y nanotecnología. El campo de la nanotecnología tiene grandes aportaciones en las distintas ramas científicas y en distintos ámbitos industriales (en física, biología, química, e ingeniería, así como la industria dirigida al diseño de distintos materiales), con un enfoque multidisciplinario necesario para el avance en el conocimiento de la preparación, la aplicación y del impacto de las nuevas nanotecnologías [108].

En general, hay dos rutas para la preparación de NPS, de modo que las NPS se pueden clasificar en función del método seguido para prepararlas: métodos de arriba hacia abajo "*top-down*", y métodos de abajo hacia arriba "*bottom-up*" [111]. Los métodos *top-down* son aquellos que reducen las partículas macroscópicas a la nanoescala. Por el contrario, con los métodos de *bottom-up* se inicia la síntesis a partir de los átomos, que se pueden añadir ya sea en solución o en fase gaseosa, para formar agregados de átomos o partículas más grandes que un átomo, hasta escala nanométrica. Otra forma de clasificación se basa en síntesis física (sonoquímica, irradiación por microondas, ablación láser, etc), síntesis fisicoquímica (sonoelectroquímica), y síntesis química (impregnación, coprecipitación, microemulsión, intercambio iónico/reducción, etc.) [108]. Muchas rutas utilizan métodos basados en síntesis química, porque son generalmente más baratos y no requieren equipos o instrumentos tan específicos como en el caso de la síntesis física. En este trabajo de tesis doctoral, la síntesis de nanopartículas (de oro y de plata) se realiza en todos los casos basándose en reacciones de síntesis química.

La tendencia de las nanopartículas a agregarse se considera su principal inconveniente, ya que limitan de forma considerable sus aplicaciones prácticas, debido a que la unión de las nanopartículas hace que éstas pierdan su forma característica y como consecuencia sus propiedades específicas. Para prevenir la agregación, a veces es necesaria la presencia de estabilizadores, los cuales pueden desempeñar un papel muy importante en el control del tamaño y la forma de las nanopartículas. Vías

alternativas que permiten evitar la agregación, como es la inmovilización de las nanopartículas que se realizan usualmente sobre soportes como óxidos metálicos, alúmina, zeolitas o matrices poliméricas, siendo éstas últimas consideradas una solución prometedora para el problema de la estabilidad de las nanopartículas [111,112].

Las matrices poliméricas están siendo ampliamente utilizadas para la obtención de nanopartículas debido al elevado grado de organización que presentan, dando lugar a entornos ordenados que se pueden utilizar como plantillas [113]. Por esta razón, la incorporación de NPs en matrices poliméricas ha atraído una gran atención dentro de la última década, como por ejemplo el caso de los nanocompuestos o *nanocomposites* de polímero-metal, que han demostrado propiedades inusuales y valiosas en muchas aplicaciones prácticas. También, la modificación de resinas de intercambio iónico comercialmente disponibles, así como el desarrollo de membranas poliméricas adecuadas con nanopartículas metálicas (NPs) que tienen cierta funcionalidad, han resultado ser un tema de gran interés científico y aplicado [113,114]. Así, se propone en la presente memoria el uso de nanopartículas de plata inmovilizadas en membranas poliméricas, para aplicarlas como superficies SERS en la determinación del ión uranilo.

1.4.1. Técnicas instrumentales para la caracterización de nanopartículas

Los avances en la instrumentación, particularmente en la microscopía, han permitido a los científicos observar materiales y fenómenos con resoluciones a niveles moleculares (a escala de amstrongs), permitiendo una comprensión mucho más profunda de los materiales nanoestructurados. Dos tipos de microscopía electrónica, microscopía electrónica de barrido (SEM) y microscopía electrónica de transmisión (TEM), utilizan un haz de electrones en vez de luz para resolver imágenes (Figura1.10). En general, el TEM puede ser concebido como un proceso similar a un proyector de película en la que un haz pasa a través de una muestra y proyecta una imagen sobre una pantalla. Por el contrario, el SEM es más comparable a la luz de una linterna en una habitación y la obtención de una sensación de la topografía. La resolución de la técnica se encuentra generalmente dentro de la escala de nanómetros de longitud, aunque la ventaja reside en la información topográfica adquirida [81].

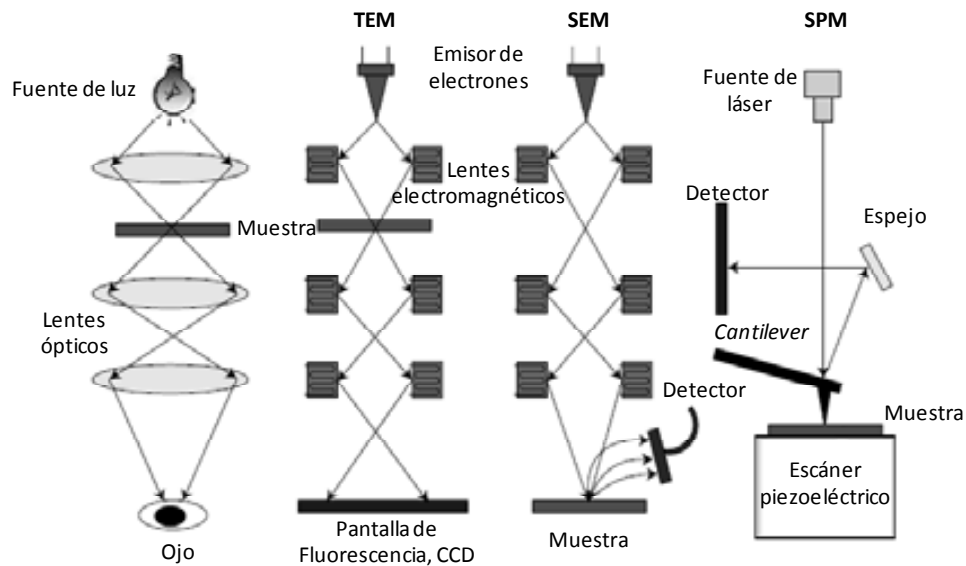


Figura 1.10. Representación esquemática de la microscopía de luz tradicional, la microscopía electrónica de transmisión, la microscopía electrónica de barrido y la microscopía de sonda.

Además de las técnicas de microscopía electrónica, la evolución de microscopías de sonda (*Scanning Probe Microscopy*, SPM), también han permitido la visualización e incluso la capacidad de manipular la materia a un nuevo nivel. Esta clase de microscopías adquiere los datos mediante el uso de una sonda física para escanear la superficie (Figura 1.10). Generalmente, la sonda se mueve mecánicamente a través de la superficie en una exploración de trama, proporcionando línea por línea los datos a cada ubicación de la sonda y de su interacción con la superficie. Actualmente existen incontables tipos de escaneo con microscopios de sonda, como son los dos más comunes: microscopía de fuerza atómica (AFM) y microscopía de efecto túnel (*Scanning Tunneling Microscopy*, STM) [115].

Las nanopartículas sintetizadas en este trabajo de tesis, fueron caracterizadas por diferentes técnicas como: el SEM (descrita en el apartado 1.3.5), espectroscopia de energía dispersiva, EDS (descrita en el apartado 1.3.5), microscopía de fuerza atómica, AFM (descrita en el apartado 1.3.5) y la técnica de microscopía electrónica de transmisión (*Transmission Electronic Microscopy*, TEM) descrita a continuación.

Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

En la técnica de Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM), un filamento delgado de tungsteno es sometido a una elevada diferencia de potencial que actúa como

fuelle de electrones. La nube de electrones generada se acelera y se enfoca mediante lentes electromagnéticas para que pase a través de la muestra, generando toda una serie de interacciones. Normalmente, se bombardea la muestra con una fuente de electrones entre 100-200 keV y la imagen se genera a partir de la dispersión elástica e inelástica de los electrones que atraviesan la muestra. Además se requiere trabajar en condiciones de alto vacío y que la muestra sea ultra fina para que el haz de electrones sea capaz de atravesarla [116].

1.4.2. Aplicaciones de las nanopartículas en la determinación del ión uranilo con el uso de la espectroscopia Raman-SERS

En este trabajo de tesis se ha enfocado la separación, preconcentración, cuantificación y detección del ión uranilo. Existe una necesidad continua de desarrollar una metodología que pueda proporcionar una rápida detección y cuantificación del ión uranilo y sus complejos. En este sentido, una parte del estudio realizado en esta tesis está encaminado a la determinación del ión uranilo. Este objetivo viene impulsado por la necesidad de detectar los radionucleidos, en este caso el uranio (VI) [63]. En la literatura se reportan métodos espectroscópicos acerca de la detección y especiación de uranio y de complejos de uranio en soluciones acuosas ácidas, neutras y básicas [63]. El ion uranilo en solución acuosa tiene la capacidad para formar complejos con una variedad de especies aniónicas, incluyendo nitrato, acetato, carbonato y bicarbonato [1,63]. Hasta la fecha, las técnicas actuales capaces de realizar análisis de especiación y seguimiento de ión uranilo son la electroquímica [63], la cromatografía [17,63], ICP-MS [33,41,56,61,62,63], así como numerosos métodos espectroscópicos [17,62,63]. Los métodos espectroscópicos ofrecen ventajas específicas, tales como que son métodos no invasivos y son versátiles, puesto que tienen alta capacidad de configurar la instrumentación óptica para la caracterización *in situ*. Técnicas espectroscópicas como el infrarrojo y la espectroscopia Raman permiten la determinación de la composición química de estos complejos del ión uranilo en soluciones acuosas.

En este sentido, para lograr la determinación del ión uranilo, la técnica de espectroscopia Raman puede ser esencial, de modo que sea muy interesante de cara a su posible aplicación en la industria. De este modo, se detallará a continuación en qué consiste la técnica de espectroscopia Raman y el papel que tienen las nanopartículas en la determinación del uranio por medio de esta técnica.

Espectroscopia Raman-SERS

La espectroscopia Raman es una técnica fotónica de alta resolución que proporciona en pocos segundos información química y estructural de casi cualquier material o compuesto orgánico y/o inorgánico, permitiendo así su identificación. El análisis mediante espectroscopia Raman se basa en el examen de la luz dispersada por un material al incidir sobre él un haz de luz monocromática. Una pequeña porción de la luz es dispersada inelásticamente experimentando ligeros cambios de frecuencia que son característicos del material analizado y son independientes de la frecuencia de la luz incidente. Se trata de una técnica de análisis que se realiza directamente sobre el material a analizar sin necesitar éste ningún tipo de preparación [117,118].

Se ha documentado que las vibraciones del ión uranilo son extremadamente sensibles a los cambios en el entorno del mismo, es decir, en torno a su coordinación [82]. SERS es una variación de la espectroscopia de Raman, y tiene un enfoque excelente para el estudio de iones uranilo, de la formación de complejos y de su adsorción a superficies [63,64,119,120,121,122,123]. La espectroscopia Raman-SERS surgió como una técnica espectroscópica notablemente sensible, capaz de detectar moléculas individuales. De este modo, SERS implica una mejora en la intensidad de las bandas espectrales para los analitos que están ya sea físicamente en contacto con ó en proximidad cercana a superficies metálicas idealmente estructuradas. Aunque SERS ha sido una técnica óptica ampliamente utilizada para el análisis de trazas de contaminantes ambientales, su uso para la detección y cuantificación de uranio ha sido mínima [63].

Los primeros en reportar detección del nitrato de uranilo adsorbido sobre la superficie de plata-dopada con una película sol-gel por SERS mostraban una mejora en la señal SERS de 10^5 [120]. Otros estudios reportados en la literatura muestran la detección de ión uranilo con buenos límites de detección, con concentraciones de unos 0,2 mg/L. También se reporta la adsorción de iones uranilo en partículas coloidales de Ag y Au, encontrando un cambio significativo en el número de onda espectral para el estiramiento del UO_2^{2+} en la señal SERS [63]. Más recientemente, se reportó la detección del ión uranilo en películas (*nanofilms*) de sustrato de plata con un límite de detección de 8.5×10^{-8} M (0,023 mg/L) [121].

Ante la variedad de aplicaciones que tienen las nanopartículas por sus propiedades, químicas, físicas y biológicas, en nuestro trabajo de tesis se han sintetizado nanopartículas de oro y nanopartículas de plata, de modo que estas NPS son usadas como sustratos, dadas sus propiedades plasmónicas, teniendo así una aplicación en el área de espectroscopia Raman para la determinación del ión uranilo, ya que pueden producir una intensificación de la señal característica del ión [64,122].

1.5. Bibliografía

- [1] P.N. Palei, Analytical chemistry of uranium. Separation of uranium. Ann Arbor (1970); 47: 245-320.
- [2] A. Favre-Réguillon, G. Lebuzit, D. Murat, J. Foos, C. Mansour, M. Draye, Selective removal of dissolved uranium in drinking water by nanofiltration, *Water Res.*, 42 (2008) 1160.
- [3] P.M. Rutherford, M.J. J.M. Dudas, Arocena, Radioactivity and elemental composition of the phosphogypsum produced from the three phosphate rock source. *Waste. Manage. Res.*, 13 (1995) 407.
- [4] A. Favre-Réguillon, G. Lebuzit, D. Murat, J. Foos, C. Mansour, M. Draye, Selective removal of dissolved uranium in drinking water by nanofiltration, *Water Res.*, 42 (2008) 1160.
- [5] T. Mathews, K. Beaugelin-Seiler, J. Garnier-Laplace, R. Gilbin, C. Adam, C. Della-Vedova, A probabilistic assessment of the chemical and radiological risks o chronic exposure to uranium in freshwater ecosystems, *Environ. Sci. Technol.*, 43 (2009) 6684.
- [6] S.C. Sheppard, M.I. Sheppard, M. Gallerand, B. Sanipelli, Derivation of ecotoxicity thresholds for uranium, *J. Environ. Radioactiv.*, 79 (2005) 55.
- [7] M. Birke, U. Rauch, H. Lorenz, R. Kringel, Distribution of uranium in German bottled and tap water, *J. Geochem. Explor.*, 107 (2010) 272.
- [8] M. Gavrilescu, L. Vasile Pavel, I. Characterization and remediation of soils contaminated with uranium, *J. Hazard. Mater.*, 163 (2009) 475.
- [9] S. Sadeghi, D. Mohammadzadeh, Y. Yamini, Solid-phase extraction-spectrophotometric determination of uranium(VI) in natural waters, *Anal. Bioanal. Chem.*, 375 (2003) 698.
- [10] Sh. Abbasi, A. Sohrabi, A. Naghipour, M.B. Gholivand, F. Ahmadi, Determination of ultra trace amounts of uranium (VI) by adsorptive stripping voltammetry using L-3-(3, 4-dihydroxy phenyl alanine as a selective complexing agent, *Anal. Lett.*, 41 (2008) 1128.
- [11] Y. Balaji Rao, B. V. V. Ramana, M.A. De Sesa, Fluorometric determination of uranium (VI), *Anal. Chem.*, 28 (1956) 1651.
- [12] F.A. Centanni, A.M. Ross, P. Gayathri Raghavan, R. B. Yadav, Determination of uranium in process stream solutions from uranium extraction plant employing energy dispersive X-ray fluorescence spectrometry, *J Radioanal Nucl Chem.*, 294 (2012) 371.
- [13] H Sousa, M. Bezerra, S. Costa, A pre-Concentration procedure using cloud point extraction for the determination of uranium in natural water, *Microchim. Acta.*, 154 (2006) 163.
- [14] W. Kerl, J. S. Becker, H.-J. Dietze, W. Dannecker, Isotopic and ultratrace analysis of uranium by double-focusing sector field ICP mass spectrometry, *J. Anal. Chem.*, 359 (1997) 407.
- [15] W J. Avivar, L. Ferrer, M Casas, V. Cerdà, Fully automated lab-on-valve-multisyringe flow injection analysis-ICP-MS system: an effective tool for fast, sensitive and selective determination of thorium and uranium at environmental levels exploiting solid phase extraction, *J. Anal. At. Spectrom.*, 27 (2012) 327.

- [16] A.R Ghasvand, E. Mohagheghzadeh, Homogeneous liquid-liquid extraction of uranium (VI) using Tri-n-octylphosphine, *Anal. Sci.*, 20 (2004) 917.
- [17] T: Prasada Rao, P. Metilda, J. Mary Gladis, Preconcentration techniques for uranium (VI) and Thorium (IV) prior to analytical determination-an overview, *Talanta*, 68 (2006) 1047.
- [18] M.S. Gasser, E.E. Zaki, H.F. Aly, Effect of an electric field on the transport of Th(IV) in the presence of Eu(III) and U(VI) through supported liquid membrane containing di-2-ethylhexylphosphoric acid, *J. Chem. Techno. Biot.*, 76 (2001) 1267.
- [19] J.M. Joshi, P.N. Pathak, A.K. Pandey, V.K. Manchanda, Study synergistic carriers facilitated transport of uranium (VI) and europium (III) across supported liquid membrane, *Hydrometallurgy*, 96 (2009) 117.
- [20] S. Panja, P.K. Mohapatra, P. Kandwal, S.C. Tripathi, Uranium(VI) pertraction across a supported liquid membrane containing a branched diglycolamide carrier extractant: part iii mass transfer modeling, *Desalination*, 285 (2012) 213.
- [21] U. Pancharoen, N. Leepipatpiboon, P. Ramakul, Innovative approach to enhance uranium ion flux by consecutive extraction via hollow fiber supported liquid membrane, *J. Ind. Eng. Chem.*, 17 (2011) 647.
- [22] S.K. Singh, S.K. Misra, M. Sudersanan, A. Dakshinamoorthy, Studies on the recovery of uranium from phosphoric acid medium by D2EHPA/n-dodecane supported liquid membrane. *Sep. Sci. Tech.*, 1 (2009) 169.
- [23] I.A. Katsoyiannis a, S.J. Hug, A. Ammann, A. Zikoudi, C Hatziliontos, Arsenic speciation and uranium concentrations in drinking water supply wells in Northern Greece: correlations with redox indicative parameters and implications for groundwater treatment, *Sci. Total. Environ.*, 383 (2007) 128.
- [24] WHO, World Health Organization. Guidelines from drinking water quality, third edition, Geneva, 2004.
- [25] Sh. Abbasi, A. Sohrabi, A. Naghipour, M.B. Gholivand, F. Ahmadi, Determination of ultratrace amounts of uranium (VI) by adsorptive stripping voltammetry using L-3-(3,4-dihydroxyphenyl) alanine as a selective complexing agent. *Anal. Lett.*, 41 (2008) 1128.
- [26] A.M. Candela, J. Coello, C. Palet, Doehlert experimental design as a tool to study liquid-liquid systems for the recovery of uranium (VI) traces, *Sep. Purif. Technol.* Submitted, reference number: SEPPUR-D-13-00.616.
- [27] J. Ramkumar, S.K. Nayak, B. Maiti, Transport of uranyl ion across a bulk liquid membrane using calixarene and synergistic agents as carriers, *J. Membrane. Sci.*, 196 (2002) 203.
- [28] S.K. Singh, S.K. Misra, S.C. Tripathi, D.K. Singh, Studies on permeation of uranium (VI) from phosphoric acid medium through supported liquid membrane comprising a binary mixture of PC88A and Cyanex 923 in n-dodecane as carrier, *Desalination*, 250 (2010) 19.
- [29] E.N. Jenkins, J.M. Aguilar. Radioactividad. Una ciencia en su contexto histórico y social. Editorial Alhambra, Madrid (1982); 1.

- [30] SKOOG D. A., West D. M. y Holler F.J. Fundamentos de Química Analítica. Ed. Reverte. Barcelona. 1997.
- [31] T. Arnold, T. Zorn, H. Zänker, G. Bernhard, H. Nitsche, Sorption behavior of U(VI) on phyllite experiments and modeling. *J. Contam. Hydrol.*, 47 (2001) 219.
- [32] N Casacuberta. Naturally occurring radionuclides in the dicalcium phosphate Industry and their transfer to poultry. Tesis doctoral. Universitat Autònoma de Barcelona (2011).
- [33] J. Sabine, H-J. Dietze, Determination of long-lived radionuclides by inductively coupled plasma quadrupole mass spectrometry using different nebulizers, *J. Anal. At. Spectrom.*, 14 (1999) 933.
- [34] N. Vigier, B. Bourdon, S. Turner, C.J. Allègre, Erosion timescales derived from U-decay series measurements in rivers. *Earth. Planet. Sc. Lett.*, 193 (2001) 549.
- [35] L.G. Ruipérez, Radiactividad y medio ambiente. Ed. Universidad de Oviedo (1979).
- [36] R. Finch, T. Murakami, Systematics and paragenesis of uranium minerals. Uranium: mineralogy, geochemistry and environment, *Rev. Mineral.*, 38 (1999) 92.
- [37] A.J. Pietruszka, R.W. Carlson, E.H. Hauri, Precise and accurate measurement of ^{226}Ra - ^{230}Th - ^{238}U disequilibria in volcanic rocks using plasma ionization multicollector mass spectrometry. *Chem. Geol.*, 18 (2002) 171.
- [38] M.B. Andersen, C.H. Stirling, E.K. Potter, A.N. Hallyday, Toward epsilon levels of measurement precision on $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ by using MC-ICPMS, *Int. J. Mass Spectrom.*, 237 (2004) 107.
- [39] R-M. Wang, C-F. You, Precise determination of U isotopic compositions in low concentration carbonate samples by MC-ICP-MS, *Talanta*, 107 (2013) 67.
- [40] Consejo de Seguridad Nuclear, CSN., Glosario. [Recuso en línea] <http://www.csn.es> [27/05/13].
- [41] J. Sabine, Mass spectrometry of long-lived radionuclides., *Spectrochim. Acta. Rev.*, 58 (2003) 1757.
- [42] A. Sakaguchi, A. Kadokuraa, P. Stier, Y. Takahashi, K. Shizumac, M. Hoshi, T. Nakakuki, M. Yamamoto, Uranium-236 as a new oceanic tracer: A first depth profile in the Japan sea and comparison with caesium-137, *Earth. Planet. Sc. Lett.*, 334 (2012) 165.
- [43] Consejo de Seguridad Nuclear, CSN, Dosis de radiación, Referencia: SDB-04.07. (2010).
- [44] C. Reimann, D. Banks, Setting action levels for drinking water: are we protecting our health or our economy(or our backs!)?, *Sci. Total. Environ.*, 332 (2004) 13.
- [45] D.K. Singh, S. Mishra, Synthesis and characterization of UO_2^{2+} -ion imprinted polymer for selective extraction of UO_2^{2+} , *Anal. Chim. Acta.* 644 (2009) 42.
- [46] P. Todorov, E. Nikolova, Contamination with uranium from natural and anthropological sources, *Appl. Phys.*, 21 (2004) 27.
- [47] IAEA. The nuclear fuel cycle, International Atomic Energy Agency, Austria, (2011).

- [48] IAEA. Production of yellow cake and uranium fluoride. International Atomic Energy Agency, Vienna, international atomic energy agency edition. (1980); Technical report No. 553.
- [49] Fundación para estudios sobre la energía, Gestión de residuos radiactivos, análisis y perspectiva, Editorial Gráficas mediterránea S.A. España, 1 (2007).
- [50] R.F. Anderson, A.P. Fleer, Determination of natural actinides and plutonium in marine particulate material. *Anal. Chem.*, 54 (1982) 1142.
- [51] L.L. Tavlarides, J.H. Bae, C.K. Lee, Solvent extraction, membranes, and ion exchange in hydrometallurgical dilute metals separation. *Sep. Sci. Technol.*, 22 (1987) 581.
- [52] D.J. Walsh, P. Crosby, R.F. Dalton, Metal specific hydroxioxime ion-exchange resins. *Polymer*, 24 (1983) 423.
- [53] K. Pyrzynska, M. Trojanowicz, Functionalized cellulose sorbents for preconcentration of trace metals in environmental analysis. *Crit. Rev. Anal. Chem.* 29 (1999) 313.
- [54] M.H. Pournaghiazar, R. Zargarian, Adsorptive pulse polarographic determination of uranium(VI) in chloroform and its use for the analysis of uranium mineral ores. *Anal. Chim. Acta.*, 328 (1996) 33.
- [55] C.W. Sill, R.L. Williams, Preparation of actinides for a spectrometry without electrodeposition. *Anal. Chem.*, 53 (1981) 412.
- [56] F. Sergei, C. Testa, D. Deiderin, J. Sabine., Optimisation and application of ICP-MS and alpha-spectrometry for determination of isotopic ratios of depleted uranium and plutonium in samples collected in Kosovo. *J. Anal. At. Spectrom.*, 16 (2001) 1283.
- [57] J.L. Aguado, Caracterización de isótopos de Ra y U en residuos industriales y matrices ambientales, Tesis doctoral, Universidad de Sevilla, (2003).
- [58] S:A. Nikitina, T.D. Gogoleva, S.N. Voronina, Spectrophotometric method for precisión determination of elements os the nuclear fuel cycle, *Radiochemistry*, 54 (2012) 419.
- [59] A. Luiz de Souza, M.E. Barboza, M.A. Faustino, An overview of spectrometric techniques and simple preparation for the determination of impurities in uranium nuclear fuel grade, *Microchem. J.*, 106 (2013) 194.
- [60] Y. Balaji, B.V.V. Ramana, P. Gayathri, R. B. Yaday, Determination of uranium in process stream solutions from uranium extraction plant employing energy dispersive X-ray fluorescence spectrometry, *J. Radianal. Nucl. Chem.*, 294 (2012) 371.
- [61] J.L. Mas, R. Ma, C. McLeod, J. González-Labajo, A. Cox, P. Watson, Determination of $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ isotope ration in environmental waters by quadrupole ICP-MS after U stripping from alpha-spectrometry counting sources. *Anal. Bioanal. Chem.*, 386 (2006) 152.
- [62] J. Sabine Becker, ICP-MS: determination of long-lived radionuclides, *Spectrosc. Eur.*, 14 (2002) 8.
- [63] C.L. Leverette, E. Villa-Aleman, S. Jokela, Z. Zhang, Y. Liu, Y. Zhao, S.A. Smith, Trace detection and differentiation of uranyl(VI) ion cast films utilizing aligned, *Vib. Espectosc.*, 50 (2009) 143.

- [64] D. Bhandari, S.M. Wells, S.T. Retterer, M. J. Sepaniak, Characterization and detection of uranyl ion sorption on silver surfaces using surface enhanced raman spectroscopy, *Anal. Chem.*, 81 (2009) 8061.
- [65] M. Valcárcel, M. Silva, *Teoría y práctica de la extracción líquido-líquido*, Editorial Alhambra S.A. Primera edición, España, (1984).
- [66] M.L. Ballinas, *Recuperación de As(V) mediante compuestos organofosforados de matrices ácidas*, Tesis doctoral, Universidad Autónoma de México, (2003).
- [67] W.W. Schulz, J.D. Navratil, *Science and technology of tributyl phosphate: Synthesis properties reactions and analysis*, CRC PRESS, First edition, Florida, (1982).
- [68] J.P. Shukla, S.K. Misra, Carrier-mediated transport of uranyl ions across tributyl phosphate-dodecane liquid membranes, *J. Membrane. Sci.*, 64 (1991) 93.
- [69] J.S. Gill, U.R. Marwah, B.M. Misra. Transport of samarium(III) and uranium(VI) across a silicone-supported liquid membrane using di-(2-ethylhexyl) phosphoric acid and tributyl phosphate as mobile carriers. *Separ. Sci. Technol.*, 29 (1994) 193.
- [70] A.R. Ghasvand, E. Mohagheghzadeh, Homogeneous liquid-liquid extraction of uranium (VI) using tri-n-octylphosphine oxide, *Anal. Sci.*, 20 (2004) 917.
- [71] M. Krea M, H. Khalaf H, Liquid-liquid extraction of uranium and lanthanides from phosphoric acid using a synergistic DOPPA-TOPO mixture, *58 Hydrometallurgy*, (2000) 215.
- [72] F. Moore, Liquid-liquid extraction of uranium and plutonium from hydrochloric acid solution with tri(iso-octyl)amine, *Anal. Chem.*, 5 (1958) 908.
- [73] S. Maysa, E.Sayed, Uranium extraction from gattar sulfate leach liquor using aliquat 336 in a liquid emulsion membrane process, *Hydrometallurgy*, 68 (2003) 51.
- [74] P.K. Mohapatra, D.S. Lakshmi, D. Mohan, V.K. Manchanda, Uranium pertraction across a PTFE flastsheet membrane containing aliquat 336 as the carrier, *Sep. Purif. Tehcnol.*, 51 (2006); 24.
- [75] Product information bulletin, DEHPA®, Albrigh & Wilsons Americas, Richmond, (1992).
- [76] C.T. Huang, T.C. Huang, Kineticst of the coupled transport of uranium (VI) across supported liquid membranes containing bis (2-ethylhexyl) phosphoric acid as a mobile carrier. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 27 (1988) 1681.
- [77] A. Sohair, E. Reefy, A. Hisham, Liquid-liquid extraction of uranium from phosphoric acid by HDEHP-Cyanex 921 Mixture, *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, 69 (1997) 271.
- [78] C. Fontás, *Disseny i caracterizació de sistemes de membrane líquida per al transport de metalls del grup del platí: Aplicacions a la separació de Rh, Pd i Pt*, Tesis Doctoral, Universitat de Girona, (2001).
- [79] S. Sifniades, T. Largman, A.A. Tunick, F.W. Koff, Recovery of uranium from phosphoric acid by means of supported liquid membranes, *Hydrometallurgy*, 7 (1981) 201.

- [80] Y. Kobuke, I. Tabushi, K. Oh, T. Aoki, Transport of uranyl ion through liquid membrane mediated by macrocyclic polycarboxylate in combination with hydrophobic quaternary ammonium cation, *J. Org. Chem.*, 53 (1988) 5933.
- [81] M. Mulder, *Basic principles of membrane technology*, Klumer Academic Publishers, Dordrecht, (1992).
- [82] J.J. Pinto, *Nuevas alternativas para la simplificación y mejora de la metodología de análisis de metales pesados en muestras ambientales*, Tesis doctoral, Universidad de Cadiz, (2008).
- [83] A. Kadous, M.A. Didi, D. Villemin, Extraction of uranium (VI) using D2EHPA/TOPO based supported liquid membrane, *J. Radioanal. Nucl. Ch.*, 250 (2009) 157.
- [84] M. Resina, *Desenvolupament de noves membranes per a la millora de la seva estabilitat: Caracterizació i estudi comparatiu de les diferents membranes envers al transport de metalls en solucions aquoses*, Tesis doctoral, Universitat Autònoma de Barcelona, (2008).
- [85] J. Macanás, *Desarrollo de nuevas membranas compuestas para la separación de iones metálicos y aplicaciones electroquímicas*, Tesis doctoral, Universitat Autònoma de Barcelona, (2006).
- [86] J. Gyves, E. Rodriguez, Metal ion separations by supported liquid membranes, *Ind. Eng. Chem. Res.* 38 (1999) 182.
- [87] S. Biswas, P.N. Pathak, B. Roy, V.K. Manchada, Uranium permeation studies from nitric acid medium across supported liquid membrane impregnated with PC88A and its mixtures with neutral oxodonor in n-paraffin as carriers, *Separ. Sci. Technol.*, 46 (2011) 592.
- [88] F.P. Cupercus, *Characterization of ultrafiltration membranes: pore structure and top layer thickness*. Tesis doctoral, University of Twente, Països Baixos, (1990).
- [89] S. Shailesh, P.N. Pathak, P.K. Mohapatra, V.K. Manchada, Transport studies of uranium across a supported liquid membrane containing N,N-di(2-ethylhexyl) isobutyramide (D2EHIBA) as the carrier, *J. Memb. Sci.*, 272 (2006) 143.
- [90] P. Ramakul, T. Prapasawad, U. Pancaroen, W. Pattaveekongka, Separation of radioactive metal ions by hollow fiber-supported liquid membrane and permeability analysis, *J. Chin. Inst. Chem. Eng.*, 38 (2007) 489.
- [91] P. Giridhar, K.A. Venkatesan, S. Subramaniam, T.G. Srinivasan, P.R. Vasudeva Rao. Extraction of uranium (VI) by 1,1 M tri-n-butyl phosphate/ionic liquid and the feasibility of recovery by direct electrodeposition from organic phase, *J Alloy Compd* 448 (2008) 104.
- [92] A.M. St John, R.W. Catrall, S.D. Kolev, Extraction of uranium (VI) from sulfate solutions using a polymer inclusion membrane containing di-(2-ethylhexyl) phosphoric acid, *J. Memb. Sci.*, 364 (2010) 354.
- [93] A.J.B. Kemperman, D. Bargeman, Th. Van den Boomgaard, Stability of supported liquid membranes: state of the art, *Sep. Sci. Tech.* 31 (1996) 2733.
- [94] S. Aguado, *Eliminación de compuestos orgánicos volátiles del ambiente interior de edificios mediante membranas zeolíticas*, Tesis doctoral, Universidad de Zaragoza, (2004).

- [95] R.W. Baker, Membrane technology and applications, Second edition, Wiley, California, (2004).
- [96] A. Cano, Membranes porimèriques enzimàtiques: Aplicació al tractament de biomassa vegetal per a la recuperació d'oligosacàrids, Tesis doctoral, Universitat Autònoma de Barcelona, (2006).
- [97] K. Scott, Handbook of industrial membranes, Elsevier, (1995).
- [98] S.J. Oha, N. Kimb, Y.T. Leea, Preparation and characterization of PVDF/TiO₂ organic-inorganic composite membranes for fouling resistance improvement, J. Memb. Sci., 345 (2009) 13.
- [99] T. Xu, Ion exchange membranes: state of their development and perspective, J. Memb. Sci. 263 (2005) 1.
- [100] H. Reingruber, A. Zankel, C. Mayrhofer, P. Poelt, A new in situ method for the characterization of membranes in a wet state in the environmental scanning electron microscope, J. Memb. Sci., 399 (2012) 86.
- [101] C. Torras, Obtenció de membranes polimèriques selectives, Tesis doctoral, Universitat Rovira i Virgili, (2005).
- [102] T. Charu, A. Jerrold A, Automated scanning electron microscopy and X-ray microanalysis for in situ quantification of gadolinium deposits in skin, J. Electron. Microsc., 56 (2007); 181.
- [103] J. Stawikowska, A.G. Livingston, Assessment of atomic force microscopy for characterization of nanofiltration membranes, J. Memb. Sci., 425 (2013) 58.
- [104] T. Gumí, M. Valiente, K.C. Khulbe, C. Palet, T. Matsuura, Characterization of activate composite membranes by solute transport, contact angle measurement , AFM and ESR, J. MEmb. Sci., 212 (2003) 123.
- [105] G: Binning, C.F. Quate, Ch. Gerber, Atomic force microscope, Phys. Rev. Lett., 56 (1986) 930.
- [106] S.K. Srivastava, A.K: Jain, S. Agrawal, R.P. Singh, Studies with inorganic ion exchange membranes, Talanta, 25 (1978) 157.
- [107] W.J. McAuley, K.T. Mader, J. Tetteh, M.E. Lane, J. Hadgraft, Simultaneous monitoring of drug and solvent diffusion across a model membrane using ATR-FTIRspectroscopy, Eur. J. Pharm.Sci. 38 (2009) 378.
- [108] B. Domènech, J. Bastos-Arrieta, A. Alonso, J. Macanás, M. Muñoz, D.N. Muraviev, Bifunctional polymer-metal nanocomposite ion Exchange materials, Ion Exchange Technologies, (2012).
- [109] A. Uheida, M. Iglesias, C. Fontàs, M. Hidalgo, V. Salvadó, Y. Zhang, M. Muhammed, Sorption of palladium(II), rhodium(III), and platinum(IV) on Fe₃O₄ nanoparticles, J. Colloid. Interf. Sci., 301 (2006) 402.
- [110] P. Ortiz, Aplicación de microscopia electrónica y radiación sincrotrón al estudio de materiales y procesos avanzados para la salud y la estética dental, Tesis doctoral, Universitat Autònoma de Barcelona, (2012).

- [111] O. Ayyad, Novel strategies for the synthesis of metal nanoparticles and nanostructures, Tesis doctoral, Universitat de Barcelona (2011).
- [112] D.M. Dotzauer, J. Dai, L. Sun, M.L. Bruening, Catalytic membranes prepared using layer-by-layer adsorption of polyelectrolyte/metal nanoparticles films in porous supports, *Nano Lett.*, 6 (2006) 2268.
- [113] P. Ruiz, M. Muñoz, J. Macanas, D.N. Muraviev, Intermatrix synthesis of polymer-copper nanocomposites with tunable parameters by using copper comproportionation reaction, *Chem. Mater.*, 22 (2010) 6616.
- [114] P. Ruiz, M. Muñoz, J. Macanás, C. Turta, D. Prodius, D. Muraviev, Intermatrix synthesis of polymer stabilized inorganic nanocatalyst with maximum accessibility for reactants, *Dalton Trans.*, 39 (2010) 1751.
- [115] L. Reimer, H. Kohl, Transmission electron microscopy, Fifth edition, Springer, (2008).
- [116] A.L. Wang, Transmission electron microscopy of shape-controlled nanocrystals and their assemblies, *J. Phys. Chem., B* 104 (2000) 1153.
- [117] S. Sasic, Y. Ozaki, Raman infrared and near-infrared chemical imaging, First edition, Wiley, New Jersey, (2010).
- [118] H. Ko, S. Singamaneni, V.V. Tsukruk, Nanostructured surfaces and assemblies as SERS media, *Small* 4 (2008) 1576.
- [119] B. Teiten, A. Burneau, Detection and sorption study of dioxouranium(VI) ions on N-(2-mercaptopropionyl)glycine modified silver colloid by surface-enhanced Raman scattering, *J. Raman Spectrosc.*, 28 (1997) 879.
- [120] B. Teiten, A. Burneau, Surface-enhanced Raman spectra of both uranyl VI and 2-5-bromo-2-pyridylazo-5-dethylaminophenol in silver colloids, *Vib. Spectrosc.*, 21 (1999) 97.
- [121] L. Bao, S.M. Mahurin, R.G. Haire, S. Dai, Silver-doped sol-gel film as a surface-enhanced Raman scattering substrate for detection of uranyl and neptunyl ions, *Anal. Chem.*, 75 (2003) 6614.
- [122] C. Ruan, W. Luo, W. Wang, B. Gu, Surface-enhanced Raman spectroscopy for uranium detection and analysis in environmental samples, *Anal. Chim. Acta.*, 605 (2007) 80.
- [123] M. Pradham, S. Sarkar, A.K. Sinha, M. Basu, R. Pal, Morphology controlled uranium oxide hydroxide hydrate for catalysis luminescence and SERS studies, *Cryst. Eng. Comm.*, 13 (2011) 2878.

OBJETIVOS

2. OBJETIVOS

El objetivo principal de esta tesis doctoral, es el estudio de métodos de separación, y preconcentración del ión uranilo a nivel de trazas presente en matrices complejas, para su efectiva determinación.

De este modo, surgen una serie de objetivos más detallados, que se pueden resumir en:

- ❖ Diseño de sistemas de extracción líquido-líquido del ión uranilo, mediante la caracterización de diferentes tipos de agentes extractantes en diferentes medios orgánicos.
- ❖ Optimización de las condiciones químicas de sistemas de separación líquido-líquido por medio de un diseño de experimentos, para la extracción y recuperación del ión uranilo a nivel de trazas.
- ❖ Estudio del transporte, para la separación, preconcentración y recuperación, del ión uranilo en sistemas de membranas líquidas de volumen, membranas líquidas soportadas (comercial y sintetizada), así como membranas poliméricas modificadas.
- ❖ Evaluación de la aplicación de los sistemas de membranas líquidas diseñados en muestras reales provenientes de la industria.
- ❖ Síntesis de membranas poliméricas de Polisulfona (membranas líquidas soportadas y membranas poliméricas modificadas), y comparación con membranas comerciales de Fluoruro de Polivinilideno.
- ❖ Caracterización de las membranas sintetizadas y de las comerciales, para determinar sus propiedades, antes y después de su uso para el transporte del ion uranilo, empleando diferentes tipos de técnicas espectroscópicas y de superficie.
- ❖ Puesta a punto y aplicación de distintos métodos de determinación del uranio, tales como la espectrometría alfa, la espectrometría de masas con plasma acoplado inductivamente (ICP-MS), y la espectroscopia Raman con superficie mejorada (SERS).
- ❖ Estudio de la aplicación de distintas superficies de nanopartículas, de plata y oro, para la determinación del ión uranilo mediante SERS.

METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

Los experimentos de este trabajo, se han llevado a cabo en los laboratorios del *Grup de Tècniques de Separació* (GTS), los cuales tienen implantado un sistema de gestión y calidad. El Centro GTS siguiendo las normas internacionales ISO 9000:2005 e ISO 17025:2005 establece, implanta y mantiene un sistema de gestión de la calidad apropiada, según el ámbito de sus actividades [1]. Esto lo hace posible manteniendo documentadas las políticas, programas, procedimientos, registros e instrucciones, con el objetivo de poder garantizar la calidad de los resultados.

A continuación se expone el procedimiento experimental seguido para el diseño de sistema químico de extracción y recuperación del uranio (VI), utilizando isótopos ^{236}U y/o ^{238}U .

3.1. Sistemas Líquido-Líquido de Extracción y Recuperación del Uranio (VI)

Este apartado comprende la metodología utilizada para el estudio de los sistemas líquido-líquido de extracción y recuperación del uranio (VI). Se encuentra recopilada la metodología para el estudio de diferentes agentes extractantes, diferentes agentes de recuperación y el desarrollo del diseño de experimentos Doehlert para la optimización de los SLL, obteniendo así un modelo efectivo para la recuperación del uranio (VI).

3.1.1. Agentes extractantes

Uno de los primeros pasos dados en este proyecto de tesis, fue la comparación de diferentes agentes extractantes usando sistemas líquido-líquido (SLL), y de este modo encontrar el más efectivo para la extracción del uranio (VI). A continuación se detallan los tres agentes extractantes estudiados en esta primera etapa del presente trabajo.

Tributil fosfato (TBP)

El tributil fosfato ha sido muy utilizado para la separación de elementos por extracción, particularmente para la separación del uranio [2,3]. En la Figura 3.1 se puede apreciar la estructura química del TBP. El átomo de oxígeno del grupo fosforilo coordina a los iones metálicos o moléculas neutras, formando aductos o solvatos, dando al TBP su capacidad extractante, y, de esta manera, se clasifica como un extractante o solvatante neutro [3], diferenciándose de extractantes ácidos como el D2EHPA, y de los básicos tales como la trilaurilamina o el Aliquat 336, los cuales son comentados en los apartados siguientes de Aliquat 336 y D2EHPA.

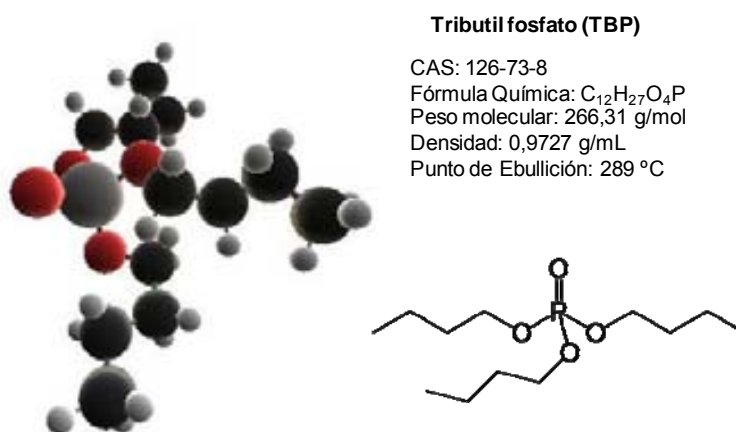


Figura 3.1. Estructura química del TBP y algunas de sus propiedades.

Los metales con carga triple y cuádruple son favorablemente extraídos por el TBP, aunque también están incluidos los cationes de actínidos hexavalentes en la forma química MO_2^{2+} , como es el caso del ión uranilo UO_2^{2+} . Los electrones son desplazados hacia los átomos de oxígeno, saliendo el átomo metálico con una carga efectiva de +2. El anión que acompaña el catión extraído es comúnmente el ión nitrato. Otros aniones permiten la extracción de metales tales como el cloruro, bromuro, yoduro, tiocianato y perclorato. Entre los nitratos lantánidos y actínidos, por ejemplo, las especies que predominan son: $M(NO_3)_3 \cdot 3TBP$; $M(NO_3)_4 \cdot 2TBP$; $MO_2(NO_3)_2 \cdot 2TBP$ [3].

Cloruro de trioctilmetil amonio (Aliquat 336)

Aliquat 336 es el nombre comercial del cloruro de trioctilmetil amonio o tricaprilmetil amonio. Se trata de una sal de amonio cuaternario. Los compuestos de amonio totalmente sustituidos tienen una carga positiva (ver Figura 3.2) de modo que actúan

como intercambiador de iones, concretamente de aniones, formando un par iónico con un anión presente en la fase acuosa [4]. Se utiliza a menudo como agente extractante de metales, estos en alguna forma química con carga negativa (por ejemplo, formando algunos compuestos con agentes complejantes). En la Figura 3.2, se puede observar la estructura química y algunas propiedades del Aliquat 336.

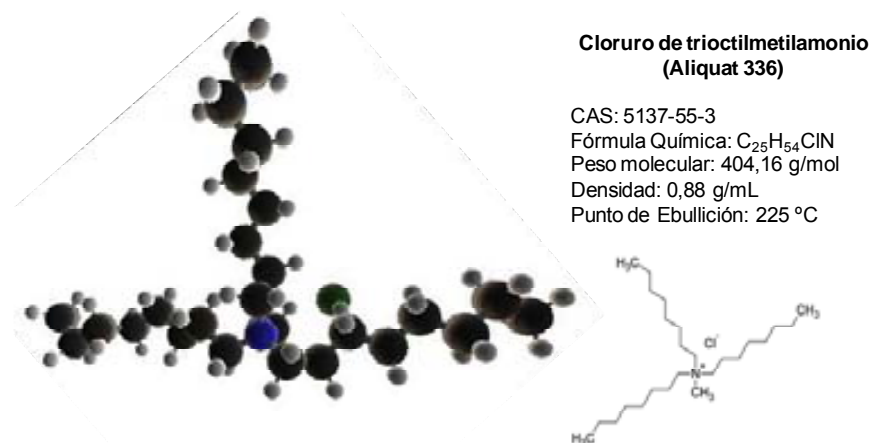


Figura 3.2. Estructura química del Aliquat 336 y algunas propiedades.

En el caso de la extracción de cationes metálicos, el Aliquat 336 tiene un gran potencial como agente extractante. De acuerdo a lo reportado en la literatura, la extracción de metales con Aliquat 336 depende del estado de oxidación del metal, de modo que se encontró que ésta disminuye según el siguiente orden: $M^{4+} > MO_2^{2+} > M^{3+}$. Además la estequiometría de las especies extraídas son de dos moléculas de Aliquat 336 por cada átomo de metal hexavalente, tetravalente y/o trivalente [5,6].

Ácido bis(2-etilhexil) fosfórico (D2EHPA)

En la Figura 3.3 muestra la estructura química del D2EHPA, el cual es uno de los extractantes más usados y caracterizados en la industria.

El D2EHPA se clasifica como un extractante ácido, el cuál puede desprotonar en forma de un anión. Este anión hidrofóbico forma un quelato con un catión metálico de una fase acuosa, para formar un complejo neutro con el metal soluble en la fase orgánica [7,8,9,10,11,12].

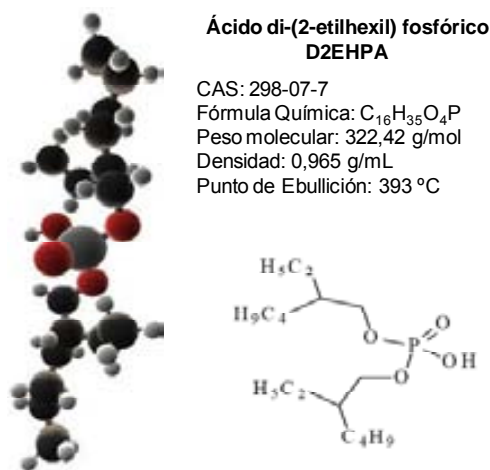


Figura 3.3. Estructura química del D2EHPA y algunas propiedades.

3.1.2. Extracción líquido-líquido

Se realizó el estudio de extracción líquido-líquido (*Liquid-Liquid Extraction*, LLE), usando estos tres agentes extractantes en diferentes fases orgánicas: TBP en dodecano, Aliquat 336 en una mezcla de dodecano con 4% de dodecanol [13] y D2EHPA en queroseno [8,12], manteniendo las mismas condiciones de los siguientes parámetros: (i) la concentración del ión metálico en la fase acuosa i el medio, de modo que la fase acuosa de carga estaba compuesta de una solución uranio (VI) en concentraciones entre 0,0010-0,10 mg/L y HNO_3 2M (ii) la temperatura ambiente; (iii) 5 mL de volumen en la fase de alimentación o de carga; (iv) 5 mL el volumen de la fase orgánica, y (v) la concentración de los agentes extractantes (se mantuvo en 0,1 mol/L).

De este modo, se toman 5 mL de fase acuosa y 5 mL de fase orgánica y se añaden a un tubo de extracción. Se dejan los diferentes tubos en agitación a diferentes tiempos mediante un agitador rotatorio con agitación mecánica (SBS Instruments, modelo CE 2010, España) como se puede observar en el esquema de la Figura 3.4. Generalmente los tiempos utilizados van de 1 a 24 horas. Sin embargo, en algunos casos el estudio de cinética fue realizado a tiempos más cortos, menores de 1 hora.

De esta forma, se analiza tanto la fase acuosa inicial como las diferentes fases acuosas finales mediante dos técnicas de determinación bien diferenciadas: por un lado mediante espectrometría alfa (especialmente para los primeros estudios LLE con los diferentes agentes extractantes), y por otro lado mediante ICP-MS. También se

comprueba la determinación de uranio (VI) por medio de la espectroscopia UV-visible, usando la formación de complejos coloreados [14].

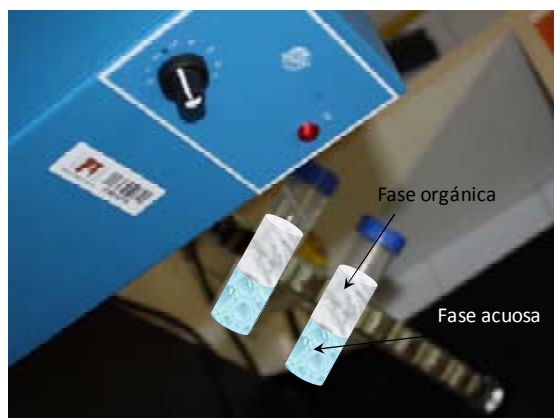


Figura 3.4. Sistemas de extracción y recuperación líquido-líquido usados para el uranio (VI).

Una vez realizadas todas las LLE con los diferentes agentes extractantes, se procede a determinar las isotermas de concentración del sistema del D2EHPA con el uranio, probando diferentes concentraciones del uranio (VI) en la fase acuosa inicial. Posteriormente, en el proceso de conseguir el mejor sistema de LLE, óptimo y efectivo, se procede a determinar la influencia de la acidez de la fase acuosa en el proceso de extracción mencionado. Para ello, las concentraciones de ácido nítrico varían, para las diferentes concentraciones del uranio (VI) en la fase acuosa. El rango de acidez estudiado va desde pH 1 a pH 4.

3.1.3. Recuperación o reextracción líquido-líquido

Para el estudio del proceso de reextracción (*liquid-liquid recovery*, LLR) del uranio (VI) desde la fase orgánica, se utilizaron diferentes agentes de recuperación como el ácido nítrico [15], cítrico [16,17] y fosfórico [12,18] en dos niveles de concentración. En este caso, se toman los 5 mL de fase orgánica cargada con el ion uranilo (previamente extraído) y se ponen en contacto con 5 mL de solución de recuperación, agitando mediante el mismo sistema que anteriormente durante 24 horas. En este punto, se analiza la presencia de uranio en la fase acuosa correspondiente, para evaluar la capacidad de recuperación del sistema diseñado [19].

3.1.4. Técnicas Instrumentales utilizadas en la primera fase de los sistemas líquido-líquido de extracción y recuperación

En la primera fase experimental, como ya se ha comentado, se han utilizado tres técnicas de determinación, que son la espectroscopia UV-visible, la espectrometría alfa y la espectrometría de masas de emisión atómica, ICP-MS. Se detalla a continuación, en cada caso, bien el procedimiento seguido bien las características de la técnica en cuestión.

Determinación del uranio (VI) por Ultravioleta Visible

El uranio (VI) se puede determinar usualmente por formación de complejos coloreados mediante el uso de ciertos agentes inorgánicos u orgánicos. El Arsenazo III, por ejemplo, se distingue por su capacidad de formar quelatos de gran estabilidad con el uranio hexavalente. De este modo, es posible determinar el uranio en soluciones acuosas ácidas, donde la especie mayoritaria del uranio es el ión uranilo UO_2^{2+} . El complejo Arsenazo III- UO_2^{2+} es de estequiometría 1:1. El Arsenazo III que tiene un color fucsia intenso, el cual cambia al reaccionar con el ión uranilo. De esta manera, la formación del complejo da a la solución un tono verde esmeralda [14,20].

Se puede determinar la absorción del complejo formado en la zona del espectro del visible, de modo que es posible realizar la cuantificación del uranio con Arsenazo III. El procedimiento que se sigue para la determinación del ión uranilo por colorimetría, es la siguiente: a 2 mL de la fase acuosa de uranio en medio ácido nítrico 0,05M, se adiciona una solución de 5% de sal tetrasódica hidratada de ácido etilendiamintetraacético (*complexone* III), 1 mL de una solución de Arsenazo III al 0,05%, 0,5 mL de una solución de cloruro de difenilguanidinio al 20% y 5 mL de butanol como fase extractante [14].

Mediante agitación del sistema se procedió a la extracción del complejo Arsenazo III- UO_2^{2+} hacia la fase orgánica, como su sal de difenilguanidinio [14]. La fase orgánica del butanol es transferida a una celda y se registra el espectro de absorbancia entre 550 y 700 cm^{-1} . Con este método es posible combinar la determinación del ión uranilo con la separación simultánea de otros elementos, los cuales se conservaran en la fase acuosa.

Para la puesta a punto del método, se prepararon patrones de solución de uranio de las siguientes concentraciones: 1, 20, 50, 100, 300, 500, 600, 700, 800 y 1000 mg/L. La longitud de onda para la absorción del complejo se observa a 660 nm. La desventaja del método en este caso, se debe al límite de detección encontrado que fue ≥ 50 mg/L. En los espectros de las soluciones con concentraciones ≤ 50 mg/L no se observaba la banda de absorción del complejo, tal y como se puede observar en la Figura 3.5. Debido a que no fue posible la determinación de concentraciones bajas del ión uranio mediante el método colorimétrico, tal y como estaba previsto, fue necesario poner a punto otros métodos de determinación de uranio que fueran más sensibles como es el caso de la espectrometría alfa y del ICP-MS.

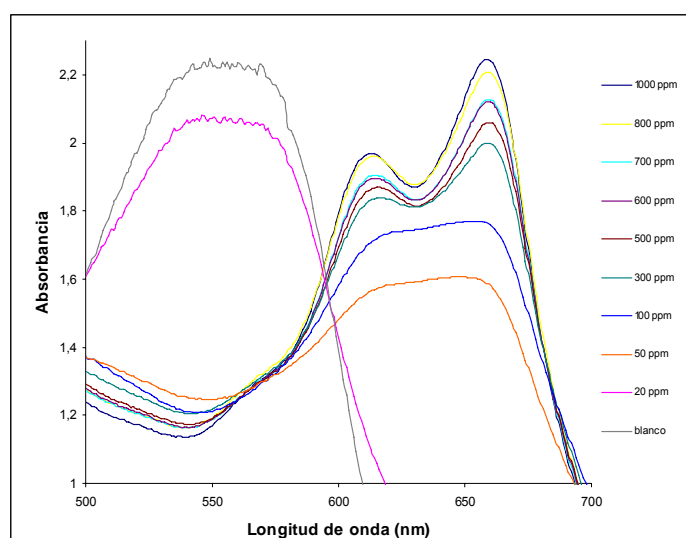


Figura3.5. Espectro del complejo Arsenazo III- $^{236}\text{UO}_2^{2+}$ obtenido para concentraciones que van de los 20 mg/L hasta los 1000mg/L.

Determinación del uranio por espectrometría alfa

La espectrometría alfa es una técnica muy valiosa para el análisis de radionúcleos que emiten este tipo de radiación. Las ventajas más sobresalientes del método son su alta eficiencia relativa de medición y su extremo bajo nivel de fondo. Esto convierte a este método en uno de muy alta sensibilidad, lo que lo hace más que adecuado para la medición de muestras de nivel ambiental con bajas concentraciones de los elementos de interés. Sin embargo, la técnica posee una desventaja importante que podría resumirse en la complejidad relacionada con la preparación de la muestra para la medición. Más teniendo en cuenta que la calidad de los resultados obtenidos están

íntimamente ligados con esta preparación. A continuación se explica el procedimiento correspondiente.

La espectrometría alfa fue usada para la determinación del isótopo ^{236}U . Para analizar el uranio utilizando esta técnica, fue necesario preparar adecuadamente la muestra por medio de una electrodeposición, este proceso se sigue de acuerdo al manual de procedimientos del Laboratorio de Física de Radiaciones (LRA) de la UAB. En la Figura 3.6 se puede observar el esquema del procedimiento paso a paso para realizar esta electrodeposición del uranio en las muestras acuosas de la primera fase de estudio en este trabajo de investigación. Así, se toma la fase acuosa que contiene al analito y se adiciona un trazador con concentración (mg/L) conocida, en este caso el trazador utilizado es el ^{232}U . Se evapora la muestra. Posteriormente se adiciona 1 mL de ácido clorhídrico (3 mol/L). Se añaden 8 mL de la solución de electrodeposición (que consiste en oxalato de amonio y cloruro de amonio). A continuación se adiciona unas gotas de indicador azul de timol y posteriormente amoníaco gota a gota hasta alcanzar un pH=2. En este momento la solución tomó un color rosa salmonado, color característico del indicador.



Figura 3.6. Esquema del proceso de preparación de muestras para la electrodeposición del uranio.

Las soluciones son transferidas a los electrodos que contienen en el fondo un disco de plata, conectados en las celdas durante aproximadamente 1 hora; en algunos casos el tiempo se incrementa para asegurarnos de la electrodeposición de todo el uranio.

Finalmente se retira la placa (fino disco de plata) y se lleva a una temperatura de 500 °C durante 30 segundos para fijar el uranio depositado. Esta placa se coloca en el equipo de espectrometría alfa para la determinación del isótopo (Figura 3.7).

El espectrómetro alfa utilizado, está compuesto por un sistema de detección, donde un detector semiconductor se aloja en una cámara de vacío de un analizador multicanal, y se conecta a un ordenador, que es el encargado de controlar el funcionamiento del sistema mediante un programa de simulación [21]. El conjunto de detección consta de detectores independientes (Figura 3.7), y se encuentra situado en el interior de cámaras de vacío incorporadas a los módulos duales de detección (EG&G Ortec, Modelo 576). Cada módulo constituye de un espectrofotómetro con capacidad de soportar dos detectores que trabajan en canales independientes.



Figura 3.7. Analizador multicanal del espectrometro alfa ORTEC, utilizado para la determinación del ^{236}U .

La fuente de radiación (el disco obtenido de la electrodeposición) es colocada en el detector. El contacto eléctrico que cubre la ventana de entrada del diodo semiconductor consiste en una capa de aluminio de aproximadamente 1850 Å. El analizador multicanal (EG&G Ortec Spectrum Master™ Modelo 920.8) de 16384 canales de memoria (DMA) analiza las pulsaciones y el registro de los espectros obtenidos.

Para las muestras acuosas de LLE, el análisis del espectro por espectrometría alfa se realizó de la siguiente manera:

i) Para conseguir una correcta identificación y cuantificación de los emisores alfa, fué necesario calibrar el sistema de energía y eficiencia. Se llevó a cabo con una muestra estándar preparada por electrodeposición de una mezcla de radionúcleos (^{236}U y ^{232}U). Se hizo la identificación del radionúcleo ^{236}U según las líneas de emisión registradas, y la determinación de la recuperación radioquímica del patrón interno (trazador), en este caso del ^{232}U , haciendo una calibración previa de energías del espectro. A partir de los picos conocidos (^{232}U , ^{228}Th , ^{224}Ra , ^{212}Bi , ^{220}Rn , ^{216}Po y ^{212}Po), se realiza la calibración de energías.

ii) Se determina el área del ^{236}U , ^{232}U , como se mencionó anteriormente. La actividad y energía de cada nucleido de la muestra es conocida, de forma que la medida con el detector permite la calibración de la relación canal-energía y la determinación de la eficiencia del sistema de detección. Teniendo en cuenta que se ha introducido un trazador de actividad y concentración conocida, es posible cuantificar en todos los procesos la pérdida de muestra.

iii) El tratamiento de espectro se realiza mediante el programa Maestro TM II v1.40. Este programa presenta el espectro de estudio junto con los parámetros de interés y permite delimitar las área de interés y proporciona el área de cada uno de los picos y de esta manera se puede realizar la cuantificación de la actividad de la muestra. En este sentido la recuperación química de la muestra y el trazador es la misma, de esta manera se calcula la actividad utilizando la siguiente expresión:

$$\frac{\text{Actividad}^{232}\text{U}}{\text{cuentas}^{232}\text{U}} = \frac{\text{Actividad}^{236}\text{U}}{\text{cuentas}^{236}\text{U}} \quad (3.1)$$

iv) Una vez calculada la actividad correspondiente se utiliza el factor de conversión de masa que se observa en la Tabla 3.1 y se obtiene la concentración respectiva del analito.

Tabla 3.1. Factor de conversión de Actividad (mBq/ng) a masa (ng).

Isótopo	t1/2 (años)	ng/mBq
^{236}U	23400000	$1,17 \times 10^{-1}$
^{238}U	4470000000	$8,04 \times 10^1$

Determinación de uranio por ICP-MS

El equipo de ICP-MS 2XSeries (Thermo USA) fue usado para la determinación del ^{238}U en muestras acuosas tanto de las disoluciones de carga como de las de recuperación. El equipo de ICP-MS es capaz de analizar casi todos los elementos de la tabla periódica, siempre que su potencial de ionización sea menor que el del Ar. El ICP-MS se utiliza generalmente para el análisis de soluciones acuosas. Cabe destacar que la metodología aplicada en este trabajo de tesis, se basa principalmente en el protocolo de procedimientos y manejo de equipos, establecidos por las normas de calidad que sigue el *Grup de Tècniques de Separació*, GTS.

Se pueden definir seis diferentes procesos que tienen lugar desde la introducción de la muestra hasta que se obtiene el señal correspondiente (cuando la muestra llega al

detector de masas). A continuación se detallan estos procesos que se indican esquemáticamente en la Figura. 3.8.

Nebulización: Este proceso se lleva a cabo en la cámara de nebulización (Figuras 3.8 y 3.9), cuando la muestra líquida se transforma en pequeñas partículas. Estas partículas forman una nube que es arrastrada por el flujo de argón.

Ionización y Atomización: La ionización y atomización se llevan a cabo en el plasma situado a lo alto de la antorcha (Figuras 3.8 y 3.9). Después de la nebulización, la muestra se introduce en un plasma acoplado inductivamente, a elevada temperatura. A esta temperatura la muestra es atomizada y ionizada. Las condiciones trabajadas para la determinación del ^{238}U se observan en la Tabla 3.2.

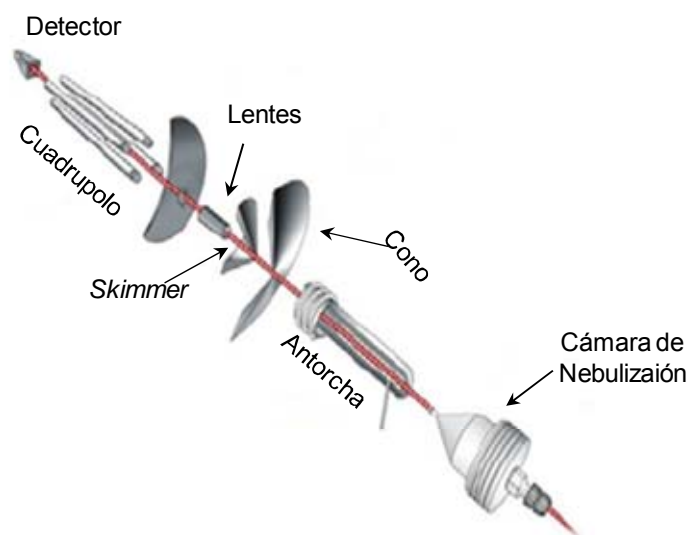


Figura 3.8. Esquema de las partes generales del equipo ICP-MS 2Xseries de Thermo.

Tabla 3.2. Condiciones de posición de antorcha y flujos de gas usadas en el ICP-MS para la determinación del ^{238}U .

Ejes	Posición	Flujos de gas	Presión (mbar)
<i>SamplingDepth</i>	150	Refrigeración	13
Horizontal	80	Auxiliar	0,80
Vertical	40	Nebulización	0,90

Muestreo: Los iones creados en el plasma son tomados en el espectrómetro de masas a través de una interfase, mantenidos a baja presión y enfriándose con agua. En primer lugar, la muestra es guiada desde la región de plasma (presión atmosférica) en la interfase (alrededor de 2 mbar) a través del cono de muestra (*sampling*). Después,

la muestra pasa a través del segundo cono, llamado *skimmer*, en una zona de alto vacío, que se mantiene a aproximadamente 10^{-7} mbar (Figuras 3.8 y 3.9).

Focus: Una vez que la muestra ionizada ha alcanzado la zona de alto vacío, el haz de iones se acelera y se dirige hacia el detector de masas. Varios lentes (placas de acero y tubos) hacen este proceso de modo que se atraen o repelen los iones del haz (Figura 3.9). Las condiciones de las lentes utilizadas en los análisis para la determinación del ^{238}U , están compiladas en la Tabla 3.3.

Tabla 3.3. Condiciones de los lentes del análisis realizado para el ^{238}U en el ICP-MS.

Extracción	D1	Lente 1	Lente 2	Lente 3	Foco
125 voltios	40,8 voltios	1000 voltios	80 voltios	135 voltios	11 voltios

Filtración: El cuadrupolo separa los iones que son transportados en el haz de iones, de acuerdo a su relación masa/carga (m/z). Sólo un valor para esta relación pasa a través de los filtros a la vez. (Figura 3.8 y 3.9), discriminando así los distintos iones

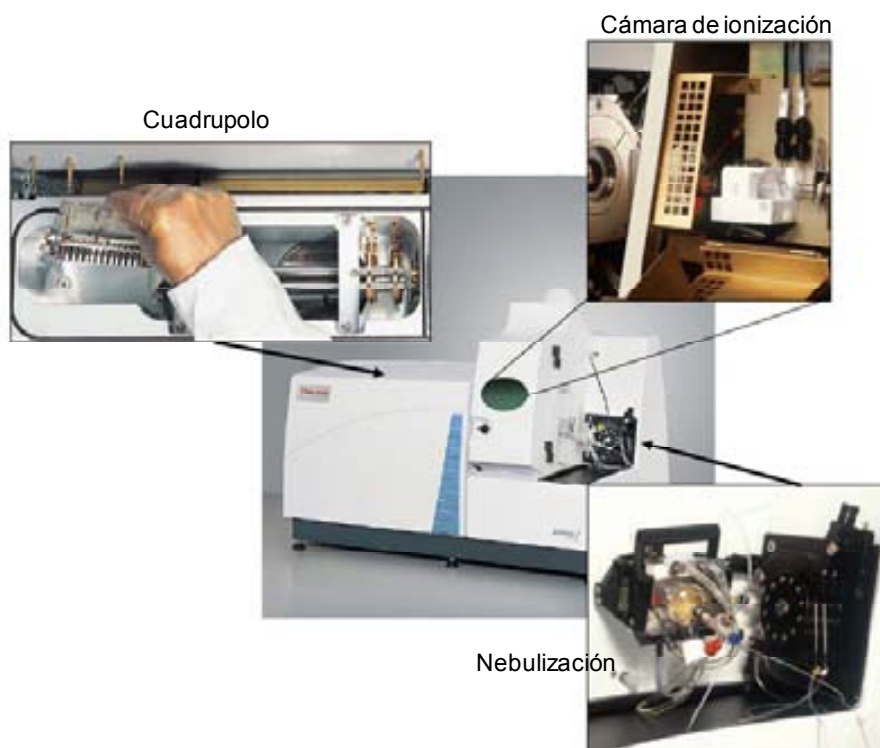


Figura 3.9. Esquema de las partes generales del equipo: autosamples, cámara de nebulización, antorcha, cono, cuadrupolo del ICP-MS 2Xseries de Thermo.

Detección: Después de la separación ocurrida en el cuadrupolo, los iones alcanzan el detector, que es un detector de masas dual (Figura 3.8). Este es un dispositivo electrónico que actúa como un “contador de iones”. Una vez cuantificado el número de iones se procede a realizar el tratamiento de datos respectivamente con el software PlasmaLab (Thermo).

El equipo se encuentra en una Sala Blanca, concretamente de clase 10000 (Telstar, España) dentro de la cual se dispone de una cabina de flujo laminar vertical de clase 100, modelo AV-100 (Telstar, España). Por otro lado, se dispone de algún equipo auxiliar, como es una bomba peristáltica, controlada desde el software del instrumento, para regular el flujo de entrada de la muestra así como el drenaje de la cámara de nebulización (las gotas más grandes se descartan) El equipo también dispone de un muestreador automático (CETAC ASX520, USA).

3.1.5. Optimización de las condiciones químicas LLE y LLR, mediante el diseño de experimentos Doehlert (DOE)

El objetivo de este estudio fue la optimización de las condiciones químicas tanto del sistema de extracción como del sistema de recuperación líquido-líquido de trazas del uranio (VI), por medio de un diseño de experimentos. La metodología de superficie de respuesta es una técnica de modelización empírica que se ajusta matemáticamente al dominio experimental escogido en el diseño.

El modelo propone la realización de un número determinado de experimentos con diferentes combinaciones de los parámetros o factores a optimizar, de modo que se obtienen las respuestas para cada combinación de factores. Este método nos permite encontrar una ecuación que relaciona la respuesta a los cambios de más de una variable en el proceso químico de extracción y de recuperación de uranio. El proceso consta de cinco pasos principales:

- i) la selección del diseño del modelo experimental,
- ii) la estimación de los coeficientes de regresión,
- iii) análisis del modelo,
- iv) ubicación de las mejores condiciones experimentales, y
- v) verificación de la capacidad predictiva del modelo [22].

Los diseños Doehlert se pueden utilizar en los procesos de optimización, ya que ofrecen una distribución uniforme de puntos o experimentos a realizar sobre toda la región experimental. Se requieren el mismo número de experimentos, N , relacionado con el número de variables en estudio, k , como sucede con los diseños de Behnken Box ($N = k^2 + k + 1$) [23], aunque este último tiene una estructura que no permite cubrir todo el dominio experimental con un menor número de experimentos respecto a los usados en el diseño compuesto central ($N = 2k + 2k + 1$). Además, tanto en el compuesto central como los diseños Box-Behnken, el número de niveles para cada variable es siempre el mismo (para $k = 3$, $L = 5$ en un diseño compuesto central o $L = 3$ en un diseño de Box-Behnken). En cambio, en el diseño Doehlert la primera variable se estudia a cinco niveles, la segunda a siete niveles y la tercera a tres niveles. Esto permite seleccionar el orden de las variables, estudiando a los cinco y siete niveles de las variables más críticas y teniendo en cuenta tres niveles para la variable menos crítica.

Se han utilizado la metodología de superficie de respuesta con diseños Doehlert [23] para tres variables para encontrar un modelo para los procesos de LLE y LLR del uranio (VI) y obtener así una mejor optimización [24] de las condiciones químicas que proporcionen los mejores resultados en la extracción y recuperación del ion. Este diseño fue elegido debido a que los niveles de cada variable pueden variar de una manera muy eficiente con pocos experimentos.

Las variables seleccionadas para la extracción y recuperación de las trazas de uranio (VI) fueron tanto la concentración de D2EHPA como agente extractante (X_1 , mol / L) y las concentraciones de ácido fosfórico (X_2 , mol/L) y ácido cítrico (X_3 , mol/L), que se mezclan para formar la solución de recuperación.

Como se observa en la Tabla 3.4 y la Figura 3.10, para la optimización de estos parámetros, se ha empleado un diseño de experimentos Doehlert de tres variables, que involucra un número total de 15 experimentos, incluyendo tres repeticiones en el punto central.

Los experimentos de LLE se llevan a cabo como de costumbre, mediante el uso de volúmenes iguales de las soluciones acuosas de nitrato de uranio, con una concentración de uranio (VI) de 0,10 mg/L, ajustadas a pH 3, y las soluciones orgánicas de D2EHPA/queroseno a diferentes concentraciones. Ambas fases se

mezclan durante 1 hora, el tiempo necesario para lograr una alta eficiencia en la extracción (según se pudo comprobar). Después, se realizan los experimentos de LLR con la fase orgánica cargada y, de nuevo, el mismo volumen de la fase acuosa de recuperación, utilizando la mejor de las ensayadas que consistía en una mezcla adecuada de los ácidos fosfórico y cítrico, y en agitación durante 24 horas.

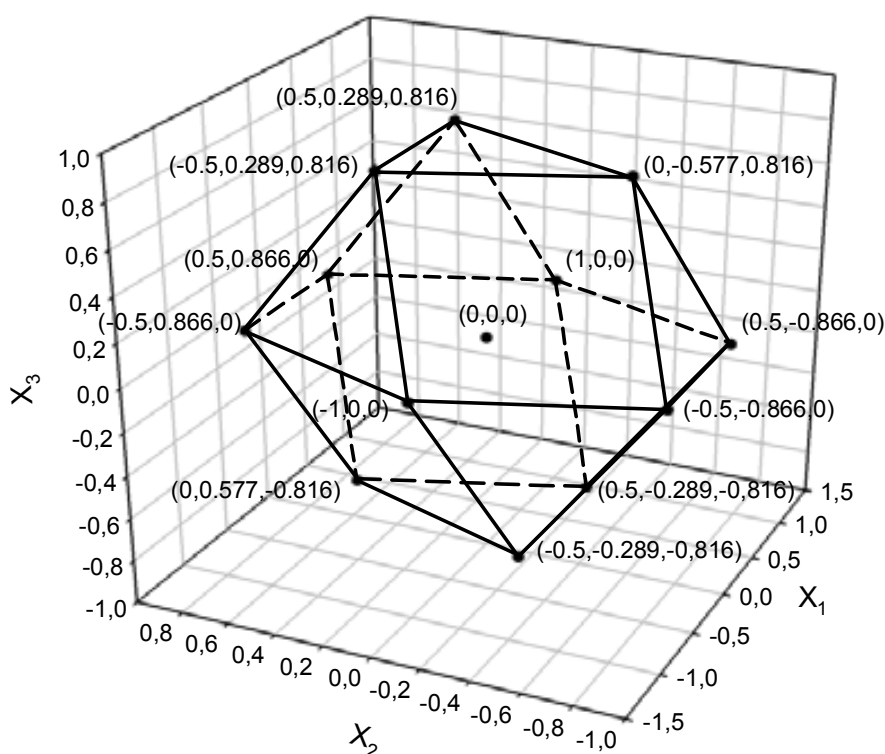


Figura 3.10. Gráfico en 3D del dominio experimental. Puntos que representan los experimentos de la Tabla 3.4.

Los valores óptimos para las concentraciones de D2EHPA, ácido fosfórico y ácido cítrico así encontrados, fueron posteriormente aplicados a los sistemas de membrana para la separación de trazas del uranio (VI). De estos valores óptimos se obtuvieron dos sistemas eficaces denominados sistema 1 y sistema 2, estos nombres se encontrarán asignados a partir de este momento a lo largo del texto, y las concentraciones óptimas obtenidas/seleccionadas podrán verse con más detalle en el capítulo de los resultados [19].

Tabla 3.4. Valores de las variables codificadas x_1 , x_2 y x_3 y sus valores reales correspondientes a las concentraciones de D2EHPA, ácido fosfórico y cítrico respectivamente.

Número de Experimento	x_1	x_2	x_3	D2EHPA mol/L	Ácido fosfórico mol/L	Ácido cítrico mol/L
1	1	0	0	0,05	0,455	0,452
2	0,5	0,87	0	0,038	0,717	0,452
3	0,5	0,29	0,816	0,038	0,54	0,698
4	-1	0	0	0,001	0,455	0,452
5	-0,5	-0,9	0	0,014	0,192	0,452
6	-0,5	-0,3	0,816	0,014	0,367	0,206
7	0,5	-0,9	0	0,038	0,192	0,452
8	0,5	-0,3	0,816	0,038	0,367	0,206
9	0	0,58	0,816	0,025	0,63	0,206
10	-0,5	0,87	0	0,014	0,717	0,452
11	-0,5	0,29	0,816	0,014	0,541	0,698
12	0	-0,6	0,816	0,025	0,28	0,698
13	0	0	0	0,025	0,455	0,452
14	0	0	0	0,025	0,455	0,452
15	0	0	0	0,025	0,455	0,452

3.2. Membranas Líquidas de Volumen

Los sistemas de membranas líquidas de volumen (*Bulk Liquid Membranes*, BLM), se han utilizado con el objetivo de separar y recuperar trazas de Uranio (VI) (en forma del ión uranilo), tanto en muestras sintéticas como en muestras reales. De este modo, se diseñó el sistema de membrana de volumen trabajando a las condiciones químicas óptimas en los correspondientes sistemas de distribución líquido-líquido y obtenidas a través del mencionado diseño de experimentos Doehlert, tanto para el medio de recuperación y la cantidad de sus componentes, como para la cantidad de agente extractante. De estas condiciones, se obtuvieron dos sistemas químicos diferentes, los cuales se denominaron sistema 1 y sistema 2, y son los utilizados en los sistemas de BLM (Tabla 3.5). Así, se utiliza el D2EHPA como agente transportador o *carrier*, y se utiliza la mezcla de ácido fosfórico y cítrico como agentes de recuperación en la fase receptora a las concentraciones correspondientes a los dos sistemas (Tabla 3.5).

Tabla 3.5. Valores de concentración del agente transportador (D2EHPA) y los agentes de recuperación (mezcla de ácido cítrico y ácido fosfórico) para los dos sistemas utilizados en la membranas líquidas de volumen [19-Anexo 2].

Nombre	D2EHPA (mol/L)	Ácido Cítrico (mol/L)	Ácido fosfórico (mol/L)
Sistema 1	0,004	0,450	0,646
Sistema 2	0,001	0,150	0,407

3.2.1. Estudios de transporte

Dos cilindros concéntricos de vidrio conforman la celda del sistema de BLM utilizado en este proyecto de tesis. El cilindro interior tiene un diámetro interno de 1 cm y el cilindro exterior tiene un diámetro interno de 5,5 cm (no se tiene en cuenta el grosor del material de vidrio). Ambos cilindros separan la fase acuosa de alimentación y la fase acuosa receptora, las cuales a su vez están en contacto con la fase membrana o membrana líquida (fase orgánica). La fase acuosa de alimentación se sitúa en la parte más externa de la celda, entre cilindros, y consiste en 100 mL de una solución de nitrato de uranio (a la misma concentración de uranio (VI), 0,10 mg/L usada en los estudios de distribución líquido-líquido) y ajustada a pH=3,0 con ácido nítrico. En el cilindro interior se sitúa la fase acuosa receptora, un volumen de 10 mL de solución, compuesta por la mezcla de ácido fosfórico y cítrico. Siendo así la relación de volúmenes en las fases acuosas de 10:1 y de esta forma este sistema permite tener un factor de preconcentración teórico de 10. Por último, en la parte superior, sobre ambas soluciones y en contacto con ellas se añaden 25 mL de la membrana líquida (que consiste en una solución de D2EHPA en queroseno).

Los experimentos de transporte con este sistema de BLM se realizan a temperatura ambiente (24°C), en agitación constante a 800 rpm en el interior de ambos cilindros (externo e interno), utilizando un Agitador magnético GAMA BASIC ACS-160. Se toman muestras periódicamente a diferentes tiempos, para así poder caracterizar la evolución del transporte del uranio (VI) desde la fase acuosa de alimentación hasta la fase acuosa receptora, pasando por la fase membrana (tiempos de 1, 2, 3, 4, 6 y 24 horas). La toma de muestra se realizó mediante un sistema de recirculación, utilizando una bomba peristáltica (Spetec, modelo Perimax12, Alemania) y evitando así la contaminación de la muestra acuosa con la fase orgánica, y minimizando a su vez el volumen de muestra extraído del sistema de BLM. Se muestra un esquema del montaje experimental en la Figura 3.11.

Una vez ensayado y comprobado el funcionamiento del sistema de BLM con soluciones sintéticas de nitrato de uranilo, se procede a realizar los mismos experimentos pero utilizando muestras reales. En este caso las muestras reales utilizadas son muestras procedentes de la lixiviación de sedimentos de desechos de la industria productora de fosfato bicálcico, proporcionadas por el LRA de la UAB.



Figura 3.11. Esquema de las membranas líquidas de volumen, usando sistema de recirculación de la muestra para posteriormente tomar alícuotas no contaminadas de la fase orgánica.

La preparación de los sedimentos fue la siguiente:

- i) Se homogeniza la muestra.
- ii) En los vasos de digestión o lixiviación (HP500) se pesan 0,2 g de cada muestra
- iii) Se adicionan 10 mL de agua regia.
- iv) Se procede a la digestión en un horno de microondas (MARS 5, CEM Corporation, USA). El método utilizado en la digestión trabaja a una potencia máxima de 1200 W, con rampa de temperatura de 5 minutos hasta llegar a los 180°C, manteniendo esta temperatura 10 minutos.
- v) Una vez digerida totalmente la muestra, se traspa a un matraz aforado de 50 mL que se enrasa con agua milliQ, previo ajuste del pH del medio a 3,00 con adición de NaOH.
- vi) Cuando la muestra está en las condiciones de pH requeridas, se procede a realizar el experimento de transporte con el sistema de BLM.
- vii) Todas las muestras acuosas de la fase de alimentación (que contiene la muestra real) y de la fase de recuperación (receptora) son monitoreadas mediante el ICP-MS (como se detalla en el apartado 3.1.4.3).

Una vez determinado el uranio (VI) se procede a realizar el tratamiento de datos. En este caso, se utilizan 5 términos distintos para caracterizar los sistemas de BLM diseñados como: el porcentaje de concentración, porcentaje de extracción, porcentaje de recuperación, factor de preconcentración, flujo (J_S) en la fase de *stripping*, tanto para el Sistema 1 como para el Sistema 2.

3.3. Membranas Líquidas Soportadas y Membranas Poliméricas Modificadas

En este caso, una vez comprobado el funcionamiento del sistema de BLM, se traslada a sistemas de membranas líquidas soportadas (*Supported Liquid Membranes*, SLM), donde se minimiza el volumen de fase membrana. En este caso, la fase membrana sigue siendo una fase líquida orgánica, en esta ocasión impregnada en los poros de un soporte polimérico adecuado, por lo que la cantidad de volumen de esta fase se minimiza [25]. Por otro lado, el diseño experimental de los sistemas de SLM permite un mejor contacto con las respectivas fases acuosas comparando con los correspondientes sistemas de BLM. Se utilizan también las condiciones químicas correspondientes a los sistemas químicos optimizados (concentración del agente transportador o *carrier* y de los agentes de recuperación) y denominados Sistema 1 y Sistema 2, ya mencionados en la Tabla 3.5 [19]. También se utiliza una fase membrana de D2EHPA en queroseno que impregnará al soporte polimérico. Respecto al soporte polimérico, se usan tanto membranas de tipo comercial de Fluoruro de Polivinilideno (PVDF) como membranas poliméricas de Polisulfona (PSf) sintetizadas en el propio laboratorio [26]. Finalmente, recordar que como fase de recuperación se trabaja con una solución mezcla de ácido fosfórico y cítrico a las concentraciones correspondientes a cada Sistema 1 y Sistema 2.

En el caso de las membranas poliméricas modificadas (*Polymeric Membrane Modified*, PMM), realiza un estudio en el cual el D2EHPA escogido como *carrier* para el uranio (VI), estuviera incrustado dentro de la membrana polimérica de polisulfona. De este modo, en este caso se estudian los procesos de extracción y recuperación del uranio (VI) usando diferentes condiciones químicas, para el proceso de extracción y recuperación.

En un principio, se estudia y se pone a punto los sistemas de SLM utilizando una solución sintética de nitrato de uranilo ajustada a pH=3, y posteriormente se trabaja con muestras reales. Las MUESTRAS REALES estudiadas son aguas intersticiales de desechos de la industria de formación del *yellow cake* [19] Las muestras han sido suministradas por el *Laboratori de Radiacions Ambientals* (LRA), del *Departament de Física* de la UAB.

En este apartado se encuentra la metodología experimental utilizada para la preparación de membranas poliméricas, tanto para las membranas líquidas soportadas como para las membranas poliméricas modificadas. Por otro lado, también recopila las técnicas de caracterización de las membranas SLM y MPM.

3.3.1. Preparación de membranas poliméricas de polisulfona

La síntesis de membranas de PSf ya sean líquidas soportadas o poliméricas modificadas con D2EHPA, se desarrolla en los laboratorios de nuestro grupo de investigación (*Grup de Tècniques de Separació, GTS*). Como ya se ha mencionado anteriormente, en este trabajo se han hecho servir la PSf y el PVDF (membrana comercial de Millipore) como soportes de las membranas líquidas [25] para el transporte del uranio (VI). Estos polímeros son ampliamente utilizados en sistemas de transporte mediante membrana soportada, ya que son soportes poliméricos que presentan una elevada estabilidad química.

El procedimiento usado para la preparación de la membrana de polisulfona se basa en la técnica de inversión de fase por precipitación por inmersión. La preparación de membranas por inversión de fase, es un proceso por el cual un polímero es transformado de forma controlada de estado líquido a estado sólido. La técnica de precipitación por inmersión, es un proceso de uso muy habitual. La solidificación se produce al cambiar el entorno del polímero desde una disolución de polisulfona y DMF a una mezcla de dos disolventes miscibles (DMF/Agua) uno de los cuales hace precipitar el polímero ya que no puede disolverlo. La membrana polimérica se prepara a temperatura ambiente mezclando 10% en peso de PSf con dimetilformamida (DMF) y agitando vigorosamente durante 12 horas. Cuando se pretende modificar la membrana para así sintetizar las membranas de polisulfona modificadas (PMM), el reactivo extractante escogido para el uranilo (D2EHPA), es añadido a la mezcla de

PSf+DMF, en donde el porcentaje de polisulfona es del 15% para este tipo de membranas.

Una vez obtenida la disolución ya sea de PSf+DMF o de PSf+D2EHPA+DMF, se procede a la preparación de la membrana, depositando una película de la disolución de membrana sobre una tela de poliéster no tejido (Hollytex® 3329, GA, USA) y controlando el grosor de la película con una barra peliculadora (*casting knife*). Una vez extendida toda la disolución sobre el poliéster, se introduce el conjunto en un baño de agua termostatzado a 4°C, de modo que precipita el polímero puesto que el agua del baño desplaza al DMF del film. En la Figura 3.12 se observa un esquema del procedimiento de preparación por inversión de fase por precipitación [5], que se llevó a cabo para la síntesis de membranas poliméricas sin modificar y modificadas

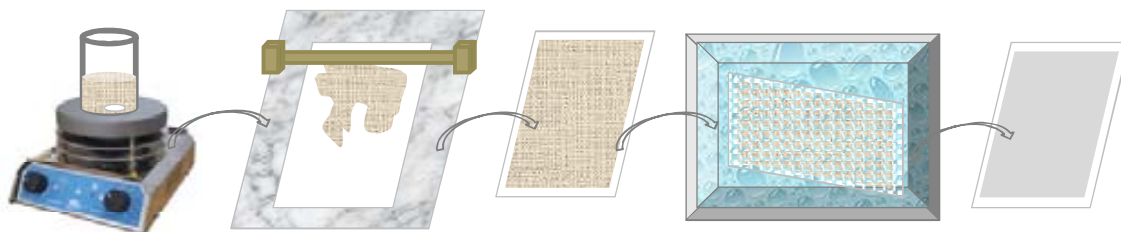


Figura 3.12. Fases de la técnica de precipitación por inmersión paso a paso.

Para la preparación de la membrana líquida soportada, las membranas comerciales de PVDF y las membranas sintetizadas de PSf, se impregnan con una solución de D2EHPA en queroseno. Se utiliza un baño de ultrasonidos durante 5 minutos para facilitar la impregnación en los poros de ambos soportes poliméricos.

3.3.2. Condiciones químicas usadas en los sistemas de membranas líquidas soportadas

En el caso de la impregnación de las membranas líquidas soportadas, bien sean con soporte de tipo comercial como es el caso del PVDF o bien con soporte sintetizado de PSf, se utilizan soluciones de D2EHPA a las concentraciones determinadas previamente en el diseño de experimentos para el Sistema 1 y para el Sistema 2. En este sentido, la impregnación de las membranas poliméricas con D2EHPA en queroseno, se observan comportamientos distintos para la membrana de PSf sintetizada en el laboratorio, respecto a la de PVDF comercial. La impregnación se

realiza en todos los casos sumergiendo las membranas en la disolución del D2EHPA en queroseno y en un baño de ultrasonidos durante un tiempo determinado.

Para el caso de las membranas de PVDF fue posible trabajar a distintos tiempos sin problemas, mientras que para las membranas de PSf fue necesario trabajar a tiempos cortos (menores a 10 minutos) para evitar la disolución del polímero (se debe tener en cuenta que la PSf es parcialmente soluble en queroseno, siendo este el disolvente de la solución de *carrier*).

Cabe recordar las concentraciones correspondientes para cada sistema: Sistema 1 consiste en una concentración del *carrier* (D2EHPA en queroseno) de 0,004 mol/L, y fase de recuperación conteniendo una mezcla de ácido cítrico 0,450 mol/L y ácido fosfórico 0,646 mol/L. En cuanto al Sistema 2 consiste en una concentración de *carrier* de 0,001 mol/L, y fase de recuperación con una mezcla de ácido cítrico 0,150 mol/L y ácido fosfórico 0,407 mol/L, estas condiciones también se pueden observar en la Tabla 3.5 descrita anteriormente en el apartado 3.2.

3.3.3. Condiciones químicas usadas en los sistemas de membranas líquidas poliméricas modificadas con D2EHPA

En este caso, se usaron cuatro sistemas con diferentes condiciones químicas para la extracción y recuperación del uranio (VI) mediante el sistema de membranas de polisulfona modificadas con D2EHPA (PMM), estos sistemas se recopilan en la Tabla 3.6, en donde se indican como: S1_PMM, S2_PMM, S3_PMM y S4_PMM.

Tabla 3.6. Condiciones químicas establecidas para los sistemas de membranas de polisulfona modificadas con D2EHPA para el proceso de extracción y recuperación del uranio (VI).

Nombre	<i>Carrier</i> en la solución de preparación de PSf		Agentes de Recuperación o Receptores	
	D2EHPA (mol/L)	Ácido cítrico (mol/L)	Ácido fosfórico (mol/L)	
S1_PMM	0,004	0,450	0,646	
S2_PMM	0,1	0,450	0,646	
S3_PMM	0,1	0,395	0,728	
S4_PMM	0,1	-	5	

3.3.4. Estudios de transporte en los sistemas de membranas líquidas soportadas y poliméricas modificadas

En los sistemas de membranas ya sean líquidas soportadas o de polisulfona modificadas con D2EHPA, los estudios de transporte se llevan a cabo en celdas compuestas por dos compartimentos separados por una ventana donde se coloca la fase membrana. En estos compartimentos se colocan, a un lado la solución acuosa de carga con el analito de interés, y al otro lado la solución de recuperación, como se puede apreciar en la Figura 3.13.

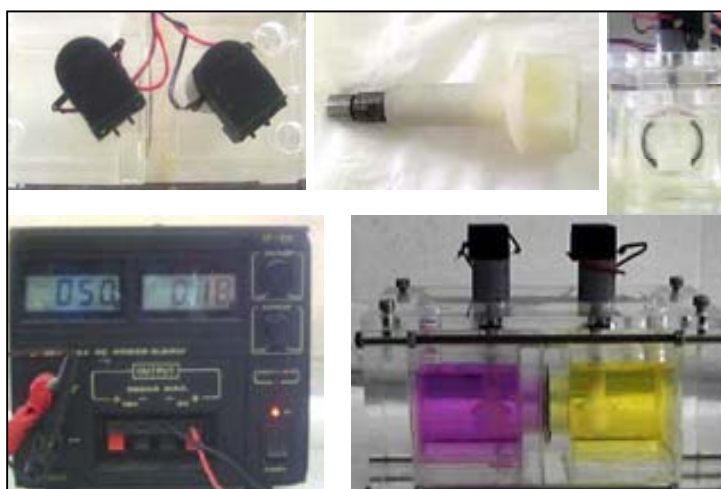


Figura 3.13. Esquema de las celdas y sus equipos accesorios, de derecha a izquierda y de arriba abajo: motores, agitadores individuales, compartimiento de la celda, fuente de alimentación y celda completamente armada para los experimentos de transporte de metales usando SLM ó PMM.

En todos los casos el volumen de la fase de alimentación o carga es de 200 cm^3 (Figura 3.13). En cuanto al volumen de solución receptora o fase de *stripping*, en condiciones estándar se utiliza el mismo volumen 200 cm^3 , mientras que cuando se añade el objetivo de preconcentrar al uranio (VI), se trabaja con 75 cm^3 . El área efectiva de la membrana es de 12 cm^2 . Las celdas incorporan unos agitadores, que funcionan mediante unos motores eléctricos (*Maxon A-max*) que incorporan un aspa de teflón que permite mantener la solución homogénea a lo largo del experimento. La velocidad de agitación de los motores (v) en revoluciones por minuto (rpm) se puede calcular según la ecuación 3.2:

$$v = V \cdot k \cdot \emptyset \quad (3.2)$$

donde V es el voltaje, k es la constante de velocidad y \emptyset el rendimiento de los motores. La corriente suministrada por la fuente de energía se mantiene constante a

5V (c). En este tipo de motores la constante de velocidad es 873 rpm/V y el rendimiento es de 0,60; lo que implica una velocidad de 2620 rpm [27].

En este caso, también se estudia el comportamiento del sistema de transporte y/o preconcentración del uranio (VI) sacando muestras de ambos compartimentos periódicamente, concretamente a 1, 2, 3, 4, 5 y 24 horas, con el fin de evaluar los porcentaje de extracción y recuperación del analito. En cada caso se toman 200 μ L de muestra de cada una de las fases acuosas, y posteriormente se determina la concentración de uranio (VI) en las muestras mediante el ICP-MS. A continuación, se procede al tratamiento de los datos obtenidos. En este caso también se calculan el porcentaje de concentración en las fases acuosas de *feed* y de *stripping*, de donde se deducen los porcentajes de extracción, porcentajes de recuperación. En el caso de sistemas con preconcentración, se halla el Factor de Preconcentración, y para el estudio del transporte del ión se estudian parámetros como el Flujo en la fase de *stripping* (J_s), y el coeficiente de Permeabilidad (P), en los diferentes sistemas de membranas. Todos estos parámetros aquí mencionados serán descritos y detallados en el apartado 3.4.

3.4. Estudios del Transporte en los Sistemas de Membranas

Este apartado muestra las ecuaciones utilizadas para el tratamiento de datos, una vez hecha la determinación del uranio (VI) mediante el ICP-MS en cada una de las fases acuosas de *feed* y de *stripping*, como en cada uno de los sistemas de membrana estudiados, como es el caso de las membranas líquidas de volumen (apartado 3.2), líquidas soportadas y poliméricas de polisulfona modificadas (apartado 3.3).

3.4.1. Estudio del proceso de extracción y recuperación

Para obtener información del comportamiento de los sistemas de membrana BLM, SLM y PMM, respecto a la separación, recuperación y preconcentración (si es el caso), del uranio (VI), se tratan los resultados obtenidos del análisis de determinación del metal, correspondiente a cada una de las fases acuosas (según la forma indicada). Cuando los sistemas de membranas son sistemas sin preconcentración, por un lado, se calculan los porcentajes de concentración tanto en la fase de *feed* como en la fase

de *stripping* (%C_f y %C_s respectivamente), los porcentajes de extracción (%E) y de recuperación (%R) del analito, como se muestra en las ecuaciones 3.3, 3.4 y 3.5 [28].

$$\%C_f = \frac{C_t}{C_0} \times 100 \quad (3.3)$$

$$\%E = \left(1 - \frac{C_t}{C_0}\right) \times 100 \quad (3.4)$$

En el caso del %C_s, es igual al %R como se indica a continuación:

$$\%R = \frac{C_t}{C_0} \times 100 \quad (3.5)$$

donde C_t es la concentración del analito en un tiempo determinado y C₀ es la concentración inicial en la fase de carga o fase de *feed*.

En el caso de los sistemas de preconcentración del uranio (VI), en los cuales los volúmenes de las disoluciones acuosas de alimentación y receptora son distintos, la expresión que se utiliza para calcular el porcentaje de recuperación es la descrita en la ecuación 3.6. Por otro lado, el factor de preconcentración (PF) se calcula usando la expresión 3.7.

$$\%R = \frac{(\text{moles})_t}{(\text{moles})_o} \times 100 \quad (3.6)$$

$$PF = \frac{(\text{moles})_f}{(\text{moles})_o} \quad (3.7)$$

donde (moles)_t son las moles del analito en un tiempo determinado y (moles)_o son los moles presentes en la disolución de alimentación inicial, y (moles)_f corresponde a los moles del analito en la fase de recuperación.

3.4.2. Estudio del flujo (J_s)

El flujo se define como la velocidad del transporte de masa del soluto a través de la membrana. Se utiliza el flujo para evaluar el rendimiento de las membranas. Según la primera ley de difusión de Fick, la velocidad de difusión (dc/dt) de un soluto a través de un área (A), se conoce como flujo (J_s) dado en unidades de mg/cm²min [21,22]. Este se calcula tal y como se indica en la ecuación 3.8 (teniendo en cuenta que la concentración inicial en la fase receptora o fase de *stripping* es cero).

$$J = C_s \times \frac{V}{A \times t} \quad (3.8)$$

donde C_s es la concentración del uranio (VI) en la fase de recuperación, V es el volumen de la fase de recuperación, A es el área efectiva de la membrana, y t es el tiempo transcurrido.

3.4.3. Estudio del coeficiente de permeabilidad (P)

Se define el coeficiente de permeabilidad en relación al flujo, como una velocidad de transporte, y se calcula usando la ecuación 3.9 [2,8].

$$-\ln\left(\frac{C_t}{C_o}\right) = \left(\frac{A \times P}{V}\right) \times t \quad (3.9)$$

donde P es el coeficiente de permeabilidad (cm/min), C_0 y C_t son la concentración inicial del uranio (VI) en la fase de alimentación a tiempo cero y a un tiempo t respectivamente, A es el área efectiva de la membrana y V es el volumen en la fase de carga. A partir de la representación de los valores de $-\ln(C_t/C_0)$ frente al tiempo, la pendiente de la recta permite obtener dicho coeficiente de permeabilidad (P).

3.5. Técnicas de Caracterización de las Membranas Líquidas Soportadas y de las Membranas Poliméricas Modificadas

En este apartado se presentarán las diferentes técnicas de caracterización de las membranas líquidas soportadas y membranas poliméricas de polisulfona modificadas con D2EHPA, empleadas para la separación y/o preconcentración del uranio (VI), tanto en muestras sintéticas como en muestras reales, y mediante dos sistemas químicos optimizados previamente. Se caracterizan las membranas antes y después de su uso, en la mayoría de los casos.

Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Se utilizaron microscopios electrónicos de barrido el EVO® MA 10 (Zeiss) y MERLIN FE-SEM (Zeiss) (Figura 3.14), los dos equipos ubicados en el laboratorio de microscopía electrónica de la UAB. Previamente el análisis SEM de las muestras, en algunos casos es necesario un determinado procedimiento de preparación de la muestra. En general, las membranas se introducen en nitrógeno líquido y posteriormente se “parten” de forma regular, de tal manera que este procedimiento

permitirá la posibilidad de obtener imágenes transversales, de los poros y su distribución a lo largo del grosor de la membrana. En algunos casos, es necesario someter las membranas a un proceso de metalizado con Au, en una cámara de vacío a 24°C y empleando una intensidad de 15mA durante 200 segundos, así se recubren las membranas con aproximadamente unos 30 nm de dicho metal [29,30,31].

Para finalizar, las muestras se depositan en un portaobjetos especial del microscopio, y posteriormente se procede a su análisis. En este sentido los microscopios utilizados en este estudio permitieron obtener las imágenes deseadas y también permitieron realizar el estudio por microanálisis por espectroscopia de dispersión de energía de rayos X (EDS) y así caracterizar la membrana conociendo los elementos presentes de forma cualitativa.



Figura 3.14. Equipos de microscopía electrónica de barrido, utilizados para la caracterización de las membranas estudiadas.

Microscopía de Fuerza Atómica (AFM)

Las muestras se analizan en un equipo de microscopía de fuerza atómica (AFM). En el caso de todos los estudios de microscopía de fuerza atómica (AFM) se cuenta con la colaboración de la Dra. M^a José Esplandiu del *Quantum Nanoelectronics Group* del Centro de Investigación en Nanociencia y Nanotecnología (CIN2) situado en el campus de la *Universitat Autònoma de Barcelona*.

Las muestras se depositan sobre un portamuestras, el cuál es puesto sobre un cristal piezoeléctrico. Las fotografías de AFM se registran en modo intermitente (*tapping*), con

una frecuencia de 70 kHz, utilizando puntas (*cantilevers*) de silicio. Esta técnica permite obtener información sobre la altura relativa de cada punto analizado de la superficie de la muestra, y por medio de tratamientos estadísticos se puede calcular el parámetro de rugosidad de cada punto. Se obtiene un valor de rugosidad promedio que se puede comparar entre membranas, sobre todo si se observa que son homogéneas en la superficie [29].

Espectroscopia Infrarroja por Reflectancia Total Atenuada (ATR-FTIR)

La caracterización de todos los sistemas de membranas líquidas soportadas o poliméricas modificadas con D2EHPA, mediante los estudios de espectroscopia de infrarrojo por reflectancia total atenuada (ATR-FTIR) se cuenta con la colaboración del Dr. Fernando Carrillo del del Departamento de Ingeniería Química e INTEXTER de la *Universitat Politècnica de Catalunya*.

Se registra el espectro de infrarrojo (IR) de las muestras de membrana en modo ATR (*Attenuated Total Reflection*) [32,33]. Esta es una técnica de muestreo utilizada en medidas de IR, la cual se produce cuando una radiación infrarroja entra en un cristal ATR transmisor y de alto índice de refracción. El cristal está diseñado para permitir una reflexión interna total que crea una onda evanescente sobre la superficie del cristal. Esta onda se extiende a la muestra que se mantiene en contacto íntimo con el cristal, registrándose el espectro de infrarrojo del analito.



Figura 3.15. Equipo de Infrarrojo utilizado para la caracterización de membranas en los sistemas de SLM y PMM.

Para este análisis se estudiaron las muestras de membrana sin previa preparación (antes y después de su uso). El software permite restar automáticamente el ruido de fondo (*background*) de los espectros obtenidos. El equipo (Nicolet, model Avatar 320,

USA), utilizado para registrar los espectros de infrarrojo se puede observar en la Figura 3.15.

3.6. Síntesis de Nanopartículas para su Aplicación como Superficies SERS en la Determinación del Ión Uranilo

El objetivo de la síntesis de nanopartículas utilizadas como superficies SERS es la determinación del ión uranilo. Así pues en este apartado se recopila la metodología experimental realizada en este estudio para la elaboración de diferentes tipos de nanopartículas bien sean de oro o bien sean de plata.

En una primera parte se tratan los procedimientos utilizados en las síntesis de nanopartículas de oro (AuNPs) [34], y posteriormente modificadas con ácido aminometil fosfónico o APA (AuNPs-APA) [35]. También se presenta la metodología utilizada para la modificación de la superficie de resinas de intercambio iónico con AuNPs y las mismas modificadas con Ácido Aminometil Fosfónico (APA), usadas también para la determinación del ión uranilo por SERS.

Una segunda parte, trata de la preparación y aplicación de otro sustrato SERS que consiste en una nueva síntesis, en este caso de nanopartículas de plata (AgNPs) con temperatura controlada [36].

Una tercera parte se presenta otro tipo de superficie, en este caso se trata de realizar la síntesis de nanopartículas de plata en una matriz polimérica funcionalizada en este caso Poliéteréter cetona sulfonada (SPEEK funcionalizado) [37].

En todos los casos, las nanopartículas sintetizadas fueron utilizadas para la determinación del ión uranilo por Espectroscopia Raman de Superficie Mejorada (*Surface Enhanced Raman Spectroscopy*, SERS).

3.6.1. Síntesis de nanopartículas de oro

Cabe destacar que en esta parte del estudio se cuenta con la colaboración de la Dra. María Muñoz quien forma parte de nuestro grupo de investigación GTS de la

Universitat Autònoma de Barcelona y del Dr. Jorge Macanás, de la *Universitat Politècnica de Catalunya*, del campus de *Terrassa*.

La síntesis de nanopartículas monodispersas de oro (AuNPs) se lleva a cabo siguiendo el método de Dotzauer [34]. Para evitar cualquier tipo de contaminación que pueda interferir en la síntesis de las nanopartículas, todo el material de vidrio se limpia previamente con agua regia (3 partes de HCl y 1 parte de HNO₃) y se enjuaga con agua desionizada. La metodología de la síntesis de las AuNPs consiste en hacer una disolución de la sal de H₂AuCl₄•3H₂O (Sigma-Aldrich) a una concentración de 0,001 mol/L. Esta solución se lleva a ebullición con agitación constante a 500 rpm. Del mismo modo, y simultáneamente, 10 mL de una solución de citrato de sodio dihidratado a una concentración de 0,04 mol/L (Na₃C₆H₅O₇•2H₂O, de Sigma-Aldrich) se lleva a ebullición. Cuando ambas soluciones llegan a la ebullición, esta segunda solución se adiciona rápidamente a la solución de oro. Después de alrededor de 20 segundos, la mezcla toma una tonalidad oscura de color borgoña, como se puede ver en la Figura 3.16a, lo cual es ya indicativo de la formación de las nanopartículas de oro deseadas. Una vez sintetizadas éstas, fueron caracterizadas por Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM, JEOL JEM-2011) y Espectroscopia de Absorción Ultravioleta-Visible (UV-Vis, UNICAM y modelo UV-2-200). Después de la caracterización de la solución de AuNPs, ésta solución se utiliza para su posterior modificación con APA como se indica a continuación.

Modificación de las nanopartículas de oro con ácido aminometil fosfónico

De acuerdo al procedimiento de modificación de nanopartículas de oro reportada por Ruan *et al.*, [35], las AuNPs sintetizadas previamente se modifican con ácido aminometil fosfónico (NH₂CH₂P(O)(OH)₂, APA de AlfaAesar). En el procedimiento, se adiciona 0,1g de APA a 20 mL de solución AuNPs, y se afora a 50 mL con agua desionizada. En este sentido una vez es agregado el agente modificador APA, el color rojo violáceo característico de las AuNPs cambia a un color violeta característico de las AuNPs-APA, en el transcurso de 3 horas de reacción, tal y como se puede observar en la Figura 3.16b.

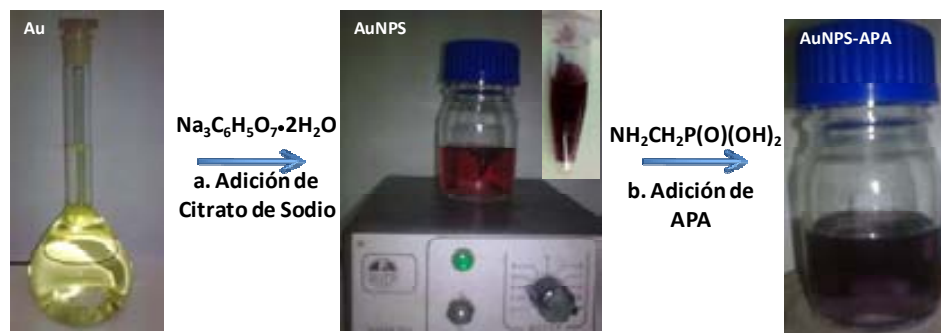


Figura 3.16. Síntesis y modificación de las nanopartículas de oro. a) Adición de citrato para la síntesis de las AuNPs, y b) Adición de APA para la modificación de las AuNPs (AuNPs-APA).

Una vez realizada la modificación de las nanopartículas, esta solución se centrifuga a 14000 rpm durante 15 minutos (en una centrifugadora Beckman modelo J2-21), obteniéndose una solución la cual visiblemente era transparente con muy pocas partículas color violeta en el fondo del tubo y/o pegadas en las paredes de éste, siendo difícil su separación. Estas partículas se separan de la solución transparente, se diluyen con un poco de agua (aproximadamente 3,5 mL). Se analiza esta solución por UV-Vis, no obteniéndose señal. También se caracteriza por TEM donde las AuNPs-APA se observan más aglomeradas respecto a las AuNPs sin modificar. Finalmente, se utilizan las AuNPs-APA para ensayar la determinación del ión uranilo por SERS.

Modificación de superficies de resinas con nanopartículas de oro

Se modifican dos tipos de resinas, catiónicas y aniónicas. En este caso las resinas son tipo gel, siendo la resina catiónica de poliestireno sulfonado $R-SO_3^-Na^+$ (C100E, de Purolite) y la resina aniónica de amonio cuaternario a base de poliestireno $R_4-N^+Cl^-$ (A400E, de Purolite). Se adicionan 3,6 g de resina bien sea catiónica o bien aniónica a una solución de 5 mL de AuNPs. Se dejan en agitación, en un agitador tipo *vortex* TSS, durante 3 horas a 80 rpm. Una vez pasado el tiempo destinado a la impregnación de las resinas, se separan por decantación y se dejan secar. Destacar que en el caso de las resinas catiónicas, no es perceptible a la vista un cambio de color que indique su impregnación, por lo cual se descarta su modificación y aplicación posterior. En cambio, en el caso de las resinas aniónicas, sí que se observa el cambio de color de amarillo a borgoña (característico de la presencia de AuNPs). De este modo, la modificación de las nanopartículas presentes en la resina aniónica se realiza añadiendo 5 mL de una solución de APA 0,02 mol/L a las resinas, dejándolas en contacto y agitación *vortex*, también durante 3 horas a 80 rpm. Se observa al final el

cambio de color correspondiente a la modificación de las AuNPs a AuNPs-APA, que es de rojo violáceo a violeta. En la Figura 3.17 se observan las resinas aniónicas A400E sin modificar y modificadas con AuNPs-APA. Una vez preparado el sustrato SERS (las resinas aniónicas modificadas con AuNPs-APA) se ponen en contacto con una solución de nitrato de uranilo 500 mg/L, y se analiza por el microscopio Raman.

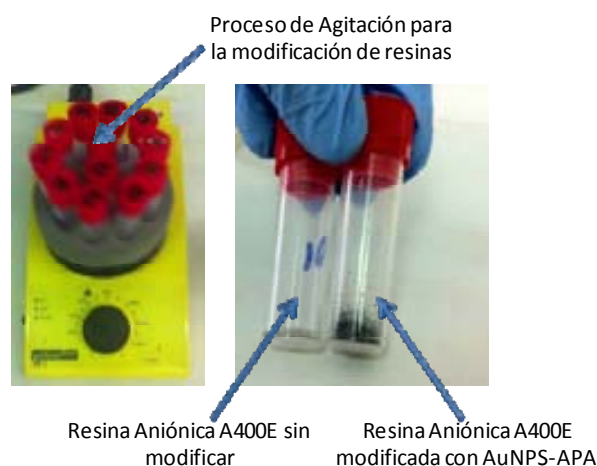


Figura 3.17. Proceso de modificación de las resinas aniónicas con AuNPs-APA.

3.6.2. Síntesis de nanopartículas de plata (formación de espejos de plata)

Este estudio se realiza con la colaboración del grupo de investigación *Novel Energy-Oriented Nanomaterials* dirigido por el Dr. Pedro Gómez, del Centro de Investigación en Nanociencia y Nanotecnología (CIN2) situado en el campus de la *Universitat Autònoma de Barcelona*.

El esquema utilizado en la síntesis de la matriz del espejo de plata, se puede observar en la Figura 3.18. Dos soluciones, una de 0,5 mol/L de AgNO_3 (Sigma-Aldrich) y otra de 0,5 mol/L de Polivinilpirrolidona (PVP, Sigma-Aldrich), son usadas en esta síntesis, que consiste en el crecimiento y ensamblaje de AgNPs. La solución de PVP se trasvasa a una botella *Pyrex* (resistente a 200°C). A continuación se introduce un vaso de precipitados pequeño (de 10 mL de capacidad) conteniendo 5 mL de la solución de nitrato de plata, evitando que se mezclen las soluciones directamente. Se cierra la botella *Pyrex*, y se sitúa el conjunto en un baño de silicona a temperatura constante de 145 °C durante 45 minutos. Es necesario mantener la temperatura lo más exacta y precisa posible. Pasado el tiempo requerido, se observa la formación del espejo de Ag (AgNPs), en donde el proceso ocurrido es la reducción de Ag^+ a Ag^0 , en forma de un

film de nanopartículas de plata desnudas (AgNPs), sin necesidad de ningún agente estabilizador (como lo es el citrato para las AuNPs). Probablemente, a la temperatura del proceso, se genera una atmósfera adecuada que interviene en el proceso de reducción de la plata. Por ello, se determina la composición del vapor generado dentro del sistema de reacción diseñado, de forma cualitativa. Se encuentra presencia de etanol(g), isopropanol(g) y acetaldehído(g), tal y como se reporta en la literatura [36,37].

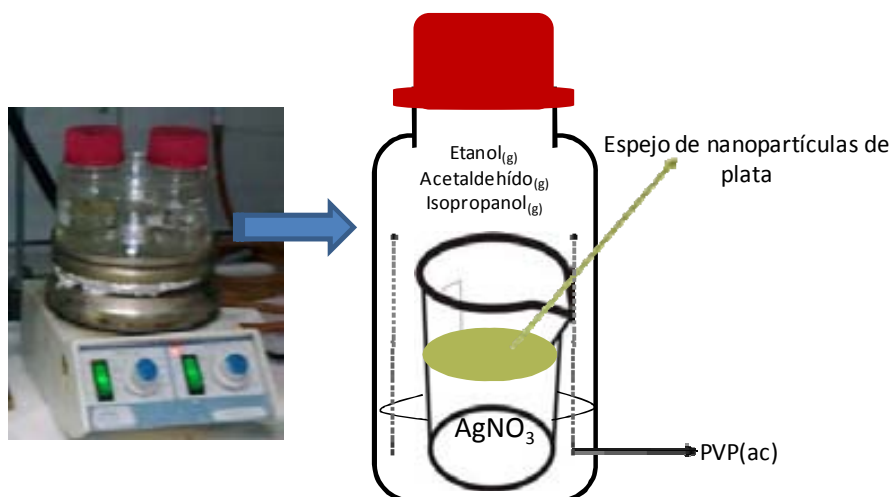


Figura 3.18. Esquema de la síntesis de la matriz del espejo de plata AgNPs.

Destacar que las AgNPs fueron caracterizadas por TEM (JEOL JEM-2011), por SEM (MERLIN FE-SEM, Zeiss) y AFM (*Molecular Imaging Pico Spm*).

La toma de muestra del *film* de nanopartículas se hace sobre sustratos de silicio de un tamaño medio de 1 cm², siendo el sustrato y las AgNPs la superficie SERS para la determinación del ión uranilo. Una vez preparada la superficie SERS de este modo, se utiliza adicionando 10 µL de nitrato de uranilo a pH=3 y a diferentes concentraciones (desde 0 a 50 mg/L), y se deja secar antes del análisis por Raman.

3.6.3. Síntesis de nanopartículas de plata en una matriz polimérica funcionalizada (SPEEK)

Este estudio cuenta con la colaboración de la Dra. María Muñoz, quien forma parte de nuestro grupo de investigación GTS de la *Universitat Autònoma de Barcelona*.

La preparación de AgNPs en una matriz polimérica funcionalizada sigue una metodología en la cual no es necesario preparar ningún combinado de reactivos, ya que la matriz polimérica dispone de los grupos funcionales necesarios, en este caso con grupos sulfónicos SO_3^- . El proceso de preparación de las AgNPs en el SPEEK, se muestra en la Figura 3.19, y se puede resumir la síntesis intermatricial desarrollada por [38] como un procedimiento secuencial de carga-reducción de la plata.

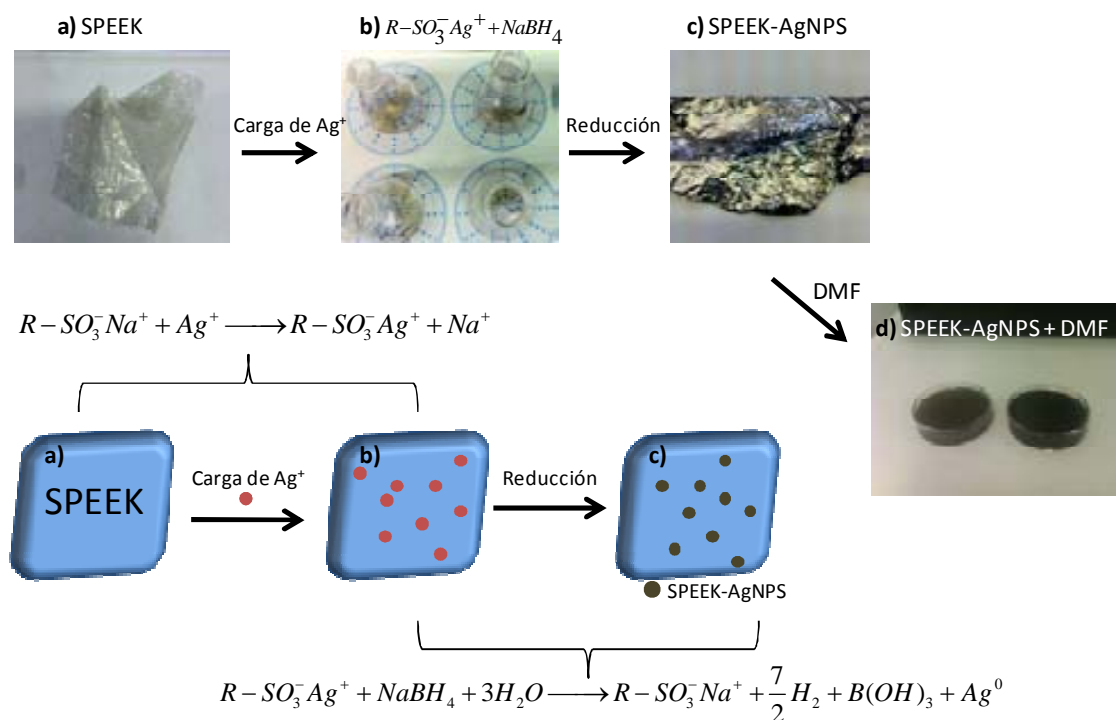


Figura 3.19. Esquema de preparación de las nanopartículas de plata en SPEEK. a) Fragmento SPEEK; b) Fragmento SPEEK con Ag^+ en presencia del reductor NaBH_4 ; c) Fragmento SPEEK-AgNPs y d) Disolución del Fragmento SPEEK-AgNPs en DMF.

La fase de carga se inicia con la inmersión de un fragmento de matriz polimérica SPEEK funcionalizada con grupos sulfónicos (preparado por el grupo de investigación colaborador) en una solución de nitrato de plata 0,1 mol/L (Sigma-Aldrich). Posteriormente, después de 20 minutos de intercambio, el soporte polimérico se separa y es lavado con abundante agua desionizada. Así los grupos sulfónicos del polímero se cargan con los iones Ag^+ , según una reacción de intercambio iónico. Después se procede a la reducción *in-situ* de los iones metálicos por inmersión en una solución del agente reductor (NaBH_4 0,1 mol/L), durante 5 minutos. Como resultado, los iones Ag^+ se reducen a Ag^0 y se forman las nanopartículas en la matriz polimérica.

En la Figura 3.19 se muestra un esquema de los procesos que tienen lugar y las reacciones químicas implicadas. Posteriormente la matriz polimérica con las nanopartículas de plata (SPEEK-AgNPs) se disuelve en 10 mL de DMF tanto para su caracterización por TEM, como para su respectiva aplicación como sustrato SERS para la determinación del ión uranilo mediante espectroscopia Raman. En este sentido la preparación de la muestra se realiza de la siguiente manera: se toman 10 mL de solución de SPEEK-AgNPs en DMF y se depositan en una caja *petri*, posteriormente se añaden 25 μ L de nitrato de uranilo a diferentes concentraciones (desde 0 a 50 mg/L).

3.6.4. Técnicas de caracterización de las nanopartículas

La caracterización mediante análisis por microscopía electrónica de barrido (SEM) como mediante microscopía electrónica de transmisión (TEM), así como la correspondiente preparación de las muestras, se realizan en el laboratorio de microscopía de la *Universitat Autònoma de Barcelona*. Por otro lado, en el caso de los estudios de microscopía de fuerza atómica (AFM) se cuenta con la colaboración de la Dra. M^a José Esplandiu del *Quantum Nanoelectronics Group* del Centro de Investigación en Nanociencia y Nanotecnología (CIN2) situado en el campus de la *Universitat Autònoma de Barcelona*.

Las nanopartículas preparadas se caracterizan mediante Microscopía de Transmisión Electrónica (TEM). De forma adicional, en el caso de las resinas de intercambio aniónico A400E modificadas con oro y de los espejos de plata, se utiliza la técnica de Microscopía Electrónica de Barrido (SEM). Para la caracterización del espejo de plata también se usa la Microscopía de Fuerza Atómica (AFM).

Microscopía de transmisión electrónica (TEM)

Esta técnica ha sido utilizada para la caracterización de nanopartículas tanto de oro como de plata. Los equipos utilizados se muestran en la Figura 3.20. En los casos de las nanopartículas de oro sin modificar y modificadas con APA en solución, así como para el espejo de plata, se utiliza el microscopio JEOL JEM-2011: este microscopio de transmisión electrónica tiene una alta resolución digitalizada. Está equipado con una cámara CCD Gatan 895 USC 4000^o y con un portamuestras JEOL de doble inclinación.

En el caso de las nanopartículas de plata inmovilizadas en la matriz polimérica funcionalizada de SPEEK (SPEEK-AgNPs), se disuelve este material en DMF, y se analiza la solución en TEM. El microscopio TEM utilizado en este caso es el JEOL JEM-1400: este microscopio es de alto rendimiento y alto contraste equipado con dos cámaras digitales CCDGATAN 794 y MSC 600 HP. Tiene un portamuestras de inclinación única.

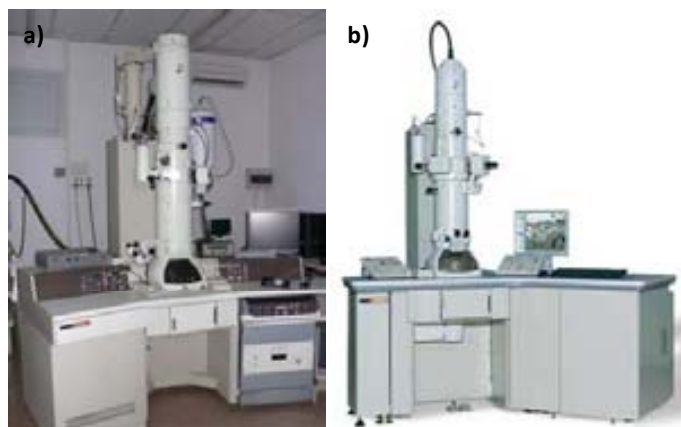


Figura 3.20. Microscopios de transmisión electrónica a: JEOL JEM-2011 y b: JEOL JEM-1400.

Microscopía electrónica de barrido (SEM)

En el caso de los espejos de plata AgNPs depositados sobre un sustrato de silicio y de las resinas de intercambio aniónico A400E modificadas con AuNPs-APA, se analizan en un equipo de microscopía electrónica de barrido MERLIN FE-SEM (Zeiss). El núcleo del MERLIN es la columna GÉMINIS II mejorada, que con un sistema de doble condensador alcanza una resolución de imagen de 0,8 nm. El equipo permite realizar análisis tales como la espectroscopia de energía dispersiva de rayos X (EDS) y análisis de la difracción de electrones retrodispersados (EBSD).

Cabe destacar que para el análisis de las resinas de intercambio iónico A400E y las modificadas, la preparación de la muestra se realiza en el laboratorio de Servicio de Microscopía Electrónica de la UAB. A una esfera de resina se le aplica una gota de epóxido de tal manera que permite realizar un corte transversal de la misma, y poder obtener así imágenes en el SEM tanto de la capa superficial como de su interior.

Microscopía de fuerza atómica (AFM)

La muestra del espejo de plata se analiza en un equipo de Microscopía de Fuerza Atómica AFM (*Molecular Imaging Pico Spm*). Como se ha comentado anteriormente, el espejo de plata se deposita sobre un sustrato de silicio, el cual, en este caso es puesto sobre un cristal piezoeléctrico. Las fotografías de AFM se registran en modo intermitente (*tapping*), utilizando puntas (*cantilevers*) de nítrito de silicona y de silicio.

3.6.5. Condiciones de la experimentales de la técnica SERS

Para llevar a cabo este estudio se cuenta con la colaboración del grupo de investigación dirigido por el Dr. Drimitri V. Petrov del *Institut de Ciències Fotòniques* (ICFO) en *Castelldefels*. Las medidas Raman se llevan a cabo utilizando un microscopio Raman confocal (Renishaw InVia RE04), este equipo se puede ver en la Figura 3.21.



Figura 3.21. A la izquierda Microscopio Raman (Renishaw InVia RE04) y a la derecha lentes del microscopio, zona de ubicación de la muestra y zona del láser.

En el proceso de determinación del ión uranilo, se emplea una línea de excitación de 514 cm^{-1} proporcionada por un láser de estado sólido con una potencia de aproximadamente 20 mW, el cual incide sobre la muestra. En el caso de las nanopartículas de oro y sus respectivas modificaciones, así como en el de las resinas modificadas y del espejo de nanopartículas de plata, el haz fue focalizado en la muestra mediante un objetivo de 100X en el microscopio (para muestras sólidas). De otro modo, en el caso de la solución del SPEEK-AgNPs el haz fue focalizado en la muestra mediante un objetivo de 20LWX (para muestras líquidas, SPEEK-AgNPs disuelto en DMF). Una vez se añade la solución de ión uranilo a los distintos sustratos,

los espectros del ión se registran entre 300 y 1200 cm^{-1} en modo de barrido, con un tiempo de exposición de 60 s y una acumulación de 3 barridos. Todos los datos espectrales obtenidos se tratan utilizando el software Renishaw Wire v3.2.

3.7. Bibliografía

- [1] Manual de sistemas integrats de gestió, Centre d'innovació i desenvolupament empresarial (CIDEM), Departament de treball i indústria, Generalitat de Catalunya, (2004).
- [2] J.P. Shukla, S.K. Misra, Carrier-mediated transport of uranyl ions across tributyl phosphate-dodecane liquid membranes, *J. Membrane. Sci.*, 64 (1991) 93.
- [3] W.W. Schulz, J.D. Navratil, *Science and technology of tributyl phosphate: Synthesis properties reactions and analysis*, CRCPRESS, First edition, Florida, (1982).
- [4] M. Resina, *Desenvolupament de noves membranes per a la millora de la seva estabilitat: Caracterització i estudi comparatiu de les diferents membranes envers al transport de metalls en solucions aquoses*, Tesis doctoral, Universitat Autònoma de Barcelona, (2008).
- [5] C. Ekberg, A. Enarsson, C. Gustavson, A. Landgren, J.O. Liljenzin, L. Spjuth, Partitioning and transmutation, Annual report, Department of Nuclear Chemistry, Chalmers University of Technology, Göteborg, (2000).
- [6] M. Johansson, J. Alstad, J.P. Omtvedt, G. Skamemark, A comparison of the extraction of carrier-free ^{176}Lu , ^{177}Lu and ^{99}Mo with U , Th , Am , Cm , La , Ce , Tm , Yb , Lu and Hf into Aliquat 336 in toluene from nitric, phosphoric, and sulphuric acid media, *Radiochim. Acta.*, 91(2003) 351.
- [7] A.M. St John, R.W. Catrall, S.D. Kolev, Extraction of uranium (VI) from sulfate solutions using a polymer inclusion membrane containing di-(2-ethylhexyl) phosphoric acid, *J. Memb. Sci.*, 364 (2010) 354.
- [8] S.K. Singh, S.K. Misra, M. Sudersanan, A. Dakshinamoorthy, Studies on the recovery of uranium from phosphoric acid medium by D2EHPA/n-dodecane supported liquid membrane. *Sep. Sci. Tech.*, 1 (2009) 169.
- [9] X-B. Sun, H-F. Du, Z-Y. Yang, Z-M. Zhou, Extraction of uranium (VI) with di(2-ethylhexyl) phosphoric acid using a hollow fiber membrane extractor, *J. Radioanal. Nucl. Ch.*, 245 (2000) 421.
- [10] A. Sohair, E. Reefy, A. Hisham, Liquid-liquid extraction of uranium from phosphoric acid by HDEHP-Cyanex 921 Mixture, *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, 69 (1997) 271.
- [11] J.E. Quinn, D. Wilkins, K.H. Soldenhoff, Solvent extraction of uranium from saline leach liquors using DEHPA*/Alamine 336 mixed reagent, *Hydrometallurgy* 134 (2013) 74.
- [12] C.T. Huang, T.C. Huang, Kineticst of the coupled transport of uranium (VI) across supported liquid membranes containing bis (2-ethylhexyl) phosphoric acid as a mobile carrier, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 27 (1988) 1681.
- [13] C. Palet, *Permeació de vanadi a través d'una membrana líquida suportada contenint clorur de tricaprillmetilamoni como a transportador*, Tesis doctoral, Universitat Autònoma de Barcelona, (1990).
- [14] P.N. Palei, Analytical chemistry of uranium, *Separation of uranium*, *Ann. Arbor* (1970); 47: 245-320.

- [15] R. Bloch, A. Finkelstein, O. Kedem, D. Vofsi, Metal-ion separation by dialysis through solvent membranes, *I & C. Process. Des. Dev.* 6 (1967) 231.
- [16] E.H. Baley, J.F.W. Mosselmans, P.F. Schofield, Uranyl-citrate speciation in acidic aqueous solutions an XAS study between 25 and 200°C, *Chem. Geol.*, 216 (2005) 1.
- [17] N.T. El-Hazek, M.S. El Sayed, Direct uranium extraction from dihydrate and hemi-dihydrate wet process phosphoric acids by liquid emulsion membrane, *J. Radioanal. Nucl. Ch.* 257 (2003) 347.
- [18] S. Sifniades, T. Largman, A.A. Tunick, F.W. Koff, Recovery of uranium from phosphoric acid by means of supported liquid membranes, *Hydrometallurgy*, 7 (1981) 201.
- [19] A.M. Candela, J. Coello, C. Palet, Doehlert experimental design as a tool to study liquid-liquid systems for the recovery of uranium (VI) traces, *Sep. Purif. Technol.* Submitted, reference number: SEPPUR-D-13-00.616. (Anexo 2)
- [20] J.S. Gill, U.R. Marwah, B.M. Misra. Transport of samarium(III) and uranium(VI) across a silicone-supported liquid membrane using di-(2-ethylhexyl) phosphoric acid and tributyl phosphate as mobile carriers. *Separ. Sci. Technol.*, 29 (1994) 193.
- [21] Skoog D. A., West D. M. y Holler F.J. *Fundamentos de Química Analítica*. Ed. Reverte. Barcelona. 1997.
- [22] A.M. Garcí, L. Cuadro, A. Lupiae, F. Alé, M. Romá, Sequential response surface methodology for multioptimization in analytical chemistry with three-variable Doehlert designs, *Anal. Chim. Acta.*, 348 (1997) 237-246.
- [23] L.C. Ferreria S., W.N:L. dos Santos, C.M. Quintella, B.B. Neto, J.M. Bosque-Sendra, Doehlert matrix: a chemometric tool for analytical chemistry-review, *Talanta*. 63 (2004) 1061-1067.
- [24] M. Bosque-Sendra, M. Nechar, L. Cuadros, M.F. Molina, Optimization of analytical methods by using doehlert's designs, *Anal. Proc. Including. Anal. Commun.*, 32 (1995) 375-377.
- [25] M. Mulder, *Basic principles of membrane technology*, Klumer Academic Publishers, Dordrecht, (1992).
- [26] A. Conesa, T. Gumí, J. Coello, C. Palet, Near infrared spectroscopy: a novel technique for classifying and characterizing polysulfone membranes, *J. Memb. Sci.* 300 (2007) 122.
- [27] M. Resina, *Desenvolupament de noves membranes per a la millora de la seva estabilitat: Caracterizació i estudi comparatiu de les diferents membranes envers al transport de metalls en solucions aquoses*, Tesis doctoral, Universitat Autònoma de Barcelona, (2008).
- [28] M. Resina, C. Fontàs, C. Palet, M. Muñoz, Comparative study of hybrid and activated composite membranes containing Aliquat 336 for the transport of Pt(IV), *J. MEmb. Sci.*, 311 (2008) 235.
- [29] A. Cano, *Membranes porimèriques enzimàtiques: Aplicació al tractament de biomassa vegetal per a la recuperació d'oligosacàrids*, Tesis doctoral, Universitat Autònoma de Barcelona, (2006).

- [30] Characterization of activated composite membranes by solute transport, contact angle measurement, AFM and ESR, *J. MEMB. Sci.*, 212 (2003) 123.
- [31] C. Bath, M.C. Gonçalves, A.T.M. Pires, J. Roeder, B.A. Wolf, Asymmetric polysulfone and polyethersulfone membranes: effects of thermodynamic conditions during formation on their performance. *J. Memb. Sci.*, 169 (2000) 287.
- [32] T. Boccaccio, A. Bottino, G. Capannelli, P. Piaggio, Characterization of PVDF membranes by vibrational spectroscopy, *J. Memb. Sci.*, 210 (2002) 315.
- [33] I. Gancarz, G. PożAniak, M. Bryjak, Modification of polysulfone membranes 1. CO₂ plasma treatment, *Eur. Polym. J.*, 35 (1999) 1419.
- [34] D.M. Dotzauer, J. Dai, L. Sun, M.L. Bruening, Catalytic membranes prepared using layer-by-layer adsorption of polyelectrolyte/metal nanoparticles films in porous supports, *Nano Lett.*, 6 (2006) 2268.
- [35] C. Ruan, W. Luo, W. Wang, B. Gu, Surface-enhanced raman spectroscopy for uranium detection and analysis in environmental samples, *Anal. Chim. Acta.*, 605 (2007) 80.
- [36] O. Ayyad, D. Muñoz-Rojas, P. Gómez-Romero, Direct synthesis of a macroscopic array of naked Ag nanoparticles, *Chem. Commun.*, 47 (2011) 11285.
- [37] O. Ayyad, Novel strategies for the synthesis of metal nanoparticles and nanostructures, Tesis doctoral, Universitat de Barcelona (2011).
- [38] J. Bastos-Arrieta, A. Shafir, A. Alonso, M. Muñoz, J. Macanás, D.N. Muraviev, Donnan exclusion driven intermatrix synthesis of reusable polymer stabilized palladium nancatalysts, *Catal Today*, 193 (2012) 207.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Como se ha ido comentado en los diferentes apartados de la introducción, el objetivo de este estudio es el desarrollo de sistemas de membranas que permitan la separación y preconcentración de trazas de uranio (VI) y, a su vez, desarrollar diferentes métodos de análisis de este elemento, empleando técnicas que permitan su determinación y cuantificación.

Por ello, los resultados obtenidos durante este trabajo de investigación se presentan a continuación, estructurados en cinco partes que pretenden dar respuesta a tales objetivos. La primera parte recopila los resultados relacionados con los estudios de sistemas de extracción y recuperación líquido-líquido (LLE y LLR, respectivamente) aplicados al uranio (VI), en la forma del ión uranilo (UO_2^{2+}). El sistema químico optimizado es el que se pretende aplicar en los sistemas de membrana. Esta optimización, como ya se ha comentado, se realiza mediante un diseño de experimentos (Doehlert), en colaboración del Dr. Jordi Coello del *Grup de Quimiometria Aplicada del Departament de Química de la Universitat Autònoma de Barcelona*.

Así, la segunda, tercera, cuarta y quinta parte recogen todos los resultados relacionados con el diseño de sistemas de membranas líquidas y con la síntesis y caracterización de membranas poliméricas. Todo ello aplicado al estudio del transporte y preconcentración del ión uranilo, tanto en sistemas de membrana líquida de volumen (BLM), como en membranas líquidas soportadas (SLM) y en membranas poliméricas modificadas (PMM). Destacar que en la caracterización de todos los sistemas de membranas poliméricas, en el caso de los estudios de espectroscopia de infrarrojo por reflectancia total atenuada (ATR-FTIR) se cuenta con la colaboración del Dr. Fernando Carrillo del Departamento de Ingeniería Química e INTEXTER de la *Universitat Politècnica de Catalunya*. En el caso del estudio de la porosidad de las membranas, se cuenta con la colaboración del Dr. Carles Torras Font del *Instituto de Recerca en Energía de Catalunya* (IREC). Por otro lado, en el caso de los estudios de microscopía de fuerza atómica (AFM) se cuenta con la colaboración de la Dra. M^a José Esplandiú del *Quantum Nanoelectronics Group* del Centro de Investigación en Nanociencia y Nanotecnología (CIN2) situado en el campus de la *Universitat Autònoma de Barcelona*. Y en el caso de los análisis de microscopía electrónica de barrido (SEM)

como la microscopía electrónica de transmisión (TEM) los estudios se realizan en el laboratorio de microscopía de la *Universitat Autònoma de Barcelona*.

Por último, la sexta parte comprende todos los resultados obtenidos para la determinación del ión uranilo usando la técnica de SERS (*Surface-Enhanced Raman Spectroscopy*). En este caso, se recopilan los resultados de la detección del ión utilizando diferentes tipos de sustratos, como son nanopartículas de oro adheridas a la superficie de resinas de intercambio iónico, espejos de nanopartículas metálicas de plata, así como la incorporación de nanopartículas de plata en matrices poliméricas. En el caso de la elaboración de nanopartículas de oro las respectivas modificaciones se cuentan con la colaboración de la Dra. María Muñoz de nuestro mismo grupo de investigación (GTS) y del Dr. Jorge Macanás, de la *Universitat Politècnica de Catalunya, del campus de Terrassa*. La parte del estudio de nanopartículas de plata se realiza en colaboración con el grupo de investigación *Novel Energy-Oriented Nanomaterials* dirigido por el Dr. Pedro Gómez, del Centro de Investigación en Nanociencia y Nanotecnología (CIN2) situado en el campus de la *Universitat Autònoma de Barcelona*. También se cuenta con la colaboración del grupo de investigación dirigido por el Dr. Dmitri V. Petrov del *Institut de Ciències Fotòniques* (ICFO).

Es importante añadir que todos los sistemas de membrana han sido estudiados tanto para soluciones sintéticas preparadas en el laboratorio, como posteriormente para soluciones reales obtenidas tanto de sedimentos de residuos industriales (de la industria del fosfato bicálcico) como de aguas intersticiales (provenientes en este caso, de desechos de lodos originados en la industria del *yellow cake*). Todas estas muestras las proporciona, el Laboratorio de Física de Radiaciones Ambientales (LRA) del *Departament de Física* de la UAB, con quien se ha colaborado a lo largo de todo el proyecto de tesis.

4.1. Sistemas de Extracción y Recuperación Líquido-Líquido

En este apartado, se muestran los resultados obtenidos, tanto de los estudios preliminares de los sistemas de LLE, como de la optimización del sistema químico escogido para la extracción y recuperación de trazas del ión uranilo. Como se

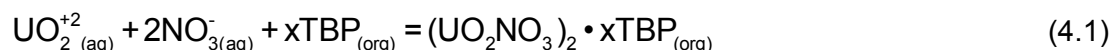
mencionó anteriormente, los sistemas de LLE y de LLR se han desarrollado con soluciones sintéticas de nitrato de uranio, preparadas en nuestro laboratorio.

4.1.1. Resultados preliminares de la extracción líquido-líquido de uranio

Para el proceso de extracción (LLE) de uranio (VI), a una concentración de 0,10 mg/L en 2,0 mol/L de ácido nítrico, se ensayan diferentes reactivos orgánicos y disolventes: tributil fosfato (TBP) en dodecano, cloruro de trioctilamonio (Aliquat336) en dodecano-4% dodecanol, y el ácido di-(2-etilhexil fosfórico) (D2EHPA) en queroseno. La concentración de cada reactivo orgánico usado como agente extractante es, en todos los casos, de 0,1 mol/L. En este caso, la concentración del uranio (VI) en las soluciones acuosas iniciales y finales de los diferentes sistemas de LLE se determina con el uso de la técnica de espectrometría alfa (apartado 3.1.4).

Extracción con tributil fosfato (TBP)

La propiedad extractiva del TBP se debe principalmente a su grupo fosforilo, ya que el oxígeno de este grupo coordina a los iones de uranio, generalmente en su estado de oxidación más alto, uranio (VI), permitiendo así la formación de un aducto o solvato. El solvato característico que forma el uranio (VI) con el TBP es $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{TBP}$ [1-6]. La extracción del UO_2^{2+} con TBP se representa mediante la ecuación 4.1:



Los resultados obtenidos en función del porcentaje del uranio que se extrae a lo largo del tiempo se pueden observar en la Figura 4.1. De acuerdo con los resultados obtenidos, la constante de distribución K_D para este sistema de LLE muestra valores que oscilan entre 0,2 y 0,5, realmente bajos para un buen sistema de extracción. Los porcentajes máximos de extracción obtenidos fueron de 27% y 35%, a 8 y 24 horas respectivamente. Teniendo en cuenta que se ha trabajado con concentraciones muy bajas de uranio (VI) y que hay un claro exceso de TBP, es probable que estas condiciones químicas no favorezcan a la formación del solvato, por demasiado exceso del reactivo extractante, y por lo tanto no permitan una buena extracción. A pesar de ello, no se ensayan concentraciones más bajas del agente extractante ($< 0,1$ mol/L) puesto que también se observa experimentalmente que el sistema es menos eficaz que otros sistemas de extracción como son el Aliquat 336 y el de D2EHPA, también objeto de este estudio y mencionados a continuación.

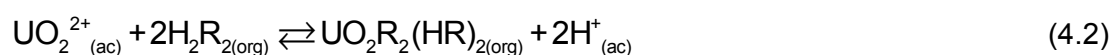
Extracción con Aliquat 336

Los resultados obtenidos para la extracción de soluciones acuosas de uranio (VI) en medio ácido, mediante el uso del agente extractante Aliquat 336 en dodecano con un 4% dodecanol (que favorece la solubilidad del reactivo), se presentan en este apartado. Según Johansson [5], cuando la concentración del ácido nítrico del medio se incrementa, la formación de complejos de MO_2^{2+} con iones nitratos influye en la extracción con Aliquat 336 (donde M representa especies de actínidos con estado de oxidación de +6). Al principio, a concentraciones bajas de ácido, la formación de MO_2^{2+} no es suficiente para tener altas extracciones; en cambio, a medida que éste aumenta, la elevada formación del complejo correspondiente permite a su vez un aumento de la extracción. Las especies extraídas con altas concentraciones de ácido nítrico son, probablemente, de la siguiente forma: $(\text{CH}_3\text{NR}_3)_2 \bullet \text{MO}_2(\text{NO}_3)_4$ y posiblemente y posiblemente: $(\text{CH}_3\text{NR}_3) \bullet \text{MO}_2(\text{NO}_3)_3$ [7,8].

Los resultados del porcentaje de extracción del uranio (VI) en medio ácido con el Aliquat 336 se muestran en la Figura 4.1. En este caso, se pueden apreciar los valores máximos de extracción alrededor del 60-65%, tanto a 8 como a 24 horas. De acuerdo con los resultados obtenidos, en este caso se consigue doblar la eficiencia de extracción encontrada anteriormente con el TBP, puesto que las condiciones químicas del sistema de LLE (tanto respecto a la concentración del ion uranilo, de 0,10 mg/L, así como de la concentración de cada agente extractante, a 0,1 mol/L), probablemente favorecen la formación de pares iónicos (con Aliquat 336) respecto a la formación de solvatos (TBP) con uranio (VI).

Extracción con D2EHPA

Se determina la cinética de extracción de uranio (VI) en medio ácido mediante el uso de D2EHPA como agente extractante en una solución de queroseno. Estudios previos realizados por otros autores muestran el mecanismo de reacción en algunos sistemas de separación de uranio (VI) con D2EHPA [9,10], que se puede representar de la siguiente manera:



donde el D2EHPA es indicado como HR y los subíndices org y ac se refieren a las fases orgánica y acuosa, respectivamente.

Como se puede apreciar en la Figura 4.1, la extracción de uranio (VI) con D2EHPA/queroseno es muy eficiente, con porcentajes de extracción superiores al 90%, en un rango del 94% al 99%. En este caso, probablemente debido a las condiciones químicas experimentales usadas, el agente extractante forma un complejo con el ión uranilo muy estable en la fase orgánica de queroseno.

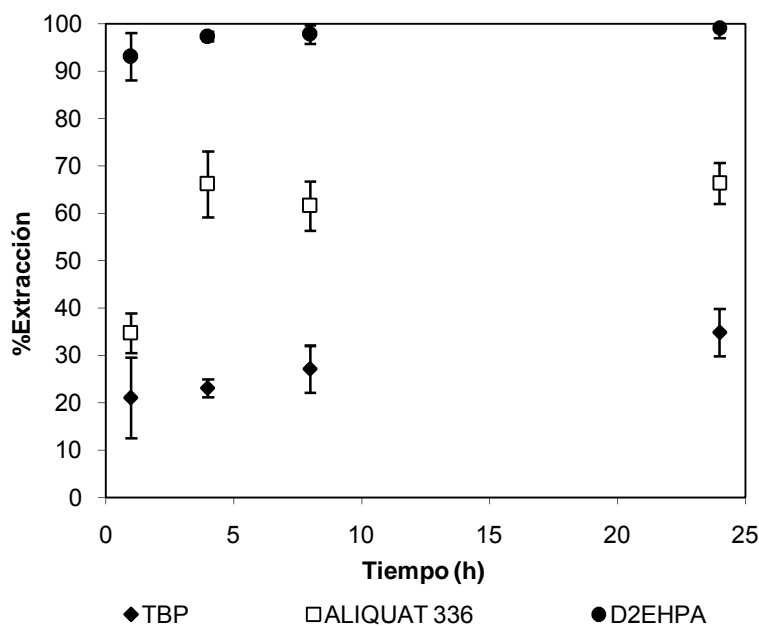


Figura 4.1. Variación del porcentaje de extracción del uranio (VI) en un sistema de LLE. Fase acuosa inicial: UO_2NO_3 0,10 mg/L en medio ácido. Fase orgánica de: TBP/dodecano, Aliquat 336/dodecano-4%dodecanol y D2EHPA/queroseno.

A manera de conclusión, de los diferentes agentes extractantes estudiados a una concentración de 0,1 mol/L, con soluciones de alimentación conteniendo uranio a una concentración de 0,10 mg/L, en medio de ácido nítrico 2 mol/L, se observa que podemos clasificar a estos en orden creciente en cuanto a la eficacia de la extracción del uranio (VI) (ver todos los datos recogidos en la Figura 4.1) según: TBP < Aliquat 336 < D2EHPA. Los porcentajes de extracción del Aliquat 336 adquieren valores considerables (alrededor del 70%), mientras que para el D2EHPA los porcentajes de extracción alcanzan valores por encima del 90%, de manera que se puede considerar en este caso que prácticamente todo el uranio de la fase de alimentación pasa a la fase orgánica. A partir de aquí podemos afirmar que es posible separar uranio (VI) de un medio ácido tanto con el agente extractante Aliquat 336 como con D2EHPA.

4.1.2. Extracción con Aliquat 336 y D2EHPA

En base a los estudios mencionados en el apartado anterior, los mejores resultados para la extracción de uranio (VI) se consiguen con los agentes extractantes Aliquat 336 y D2EHPA (Figura 4.1). Para ello, se procede a caracterizar estos sistemas y se evalúa la influencia de la concentración de uranio (VI) y el pH de la solución de alimentación.

Influencia de la concentración de uranio (VI) en la fase acuosa inicial

Se procede a investigar la influencia de la concentración del ión uranilo en la fase acuosa usando Aliquat 336 y D2EHPA como agentes extractantes con una concentración de 0,1 mol/L y trabajando con soluciones acuosas de alimentación en ácido nítrico (2 mol/L). Los resultados obtenidos se recopilan en la Figura 4.2.

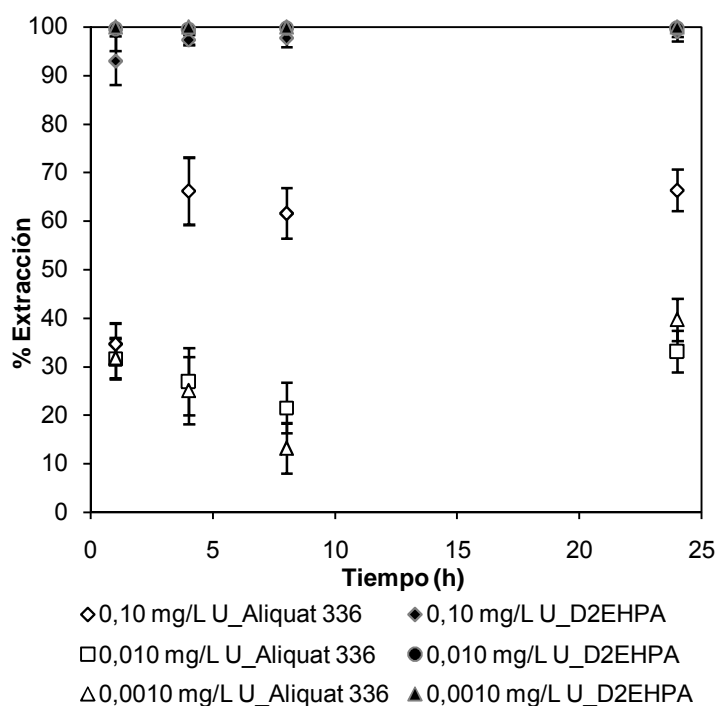


Figura 4.2. Variación del porcentaje de extracción en sistemas de LLE. La fase acuosa inicial contiene distintas concentraciones de UO_2NO_3 : 0,10 mg/L, 0,010 mg/L, y 0,0010 mg/L, en medio de ácido nítrico (2 mol/L). Las fases orgánicas contienen 0,1 mol/L bien de Aliquat 336/dodecano-4% dodecanol o bien de D2EHPA/queroseno.

En el caso de los resultados obtenidos para la extracción del ión uranilo con Aliquat 336, se puede apreciar que la concentración de uranio (VI) influye en la cinética de la extracción (Figura 4.2), permitiendo una mejor distribución hacia la fase orgánica

cuando el ión UO_2^{2+} se encuentra a mayor concentración (0,10 mg/L). En este sentido, el mayor porcentaje de extracción obtenido fue alrededor del 70%, como se mencionó en el apartado anterior. Sin embargo, para los casos en los que las concentraciones del uranio (VI) en la fase acuosa, fueron menores en un factor de 10 y 100 veces, los máximos porcentajes de extracción no alcanzaron el 50% en 24 horas. De estos resultados se puede concluir que una mayor concentración de iones UO_2^{2+} en el rango estudiado, influye a mejorar la eficacia de la extracción a todos los tiempos cuando es el Aliquat 336 quien actúa de agente extractante, como se aprecia en la Figura 4.2.

Por otro lado, el Uranio (VI) es extraído en su totalidad a las concentraciones del estudiadas cuando se usa D2EHPA como agente extractante (Figura 4.2). Así, podemos observar que el D2EHPA muestra mayor eficacia respecto al Aliquat 336 en el rango de concentración de ión uranilo de estudio (desde 0,0010 a 0,10 mg/L), siendo las diferencias mayores entre ambos agentes extractantes a bajas concentraciones de uranio. En tan solo una hora de extracción del ión uranilo con D2EHPA ya se consigue prácticamente la máxima eficacia (> 90% en todos los niveles de concentración de uranio). En este sentido se realiza un estudio cinético a tiempos más cortos, por debajo de la hora, a 10, 20, 30, 40, 50 y 60 minutos. Los resultados obtenidos demuestran que el sistema con D2EHPA es de cinética rápida, puesto que ya a los 10 minutos se consigue la máxima eficacia de extracción (> 90%).

Con estos resultados se escoge al agente extractante D2EHPA para optimizar tanto el sistema de extracción como el de re-extracción del ión uranilo. Para la extracción, se establece un tiempo máximo de 1h (si bien en 10 minutos se ha observado la extracción total del analito, 1h parece conveniente para asegurar resultados reproducibles).

Influencia del pH en la extracción de uranio (VI) con D2EHPA

Se realiza el estudio del efecto del pH de la disolución acuosa inicial (desde pH=1 a pH=4), a diferentes tiempos de contacto (10-60 minutos), y para dos concentraciones de uranio (VI), de 0,10 mg/L y 0,010 mg/L. En este caso se consigue el máximo rendimiento de extracción también en todos los casos (entre 90%-100%).

De acuerdo a la ecuación 4.2, la constante de equilibrio de extracción [K_{ex}] se representa en la ecuación 4.3:

$$K_{ex} = \frac{[UO_2R_2(HR)_2]_{(org)} [H^+]_{(ac)}^2}{[UO_2^{2+}]_{(ac)} [H_2R_2]_{(org)}^2} \quad (4.3)$$

donde (org) y (ac) indican la fase orgánica y acuosa, respectivamente. Teniendo en cuenta la ecuación 4.2 y 4.3, el coeficiente de distribución (K_D) se representa mediante la siguiente expresión 4.4 [10]:

$$K_D = \frac{[UO_2R_2(HR)_2]_{(org)}}{[UO_2^{2+}]_{(ac)}} = \frac{K_{ex} [HR]_{(org)}^2}{[H^+]_{(ac)}^2} \quad (4.4)$$

Así, cuando el D2EHPA es utilizado como agente extractante en el transporte del ión uranilo, teóricamente se puede lograr una mayor eficacia de la extracción si la acidez de la solución disminuye. En el caso de este estudio, no se observa esta influencia del pH, posiblemente debido a otros parámetros químicos del sistema que favorecen la extracción de uranio (VI). Esto es concentración muy baja de uranio (la cual es indirectamente proporcional al K_D) y alta concentración de D2EHPA (la cual es directamente proporcional al K_D), los cuales favorecen el proceso de extracción, puesto que favorecen el K_D .

4.1.3. Estudio de sistemas de recuperación del uranio (VI)

Para el proceso de recuperación (LLR) de UO_2 -D2EHPA de la fase orgánica de queroseno, se ensayan soluciones de ácido nítrico, fosfórico y cítrico, a dos niveles diferentes de concentración (0,10 mol/L y 1,0 mol/L). El ácido nítrico [11] y el ácido fosfórico [10,12] se utilizan comúnmente como agentes de recuperación de cationes, mientras que el ácido cítrico se conoce como un agente complejante de estos, y también para el uranio (VI) en forma del ión uranilo [13], incluso a pH muy bajo [14,15]. Los porcentajes de recuperación obtenidos en cada caso se recopilan en la Figura 4.3. Los máximos porcentajes de recuperación obtenidos, son alrededor del 18% cuando se trabaja con 1,0 mol/L de ácido fosfórico, del 15% con 1,0 mol/L de ácido cítrico, y del 12% con 1,0 mol/L de ácido nítrico. Cuando la concentración de estos agentes de recuperación disminuye a 0,10 mol/L, la recuperación de uranio (VI) sólo se detecta en el caso del ácido fosfórico y con valores muy bajos de recuperación (alrededor del 3%). Ello confirma la elevada estabilidad del complejo de uranio (VI) con D2EHPA, tal y como se ha comentado anteriormente. Los mejores resultados de ácido fosfórico con respecto al ácido nítrico y el valor de recuperación obtenido cuando se utilizó ácido

cítrico, nos llevan a pensar en la posibilidad de ensayar mezclas de ácidos, concretamente se propone la mezcla de ácido fosfórico y ácido cítrico como novedad para la recuperación del ión uranilo. Posiblemente la combinación de las propiedades ácidas del ácido fosfórico, y el carácter complejante del ácido cítrico podrían contribuir a una mejora considerable en la recuperación de uranio (VI).

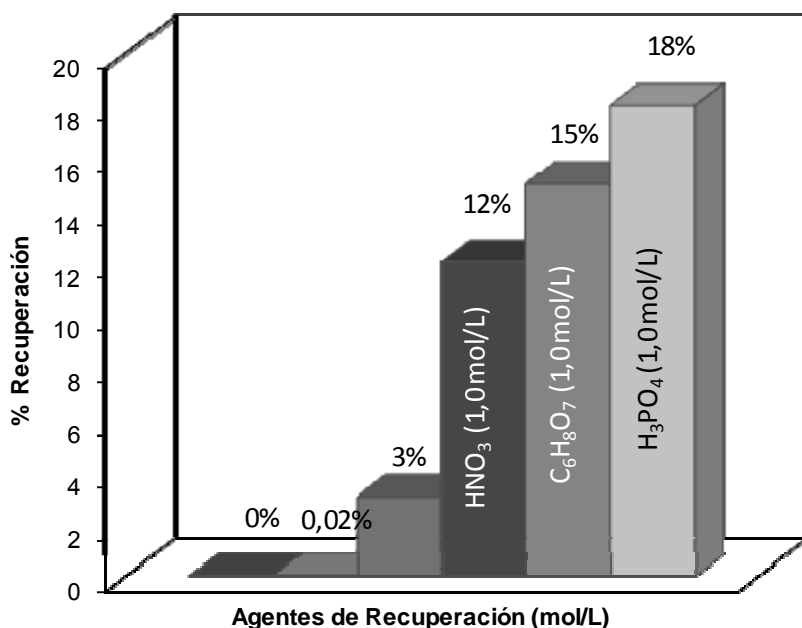


Figura 4.3. Comparación de los porcentajes de recuperación del ión uranilo con los distintos agentes de recuperación utilizados en este estudio, a dos niveles de concentración, en un tiempo de contacto de 24 horas.

Se prepara una mezcla de los ácidos cítrico y fosfórico al mismo nivel de concentración como solución receptora ácida a pH=0,5. Previamente se realiza la etapa de la extracción, como es habitual, a las condiciones químicas ya establecidas (D2EHPA 0,1 mol/L como agente extractante, y 0,10 mg/L de ión uranilo en medio de ácido nítrico a pH=3 como solución de alimentación, y dejando 1 h de tiempo de agitación). Se sigue con la separación de las fases, de modo que la fase orgánica se pone en contacto con la fase de recuperación mezcla de los ácidos, con agitación de 24 h. Esta mezcla de ácido fosfórico y cítrico de 0,800 mol/L de cada uno permite aumentar la recuperación de uranio (VI) hasta un 30% (Tabla 4.1). Para intentar mejorar aún más la recuperación de uranio (VI), se propone trabajar en condiciones en que el complejo en fase orgánica no sea tan estable y, por ello, se ensayan sistemas de extracción-reextracción con menores cantidades de D2EHPA en la solución de

queroseno, siendo las escogidas 0,01 mol/L y 0,005 mol/L. Los resultados de los diferentes sistemas probados a diferentes concentraciones de D2EHPA, a diferentes pHs de la solución receptora, y con distintas composiciones de la solución receptora (con agentes de recuperación individuales o mezclados) se pueden apreciar en la Tabla 4.1.

Tabla 4.1. Recuperación del ión uranilo a distintas concentraciones de D2EHPA.

Fase acuosa inicial del ión uranilo (0,1 mg/L) a pH=3, y fase acuosa de recuperación compuesta por ácido cítrico, ácido fosfórico, o la mezcla de estos (en todos los casos se consigue la extracción total del ión).

Fase de recuperación: ácido cítrico 1 (mol/L)		
D2EHPA mol/L	pH	%Recuperación (± sd)
0,1	1,9	12 ± 0,5
Fase de recuperación: ácido fosfórico 1 (mol/L)		
D2EHPA mol/L	pH	% Recuperación (± sd)
0,1	1,5	18 ± 0,5
Fase de recuperación: Mezcla de ácido cítrico 0,800 (mol/L) y ácido fosfórico 0,800 (mol/L)		
D2EHPA mol/L	pH	% Recuperación (± sd)
0,1	0,5	<u>30 ± 0,5</u>
0,1	1,0	24 ± 0,5
0,1	2,0	14 ± 0,6
0,1	3,0	15 ± 0,5
0,01	1,0	<u>95 ± 5,5</u>
0,01	2,0	72 ± 4,7
0,01	3,0	71 ± 1,5
0,005	1,0	<u>100 ± 0,3</u>
0,005	2,0	86 ± 1,3
0,005	3,0	85± 0,2

Mezclas de ácido cítrico y ácido fosfórico a diferentes pHs iniciales, y ambos a 0,800 mol/L, se ensayan con distintas concentraciones de D2EHPA (desde 0,1 a 0,005 mol/L). Cuando se trabaja con una solución de recuperación compuesta por la mezcla de ácidos a pH ≤1, y la concentración de D2EHPA 0,1 mol/L, se observa un aumento del porcentaje de recuperación de uranio (VI) con un 24% y 30%, respecto al 18% de recuperación obtenido usando el ácido fosfórico como fase de recuperación. De este

modo, cuando se continúa trabajando con la fase de recuperación compuesta por la mezcla de ácidos a diferentes pHs y con una concentración de D2EHPA más baja de 0,01 mol/L y 0,005 mol/L, se observa un notable aumento en la recuperación del ión uranilo con valores máximos de 95% y 100% respectivamente (Tabla 4.1), destacando que los máximos obtenidos se observaron a pH=1. En este sentido, para las concentraciones de D2EHPA mencionadas, los porcentajes de recuperación del uranio (VI), usando como solución de recuperación la mezcla de ácidos a pH=2 y pH=3, también alcanzan valores de recuperación que superan el 71% y 85% respectivamente. De los resultados obtenidos, se observa que las concentraciones del agente extractante y de los agentes de recuperación están estrechamente relacionadas y, por este motivo, se propone optimizar estas condiciones químicas del sistema de estudio mediante un diseño de experimentos.

4.1.4. Diseño de experimentos Doehlert

Debido a la estrecha relación entre los parámetros químicos de concentración de agente extractante y mezcla de agentes de recuperación, se propone obtener un modelo capaz de describir correctamente este sistema de extracción-reextracción de uranio (VI), para obtener así el mejor valor de concentración de los mencionados componentes químicos, de modo que se alcancen altos valores de recuperación de uranio (VI). El uso del diseño de experimentos para hallar la superficie de respuesta fue el método utilizado para alcanzar este objetivo. Entre los distintos tipos de diseños existentes se eligió el de Doehlert porque se requieren el mismo número de experimentos, N , relacionado con el número de variables en estudio, k , como sucede con los diseños de Behnken Box [16,17] ($N = k^2 + k + 1$), aunque este último tiene una estructura que no permite cubrir todo el dominio experimental con un menor número de experimentos respecto a los usados en el diseño compuesto central ($N = 2k + 2k + 1$). Además, tanto en el compuesto central como los diseños Box-Behnken, el número de niveles para cada variable es siempre el mismo (para $k = 3$, $L = 5$ en un diseño compuesto central o $L = 3$ en un diseño de Box-Behnken). En cambio, en el diseño Doehlert la primera variable se estudió a cinco niveles, la segunda a siete niveles y la tercera a tres niveles. Esto permite seleccionar el orden de las variables, estudiando a cinco y siete niveles para las variables más críticas y teniendo en cuenta tres niveles para la variable menos crítica. Las variables seleccionadas para la extracción y recuperación de las trazas de uranio (VI) son: la concentración de D2EHPA como

agente extractante (X_1 , mol/L) y las concentraciones de ácido fosfórico (X_2 , mol/L) y ácido cítrico (X_3 , mol/L), que se mezclan para formar la solución de recuperación.

Tabla 4.2. Valores de las variables codificadas x_1 , x_2 y x_3 y sus valores reales correspondientes a las concentraciones de D2EHPA, ácido fosfórico y cítrico respectivamente. Porcentajes de extracción y recuperación obtenidos para cada uno de los experimentos realizados siguiendo el diseño Doehlert.

Número de Experimento	x_1	x_2	x_3	D2EHPA mol/L	Ácido fosfórico mol/L	Ácido cítrico mol/L	% Extracción (sd=0,2)	% Recuperación (sd=0,5)
1	1	0	0	0,05	0,455	0,452	99,6	12,2
2	0,5	0,8665	0	0,038	0,717	0,452	99,8	43,7
3	0,5	0,289	0,816	0,038	0,54	0,698	99,7	28,1
4	-1	0	0	0,001	0,455	0,452	99,7	88,6
5	0,5	-0,866	0	0,014	0,192	0,452	99,7	24,1
6	-0,5	-0,289	0,816	0,014	0,367	0,206	99,7	51,6
7	0,5	-0,866	0	0,038	0,192	0,452	99,9	3,3
8	0,5	-0,289	0,816	0,038	0,367	0,206	100	11,4
9	0	0,577	0,816	0,025	0,63	0,206	100	54,2
10	-0,5	0,866	0	0,014	0,717	0,452	100	79,7
11	-0,5	0,289	0,816	0,014	0,541	0,698	100	68,5
12	0	-0,577	0,816	0,025	0,28	0,698	98,9	21,1
13	0	0	0	0,025	0,455	0,452	100	38,1
14	0	0	0	0,025	0,455	0,452	100	37,3
15	0	0	0	0,025	0,455	0,452	100	37

En la Tabla 4.2 se observa el diseño de experimentos Doehlert de tres variables, empleado para la optimización de los parámetros mencionados anteriormente, que involucra un número total de 15 experimentos, incluyendo tres repeticiones en el punto central. Este diseño permite que los niveles de cada variable puedan variar de una manera muy eficiente con pocos experimentos. Para evitar la influencia de los diferentes rangos de concentraciones de cada variable, todas ellas se normalizan o codifican de acuerdo a la ecuación 4.5:

$$x_i = \left(\frac{X_i - X_i^0}{\Delta X_i} \right) \quad (4.5)$$

donde x_i es el valor codificado o la variable i^{th} , X_i el valor real, X_i^0 el valor del punto del centro y ΔX_i es el valor del incremento. A continuación se procede al ajuste de una

ecuación polinomial de segundo grado, que en general, sería como la expresada en la ecuación (4.6):

$$Y = b_0 + \sum_{i=1}^n b_i x_i + \sum_{i < j=1}^n b_{ij} x_i x_j + \sum_{i=1}^n b_{ii} x_i^2 \quad (4.6)$$

donde Y es la respuesta predictiva, x_i son las variables independientes, b_0 es el término independiente, b_i son los coeficientes lineales, b_{ii} son los coeficientes de los términos cuadráticos y b_{ij} son los coeficientes de los términos de la interacción correspondiente. Las interacciones de orden superior no son consideradas inicialmente en el modelo. Para el caso del uranio (VI) i de las variables concentración de D2EHPA (1), concentración de ácido fosfórico (2) y concentración de ácido cítrico (3), la ecuación (4.6) corresponde a la ecuación (4.7):

$$Y = b_0 + b_1 x_1 + b_2 x_2 + b_3 x_3 + b_{11} x_1^2 + b_{22} x_2^2 + b_{33} x_3^2 + b_{12} x_1 x_2 + b_{13} x_1 x_3 + b_{23} x_2 x_3 \quad (4.7)$$

El modelo obtenido con la ecuación 4.7 resulta ser muy pobre, con una importante falta de ajuste (probabilidad menor a 0,05) y residuales que no siguen una distribución normal. Después de la incorporación de la interacción entre las tres variables, la situación no mejora, por lo que se propone el uso de una transformación Box-Cox para la respuesta [19] con el objetivo de mejorar el ajuste. La transformación Box-Cox muestra el valor de $\lambda_{\text{máximo}}$ que corresponde a la mejor transformación de la respuesta (Y^*), con un intervalo de confianza superior e inferior, que se representa en la Figura 4.4.

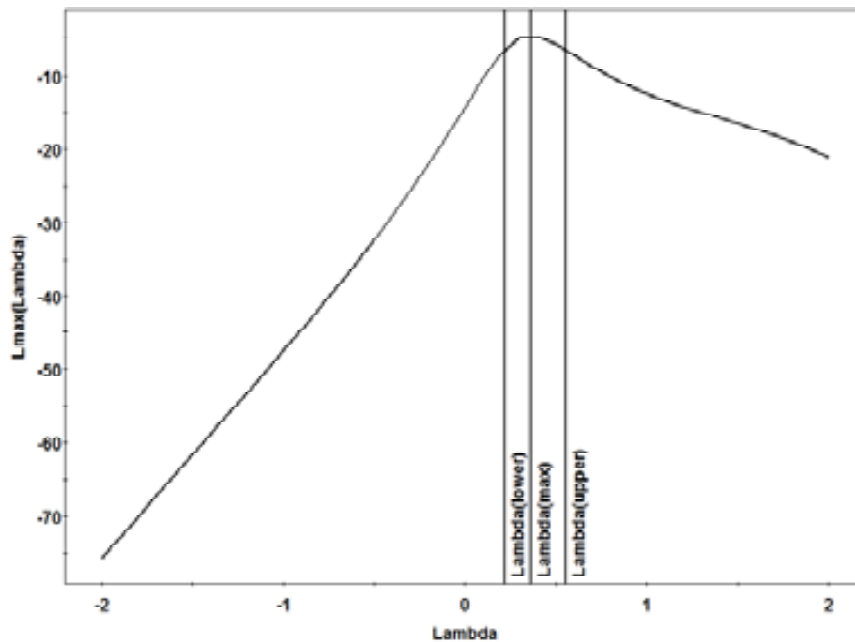


Figura 4.4. Gráfico Box-Cox para la respuesta del diseño experimental. La mejor transformación de la respuesta se logra con $\lambda=0,5$.

A este máximo le corresponde un $\lambda = 0,5$, indicando que este valor es el apropiado para la transformación de Y y que la raíz cuadrada de la respuesta puede normalizar los datos (Y^{λ}). De este modo, los modelos se construyeron con la respuesta transformada:

$$Y^* = \sqrt{Y} \quad (4.8)$$

El mejor modelo incluyó el término correspondiente a la interacción de las tres variables, $x_1x_2x_3$, con resultados de ANOVA que se muestran en la Tabla 4.3.

Tabla 4.3. Tabla de ANOVA para el modelo de la ecuación 4.5, cuando se añade la interacción de tres factores y con la respuesta transformada. N es el número de puntos experimentales, R^2_{Adj} es el coeficiente de determinación ajustado por los grados de libertad (DF) y Q^2 es una medida de la capacidad de predicción del modelo.

% Recuperación	Grados de Libertad (DF)	Suma de cuadrados (SS)	Media de cuadrados MS (varianza)	F-valor	Probabilidad
Total	15	598,83	39,922		
Constante	1	535,396	535,396		
Total Corregido	14	63,4343	4,53102		
Regresión	10	63,4032	6,34032	814,582	0,000 ^a
Residual	4	0,031134	0,007784		
Falta de Ajuste (Error del Modelo)	2	0,026893	0,013447	6,3418	0,136
Error (Replicado Error)	2	0,004241	0,00212		
	N = 15	$Q^2 = 0,986$			
	DF = 4	$R^2_{Adj} = 0,998$			

^aSignificativo $p \leq 0,05$

Los coeficientes de regresión para el modelo se muestran en la Tabla 4.4, donde se observa que, según el valor de probabilidad (p-Valor) correspondiente a cada término, la concentración de ácido cítrico (factor principal), el factor de la interacción cuadrática de la concentración de ácido cítrico, y el factor de interacción entre el ácido fosfórico y ácido cítrico no son significativos.

Tabla 4.4. Coeficientes estimados del modelo de regresión lineal múltiple.

Términos	Coefficientes	Valor	Error estándar de coeficientes	p-Valor
Constante	b_0	6,03	0,051	3,10E-08
D2EHPA	b_1	-2,906	0,051	5,80E-07
Ácido fosfórico	b_2	2,514	0,044	5,60E-07
Ácido cítrico	b_3	0,044	0,044	0,374 ^b
D2EHPA x D2EHPA	b_{11}	0,388	0,08	0,008
Ácido fosfórico x Ácido fosfórico	b_{22}	-0,697	0,079	0,001
Ácido cítrico x Ácido cítrico	b_{33}	0,072	0,076	0,400 ^b
D2EHPA x Ácido fosfórico	b_{12}	0,475	0,102	0,010
D2EHPA x Ácido cítrico	b_{13}	0,372	0,115	0,032
Ácido fosfórico x Ácido cítrico	b_{23}	-0,14	0,112	0,281 ^b
D2EHPA x Ácido fosfórico x Ácido cítrico	b_{123}	-2,368	0,434	0,005

^bNo significativo a $p \geq 0,05$

Para el resto de cálculos, se eliminan del modelo los términos no significativos, aunque tanto la concentración de ácido cítrico como su interacción con el ácido fosfórico no se pueden eliminar, ya que están relacionados jerárquicamente con la interacción de los tres factores ($x_1x_2x_3$). De esta forma la ecuación del modelo es:

$$Y^* = b_0 + b_{11}x_1^2 + b_{22}x_2^2 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_3 + b_{12}x_1x_2 + b_{13}x_1x_3 + b_{23}x_2x_3 + b_{123}x_1x_2x_3 \quad (4.9)$$

La fracción de la variación de la respuesta explicada por el modelo, ajustado por cuatro grados de libertad, que corresponde al valor de R^2_{adj} de la tabla es de 0,998, y la fracción de la capacidad de predicción del modelo, que corresponde a Q^2 , es de 0,986. Ambos valores son una demostración del buen ajuste de la ecuación a los datos experimentales obtenidos. Cuando se utilizan variables codificadas, la ecuación que explica la extracción de iones uranilo con D2EHPA y su recuperación con la mezcla de ácido fosfórico y ácido cítrico, es:

$$Y^* = 6,062 + 0,364x_1^2 - 0,721x_2^2 - 2,906x_1 + 2,514x_2 + 0,045x_3 + 0,475x_1x_2 + 0,372x_1x_3 - 0,140x_2x_3 - 2,347x_1x_2x_3 \quad (4.10)$$

Los coeficientes de la ecuación 4.10 confirman los resultados encontrados en las pruebas anteriores. Los efectos más importantes, aquellos con mayores coeficientes, son la concentración de D2EHPA (x_1), ácido fosfórico (x_2) y la interacción triple ($x_1x_2x_3$). El ácido cítrico por sí solo no fue capaz de mejorar la recuperación del uranilo que produce el ácido fosfórico. El coeficiente negativo para x_1 indica que un aumento en la concentración de D2EHPA hace difícil la recuperación de los iones uranilo, puesto que

estabiliza a éste en la fase orgánica correspondiente; mientras que los coeficientes positivos de x_2 y x_3 indican que un alto valor de la concentración de ácidos favorece la recuperación del uranio (VI). El coeficiente positivo para la interacción entre el D2EHPA y el ácido fosfórico (x_1x_2) indica que cuando aumenta la concentración de ácido fosfórico, la recuperación del uranio (VI) de la fase orgánica es alta a una baja a la concentración de D2EHPA. El papel del ácido cítrico es complejo, el bajo valor de los coeficientes para x_3 y la interacción X_2X_3 , indica que estos términos tienen poca influencia sobre el modelo (son no significativas); así, la concentración de ácido cítrico sólo es significativa en la interacción con D2EHPA (X_1X_3) y la interacción triple. En el primer caso, la recuperación de uranio se ve favorecida a baja concentración de ácido cítrico cuando el D2EHPA se encuentra también en bajo nivel de concentración, pero por el contrario, cuando la concentración del D2EHPA se encuentra en un alto nivel, la recuperación del ión no es favorecida. En la interacción triple, la concentración de ácido cítrico debe estar al mismo nivel de concentración que el ácido fosfórico ya que solo de este modo tiene un efecto significativo en la recuperación de uranio, cuando la concentración de D2EHPA es alta. Probablemente ello es debido a que a altas concentraciones de D2EHPA la estabilidad del complejo de UO_2 -D2EHPA es alta y por lo tanto se requieren condiciones más extremas en la solución de recuperación. En cambio, como ya se ha comentado, la baja concentración de D2EHPA favorece tanto la extracción como la recuperación de uranio (ver Figura 5), confirmándose que la mezcla de los ácidos cítrico y fosfórico favorecen la etapa de recuperación.

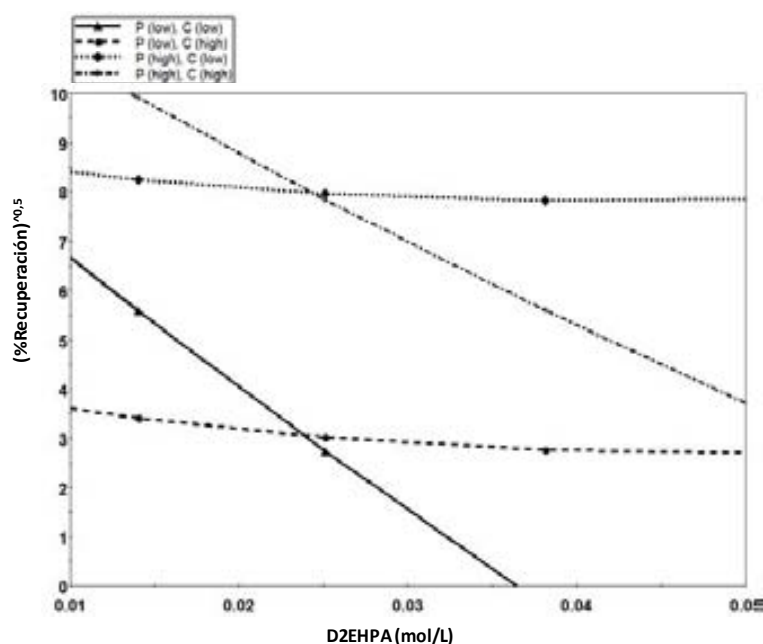
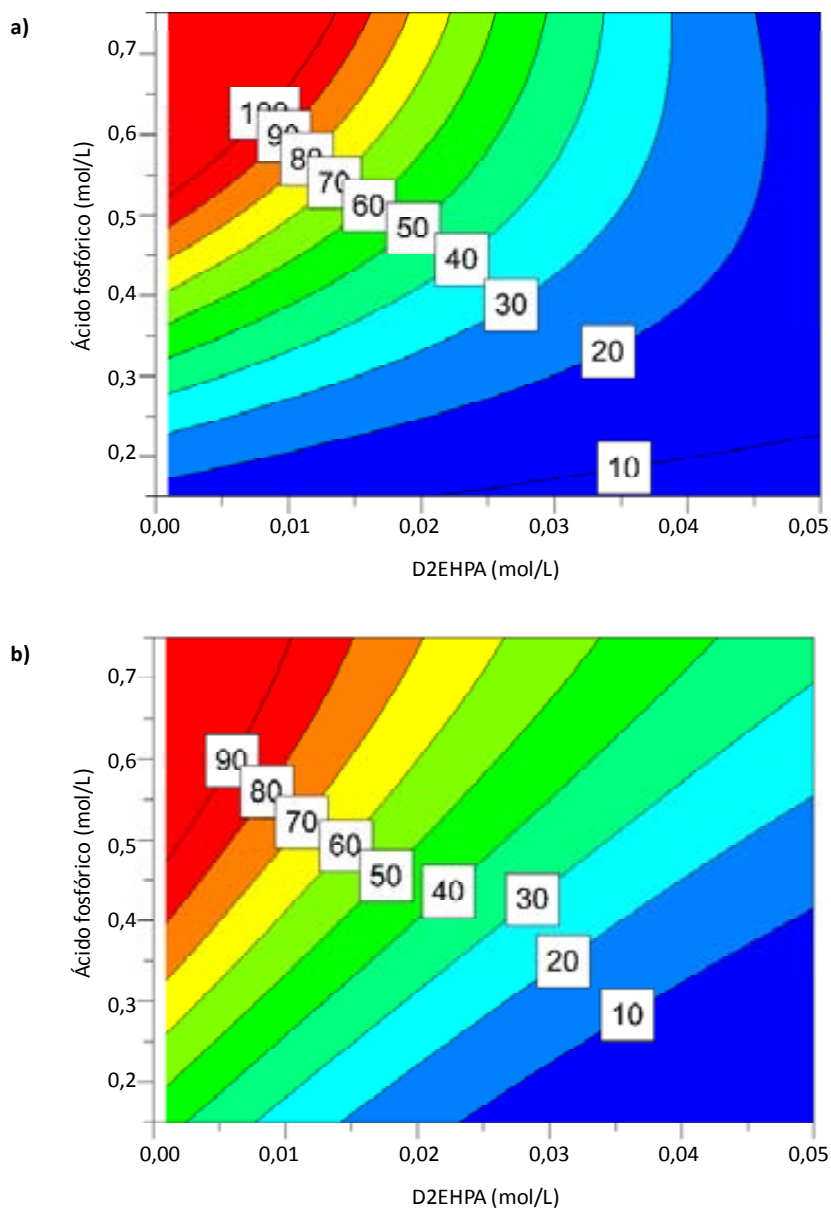


Figura 4.5. Efecto de la triple interacción (D2EHPA, ácido fosfórico y cítrico) sobre la raíz cuadrada del porcentaje de recuperación, respecto a la concentración de D2EHPA (mol/L).

Si las variables se dan en sus valores naturales, la ecuación 4.10 se convierte en la ecuación 4.11:

$$Y^* = 10,522 + 606,601x_1^2 - 8,012x_2^2 - 416,874x_1 + 2,433x_2 - 12,651x_3 + 543,501x_1x_2 + 529,458x_1x_3 + 25,580x_2x_3 - 1064,2x_1x_2x_3 \quad (4.11)$$

El diagrama de contorno del valor de la respuesta frente a las distintas concentraciones de los reactivos utilizados se muestra en la Figura 4.6.



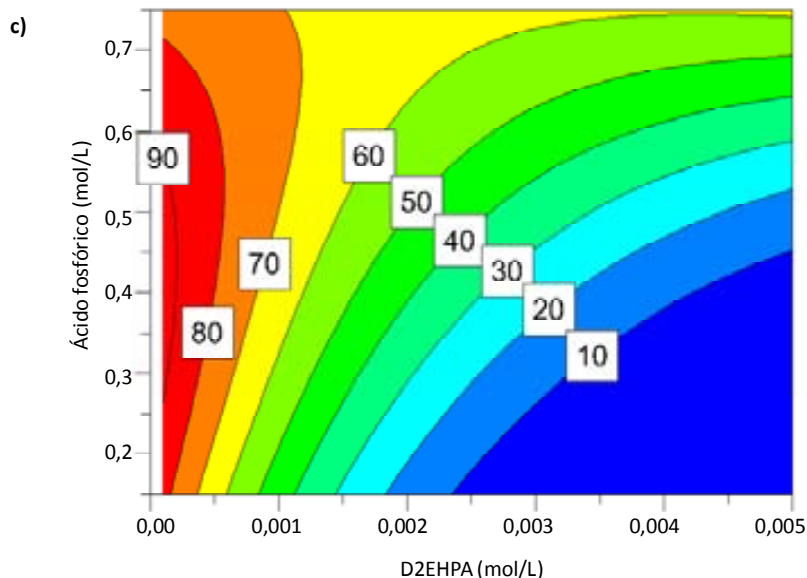


Figura 4.6. Porcentaje de recuperación del ión uranilo, frente a la concentración de D2EHPA (mol/L) y ácido fosfórico (mol/L), a niveles de concentración de ácido cítrico usada en el diseño de experimentos a) nivel alto (0,750 mol/L), b) nivel medio (0,450 mol/L) y c) nivel bajo (0,150 mol/L).

La Figura 4.6a representa el porcentaje de recuperación (% R) de uranio (VI) en función de la concentración de D2EHPA y de ácido fosfórico a un nivel alto de concentración de ácido cítrico (0,750 mol/L). A esta concentración de ácido cítrico, la concentración de ácido fosfórico tiene que ser también bastante alta para conseguir una recuperación superior al 90%. En el caso de la Figura 4.6b, cuando se trabaja en el nivel medio de concentración de ácido cítrico (0,450 mol/L), la concentración necesaria de D2EHPA y ácido fosfórico para lograr un 90% de recuperación del uranio (VI) es similar al caso anterior. La superficie de respuesta mostrada en la Figura 4.6c representa el porcentaje de recuperación del ion uranilo con respecto al contenido del agente extractante y del ácido fosfórico al nivel bajo de concentración de ácido cítrico (0,150 mol/L). Cuando la concentración de ácido cítrico es baja, un bajo contenido de D2EHPA y una concentración media de ácido fosfórico permiten un porcentaje de recuperación alrededor del 90%, lo cual permite trabajar a bajas condiciones de concentración de reactivo extractante.

Los valores óptimos de D2EHPA, ácido fosfórico y ácido cítrico, junto con la recuperación teórica, calculada a partir del modelo matemático, se dan en la Tabla 4.5. Para cada conjunto de concentraciones óptimas, se llevaron a cabo tres replicados. La recuperación experimental obtenida también se muestra en la Tabla 4.5.

Tabla 4.5. Valores calculados con el modelo del % recuperación del uranio (VI), y valores experimentales para cada conjunto de concentraciones óptimas de D2EHPA y ácido fosfórico a los tres niveles de concentración de ácido cítrico (alto, medio y bajo) [18 ver Anexo 2].

Nombre	Ácido cítrico (mol/L)	D2EHPA (mol/L)	Ácido fosfórico (mol/L)	Valor Predictivo %Recuperación	Experimental %Recuperación (sd=±0,5)
Sistema 1	0,450	0,004	0,646	99,4	98,2
Sistema 2	0,150	0,001	0,407	93,5	94,0
Sistema 3	0,750	0,011	0,682	99,3	96,0

Los valores predichos coinciden con los datos experimentales obtenidos. Así, el modelo ha sido una herramienta poderosa para optimizar las condiciones químicas del sistema líquido-líquido para la recuperación de iones de uranio.

De este estudio se puede concluir que el diseño de experimentos Doehlert ha demostrado ser una buena herramienta para encontrar un modelo que relacione la recuperación del uranio (VI) con las variables determinantes del sistema, que en este caso son la concentración de D2EHPA como agente extractante y las concentraciones de los ácidos fosfórico y cítrico como fase acuosa de recuperación. Comparando los resultados obtenidos en el sistema inicial y el sistema final optimizado, se observa que el porcentaje de recuperación del ion ha mejorado desde un 30% al 99%, consiguiéndose la total recuperación de uranio (VI). La validez del modelo encontrado viene asegurada por los altos valores de R^2_{Adj} y Q^2 obtenidos.

La concentración de D2EHPA en la fase orgánica y la concentración de ácido fosfórico en la solución de recuperación son las variables más importantes para la recuperación del ión, mientras que la concentración de ácido cítrico sólo es significativa en la interacción con D2EHPA y en la interacción triple. La óptima concentración de D2EHPA y de ácido fosfórico se determina en cada una de las concentraciones de ácido cítrico utilizadas en este estudio. Después de realizar los experimentos de recuperación de extracción a estas concentraciones optimizadas, los valores experimentales de recuperación son similares a los calculados a partir del modelo.

4.2. Transporte del Uranio (VI) en Membranas Líquidas de Volumen

En el sistema de Membranas Líquidas de Volumen (*Bulk Liquid Membrane*, BLM), el dispositivo utilizado para llevar a cabo el proceso de recuperación y preconcentración del uranio (VI) está formado por dos vasos concéntricos, en el más externo se introducían 100 mL de la disolución de carga, mientras que en el interno se situaban 10 mL de una disolución compuesta por una mezcla de ácido fosfórico y cítrico, la cual actuaba como solución receptora o *stripping*. De tal manera que la proporción entre la fase de carga y la fase receptora es de 10:1. Se adicionan 25 mL de D2EHPA/queroseno por encima de las dos disoluciones acuosas, estando en contacto con ambas, de modo que esta fase orgánica actúa como membrana líquida. Además, dada la diferencia de volumen entre ambos compartimentos, de manera simultánea a la separación se consigue la preconcentración del ión de interés. El ión uranilo fue monitoreado y determinado en las fases acuosas por medio del uso de la técnica del ICP-MS.

4.2.1. Extracción y recuperación del uranio (VI) usando membranas líquidas de volumen para muestras sintéticas

Los sistemas de membranas líquidas de volumen (BLM) se han desarrollado como herramienta de preconcentración [21] del uranio (VI) en muestras sintéticas. Con el fin de demostrar que durante la recuperación del uranio (VI), la preconcentración podría lograrse, se llevó a cabo el experimento manteniendo una relación de entre la fase de carga o fase de *feed* y la fase receptora o fase de *stripping* de 10:1, con un Factor de Preconcentración de 10.

El diseño del sistema de BLM se realizó bajo las condiciones químicas óptimas (obtenidas a través del mencionado diseño de experimentos Doehlert), tanto para la cantidad de los componentes de la fase de recuperación (ácidos cítrico y fosfórico), como para la cantidad de agente extractante en queroseno [18-Anexo 2], que actúa como membrana líquida [20, Anexo 3]. Se comprobaron los dos sistemas químicos diferentes más eficaces para la separación del uranio (VI). Estos se denominaron Sistema 1 y Sistema 2, y se utilizan en los sistemas de BLM (ver Tabla 3.5). Así, el D2EHPA es utilizado como agente transportador o *carrier* con una concentración de

0,004 mol/L para el Sistema 1 y 0,001 mol/L para el Sistema 2. La mezcla de ácido cítrico y fosfórico como agentes de recuperación en la fase receptora o *stripping*, con concentraciones de ácido cítrico 0,450 mol/L y ácido fosfórico 0,646 mol/L para el Sistema 1. En el caso del Sistema 2 fueron usadas, una concentración ácido cítrico 0,150 mol/L y ácido fosfórico (0,407 mol/L).

Los resultados de extracción y recuperación del uranio (VI) con el sistema de BLM, se pueden apreciar en la Figura 4.7.

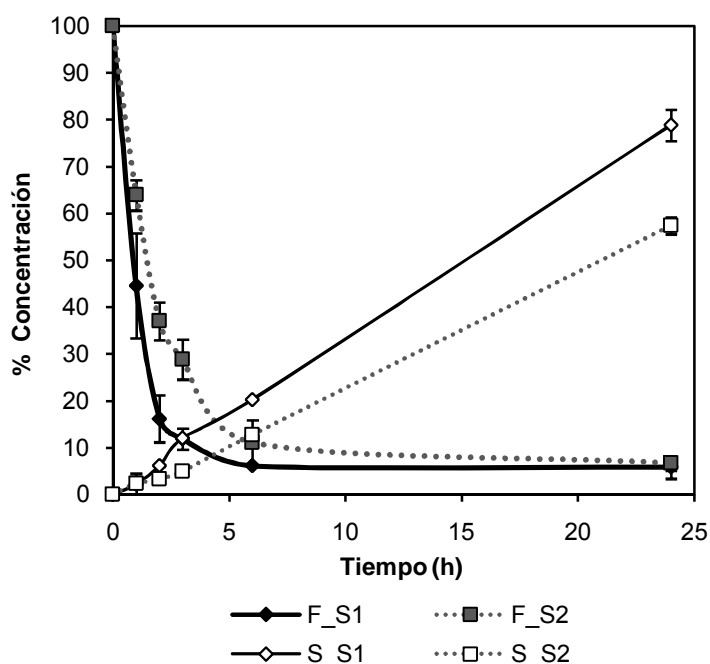


Figura 4.7. Variación de concentración del uranio (VI) en las fases acuosas con el tiempo, usando BLM (soluciones sintéticas, Sistema 1 y Sistema 2).

En esta Figura se puede observar el transporte del uranio (VI) mediante el uso de BLM. Estos resultados preliminares se obtienen utilizando una fase acuosa de carga o *feed* sintética, que fue preparada en nuestro laboratorio con un patrón de nitrato de uranilo. El porcentaje de extracción alcanza valores máximos de 94% (para ambos Sistemas, 1 y 2) en soluciones sintéticas, lo cual es bueno e indica que estamos frente a un sistema de extracción efectivo. Sin embargo, el sistema de BLM se puede considerar en este caso un sistema en cual el transporte del metal presenta una velocidad relativamente baja ya que los máximos de extracción se observan a un tiempo de 24 horas. En cuanto a la recuperación, se obtienen valores máximos de 79% y 57% para el Sistema 1 y Sistema 2 respectivamente en un tiempo de 24 horas, de este modo, estos valores de recuperación se pueden considerar aceptables.

Probablemente la pequeña área de contacto es la causa de esta disminución, por lo tanto, se obtienen porcentajes de recuperación los cuales no son similares a los porcentajes de recuperación hallados en los sistemas de LLR (98% y 93% para el Sistema 1 y Sistema 2, respectivamente). Además, cabe resaltar que el sistema de BLM estudiado, tiene un valor añadido puesto que permite la preconcentración del analito de interés.

4.2.2. Aplicación a MUESTRAS REALES

Los sistemas de BLM, se aplican en muestras reales. Las muestras usadas en este caso son soluciones obtenidas de sedimentos de residuos industriales de la industria del fosfato bicálcico, después de su digestión mediante microondas analítico (siguiendo el procedimiento indicado en la parte experimental). Estas muestras fueron proporcionadas por el Laboratorio de Física de Radiaciones (LRA) de la UAB, como ya se ha mencionado anteriormente.

Efecto en la extracción del uranio (VI)

En la Figura 4.8 se observan los porcentajes de concentración de cada una de las fases acuosas de *feed* y *stripping*. De esta Figura se pueden deducir los porcentajes de extracción y los porcentajes de recuperación obtenidos para el uranio (VI) presente en MUESTRAS REALES mediante BLM. Los sistemas trabajados, se indican como: R_F_S1 para la fase de *feed* del Sistema 1 y R_F_S2 para la fase de *feed* del Sistema 2, en el caso de la fase de *stripping* se indican como R_S_S1 y R_S_S2 respectivamente. En la Figura 4.8 se observan porcentajes de concentración del analito en la fase de *feed* (MUESTRA REAL), que indican porcentajes de extracción inferiores a los obtenidos por las muestras sintéticas, especialmente a tiempos cortos. Sin embargo, se aprecia la continuidad en el valor del porcentaje de la extracción del uranio (VI) para una muestra real en un tiempo de 24 horas, cuando se trabaja con el Sistema 1, obteniéndose un 94% de extracción. En el caso de la muestra real del Sistema 2 se observan porcentajes de extracción con una diferencia significativa en tiempos cortos respecto a los en muestras sintéticas, y esta diferencia disminuye especialmente a 24 horas, donde el máximo alcanza un valor del 81% para la muestra real, respecto a un 93% para la muestra sintética. Por lo tanto, un aumento excesivo en la concentración de la fase de carga genera una velocidad de difusión inferior de las especies y afecta el proceso de transferencia de masa. En el caso de las muestras

reales hay trazas de uranio (VI) pero existe el efecto matriz de las mismas [4], probablemente por la presencia de concentraciones más altas, de otros iones respecto al uranio (VI).

En el caso de la recuperación del uranio (VI) se obtienen valores inferiores con diferencias poco significativas para el Sistema 1 respecto a los obtenidos por las muestras sintéticas usando el mismo sistema, salvo que en un tiempo de 24 horas el máximo porcentaje de recuperación disminuye. En cambio en los valores de recuperación del ión uranilo en muestras reales utilizando las condiciones químicas del Sistema 2 se observa un comportamiento similar al observado en las muestras sintéticas.

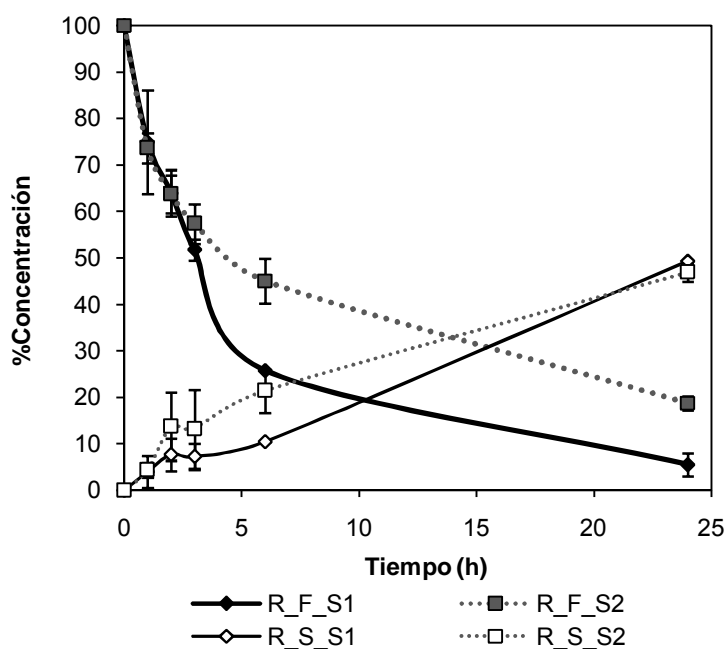


Figura 4.8. Variación de concentración del uranio (VI) en las fases acuosas con el tiempo, usando BLM (MUESTRAS REALES, Sistema 1 y Sistema 2).

De los resultados obtenidos se puede concluir que en el caso de la extracción del uranio (VI) podemos observar una disminución de los porcentajes para las muestra reales respecto al estudio previo con soluciones sintéticas, especialmente a tiempos inferiores a 24 horas. A pesar de ello, la extracción del uranio (VI) es eficaz para ambos sistemas (1 y 2) en las muestras reales de estudio. Por otro lado, ambos sistemas también son propicios para la recuperación del uranio (VI), destacando el Sistema 2 como más efectivo. Ello coincide en que este sistema corresponde a unas condiciones químicas favorables, con menores concentraciones tanto del *carrier* como de los agentes de recuperación, con lo cual es un sistema más apropiado para una

aplicación real (buen rendimiento de separación con menores cantidades de reactivos implicados).

4.2.3. Preconcentración del uranio (VI)

En la Figura 4.9 se representan los valores de preconcentración obtenidos para los diferentes sistemas (Sistema 1 y 2) trabajados tanto con muestras sintéticas como con muestras reales. En el caso de las muestras sintéticas se indican como S1 y S2 (Sistema 1 y 2 respetivamente), y para las muestras reales se indican como R_S1 y R_S2 respectivamente. Cabe destacar que el Factor de Preconcentración teórico en los sistemas de BLM es de 10.

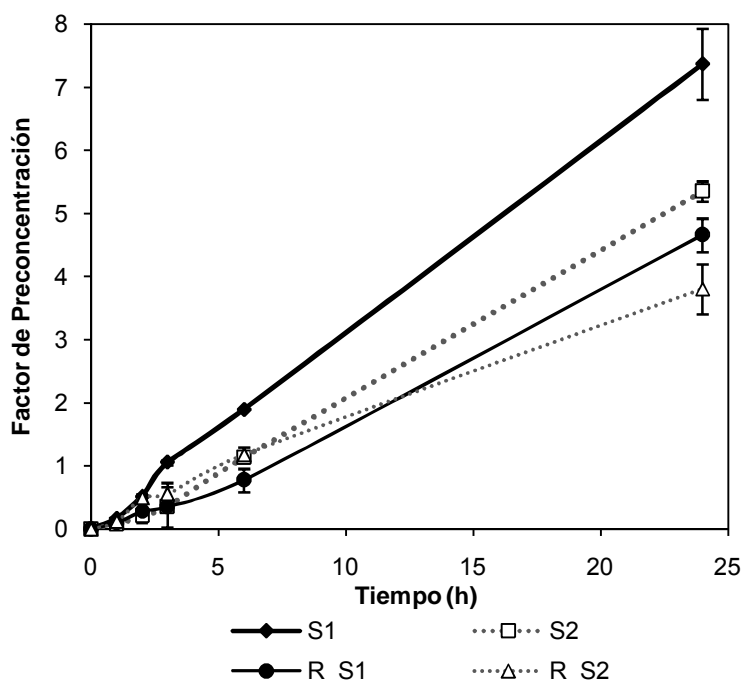


Figura 4.9. Factor de Preconcentración para los diferentes sistemas químicos 1 y 2.

En las condiciones mecánicas y químicas trabajadas (Sistema 1 y Sistema 2), se observa claramente la concentración del ión, con un factor de preconcentración máximo de 7,4 y 5,4 (en muestras sintéticas). En este sentido, el efecto matriz causó una disminución en la recuperación del uranio (VI) y como consecuencia, los valores del factor de preconcentración del uranio (VI) en muestras reales en el sistema de BLM son inferiores respecto a los obtenidos con las muestras sintéticas. A pesar de ello se pueden obtener factores de preconcentración para las muestras reales de 4,7 y 3,8 para los Sistemas 1 y 2, respectivamente (Figura 4.9), en un tiempo de 24 horas. Este sistema de membranas líquidas de volumen se muestra eficaz para la

preconcentración el ión de interés a las concentraciones trabajadas, mostrando resultados máximos de preconcentración considerados buenos ante el uso de soluciones reales en las cuales hay exceso de concentración de otro tipo de iones respecto de las trazas existentes del ión de interés.

4.3. Caracterización de Membranas Poliméricas

Este apartado recopila información de los diferentes resultados obtenidos en la caracterización de membranas poliméricas de distintos tipos. Como se ha mencionado a lo largo de la memoria, se han sintetizado membranas de Polisulfona (PSf), y se han usado membranas comerciales de Fluoruro de Polivinilideno (PVDF), las cuales han sido utilizadas como soporte en los sistemas de membranas líquidas soportadas. Por otro lado, se han sintetizado y caracterizado membranas poliméricas de Polisulfona modificadas con el agente transportador o *carrier*, el D2EHPA (PMM). En este apartado se mostrará la caracterización tanto antes como después del uso de las membranas correspondientes.

4.3.1. Espectroscopia de infrarrojo ATR-FTIR

Membranas de Polisulfona

Se realizaron análisis FTIR de las membranas de Polisulfona (PSf) sin impregnar (blanco de membrana, PSf_Blanco) e impregnadas con D2EHPA (SLM) (Figura 4.10). En el caso del D2EHPA en la membrana, se esperan bandas alrededor de 1680 cm^{-1} que corresponderían a la presencia de P-OH, una segunda banda alrededor de $1250\text{-}1210\text{ cm}^{-1}$ confirmaría el pico correspondiente al P=O, y una tercera banda en $1050\text{-}970\text{ cm}^{-1}$ al estiramiento simétrico del P-O y al P-O-C. Sin embargo, estas bandas no se observan de forma distintiva y diferenciada del blanco en el espectro ATR-FTIR correspondiente [22,23]. En el caso del pico del estiramiento del P=O se observa una banda alrededor de 1242 cm^{-1} tanto para el blanco como para la membrana con D2EHPA, probablemente debido a que coincide con las bandas correspondientes a las vibraciones de Ar-O-Ar de la Polisulfona. De la misma manera, los casos del estiramiento P-O a 1050 cm^{-1} parece solaparse también con C-C a 1047 cm^{-1} . En cambio el pico correspondiente al enlace P-OH a 1680 cm^{-1} no se observa (ver Tabla 4.6). De este modo se observa como el espectro de PSf_D2EHPA tiene los mismos

picos del espectro del blanco de Polisulfona (PSf_Blanco), probablemente debido tanto a que tenemos cantidades pequeñas de D2EHPA en la membrana, como siendo el ATR-FTIR una técnica de sensibilidad relativa. [23,24].

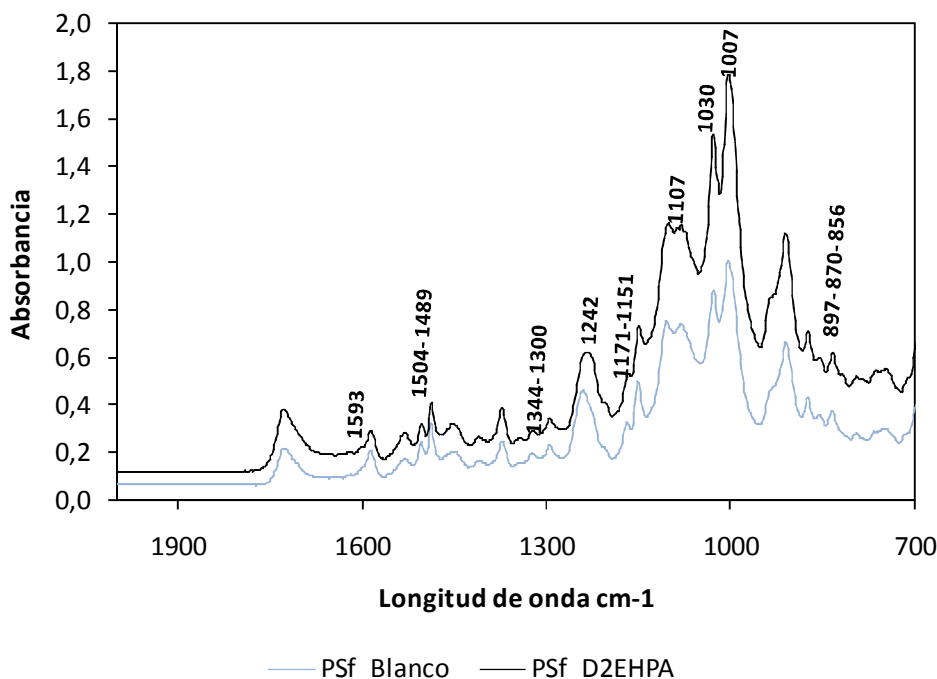


Figura 4.10. Espectros ATR-FTIR, de los compuestos de las membranas de Polisulfona sin impregnar (Blanco_PSf, con 10% de PSf) e impregnadas (PSf_D2EHPA).

De esta forma, se analizan las principales señales correspondientes tanto al polímero, como a las vibraciones atribuidas al D2EHPA (Tabla 4.6).

Tabla 4.6. Principales picos de absorbancia presentes en los espectros FTIR de la Figura 4.10 [22-24].

Vibraciones	cm ⁻¹ Blanco PSf	cm ⁻¹ PSf con D2EHPA
C-H (flexiones asimétricas)	837, 876, 879	837, 876, 879
C-C (estiramiento)	1005, 1030, 1107	1005, 1030, 1107
P-O, P-O-C (estiramiento simétrico)		1050, 971 solapamiento con C-C
Ar-SO ₂ -Ar	1151, 1171	1134, 1196
Ar-O-Ar	1238	
P=O (estiramiento)		1250, 1210 solapamiento con Ar-O-Ar
S=O (estiramiento simétrico)	1242	1242
SO ₂ (estiramiento)	1300, 1344	1300, 1344
C en grupos aromáticos	1489, 1504	1489, 1504
Anillo del benceno (estiramiento)	1593	1593
P-OH		1680 No se observa

Membranas de Polisulfona modificadas

Las membranas de PSf modificadas se preparan en presencia de D2EHPA (PMM), tal y como se explica en el apartado experimental 3.3.1. Estas membranas también se caracterizaron por ATR-FTIR. En la Figura 4.11 se pueden apreciar los espectros, uno es el obtenido del blanco de la membrana de PSf sintetizada (PSf_Blanco), otro es el de la membrana PMM.

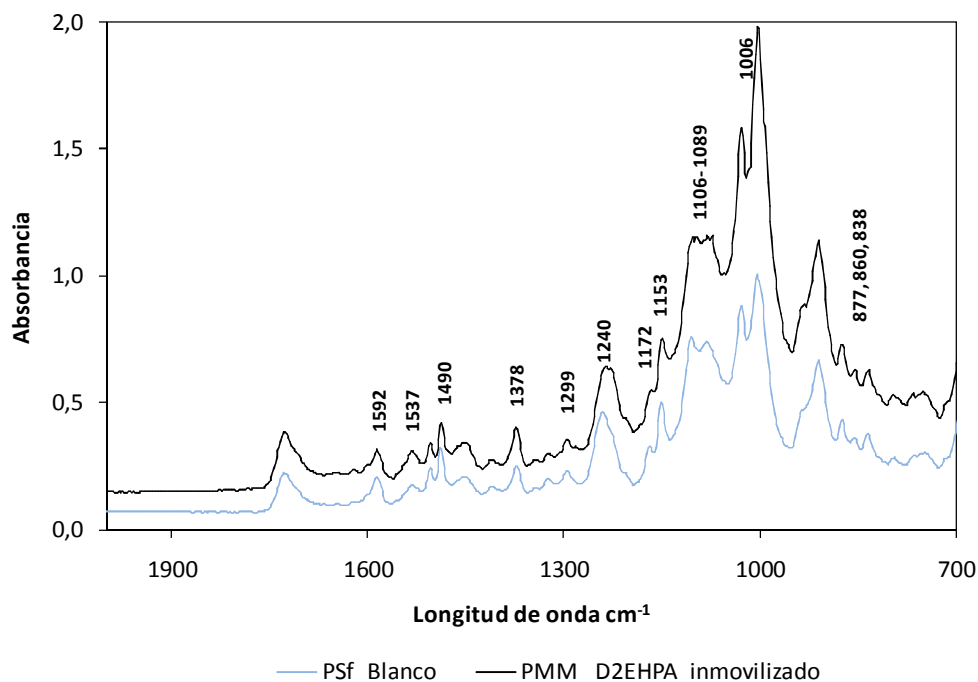


Figura 4.11. Espectros ATR-FTIR, de las membranas del blanco de PSf y de la modificada PMM.

Tabla 4.7. Principales picos de absorbancia presentes en los espectros FTIR de la Figura 4.11 [22-24].

Vibraciones	cm ⁻¹ Blanco PSf	cm ⁻¹ PSf con D2EHPA inmovilizado
C-H (flexiones asimétricas)	877, 860, 838	877, 860, 838
C-C (estiramiento)	1006, 1089, 1106	1006, 1089, 1106
P-O, P-O-C (estiramiento simétrico)		1050, 971 solapamiento con C-C
Ar-SO ₂ -Ar	1153, 1172	1134, 1196
Ar-O-Ar	1238	
P=O (estiramiento)		1250, 1210 solapamiento con Ar-O-Ar
S=O (estiramiento simétrico)	1240	1240
SO ₂ (estiramiento)	1299, 1378	1299, 1378
C en grupos aromáticos	1490, 1537	1490, 1537
Anillo del benceno (estiramiento)	1592	1592
P-OH		1680 No se observa

En la Tabla 4.7 se recopila la información de las frecuencias correspondientes principalmente a la PSf, puesto que los picos que podrían corresponder al D2EHPA no se observan. En el caso del pico del estiramiento del P=O (que sería característico del D2EHPA) se observa una banda relativamente ancha alrededor de 1240 cm^{-1} , que parece coincidir con las bandas correspondientes a las vibraciones de Ar-O-Ar de la Polisulfona, como en el caso anterior, con lo cual es difícil su asignación.

Membranas de Fluoruro de Polivinilideno (PVDF)

Se realizaron análisis FTIR de las membranas de Fluoruro de Polivinilideno (PVDF) sin impregnar (blanco de membrana, PVDF_Blanco) e impregnadas con después de su uso (Figura 4.12). Se analizaron las principales señales correspondientes al polímero, puesto que las vibraciones atribuidas al D2EHPA tampoco se observaron (Tabla 4.8) [23,24]. En ambos espectros se observan las bandas correspondientes al CF_2 , C- CF_2 y CH_2 [25] que se relacionan con el PVDF. Los principales picos de absorbancia se pueden observar en la Tabla 4.8. En este caso, solo el pico a 971 cm^{-1} podría corresponder al estiramiento simétrico del enlace P-O-P, si bien esta asignación tampoco es posible puesto que aparece la misma señal en el blanco de PVDF que no contiene este enlace.

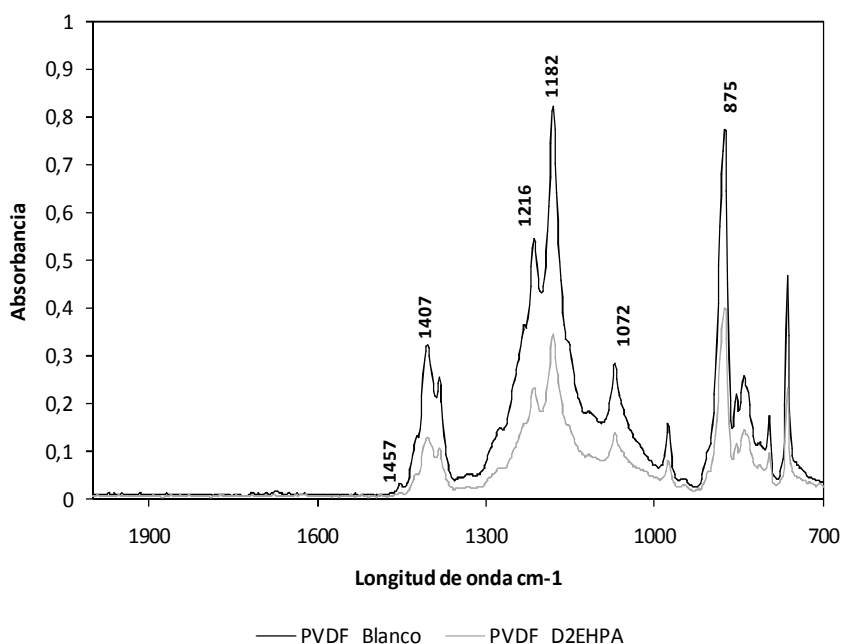


Figura 4.12. Espectros ATR-FTIR, de los compuestos de las membranas de Fluoruro de Polivinilideno sin impregnar (PVDF_Blanco) e impregnadas con D2EHPA después de su uso (PVDF_D2EHPA).

Tabla 4.8. Principales picos de absorbancia presentes en los espectros FTIR de la Figura 4.12 [22].

Vibraciones	cm ⁻¹ Blanco PVDF	cm ⁻¹ PVDF con D2EHPA
CH ₂ -CF ₂ (mezcla estiramiento asimétrico)	875	875
C-F (vibración por tensión)	1072	1072
P-O (estiramiento simétrico)		1072, possible solapamiento con C-F
CH ₂ (flexión)	1457	
P-O-C (estiramiento simétrico)		971
P=O (estiramiento simétrico)		1240 no se observa
P-OH		1683 no se observa

En conclusión, la espectroscopia ATR-FTIR permite la caracterización del polímero, tanto para la PSf como para el PVDF. Respecto a la incorporación del D2EHPA en todos los casos y por distintos procedimientos (impregnación o síntesis) no es posible su identificación, probablemente debido a que se encuentra a muy bajas concentraciones, por debajo de la sensibilidad de la técnica ATR-FTIR.

4.3.2. Microscopía electrónica de rastreo (SEM) y acoplamiento de la espectrometría de energía dispersiva (EDS)

En este apartado se encuentran recopilados los resultados obtenidos por la técnica del SEM. Las imágenes de SEM se obtienen de las membranas poliméricas de PSf, PVDF y poliméricas modificadas (PMM). Con la técnica EDS acoplada al SEM, fue posible determinar de forma cualitativa la presencia de S, P y F en las membranas.

Membranas de Polisulfona (PSf)

Las imágenes SEM dan información sobre la morfología y porosidad de la superficie de las membranas de PSf que forman parte de este estudio. La Figura 4.13 muestra imágenes SEM de la superficie de las membranas de PSf y las membranas líquidas soportadas antes y después de su uso. La ampliación de las imágenes es de 20.00 KX (a-c) y 50.00 KX (d-f).

Se tomaron las imágenes con equipos distintos, mientras las imágenes de las membranas PSf fueron tomadas con el equipo MERLIN FE-SEM (Zeiss), el resto se caracterizó con el EVO® MA 10 (Zeiss), siendo el primero de mayor resolución. Teniendo esto en cuenta, las diferencias observadas entre las imágenes se atribuyen a diferencias en dicha resolución, mientras que los objetos voluminosos y blancos que se observan sobre la superficie de algunas imágenes corresponderían a suciedad y

contaminación superficial. Sin embargo, en las imágenes correspondientes a la SLM después de su uso durante 24 horas (Figuras 4.13 c y f), sí que se observa como un rompimiento de la capa superficial o recubrimiento de la membrana que probablemente puede ser ocasionado por el deterioro de la misma una vez usada. A pesar de ello, no se observan diferencias significativas entre las membranas de PSf impregnadas con el transportador, antes y después de su uso, respecto al blanco.

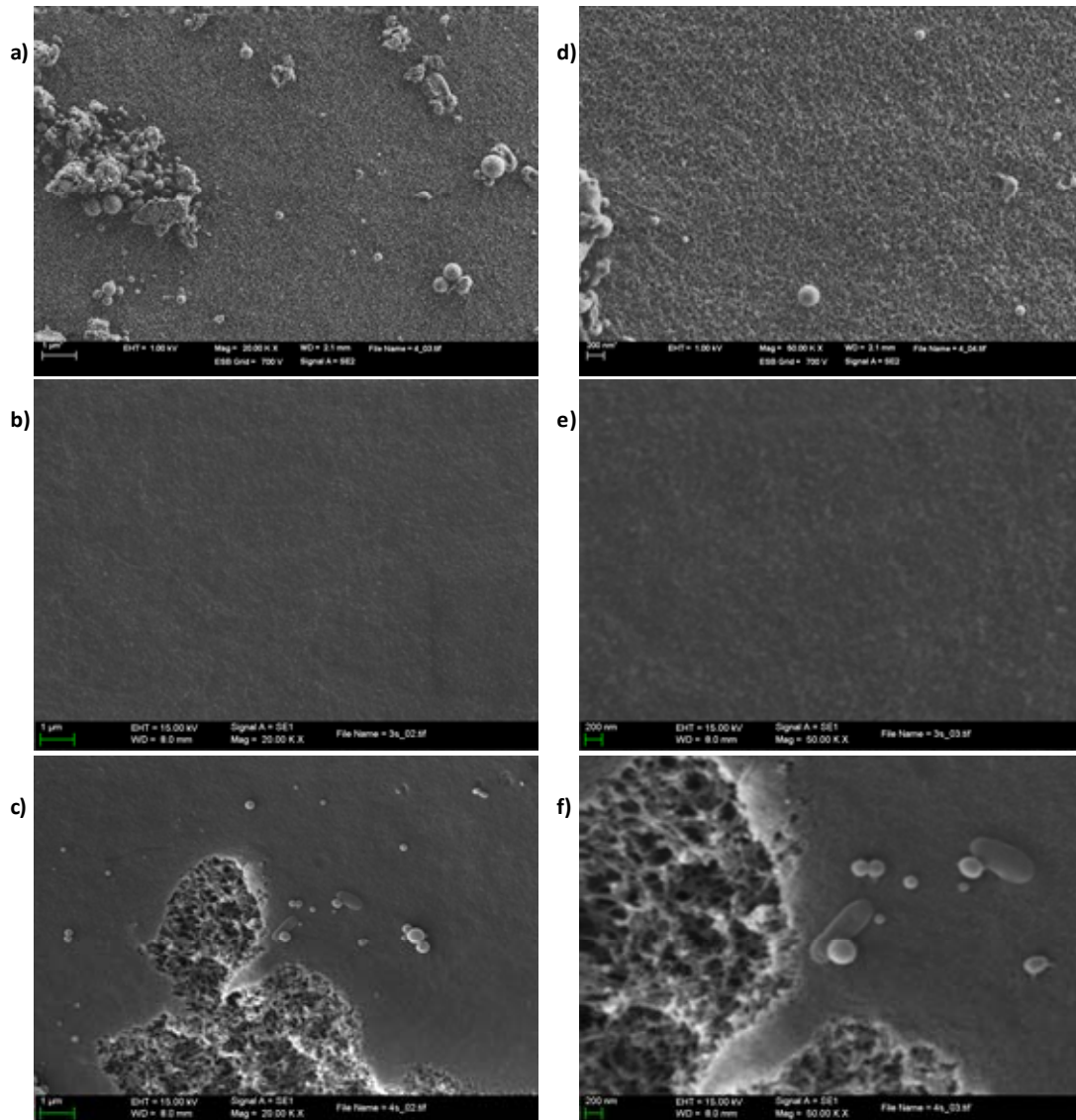


Figura 4.13. Imágenes SEM de las superficies de: (a) membrana de PSf; (b) membrana líquida soportada (SLM) de PSf antes de su uso; y (c) membrana SLM de PSf después de su uso (24 horas); todas ellas con una ampliación de 20.00 KX. Las imágenes (d-f) son las correspondientes a un aumento de 50.00 KX.

En el caso del estudio de la medida de los poros de las membranas de PSf, se han analizado dos imágenes de SEM (Figura 4.14) correspondientes a la superficie de la membrana (con diferentes aumentos de 50.00 y 100.00 KX).

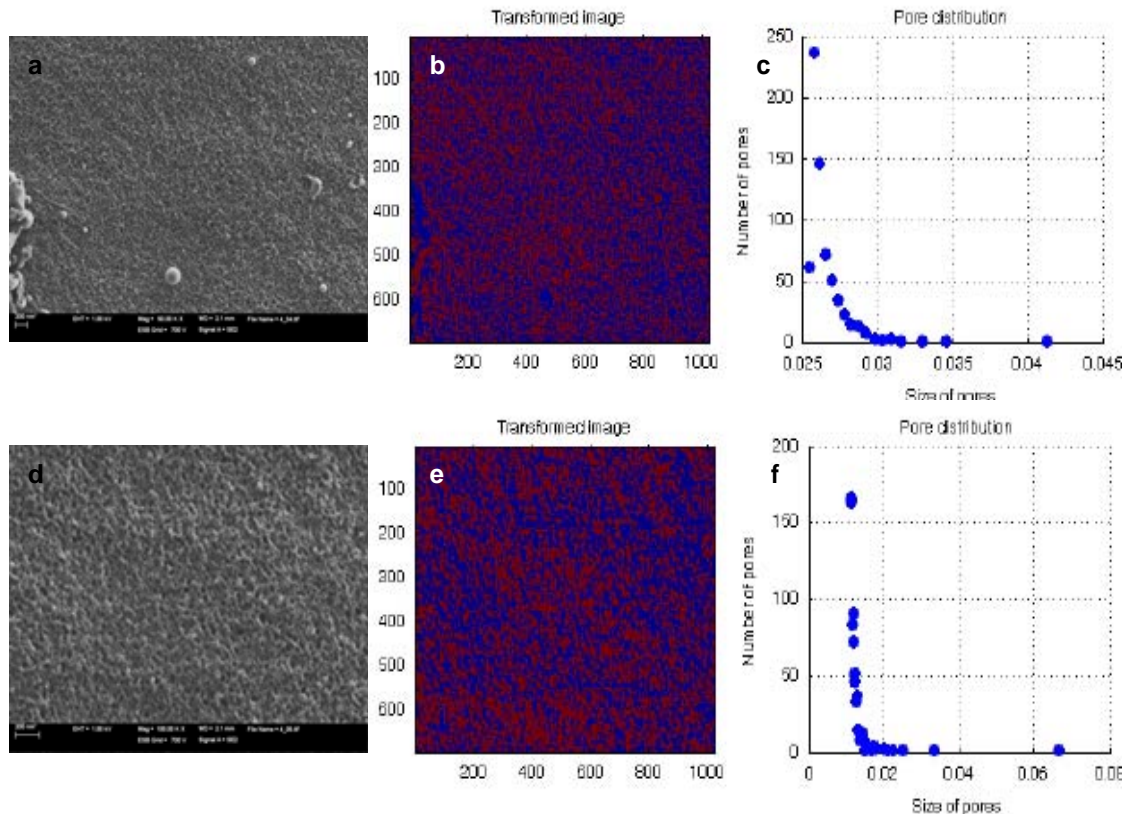


Figura 4.14. a. Imagen SEM de la superficie de PSf a un aumento de 50KX, b y c Gráfico obtenido con IFME de la imagen SEM a. d. Imagen SEM de la superficie de PSf a un aumento de 100KX, e. y f. gráfico obtenido con IFME de la imagen SEM.

Tabla 4.9. Resultados numéricos de la medida de poros de la membrana de PSf, obtenidos con el programa IFME®.

RESULTADOS NUMÉRICOS OBTENIDOS CON IFME®		
Área de la micrografía (μm^2)	22,52	5,8
Número total de poros	671	833
Porosidad (%)	23,0	27,4
Medida promedio de poros (μm)	0,0600	0,0322
Medida superior de poros (μm)	0,1540	0,0666
Medida inferior de poros (μm)	0,048	0,0242
Desviación estándar de la medida de poros	0,0073	0,0085
Irregularidad total	$3,9 \times 10^{-4}$	$1,7 \times 10^{-4}$

Los resultados numéricos obtenidos para la membrana de PSf, mediante el programa IFME [28] se recopilan en la Tabla 4.9 y Figura 4.14. De estos resultados se puede destacar que el porcentaje de porosidad de la membrana de PSf se encuentra en un rango de 23,0-27,4 con una medida promedio de poros en un rango de 0,0322-0,0600

μm , por lo tanto sin diferencias significativas encontradas entre dos membranas analizadas.

Respecto a las imágenes correspondientes a la sección transversal de las membranas impregnadas antes y después de su uso (Figura 4.15), no se perciben grandes diferencias entre ambas.

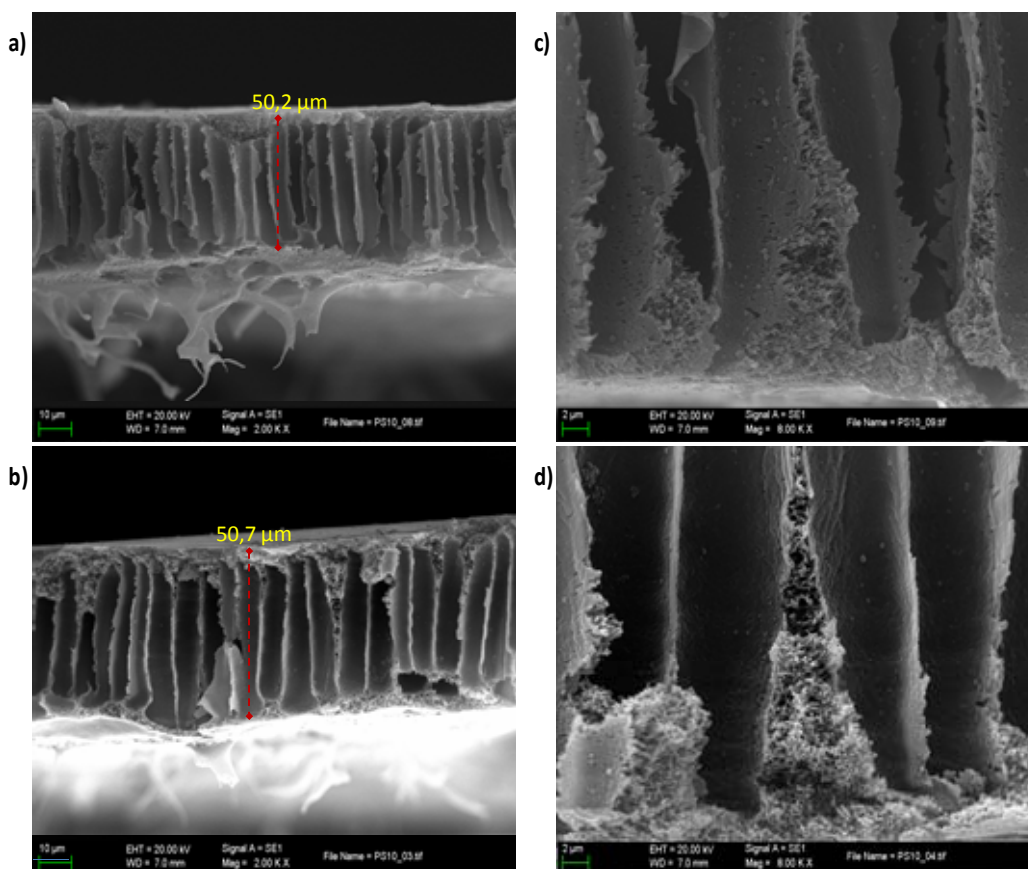


Figura 4.15. Imágenes SEM de los cortes transversales de: (a) membrana SLM de PSf antes de su uso; y (b) membrana SLM de PSf después de su uso (24 horas); ambas con una ampliación de 2.00 KX. Las imágenes (c, d) son las correspondientes a un aumento de 8.00 KX.

En estas imágenes se puede observar la morfología interna de las membranas de PSf, que se muestran amorfas con una estructura de macroporos o *macrovoids* en forma de dedo (*finger-like substructure*) característica de membranas preparadas por inversión de fase por inmersión (como es el presente caso) [27] [28]. Estas estructuras se originan cuando el desplazamiento instantáneo líquido-líquido (liquid-liquid demixing) se produce durante la precipitación por inmersión utilizando DMF/agua como par de solvente/no solvente. Se sabe que este fenómeno se produce debido a que el no solvente desplaza al solvente, lo cual tiene lugar instantáneamente cuando

el film de membrana se sumerge en el baño de coagulación de agua [29]. La estructura de *macrovoids* obtenida es una consecuencia de la rápida velocidad de precipitación del polímero que surge de una baja miscibilidad entre el par de solvente/no solvente [29].

A través de las imágenes SEM, se realiza la determinación del grosor de la membrana, cuyo valor oscila en una media de unos 50 μm (Figura 4.15). En este sentido y de acuerdo a los resultados obtenidos en el transporte del analitos, el grosor de las membranas sintetizadas de Polisulfona e impreganadas con D2EHPA, permite llevar a término los experimentos de transporte para el ión uranilo.

Para la identificación del S (correspondiente a la PSf) y del P (correspondiente al D2EHPA), la técnica de EDS acoplada al SEM permite determinar la presencia de estos elementos en las membranas. Los picos que se observan en la Figura 4.16 son característicos para el S. En el blanco de la membrana sin impregnar (Figura 4.16 a) se puede apreciar la presencia del S y la ausencia del P como es de esperarse. En el caso del espectro de la membrana de PSf impregnada con D2EHPA (Figura 4.16 b), el P que es un indicador de la presencia de transportador en la membrana no aparece, probablemente debido a que se encuentra a muy baja concentración (como ya se ha comentado anteriormente), o bien que no se encuentra en la superficie.

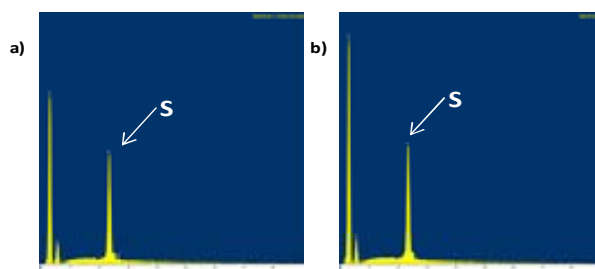


Figura 4.16. Microanálisis por EDS de membrana de PSf. (a) Blanco de la membrana PSf, y (b) membrana de PSf impregnada con D2EHPA (SLM-PSf).

En cambio, en el espectro de la Figura 4.17, que corresponde a la membrana de PSf impregnada y usada durante 24 horas, se observa claramente la aparición tanto del pico tanto del S correspondiente a la PSf como del P, revelando así la presencia de carrier en la membrana. Esta aparición corresponde al espectro tomado en la zona de la membrana que aparece con la capa superficial desgastada o rota. Al irradiarse la muestra en la zona no deteriorada, los resultados obtenidos son iguales a los representados en los espectros (a) y (b) (Figura 4.16). Ello parece confirmar que el

D2EHPA se encuentra en el interior de la membrana más que en su superficie, tal y como sería de esperar puesto que se trata de una membrana líquida soportada, donde se impregnan los poros de la PSf con la fase líquida de D2EHPA. De modo que, cuando se irradia la superficie desgastada o rota (zona oscura) de la membrana líquida soportada de PSf la irradiación del láser penetra dentro de los poros de la membrana en donde es posible encontrar mayor concentración del *carrier* y en consecuencia se puede determinar la presencia del P, el cual como se mencionó anteriormente corrobora la presencia del transportador en la membrana.

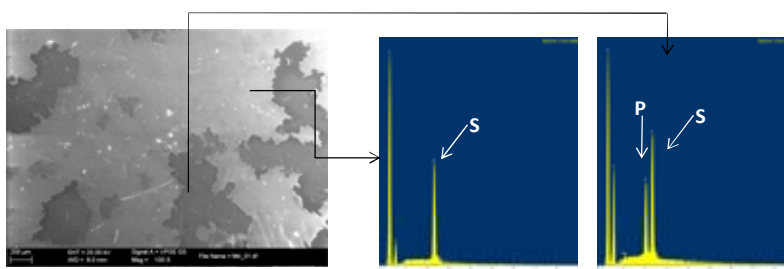


Figura 4.17. Membrana de PSf impregnada con D2EHPA (SLM-PSf) después de su uso durante 24 horas. (a) Imagen SEM a un aumento de 1.00 KX. (b) Microanálisis por EDS de las distintas zonas identificadas en la imagen SEM (zona oscura y clara).

Membranas de Polisulfona modificadas

Las micrografías obtenidas por SEM, que se observan a continuación son características de las PSf_PMM10% y PSf_PMM15% (Figura 4.18).

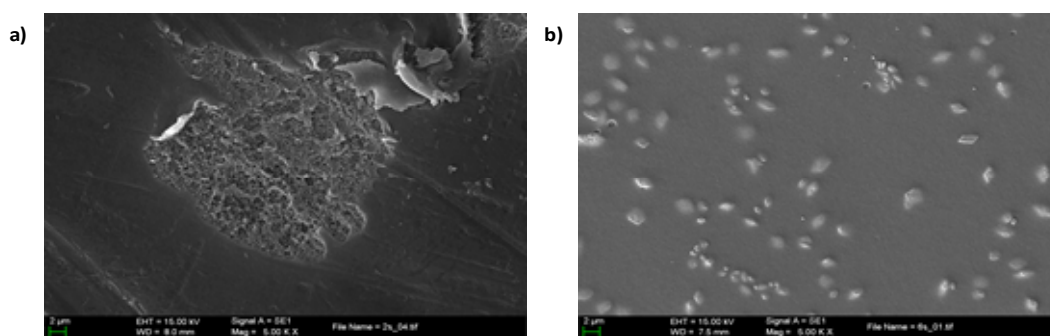


Figura 4.18. Imagen SEM de la superficie de la membrana de PSf modificada con D2EHPA 0,1 mol/L; a) PSf_PMM 10% (a) y b); PSf_PMM 10% con una ampliación de 5.00 KX.

En la imagen SEM de la superficie de la membrana PSf_PMM10% (a) se aprecian defectos en la superficie y ruptura de la capa superficial en algunas zonas de la membrana, antes de su uso, observándose una superficie poco homogénea. Y la

imagen de SEM (b) muestra la superficie más homogénea de la membrana PSf_PMM15% (con la presencia de lo que parece una contaminación superficial que se observa como puntos blancos en la imagen).

Las membranas de PSf modificadas muestran diferencias morfológicas, esto se puede apreciar en la Figura 4.19 donde las vistas de la sección transversal de las membranas PMM muestran una morfología distinta con diferentes tipos de poro para cada caso.

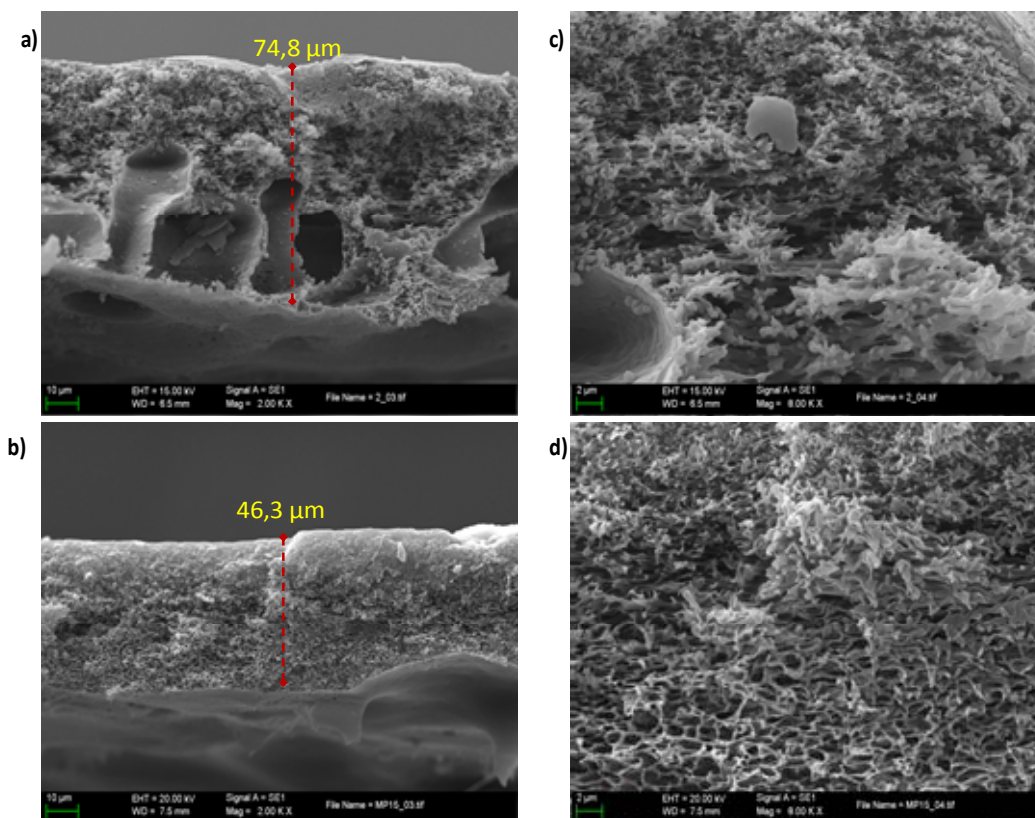


Figura 4.19. Imagen SEM del corte transversal de la membrana de PSf modificada con D2EHPA 0,1 mol/L (a); PMM_PSf 10% (b); PMM_PSf 15% con una ampliación de 2.00 KX; (c y d) son las correspondientes a un aumento de 8.00 KX.

Como se observa, todas ellas presentan una estructura morfológica típica de las membranas preparadas por inversión de fase por inmersión, empleando DMF/agua como solvente/no solvente [29,30]. La membrana PMM_PSf10% se muestra como asimétrica con una estructura con poros con forma de dedo y *macrovoids* (a,c). Por otro lado, el aumento de Polisulfona provocó una variación en la estructura morfológica, de esta forma la PMM_PSF15% se muestra como una membrana también asimétrica, en este caso con poros de tipo de espuma sin presencia de macroporos o *macrovoids* (b,d). Este fenómeno se produce cuando el aumento de la

concentración inicial de polímero en el *casting solution* conduce a una concentración de polímero mucho más alta en la interfase. Esto implica que la fracción en volumen de polímero aumenta y en consecuencia, una menor porosidad se obtiene [31]. En este caso, la membrana PMM_PSf10% se preparó a un grosor mayor para asegurar su consistencia (75 μm), mientras que para la membrana PMM_PSf15% fue suficiente un grosor de 45 μm (cuanta más gruesa más quebradiza).

También se realiza el microanálisis de las membranas por EDS acoplado al SEM, para determinar S y P. En los dos tipos de membranas poliméricas modificadas, tanto el S como el P fueron identificados, tal y como se observa en la Figura 4.20.

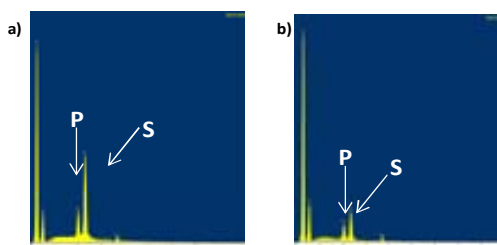


Figura 4.20. Determinación de P y S mediante microanálisis por EDS de las membranas a) PMM_PSf10% y b) PMM_PSf15% .

Membranas de Fluoruro de Polivinilideno (PVDF)

Las membranas de PVDF comerciales usadas en los sistemas de SLM, también fueron caracterizadas por SEM y por EDS-SEM. La Figura 4.21 (a-c) muestra imágenes de SEM de la superficie de las membranas de PVDF y de las correspondientes membranas líquidas soportadas, antes y después de su uso. La ampliación de las imágenes es de 5.00 KX y 20.00 KX.

Las imágenes de la membrana de PVDF muestran una estructura porosa y fibrosa antes y después de la impregnación, aunque las imágenes de la membrana con el transportador parecen ser un poco más densas. La distribución de los microporos en las imágenes de superficies de la membrana no muestra aparentes diferencias entre las membranas impregnadas con el transportador e incluso de la membrana ya usada, respecto al blanco. En todos los casos se observa una superficie homogénea, correspondiente a la formación de poros de tipo esponja [32].

Se han analizado dos imágenes de SEM para PVDF usando el programa IFME® [28], correspondientes a las superficies de la membrana de PVDF, las cuales tenían diferentes aumentos (5.00 y 50.00 KX). Los resultados numéricos obtenidos para la membrana de PVDF se recopilan en la Tabla 4.11 y Figura 4.22. De estos resultados se puede destacar el porcentaje de porosidad de la membrana de PVDF, el cual se encuentra en un rango de 87,6-97,4, con una medida promedio de poros en un rango de 0,534 -0,9468 μm .

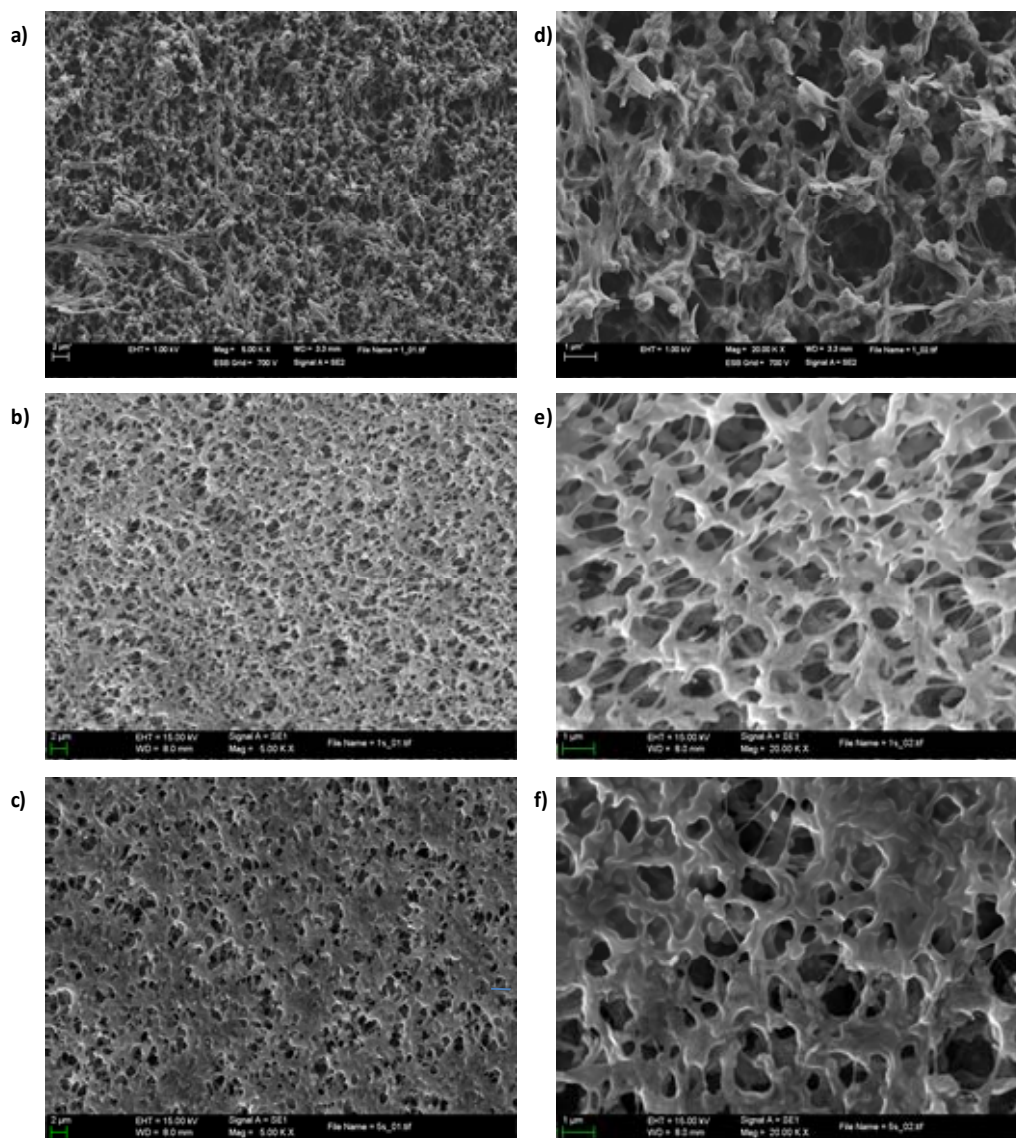


Figura 4.21. Imagen de SEM de la superficie de la membrana. PVDF (a); membrana SLM (b); membrana SLM después de su uso durante 24 horas (c), con una ampliación de 5.00 KX. Imágenes (d-f) son las correspondientes a un aumento de 20.00 KX.

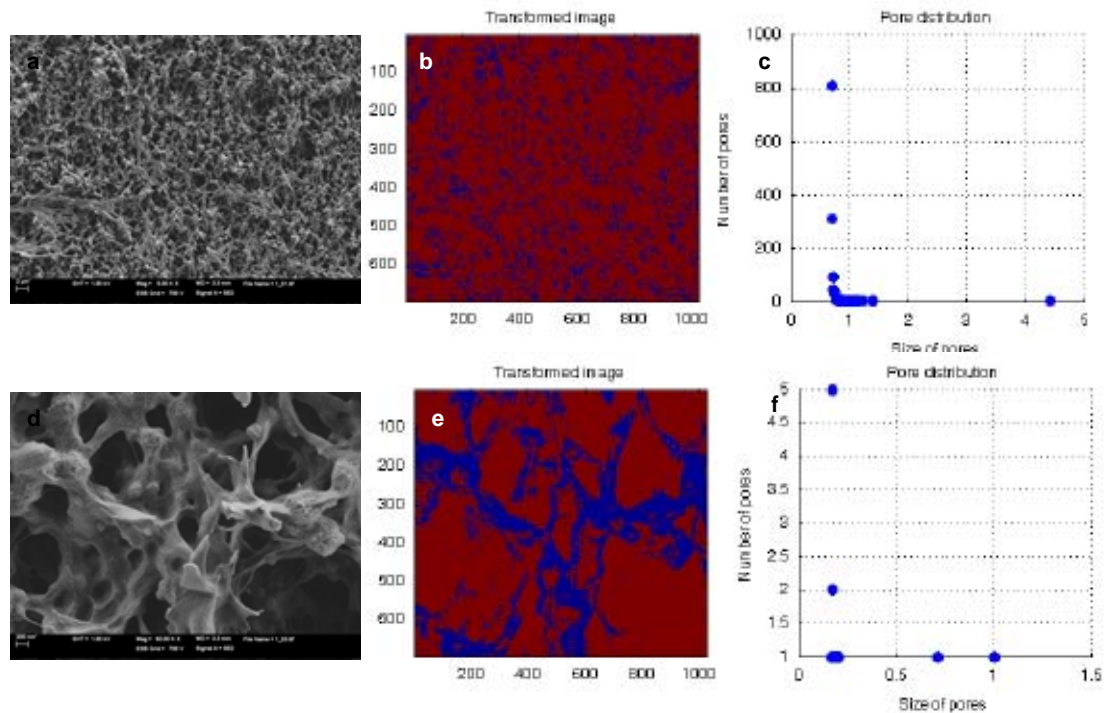


Figura 4.22. a. Imagen SEM de la superficie de PVDF a un aumento de 50KX, b y c, Gráfico obtenido con IFME de la imagen SEM a. d. Imagen SEM de la superficie de PVDF a un aumento de 100KX, e. y f. gráfico obtenido con IFME® de la imagen SEM.

Tabla 4.10. Resultados numéricos de la medida de poros de la membrana de PVDF, obtenidos con el programa IFME®.

RESULTADOS NUMÉRICOS OBTENIDOS CON IFME®		
Área de la micrografía (μm^2)	2139,6	21,89
Número total de poros	1390	19
Porosidad (%)	87,6	97,4
Medida promedio de poros (μm)	0,9468	0,534
Medida superior de poros (μm)	4,4210	1,0100
Medida inferior de poros (μm)	0,4656	0,347
Desviación estándar de la medida de poros	0,0711	1,2190
Irregularidad total	$9,9 \times 10^{-3}$	$4,9 \times 10^{-3}$

Si comparamos los resultados tratados por el programa IFME®, de las imágenes de SEM obtenidos tanto para las membranas de PSf (Figura 4.14 y Tabla 4.9) como para las membranas de PVDF (Figura 4.22 y Tabla 4.10), se puede decir que en el caso de la PSf la medida promedio de los poros son significativamente pequeños ($0,0600 \mu\text{m}$) respecto a la del PVDF ($0,9468 \mu\text{m}$). También es interesante comentar que la desviación estándar de medida de poros es de un orden de magnitud más grande en el caso de la membrana de PVDF ($0,0711$), en comparación a la PSf ($0,0073$), que

está de acuerdo con la diferencia morfológica significativa que se puede apreciar en las respectivas imágenes de SEM de los dos tipos de membranas (Figuras 4.14 y 4.22).

La estructura más simétrica de las membranas de PVDF se puede observar en las imágenes SEM de cortes transversales recogidos en la Figura 4.23. En estas vistas de la sección transversal de las membranas impregnadas (en la Figura 4.22 b, d), no se percibe ningún cambio entre el blanco y las membranas impregnadas antes y después de su uso (PVDF_SLM).

Con esta técnica microscópica se comprobó el grosor de 125 μm de la membrana comercial de PVDF, como se observa en la Figura 4.23. a. (valor de la escala de 10 μm), que corresponde al valor nominal indicado por la casa que comercializa dicha membrana (Millipore) [33].

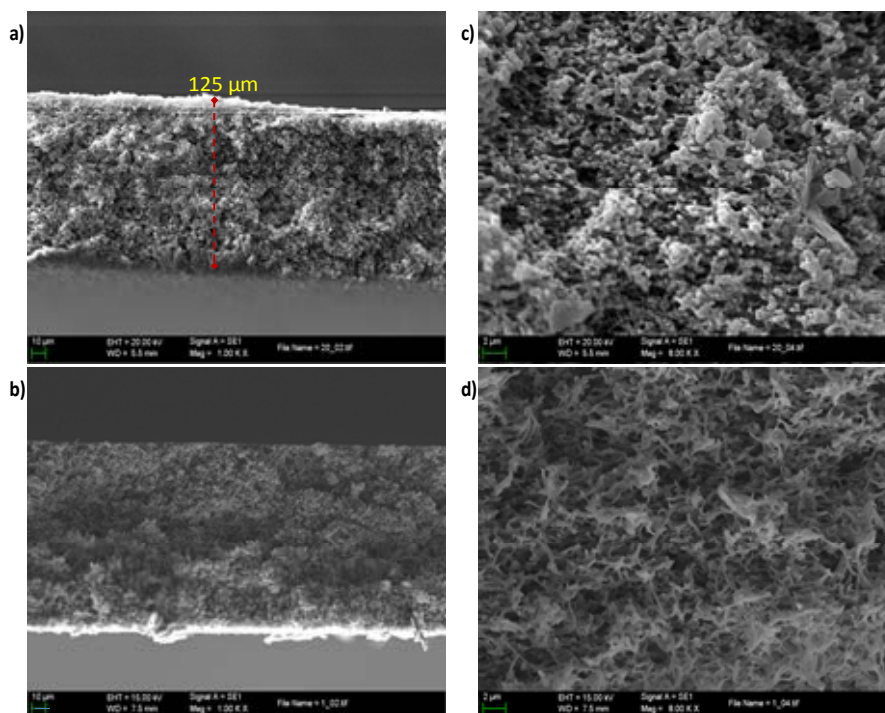


Figura 4.23. Imagen SEM a 15 kV de una membrana líquida soportada de PVDF con D2EHPA. (a) Sección transversal membrana de PVDF sin impregnar (b) membrana de PVDF impregnada con D2EHPA con una ampliación de 1.00 KX; (c y d) son las correspondientes a una ampliación de 8.00 KX.

Para la identificación de picos característicos como el F del PVDF, y el P del D2EHPA, la técnica de microanálisis de EDS acoplada al SEM permite determinar la presencia de estos elementos presentes en las membranas. Los picos que se observan en la

Figura 4.24 son característicos para el F y P, 0,7 keV y 2 keV respectivamente. En el blanco de la membrana sin impregnar se puede apreciar la ausencia del P (en el primer espectro), como también su aparición en el segundo espectro que corresponde en la membrana impregnada, lo que confirma la presencia del transportador. Para finalizar, con la técnica de microanálisis de EDS acoplado al SEM fue posible en algunos casos determinar de forma cualitativa la presencia de elementos como el S correspondiente a la PSf, el F correspondiente al PVDF, así como el P que indica claramente la presencia del agente transportador en la membrana (del D2EHPA).

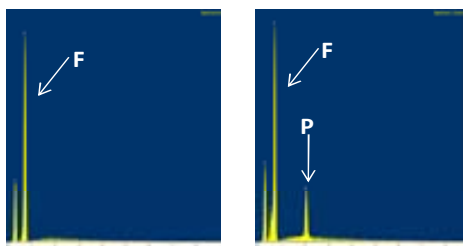


Figura 4.24. Determinación de F y P mediante microanálisis por EDS de una membrana de PVDF (blanco) y una membrana líquida soportada (impregnada con D2EHPA/queroseno).

De las imágenes obtenidas por SEM se puede concluir que permitieron apreciar tanto estructural como superficial entre los tres tipos de membranas poliméricas estudiadas (PSf, PMM y PVDF). Estas características no solo dependen de la naturaleza del material, sino que también están relacionadas con la técnica y condiciones de preparación de las membranas. A nivel superficial las membranas PSf presentan un aspecto uniforme, excepto en el caso en el cuál estaba un deteriorada o rota posiblemente debido a su uso. Las PMM presentaban un aspecto diferente para cada uno de los casos debido precisamente a la modificación aplicada en el *casting solution* (introducción del D2EHPA en la etapa de preparación de las membranas), y en el caso de las PVDF comerciales se comprobó su homogeneidad superficial antes y después de ser impregnada con una disolución del agente transportador.

4.3.3. Microscopía de fuerza atómica (AFM)

La técnica del AFM permite obtener mayor información de tipo cualitativo por medio de observación de imágenes y de tipo cuantitativo sobre la altura relativa de cada punto analizado en la superficie de la muestra.

Por medio de un tratamiento estadístico se obtiene una media del valor de la altura, que se representa por Z_m . A partir de este dato es posible calcular la rugosidad (R_a), que se define según la ecuación 4.12, donde n es el número de puntos de la imagen y Z_i es la altura de cada punto considerado [27]:

$$R_a = \frac{1}{n} \sum_{i=0}^n |Z_i - Z_m| \quad (4.12)$$

Membranas de Polisulfona

En la Figura 4.25 y 4.26, se puede apreciar la membrana de PSf (PSf_blanco) y la membrana de PSf impregnada (PSf-SLM) respectivamente.

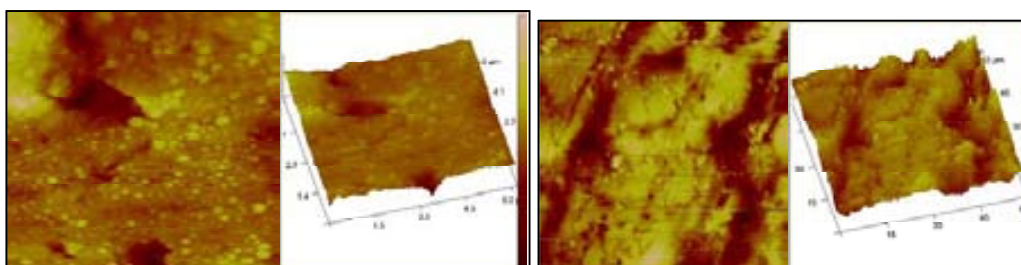


Figura 4.25. Fotografías AFM de la membrana de PSf (blanco).

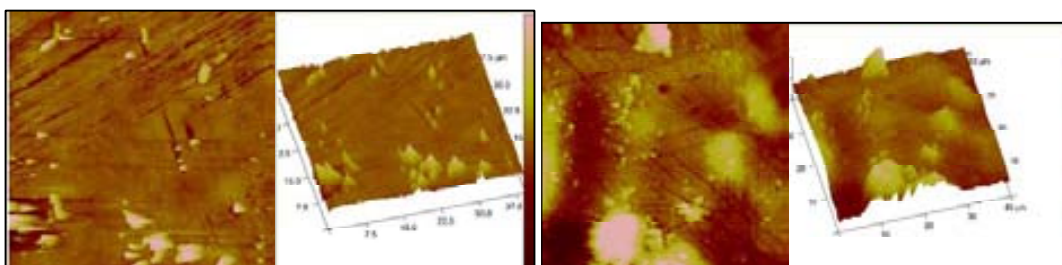


Figura 4.26. Fotografías AFM de la membrana de PSf impregnada con el transportador.

Se obtuvieron valores de R_a para cada caso mostrando valores de rugosidad bajos en las zonas claras y más alta para las zonas oscuras correspondientes a escalones o agujeros. En el caso del blanco (Figura 4.25) el valor de R_a para la zona clara es de 35,2 nm y la zona oscura el $R_a= 274$ nm. En caso de la membrana impregnada (Figura 4.26) el valor de R_a en las zonas claras es de 33,9 nm y de las zonas oscura se obtiene un $R_a=259$ nm. En los valores de rugosidad tanto para las zonas claras como para las zonas oscuras, no se observa gran diferencia entre ambos casos, de manera que esta técnica no permite diferenciar entre ambas membranas. Probablemente ello es debido a que la incorporación del agente transportador es en los poros de la

membrana y no en su superficie (como ya se ha mencionado anteriormente), y en cambio AFM tenemos medidas superficiales.

Membranas de Polisulfona modificadas con D2EHPA

En la Figura 4.27 y 4.28 se puede apreciar la membrana de Polisulfona modificada PSf_PMM10% y la PSf_PMM15%, respectivamente. En el caso de la membrana PSf_PMM10% (Figura 4.27) se presentan dos tipos de rugosidad, valores de R_a bajos para las zonas claras (20,6 nm) y valores de R_a altos para las zonas oscuras (485 nm). En el caso de la membrana PSf_PMM15% (Figura 4.28) el aspecto es bien distinto, de modo que no aparecen zonas claras y oscuras, sino que aparece algún punto claro que resulta ser como un particulado o partícula adsorbida en la superficie (posiblemente partículas de suciedad). En este caso, retrata de una membrana bastante plana, con una rugosidad de 19,0 nm, y con alguna partícula da un valor de rugosidad de unos 250 nm.

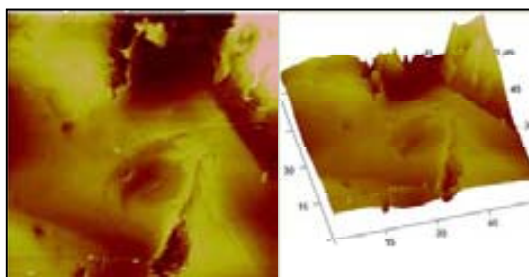


Figura 4.27. Fotografías AFM de la membrana de PSf_PMM10%.

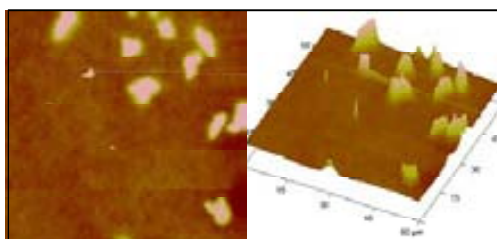


Figura 4.28. Fotografías AFM de la membrana de PSf_PMM15%.

De acuerdo a estos resultados obtenidos se observa que las membranas poliméricas modificadas con Polisulfona al 10% tienen una rugosidad variada baja y alta de acuerdo a las zonas (claras y oscuras). El valor de la R_a de las zonas claras para estas membranas es muy similar al valor de la R_a obtenido por las membranas poliméricas con Polisulfona al 15%, sin embargo, estas últimas se caracterizaron por ser muy

homogéneas y poco rugosas de manera que esta técnica permite diferenciar entre ambas, con lo cual se podría utilizar como una técnica para la caracterización y clasificación de membranas de ambos tipos [34].

Membranas de Fluoruro de Polivinilideno (PVDF)

En la Figura 4.29, se puede apreciar la topografía de la membrana de PVDF, tanto para el blanco (Figura 4.29 a) como para la membrana SLM impregnada con D2EHPA (Figura 4.29 b) mediante la técnica de AFM.

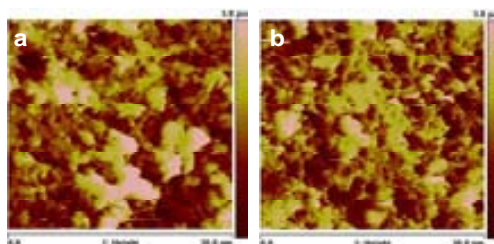


Figura 4.29. Fotografías AFM de la membrana de PVDF, a. Blanco de la membrana y b. Membrana de PVDF impregnada con D2EHPA.

Debido a la morfología de la membrana de PVDF, hubo dificultad en la medición con la técnica de AFM, tanto el blanco de PVDF como la membrana SLM del mismo soporte, se muestran muy rugosas. En el caso del blanco, se obtuvieron valores de $R_a=562$ nm y en el caso de la membrana impregnada los valores de rugosidad eran cercanos al valor del blanco, $R_a=532$ nm. A pesar de no poder distinguir entre la membrana blanco y la membrana SLM impregnada, su valor de rugosidad concuerda con la caracterización de la superficie realizada tanto con la técnica del SEM como del tratamiento de datos por el programa IFME®, donde muestra una morfología fibrosa. De este modo, también se observa que son más rugosas que las membranas de PSf (tanto las impregnadas como las modificadas).

4.4. Transporte del Uranio (VI) en Membranas Líquidas Soportadas

Para el transporte de uranio (VI) por medio de membranas líquidas soportadas (*Supported Liquid Membrane, SLM*), las condiciones químicas utilizadas en este método son las ya mencionadas como Sistema 1 y Sistema 2, recopiladas en la Tabla

3.5. El uso de las SLM se caracteriza por ser sistema simple que permite el transporte del ión de interés y en algunos casos la preconcentración del mismo, como también el uso de una baja cantidad de volumen de la fase orgánica, conveniente para el medio ambiente y la reducción de costos.

En el sistema de SLM las celdas utilizadas para llevar a cabo el proceso de extracción y recuperación del uranio (VI) se representan en la Figura 3.13. Se estudiaron sistemas sin preconcentración y con preconcentración. En el caso de los sistemas preconcentrados el *ratio* entre la fase de carga y la fase receptora es de 2,7.

Para dar lugar al proceso de transporte del ión uranilo en los sistemas de SLM, se utilizaron soportes de membranas de tipo comercial de PVDF y también se sintetizaron membranas poliméricas de PSf las dos para el mismo fin. La membrana líquida estaba compuesta por D2EHPA disuelto en queroseno (Tabla 3.5). Para la fase acuosa de alimentación o de carga se utilizaron tanto soluciones sintéticas de nitrato de uranilo como también se ensayó su eficiencia con soluciones reales, siempre ajustando el medio a pH=3. En el caso de las soluciones reales, se trabajó con aguas intersticiales de la industria de preconcentración del mineral de uranio (que corresponde a la ya comentada formación del *yellow cake*). Estas muestras han sido proporcionadas por el *Laboratori de Física de Radiacions* (LRA) de la UAB.

Los resultados obtenidos en los sistemas de SLM son presentados en este capítulo desde distintos puntos de vista: por un lado se presentan los resultados en términos de porcentajes de concentración en ambas fases acuosas, los cuales se pueden relacionar con los porcentajes de extracción (desde la fase acuosa a la fase membrana) y los porcentajes de recuperación (desde dicha fase membrana a la fase de recuperación). En los estudios de preconcentración se presentan los resultados en términos de factores de preconcentración. Por otro lado, se determinan también, en todos los casos, los coeficientes de permeabilidad y el flujo en la fase receptora como medidas de transporte a través de la membrana.

4.4.1. Sistemas de membranas líquidas soportadas para MUESTRAS SINTÉTICAS: Sistema 1 y Sistema 2

Los resultados obtenidos para muestras sintéticas usando SLM **sin preconcentración** se presentan en este apartado. Cabe recordar las condiciones de ambos sistemas:

Sistema 1 consisten en una concentración inicial de 0,10 mg/L de uranio (VI) en la fase de carga a pH 3, con una concentración del *carrier* (D2EHPA en queroseno) de 0,004 mol/L, y la fase de recuperación conteniendo una mezcla de ácido cítrico 0,450 mol/L y ácido fosfórico (0,646 mol/L). En cuanto al Sistema 2 la fase de carga tiene las mismas condiciones del Sistema 1, en cambio, la concentración de *carrier* es de 0,001 mol/L, y la fase de recuperación comprende una mezcla de ácido cítrico 0,150 mol/L y ácido fosfórico 0,407 mol/L.

Sistema 1

Los resultados del porcentaje de concentración de uranio (VI) en la fase de carga (fase *feed*) y la fase receptora (fase *stripping*) bajo las condiciones del Sistema 1, usando membranas de PSf y de PVDF se representan en la Figura 4.30.

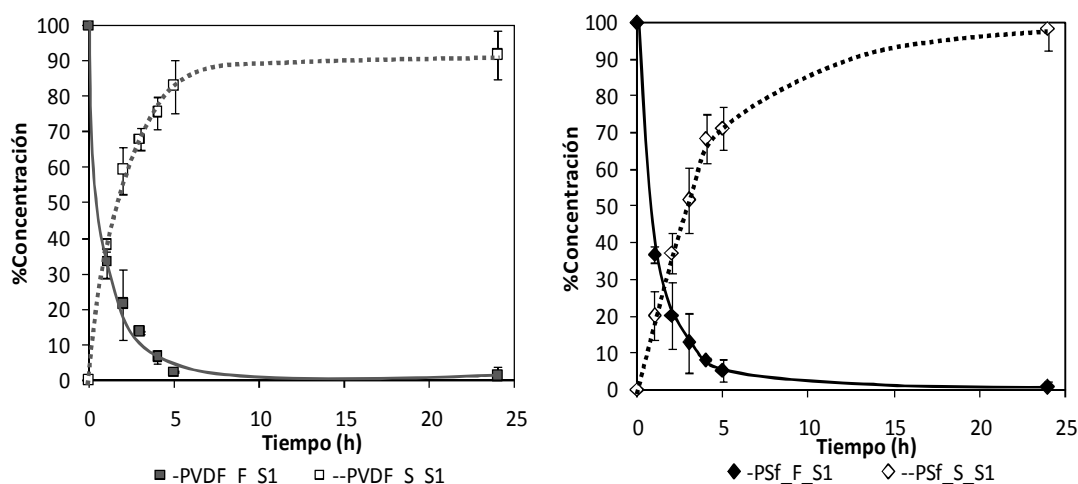


Figura 4.30. Variación de concentración del uranio (VI) en las fases acuosas con el tiempo, usando PSf y PVDF (soluciones sintéticas, Sistema 1).

Estos resultados son obtenidos utilizando una fase acuosa de alimentación sintética, que fue preparada en nuestro laboratorio con un patrón de nitrato de uranio a pH=3 ajustado con ácido nítrico. Como se puede extraer a partir de los resultados del porcentaje de concentración en la fase de carga que se muestran en la Figura, el porcentaje de extracción alcanza su máximo valor: con un 98% para PVDF_F_S1 y 99% para PSf_F_S1, después de 24 horas (correspondientes al 2 y 1 de porcentaje de concentración en la fase de carga, respectivamente). También se obtienen altos porcentajes de extracción a 5 horas, con valores entre 97% para PVDF_F_S1 y 95% para PSf_F_S1 (3 y 5% de concentración en la fase de carga, respectivamente). En lo

que respecta a la recuperación del uranio en la fase del *stripping*, los sistemas representados en la Figura 4.30, muestran que los valores más altos de recuperación se encuentran a 24 horas con porcentajes del 92% (para PVDF_S_S1) y 98% para PSf_S_S1 (en este caso corresponden a los mismos porcentajes de concentración en la fase receptora, como ya se ha indicado en la parte experimental).

La influencia del soporte de membrana (PVDF y PSf) resulta no ser significativa respecto al proceso de extracción del ión de interés, con diferencias que no exceden el 3% en todos los casos. Sin embargo, en la recuperación del ión es notoria la influencia de la membrana utilizada, especialmente en las 3 primeras horas. En los sistemas de membranas de PVDF se observan mayores porcentajes de recuperación, con diferencias significativas respecto a las membranas de polisulfona de hasta un 25%. Por ejemplo, en la primera hora de estudio el porcentaje de recuperación presenta valores del 38% para el sistema PVDF_S1 y del 20% para el sistema PSf_S_S1. Estas diferencias se pueden atribuir a la distinta acumulación del uranio (VI) en la fase de membrana, que sí viene afectada por el tipo de soporte utilizado. Teniendo en cuenta que el soporte de PSf es más hidrofílico (con presencia de oxígeno en la estructura de la cadena polimérica), parece razonable pensar que un compuesto como el formado por el ión uranio con el D2EHPA en la fase membrana, pueda tener mayor afinidad con la polisulfona que con el PVDF, de aquí que se acumule más en la fase membrana, inicialmente. En cambio, en los valores de porcentajes de concentración obtenidos para tiempos superiores (a partir de 4 hasta 24 horas), estas diferencias se hacen menos notorias y no superan el 10% entre los valores para ambas membranas, que son superiores al 90% de extracción. Parece ser que en las membranas de PSf, a partir del momento que el uranio (VI) empieza a recuperarse hacia la fase *stripping*, la acumulación de éste en la fase membrana va disminuyendo, siendo prácticamente nula a las 24 horas. En este caso, la mezcla de ácido cítrico (0,450 mol/L) y de ácido fosfórico (0,646 mol/L) resulta ser eficaz para la recuperación casi total del uranio (VI).

A partir de los resultados obtenidos se confirma que el Sistema 1 de membranas líquidas soportadas favorece el transporte del uranio (VI) al nivel de concentración estudiado (0,10 mg/L), obteniendo casi en su totalidad la extracción y recuperación en 24 horas. En todos los casos, los resultados de recuperación a 5 horas están por encima del 70%, siendo valores suficientemente altos para poder pensar en alguna aplicación en continuo. Por otro lado, se confirma que el uso de membranas de PVDF

favorece la recuperación del ión uranilo en tiempos menores de 5 horas, respecto a las membranas de PSf, siendo aún más favorable su uso en una aplicación real.

Sistema 2

La Figura 4.31 muestra los resultados obtenidos del porcentaje de concentración del uranio (VI) en ambas soluciones acuosas (para los procesos de extracción y de recuperación), cuando se usan las condiciones del Sistema 2, empleando bien soporte de PSf (PSf_F_S2) o bien de PVDF (PVDF_F_S2).

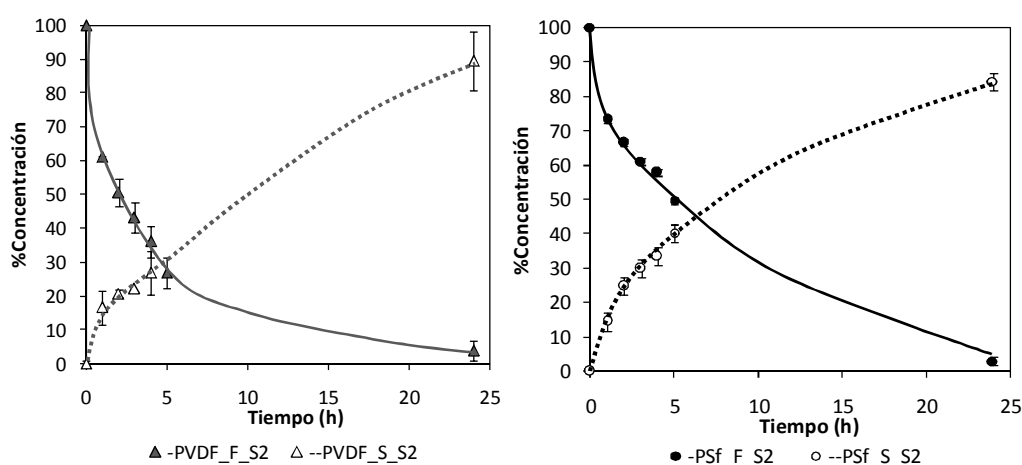


Figura 4.31. Variación de concentración del ión uranilo en las fases acuosas con el tiempo, usando PSf y PVDF (soluciones sintéticas, Sistema 2).

Al igual que el Sistema 1, en el Sistema 2 los máximos de extracción alcanzan valores de alrededor del 90-95% en 24 horas tanto para las membranas PSf_F_S2 como para las PVDF_F_S2. Sin embargo, a un tiempo de 5 horas se puede observar que los porcentajes de extracción obtenidos son del 50% y 73% para PSf_S2 y PVDF_S2, respectivamente, siendo más altos para el soporte de PVDF. Estos porcentajes son menores que los obtenidos para el Sistema 1 (95% para PSf_F_S1 y 97% para PVDF_F_S1).

En el caso del Sistema 2 la membrana líquida fue preparada con una concentración de D2EHPA en queroseno de 0,001 mol/L, cuatro veces menor que la del Sistema 1. Esta baja concentración del *carrier*, puede dificultar la difusión del uranio (VI) (especialmente a tiempos menores de 5 horas), provocando de esta manera un descenso en la velocidad de difusión, dificultando la formación del complejo UO_2-

En todos los casos se observa que el flujo tiene valores máximos en 1 hora, y después empieza a decrecer. Esto es así probablemente porque el flujo del ión está asociado con la concentración de este en la fase de alimentación. Inicialmente la fase de membrana comienza a saturarse con el complejo UO_2 -D2EHPA y una cantidad muy pequeña de iones llegan a la fase receptora por lo tanto, obtenemos valores bajos de flujo. Una vez que la fase de membrana está más saturada, el flujo llega a alcanzar su máximo valor puesto que este ión se libera hacia la fase de recuperación. A continuación, el flujo disminuye de nuevo a medida que la concentración de iones disminuye en la fase de carga, probablemente debido a una disminución del gradiente de concentración entre ambas fases acuosas (si bien cabe recordar que los sistemas de membrana líquida soportada pueden funcionar en contra de un gradiente de concentración, a flujos menores) [35].

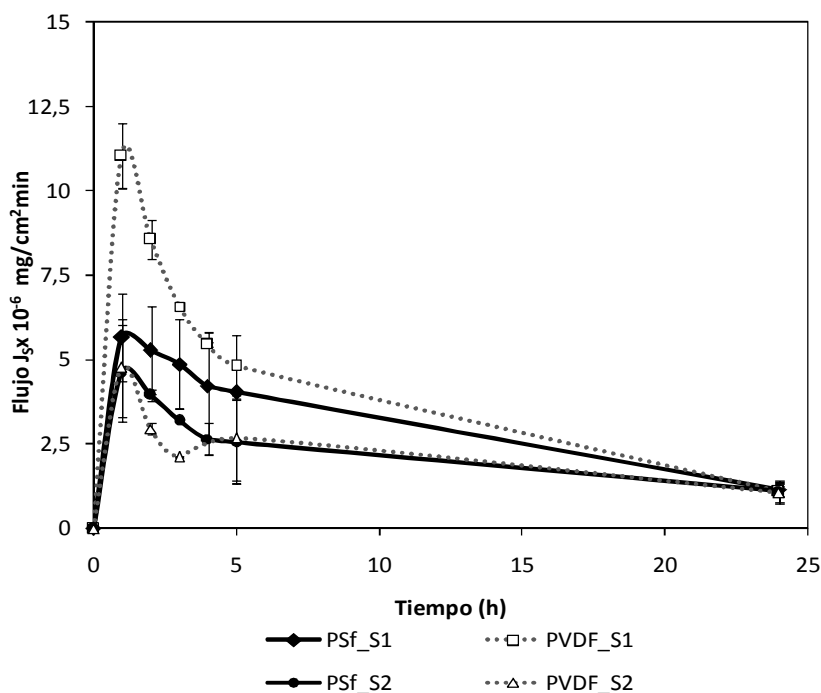


Figura 4.33. Variación del Flujo de la fase *stripping* (J_S) vs. Tiempo (para los diferentes sistemas químicos 1 y 2, y para los distintos soportes PVDF y PSf).

El flujo del uranio en el Sistema 1 de PVDF, muestra su máximo valor, a la primera hora del experimento de transporte (a través de SLM), de $11 \times 10^{-6} \text{ mg/cm}^2 \text{ min}$, siendo en el caso de las PSf el valor máximo de $5,6 \times 10^{-6} \text{ mg/cm}^2 \text{ min}$. Para el Sistema 2 se observan valores de flujo de $4,7 \times 10^{-6}$ y $4,6 \times 10^{-6} \text{ mg/cm}^2 \text{ min}$ con las membranas PVDF y PSf, respectivamente.

En el caso de las membranas de PSf y PVDF con el Sistema 1, donde se utilizan mayores concentraciones tanto del *carrier* como de los ácidos en la solución de recuperación respecto al Sistema 2, se podría decir que el aumento de la concentración del *carrier* y el aumento de la concentración de los agentes receptores influyen favorablemente en el incremento de los valores del flujo del ión, especialmente a tiempos iniciales (hasta unas 5 horas aproximadamente). De igual manera sucede con las membranas de PVDF, donde las condiciones del Sistema 1 son también más favorables para el incremento del flujo del ión en el *stripping* respecto a las condiciones del Sistema 2 a tiempos cortos.

Coefficiente de Permeabilidad (P)

El coeficiente de permeabilidad (P) se define como la velocidad (cm/min) en la que se desplaza el ión uranilo a través de la membrana. Los valores del P para cada uno de los sistemas fueron calculados a partir de la pendiente del gráfico obtenido, cuando se representa el logaritmo natural de la concentración del ión uranilo— $\ln(C_t/C_0)$, en función del tiempo (siendo C_t la concentración a un determinado tiempo, y C_0 al tiempo inicial) [20,35]. Los valores del coeficiente de permeabilidad se pueden apreciar en la Tabla 4.11.

En el caso de comparar los coeficientes de permeabilidad de todos los sistemas, se observan valores un poco más altos para el Sistema 1 respecto a los obtenidos con el Sistema 2 comparando entre el mismo tipo de soporte. En este sentido, parece ser que las condiciones de mayor concentración para el *carrier* y para los agentes de recuperación, correspondientes al Sistema 1, favorecen la velocidad de transporte del ión uranilo a través de las membranas. Respecto al tipo de soporte, se observan mayores velocidades para el soporte de PSf seguramente debido a que tiene un grosor menor respecto al de PVDF (PSf 50 μm y PVDF 125 μm).

Tabla 4.11. Coeficientes de permeabilidad para los diferentes sistemas con soporte de PVDF o PSf. Sistemas de membranas para soluciones de uranio sintético en la fase de carga (0,10 mg/L).

Sistema químico	Tipo de membrana	P (cm/min)
Sistema 1	PVDF	$4,47 \times 10^{-3}$
Sistema 1	PSf	$6,58 \times 10^{-3}$
Sistema 2	PVDF	$1,82 \times 10^{-3}$
Sistema 2	PSf	$2,35 \times 10^{-3}$

Sistemas con preconcentración: factor de preconcentración

Las SLM para el Sistema 1 con PSf (PSf_PS1) y PVDF (PVDF_PS1) y para el sistema 2 con PSf (PSf_PS2) y PVDF (PVDF_PS2), fueron estudiadas usando celdas de preconcentración. La proporción entre la fase acuosa de alimentación respecto a la fase acuosa receptora es de 2,7. En la Figura 4.34 se recopilan los resultados del Factor Preconcentración obtenido para el ión uranilo en cada uno de los sistemas estudiados.

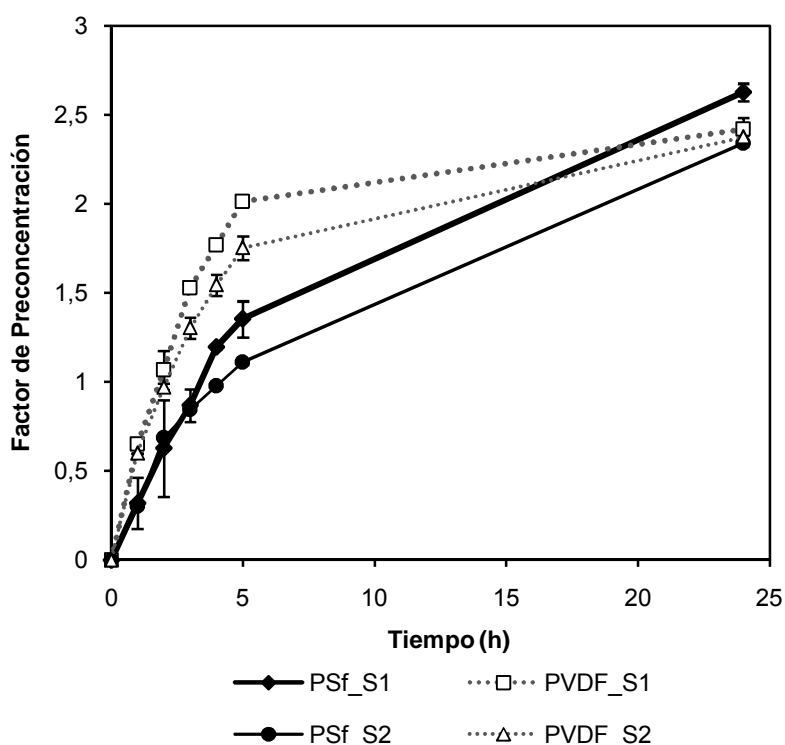


Figura 4.34. Factor de Preconcentración (para los diferentes sistemas químicos 1 y 2, y para los distintos soportes PVDF y PSf).

A un tiempo de 5 horas se observan factores de preconcentración con las membranas de PVDF más altos, tanto para el Sistema 1 como para el Sistema 2, que los obtenidos con membranas de PSf, cuyos valores de factor de preconcentración son de 2,0 y 1,8 para PVDF (Sistema 1 y Sistema 2, respectivamente), y de 1,3 y 1,1 para PSf (S1 y S2, respectivamente). Sin embargo, en un tiempo de 24 horas todos los sistemas alcanzan un factor de preconcentración superior a 2,3, cercano al máximo esperado de 2,7. Ello concuerda con los altos valores obtenidos para el transporte de ion uranilo en estos sistemas de membrana, y se observa como la membrana continua trabajando incluso en contra de mayores gradientes de concentración.

Se puede concluir que los sistemas de SLM usando como *carrier* D2EHPA y como *stripping* la mezcla de ácido cítrico y ácido fosfórico (concentraciones del Sistema 1 y Sistema 2), permiten la recuperación y en efecto la preconcentración del uranio (VI) para muestras sintéticas, usando tanto membranas de un soporte de PVDF como de PSf, y alcanzando los máximos factores de preconcentración en un tiempo de 24 horas. En este sentido, a tiempos menores de 5 horas se observa un incremento en la recuperación del uranio (VI) que más favorable para ambos sistemas químicos (1 y 2) cuando se utiliza el soporte de membrana de PVDF.

Flujo de la Fase Receptora (J_S) en sistemas de preconcentración

La Figura 4.35 muestra los valores del flujo (J_S) en la fase del *stripping* del uranio (VI), obtenido mediante el uso de los **sistemas con preconcentración** de membrana SLM, con ambas condiciones químicas en las que se ha trabajado en este estudio (Sistema 1 y 2), como también con los diferentes soportes de membrana utilizados (PSf y PVDF).

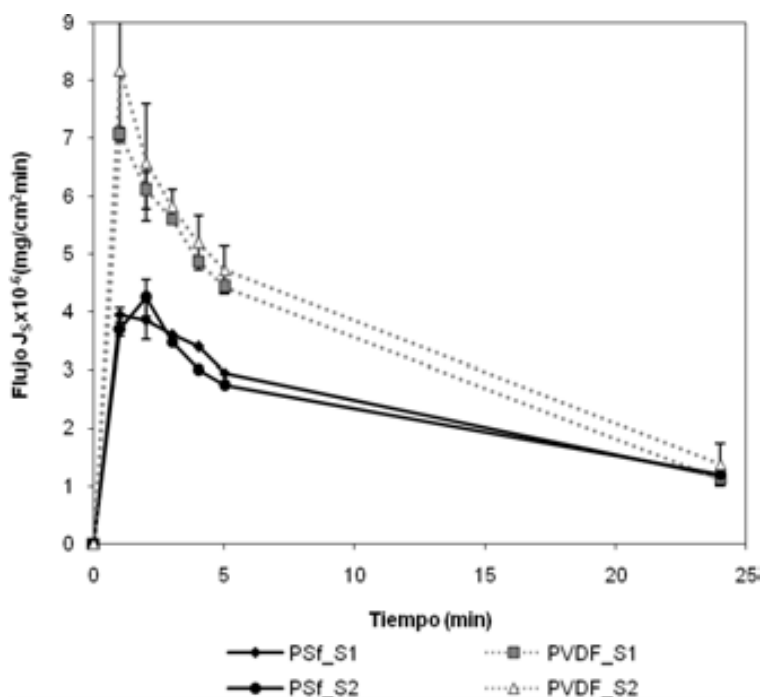


Figura 4.35. Variación del Flujo de la fase *stripping* (J_S) vs. Tiempo (para los diferentes sistemas químicos 1 y 2, y para los distintos soportes PVDF y PSf, **con preconcentración**).

En el caso del Sistema 1, el uranio (VI) muestra un máximo valor de flujo de $8,2 \times 10^{-6}$ $\text{mg}/\text{cm}^2\text{min}$, con respecto al valor máximo de $3,9 \times 10^{-6}$ $\text{mg}/\text{cm}^2\text{min}$ en el caso de la PSf. Para el Sistema 2 se observan valores de flujo en el mismo orden de magnitud

del Sistema 1, de $8,8 \times 10^{-6}$ y $4,2 \times 10^{-6}$ mg/cm²min con el uso de las membranas de PVDF y PSf, respectivamente. Como puede verse, el sistema químico no afecta el flujo máximo para cada soporte polimérico. Por otra parte, los flujos máximos de PVDF son más altos que los obtenidos con la PSf (como ocurría con el Sistema 1 sin preconcentración), lo cual puede estar relacionado con la diferente estructura morfológica de ambos soportes (como se muestra en las figuras 4.14, 4.22 y 4.32).

Coefficiente de Permeabilidad (P) en sistemas con preconcentración

En el caso de comparar los coeficientes de permeabilidad de todos los **sistemas con preconcentración**, se observan valores un poco más altos para el Sistema 1 respecto a los obtenidos con el Sistema 2 para ambos soportes (PSf y PVDF), como se puede ver en la Tabla 4.12. En este sentido, parece ser que las condiciones químicas tanto de mayor concentración de *carrier* como de los agentes de recuperación, correspondientes al Sistema 1, favorecen la velocidad de transporte del uranio (VI) a través de las membranas (del mismo modo que sucede sin preconcentración). Los coeficientes de permeabilidad son más altos cuando se utiliza el PVDF como soporte con respecto a los obtenidos cuando se utiliza la PSf. Esta diferencia en la permeabilidad, confirma la ya mencionada acumulación en el segundo caso. Esta acumulación puede estar relacionada con la estructura química con más hidrofiliidad de la PSf (la cual interacciona con el complejo UO_2^{2+} -D2EHPA) y con la estructura morfológica de la PSf la cual es más densa y tiene un menor porcentaje de porosidad con respecto a la membrana de PVDF (Figuras 4.14, 4.22 y 4.32), lo que ralentiza la velocidad de transporte del uranio (VI).

Tabla 4.12. Coeficientes de permeabilidad para los diferentes sistemas con soporte de PVDF o PSf. Sistemas de membranas para soluciones de uranio sintético en la fase de carga (0,10 mg/L), **con preconcentración.**

Sistema químico	Tipo de membrana	P (cm/min)
Sistema 1	PVDF	$5,03 \times 10^{-3}$
Sistema 1	PSf	$4,10 \times 10^{-3}$
Sistema 2	PVDF	$1,88 \times 10^{-3}$
Sistema 2	PSf	$5,75 \times 10^{-4}$

4.4.2. Sistemas de membranas líquidas soportadas para MUESTRAS REALES: Sistema 1 y Sistema 2

Los sistemas de membrana líquida soportada diseñados para el uranio (VI), se utilizan para muestras acuosas reales. Como ya se ha mencionado anteriormente, estas muestras son aguas intersticiales provenientes de lodos de desechos de la industria de preconcentración del mineral de uranio (durante la formación del llamado *yellow cake*). Se realizaron ensayos con los Sistemas 1 y 2 sin preconcentración y con preconcentración. A continuación se presentan los resultados experimentales obtenidos con los sistemas de membrana **sin preconcentración**.

Sistema 1

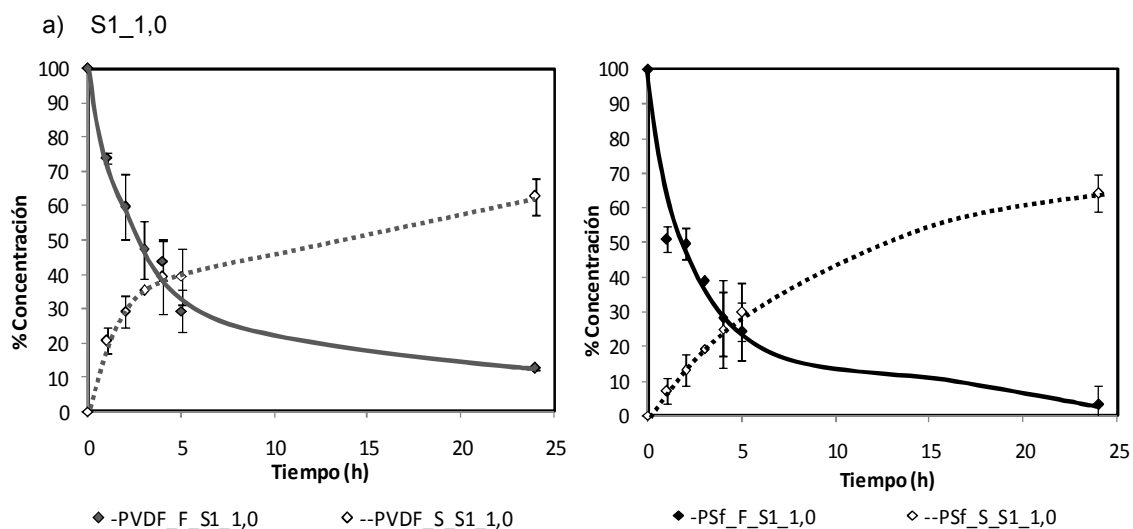
De acuerdo a las condiciones de concentración establecidas del Sistema 1, para el *carrier* (0,004 mol/L) y para los agentes de recuperación (ácido cítrico a 0,450 mol/L y ácido fosfórico a 0,646 mol/L), se usan muestras reales a diferentes concentraciones iniciales de uranio (VI) en la fase de carga de 1,0 mg/L, 0,10 mg/L y 0,010 mg/L, para simular diferentes situaciones reales.

La Figura 4.36 representa el porcentaje de concentración del uranio (VI) en ambas fases acuosas (para el proceso de extracción y recuperación) con membranas SLM, con soporte de PVDF y PSf, usando las condiciones químicas del Sistema 1 sin preconcentración y a diferentes concentraciones iniciales del uranio (VI) de 1,0 mg/L (S1_1,0), 0,10 mg/L (S1_0,10) y 0,010 mg/L (S1_0,010) en la fase de carga. Los sistemas correspondientes al soporte de PVDF vienen indicados como: PVDF_F_S1 para la fase de *feed* y PVDF_S_S1 para la fase *stripping*. Cuando se utiliza el soporte de PSf, se indican como: PSf_F_S1 y PSf_S_S1 para la fase *feed* y *stripping*, respectivamente. Así, en estos sistemas sin preconcentración, cuando la concentración inicial del ión en la fase de carga es alta, de 1,0 mg/L (Figura 4.36a), la eficacia de la membrana es alta, puesto que se consiguen altos porcentajes de extracción (a las 24 horas) con ambos soportes, mientras que la recuperación se observa que no supera porcentajes alrededor del 60% tanto para PVDF como para PSf. Así pues, el hecho de trabajar con muestras reales más concentradas y más complejas (en relación a las muestras sintéticas estudiadas) no afecta a la efectividad de las membranas. En cambio, a mayor concentración del uranio (VI) éste se acumula en la fase membrana, tal y como era de esperar [31,35 36] el descenso en la

recuperación del uranio (VI) en la fase del *stripping* puesto que la concentración de ácido cítrico y fosfórico en la fase de recuperación se ha optimizado anteriormente para concentraciones de 0,10 mg/L bajas de uranio (VI) [18, Anexo 2].

Cuando la concentración inicial del ión uranilo disminuye tanto a una concentración de 0,10 mg/L como a 0,010 mg/L, se alcanzan valores máximos de extracción y recuperación del ión uranilo entre el 95 y 100%, en un tiempo de 24 horas, como se puede ver de los resultados recogidos en la Figura 4.36 b,c. Para ambos niveles de concentración, y para ambos soportes, el efecto de acumulación disminuye notablemente respecto al caso anterior, lo cual demuestra que el transporte del ión uranilo se ve favorecido bajo las condiciones químicas del Sistema 1 (concretamente respecto a la solución de recuperación, con concentraciones de 0,450 mol/L de ácido cítrico y de 0,646 mol/L de ácido fosfórico).

De este modo se puede concluir que el diseño de la membrana para el Sistema 1 es eficaz para su aplicación a muestras reales con matrices complejas y diluidas (por debajo de 0,10 mg/L de uranio), obteniéndose buenos rendimientos para la extracción y la recuperación del ión uranilo. Así pues, estos sistemas de membrana diseñados serán útiles para conseguir la separación del uranio desde muestras complejas a muestras limpias, lo cual facilita su determinación cuantitativa.



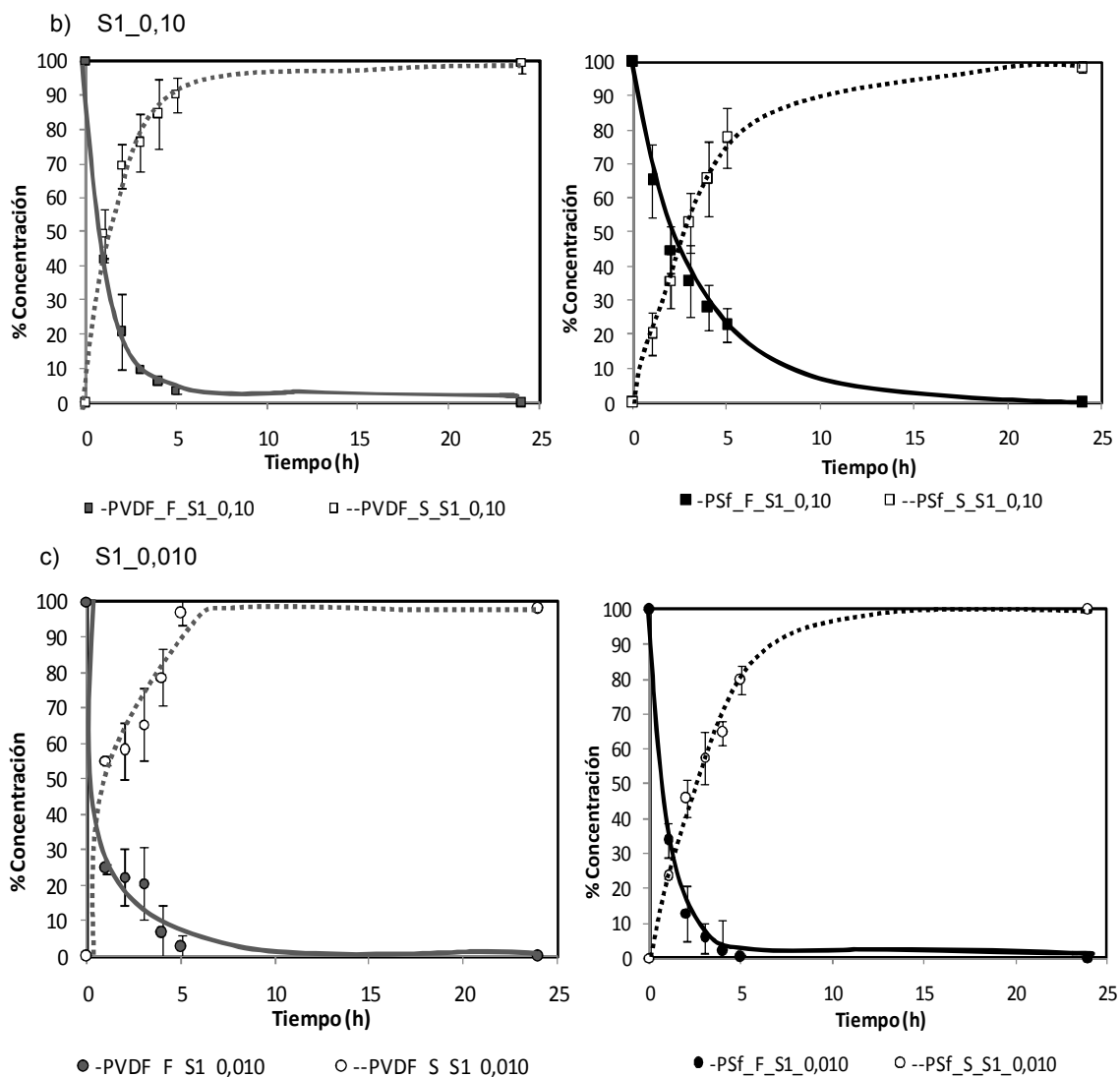


Figura 4.36. Variación de concentración del uranio (VI) en las fases acuosas con el tiempo, usando membranas líquidas soportadas con soporte de PVDF y PSf (soluciones reales, Sistema 1) sin preconcentración. a) 1,0 mg/L; b) 0,10 mg/L y c) 0,010 mg/L.

Sistema 2

Las condiciones del Sistema 2 que corresponden a una concentración del D2EHPA como *carrier* de 0,001 mol/L, y una fase de *stripping* o receptora con una concentración de ácido cítrico de 0,150 mol/L y ácido fosfórico de 0,407 mol/L, fueron utilizadas para el estudio de la extracción y recuperación del uranio presente en muestras reales (también a distintas concentraciones del ión uranilo en la fase de carga: 1,0; 0,10 y 0,010 mg/L) mediante el sistema de membranas.

La Figura 4.37 representa el porcentaje de concentración del ión uranilo en las fases acuosas del *feed* y *stripping*, estos datos permiten obtener los porcentajes de

extracción y recuperación con las membranas líquidas soportadas, con soporte de PVDF y PSf, usando las condiciones químicas del Sistema 1 sin preconcentración y a diferentes concentraciones iniciales del uranio (VI) de 1,0 mg/L (S2_1,0), 0,10 mg/L (S2_0,10) y 0,010 mg/L (S2_0,010) en la fase de carga. El Sistema 2 con soporte de PVDF, en las fases acuosas de *feed* y *stripping* se indican como PVDF_F_S2 y PVDF_S_S2, respectivamente. Cuando se utiliza el soporte de PSf, se indican como PSf_F_S2 y PSf_S_S2 para la fase de *feed* y *stripping*, respetivamente.

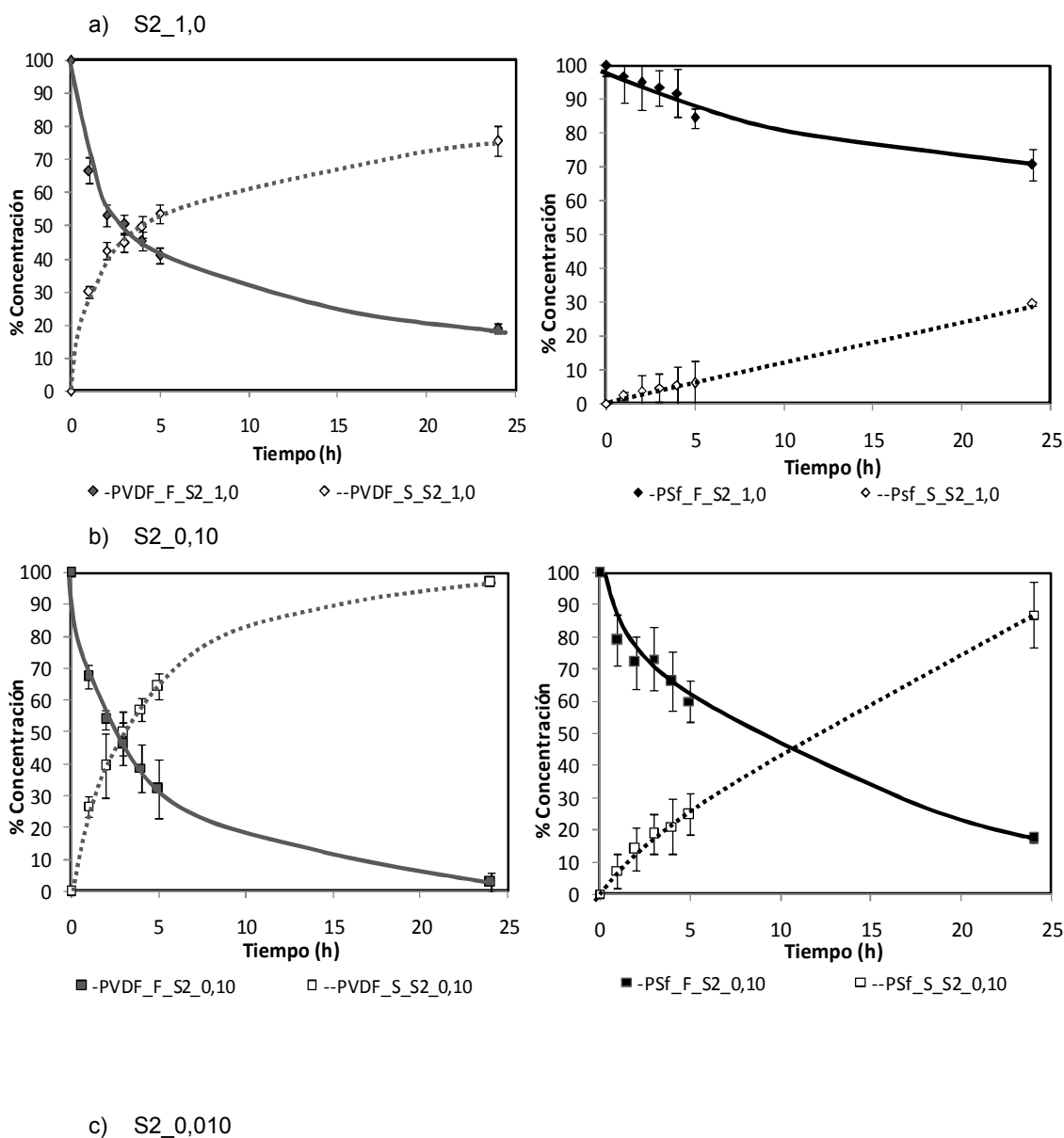
En el caso del Sistema 2 sin preconcentración, se observa una diferencia muy significativa respecto al uso de soportes de PSf y PVDF, siendo este último el más favorable tanto para el proceso de extracción como de recuperación, cuando la solución acuosa contiene una concentración inicial superior a 0,10 mg/L del uranio (VI) (Figura 4.36a). En este sentido, a concentración alta de uranio (1,0 mg/L), los valores máximos de extracción obtenidos en un tiempo de 24 horas fueron del 80% y 30% para los sistemas de PVDF y PSf, respectivamente (resultados recogidos en la Figura 4.36a). En este caso, la acumulación de uranio (VI) en la fase membrana realmente no es muy alta, pero sí que ha bajado mucho la eficacia de la membrana puesto que la extracción es muy baja, especialmente para el caso de la polisulfona. Probablemente ello es debido a que la concentración de D2EHPA resulta ser demasiado baja en este sistema (0,001 mol/L) cuando contiene relativamente alta concentración del uranio (VI) (1,0 mg L).

De acuerdo a los resultados recogidos en las Figuras 4.36b,c y 4.37b,c, los sistemas de membranas líquidas soportadas con PVDF como soporte, presentan un comportamiento similar en las condiciones químicas estudiadas (Sistema 1 y Sistema 2). En ambos sistemas químicos, por debajo de 0,10 mg/L de uranio, se consigue la total extracción y recuperación de uranio después de 24 horas de experimento, a pesar de que el Sistema 2 contiene 4 veces menos de D2EHPA que el Sistema 1, y también menores concentraciones de los ácidos en la fase de recuperación.

En cambio, cuando comparamos los tres sistemas con soporte de PSf, a las tres concentraciones estudiadas de uranio (VI) en la fase de carga (Figura 4.37), se observa cierta acumulación de uranio (VI) a tiempos cortos, probablemente debido a la afinidad antes mencionada del complejo UO_2 -D2EHPA con el soporte de PSf, de modo que baja la eficacia de la recuperación a concentraciones bajas de los ácidos (cítrico y fosfórico) y a concentraciones mayores de uranio (VI) (1,0 y 0,10 mg/L). En cambio, a

concentraciones realmente diluidas del uranio (VI) en la fase de carga inicial, la eficiencia en la recuperación es buena.

Por lo tanto, las condiciones químicas del Sistema 2, a más bajas concentraciones de los reactivos químicos que intervienen en el proceso de separación de uranio respecto del Sistema 1, son favorables para muestras reales con matrices complejas y diluidas (por debajo de 0,010 mg/L del uranio (VI)), usando cualquiera de los dos soportes estudiados (PVDF y PSf) (ver Figuras 4.36c y 4.37c). Así pues, se propone usar el Sistema 2 para la separación de uranio en muestras con matrices complejas y diluidas, lo cual permite la determinación de éste.



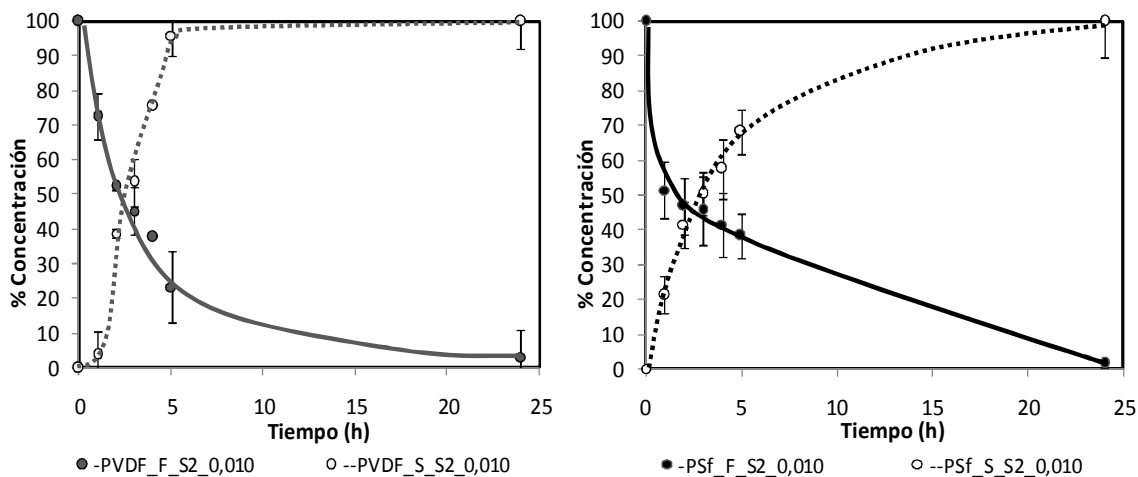


Figura 4.37. Variación de concentración del ión uranilo en las fases acuosas con el tiempo, usando membranas líquidas soportadas con soporte de PVDF y PSf (soluciones reales, Sistema 2) sin preconcentración. a) 1,0 mg/L; b) 0,10 mg/L y c) 0,010 mg/L.

Flujo de Fase Receptora (J_s)

La influencia en el flujo J_s ($\text{mg}/\text{cm}^2\text{min}$) del metal en el *stripping* que ejercen las concentraciones iniciales del uranio (VI) en la fase de carga, usando el Sistema 1 y 2, con los soportes de PVDF y PSf, sin preconcentración puede observarse en las Figuras 4.38, 4.39 y 4.40.

La Figura 4.38 representa el flujo del uranio (VI) en el *stripping*, cuando la concentración inicial del uranio (VI) es de 1,00 mg/L. De la información que se obtiene de esta Figura, se destaca que: i) en todos los casos los valores máximos del flujo del uranio (VI) en el *stripping* se producen en la primera hora de estudio; ii) los valores de flujo (J_s) son más altos para el Sistema 1 y 2 con PVDF, respecto al Sistema 1 y 2 con PSf. De acuerdo al tipo de membrana utilizada (PVDF o PSf), en la primera hora de estudio, se observan valores para el flujo del uranio (VI) en la fase receptora más altos con PVDF ($68 \times 10^{-6} \text{ mg}/\text{cm}^2\text{min}$ para el S1 y $79 \times 10^{-6} \text{ mg}/\text{cm}^2\text{min}$ para el S2). En el caso de los sistemas de membranas de PSf, el valor del flujo en la primera hora muestra valores más bajos ($21 \times 10^{-6} \text{ mg}/\text{cm}^2\text{min}$ para el S1 y $10 \times 10^{-6} \text{ mg}/\text{cm}^2\text{min}$ para el S2). En comparación con los valores obtenidos anteriormente para muestras sintéticas más diluidas, ya se comprueba el efecto de la concentración inicial en los valores de flujo, de modo que a mayor concentración de uranio (VI) mayores flujos.

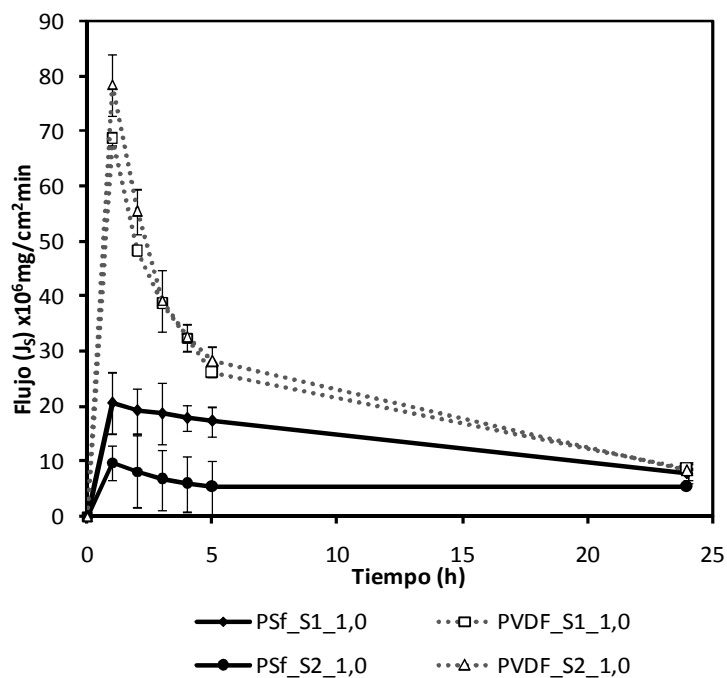


Figura 4.38. Variación del Flujo de la fase *stripping* (J_s) vs. Tiempo (para los Sistemas 1 y 2, y para los soportes PVDF y PSf). Con 1,0 mg/L de uranio (VI) en fase de carga (muestra real). **Sin preconcentración.**

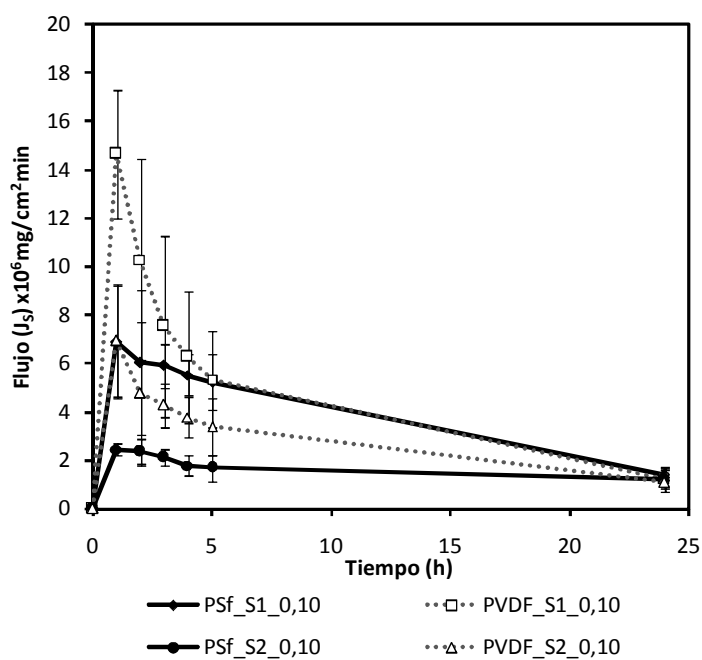


Figura 4.39. Variación del Flujo de la fase *stripping* (J_s) vs. Tiempo (para los diferentes sistemas químicos 1 y 2, y para los distintos soportes PVDF y PSf). 0,10 mg/L de uranio (VI) en fase de carga (muestra real). **Sin preconcentración.**

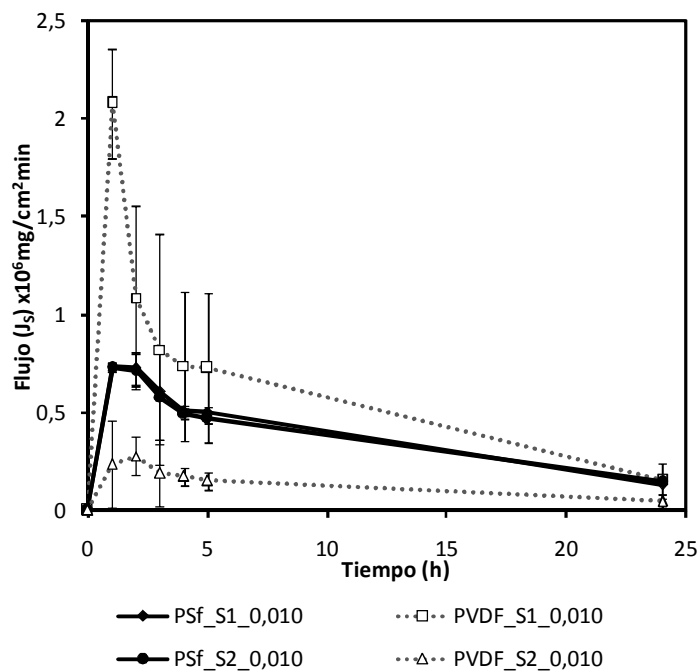


Figura 4.40. Variación del Flujo de la fase *stripping* (J_S) vs. Tiempo (para los diferentes sistemas químicos 1 y 2, y para los distintos soportes PVDF y PSf). 0,010 mg/L de uranio (VI) en fase de carga. **Sin preconcentración.**

En la Figura 4.39 se observa la misma comparación, ahora a una concentración inicial del uranio (VI) de 0,10 mg/L. En este caso también se observa el mismo comportamiento que en el caso anterior, solo que ahora las diferencias entre PVDF y PSf son menores (el J_S máximo en la primera hora es de 15×10^{-6} mg/cm²min para PVDF_S1, de unos 7×10^{-6} mg/cm²min para PVDF_S2 y PSf_S1, y de 2×10^{-6} mg/cm²min para PSf_S2). Valores más parecidos al caso de las muestras sintéticas, puesto que se trata de sistemas con concentración de U (VI) del mismo orden de magnitud (0,10 mg/L).

Cuando la concentración inicial del uranio (VI) es de 0,010 mg/L en la fase de carga, los valores del flujo del uranio (VI) en la fase receptora del Sistema 1 y 2 se recogen en la Figura 4.40. En este caso, se obtienen valores más bajos (como era de esperar) y las diferencias entre sistemas son aún menores (PVDF_S1 y PVDF_S2 son 2×10^{-6} y $0,3 \times 10^{-6}$ mg/cm²min, respectivamente; y para la PSf, el valor máximo del flujo es de $0,7$ mg/cm²min tanto para el S1 como para el S2).

Como ya se mencionó anteriormente, el flujo del metal (J_s) se ve influenciado por su concentración en la fase de alimentación. En la primera hora de experimento, el flujo es mayor cuando la concentración del uranio (VI) en la fase de carga es más alta. Cuando la formación del complejo del UO_2 -D2EHPA empieza a saturar la membrana, la concentración del uranio (VI) en la fase de carga es pequeña, y como consecuencia el flujo obtenido en la fase receptora muestra valores bajos, especialmente en el caso de la PSf por el efecto de la acumulación mencionado anteriormente. [35].

Coeficiente de Permeabilidad (P)

En los sistemas **sin preconcentración**, la concentración del uranio (VI) en la fase de carga influye en la velocidad de transporte (en cm/min) a través de la membrana líquida soportada para ambos sistemas químicos (Sistema 1 y Sistema 2) y para ambos soportes (PVDF y PSf), como se puede observar de los valores del coeficiente de permeabilidad recogidos en la Tabla 4.13.

Tabla 4.13. Variación del Coeficiente de Permeabilidad (cm/s) del uranio, para MUESTRAS REALES con los Sistemas 1 y 2, y con los soportes de PVDF y PSf. **Sin preconcentración.**

Muestra_Sistema 1	P (cm/min)	Muestra_Sistema 2	P (cm/min)
PVDF_S1_1,0	$5,03 \times 10^{-3}$	PVDF_S2_1,0	$1,88 \times 10^{-3}$
PVDF_S1_0,10	$1,04 \times 10^{-2}$	PVDF_S2_0,10	$3,08 \times 10^{-3}$
PVDF_S1_0,010	$1,86 \times 10^{-2}$	PVDF_S2_0,010	$3,63 \times 10^{-3}$
PSf_S1_1,0	$4,10 \times 10^{-3}$	PSf_S2_1,0	$5,75 \times 10^{-4}$
PSf_S1_0,010	$4,65 \times 10^{-3}$	PSf_S2_0,010	$1,13 \times 10^{-3}$
PSf_S1_0,010	$7,33 \times 10^{-3}$	PSf_S2_0,010	$2,65 \times 10^{-3}$

En términos del coeficiente de permeabilidad, cuando la concentración inicial del uranio (VI) disminuye en la fase de carga, el coeficiente de permeabilidad aumenta tanto para el Sistema 1 como el sistema 2, y tanto para los sistemas de membrana con soporte de PVDF como de PSf. Este comportamiento se puede relacionar con la acumulación del uranio (VI) en fase membrana, mencionado anteriormente para cada caso. De acuerdo a las condiciones químicas del Sistema 1 y del Sistema 2, se observa también la influencia de la concentración del *carrier* y de los agentes receptores, ya que se observan menores coeficientes de permeabilidad para el Sistema 2 de PVDF respecto al Sistema 1 de PVDF y del mismo modo, menores

valores para el Sistema 2 de PSf respecto al Sistema 1 de PSf, como se aprecia en la Tabla 4.13.

Sistemas con preconcentración: factor de preconcentración

El estudio de sistemas de preconcentración fue realizado para **MUESTRAS REALES**, por medio del sistema de membranas líquidas soportadas, en donde el ratio de la fase de alimentación respecto a la fase receptora es de 2,7, las condiciones químicas del *carrier* y de los agentes de recuperación son las correspondientes al Sistema 1 y 2, los soportes de membrana utilizados son PVDF y PSf, y se utilizan en la fase de carga varias soluciones a distintas concentraciones iniciales del ión uranio.

La Figura 4.41 recoge los Factores Preconcentración obtenidos para el uranio (VI) en cada uno de los sistemas de membranas estudiados, representando los resultados obtenidos para el Sistema 1 y el Sistema 2 como también para los diferentes tipos de soporte ya sea PVDF o bien PSf. Las SLM para el Sistema 1 con PVDF se indicaron PVDF_P_S1_1,0; PVDF_P_S1_0,10 y PVDF_P_S1_0,010, para las tres concentraciones de uranio utilizadas (1,0, 0,10 y 0,010 mg/L, respectivamente). De la misma manera, en el caso de la polisulfona se indican cómo, PSf_P_S1_1,0; PSf_P_S1_0,10 y PSf_P_S1_0,010. Para el caso del estudio de preconcentración trabajando con el Sistema 2, se indican como en el caso anterior, y especificando el sistema como S2.

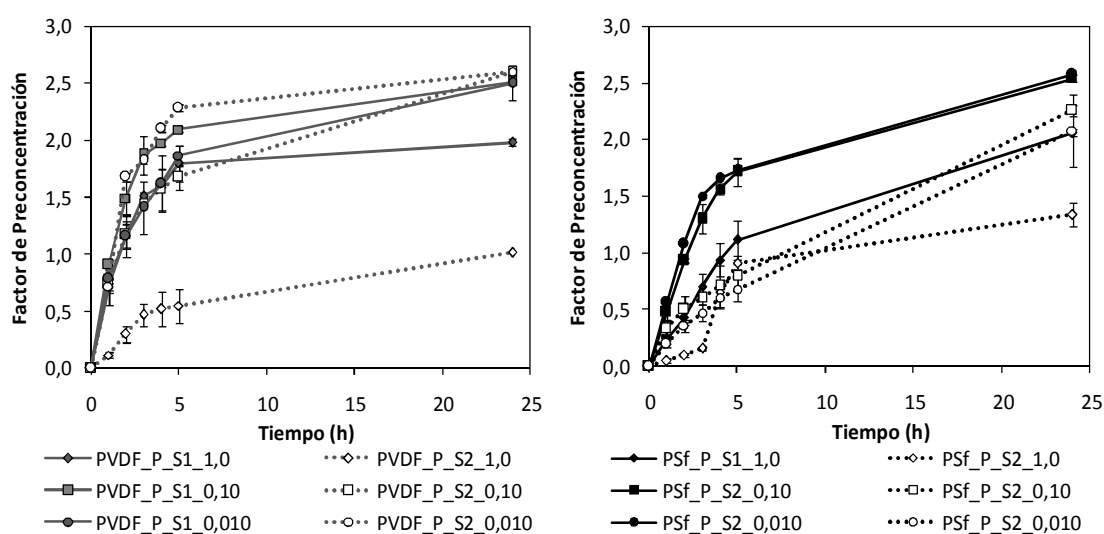


Figura 4.41. Factor de Preconcentración (para los diferentes sistemas químicos 1 y 2, y para los distintos soportes PVDF y PSf).

En cuanto al tipo de soporte se puede observar que en tiempos cortos, los sistemas con PVDF tienen factores más altos respecto a los obtenidos con los sistemas de PSf, este efecto puede tener relación con la acumulación del uranio en la membrana, como ya se ha mencionado en los apartados anteriores.

Cuando la concentración inicial del ión uranio es de 1,0 mg/L, los factores de preconcentración disminuyen, especialmente para el Sistema 2 cuando se usa el soporte de PVDF. En el caso del soporte de PSf, siendo el Sistema 2 menos eficaz, no se observa esta disminución. En cambio, para el Sistema 1 sí que hay una cierta disminución del Factor de Preconcentración a tiempos cortos con la PSf, lo cual se relaciona a dicha acumulación de uranio en la fase membrana.

Exceptuando estos casos comentados, en el resto de situaciones, para ambos Sistemas (1 y 2), y también en los dos tipos de soporte utilizados (PVDF y PSf), los resultados observados en la Figura 4.41 en un tiempo de 24 horas muestran que los Factores de Preconcentración alcanzan valores entre 2,0 y 2,6, respecto al Factor de Preconcentración teórico de 2,7 (sin observarse diferencias realmente significativas entre ellos). Por lo tanto, el sistema 2 también trabaja a condiciones químicas favorables que permiten buenos niveles de preconcentración si se trabaja durante 24 horas.

En conclusión, el Sistema 1 permite obtener mayor velocidad de transporte del uranio (VI), aunque al utilizar SLM en experimentos de 24 horas se consiguen aproximadamente los mismos Factores de Preconcentración de uranio en ambos Sistemas (1 y 2). Por lo tanto, el Sistema 2 que utiliza menores concentraciones químicas tanto de *carrier* como de agentes de recuperación, respecto al Sistema 1, es totalmente favorable tanto para muestras sintéticas como para las MUESTRAS REALES con matrices complejas ensayadas, especialmente a concentraciones de uranio menores de 0,10 mg/L, mediante el uso de membranas con ambos soportes de estudio (PVDF y PSf). De forma que, el Sistema 2 sería el sistema que se podría proponer para la preconcentración del uranio (VI) a niveles de trazas presente en matrices complejas, lo cual permitiría su mejor determinación y cuantificación.

Flujo de la Fase Receptora (J_s) en sistemas de preconcentración

En la Figura 4.42 se representan los valores de flujo en sistemas de **Preconcentración** obtenidos para muestras reales, con una concentración de uranio (VI) de 0,10 mg/L en la fase de carga respecto el Tiempo (h), a modo de comparación con los sistemas de preconcentración con SLM con muestras sintéticas.

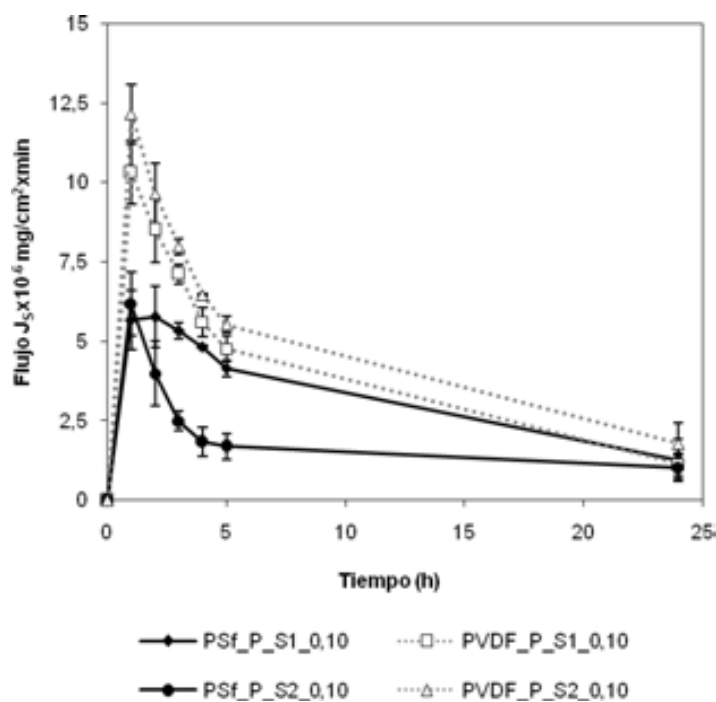


Figura 4.42. Variación del Flujo de la fase *stripping* (J_s) vs. Tiempo (para los diferentes sistemas químicos 1 y 2, y para los distintos soportes PVDF y PSf). MUESTRAS REALES de 0,10 mg/L de uranio (VI) en fase de carga. **Sistema con preconcentración.**

De acuerdo a los resultados obtenidos y recopilados en la Figura, se puede observar que al igual que en las muestras sintéticas, las condiciones químicas del Sistema 1 o del Sistema 2, no influyen significativamente en los valores del flujo del ión uranilo a la fase de *stripping*. Sin embargo, respecto al tipo de membrana utilizada, sí que es notoria la influencia, ya que como era de esperar, los valores de flujo son más altos para las membranas de PVDF lo cual está relacionado con la acumulación en la membrana de PSf, comentado en casos anteriores. Así pues, que se puede concluir, que en los sistemas de preconcentración el flujo del ión uranilo en los sistemas de SLM estudiados, se observa la misma tendencia respecto a las muestras sintéticas preconcentradas.

Permeabilidad en sistemas de preconcentración

En términos de permeabilidad, cuando el sistema es con preconcentración en muestras reales, la tendencia que se observa del coeficiente de permeabilidad es mayor para los sistemas de PVDF. Por otro lado, tanto en el Sistema 1 como el Sistema 2 para ambos tipos de membranas, se obtienen los valores de permeabilidad en un mismo orden de magnitud, como se puede observar en la Tabla 4.14, siendo siempre mayores para el Sistema 1 y para el soporte de PVDF, como ya se había encontrado para las muestras sintéticas, corroborándose el mismo comportamiento.

Tabla 4.14. Coeficientes de permeabilidad para los diferentes sistemas con soporte de PVDF o PSf. Sistemas de membranas para soluciones de **MUESTRAS REALES** con una concentración de uranio en la fase de carga de 0,10 mg/L, **con preconcentración.**

Sistema químico	Tipo de membrana	P (cm/min)
Sistema 1	PVDF	$8,90 \times 10^{-3}$
Sistema 1	PSf	$4,10 \times 10^{-3}$
Sistema 2	PVDF	$3,12 \times 10^{-3}$
Sistema 2	PSf	$2,75 \times 10^{-3}$

4.5. Transporte del Uranio (VI) en Membranas Poliméricas Modificadas

La propuesta de las síntesis de este tipo de membranas de polisulfona modificadas (PMM), surge de la búsqueda de un sistema que permita la separación y recuperación del uranio (VI) a bajas concentraciones, y el ahorro en el uso de disolvente orgánico (en comparación con los sistemas SLM), de tal modo que sea positivo tanto para el medio ambiente como para la reducción de costos.

El estudio del transporte del uranio (VI) por medio de las membranas poliméricas sintetizadas de polisulfona y modificadas con D2EHPA (PMM), se llevó a cabo mediante cuatro sistemas denominados como: S1_PMM, S2_PMM, S3_PMM y S4_PMM. Las condiciones correspondientes para cada uno de los sistemas se encuentran recopiladas en la Tabla 3.6 (apartado 3.3.3). La membrana S1_PMM contiene menor cantidad de D2EHPA, en el Sistema S3_PMM se ensayan distintas concentraciones de los agentes de recuperación (respecto S1_PMM y S2_PMM), y por

último en el Sistema de membrana S4_PMM se utiliza solo ácido fosfórico muy concentrado (5 mol/L). Todas las membranas se prepararon con una solución al 15% de polisulfona. En la Figura 4.43 se encuentran representados los porcentajes de concentración del uranio (VI) para cada una de las fases acuosas de cada uno de los sistemas estudiados. Cabe recordar que la fase de carga o *feed* utilizada en este sistema de membranas corresponde a una solución sintética de uranio (VI) con una concentración inicial de 0,10 mg/L.

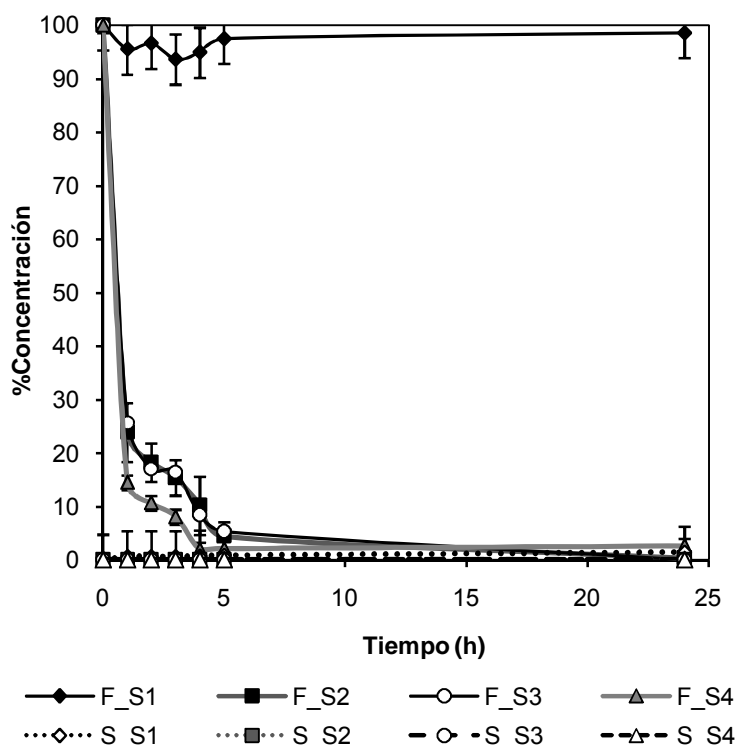


Figura 4.43. Variación de concentración de uranio (VI) en las fases acuosas con el tiempo, usando membranas poliméricas de polisulfona modificadas con D2EHPA (soluciones sintéticas) **sin preconcentración**.

Como primera opción, en este sistema de membranas se usaron las condiciones óptimas de concentración del Sistema 1 para el agente transportador o *carrier* y los agentes de recuperación, previamente obtenidos para el sistema líquido-líquido por medio del diseño de experimentos. De este modo, cuando se sintetizó la membrana polimérica, la concentración de D2EHPA añadido a la mezcla de PSf+DMF fue la correspondiente a una concentración de 0,004 mol/L. Así pues, la concentración de los agentes de recuperación en la fase de *stripping* son los correspondientes al Sistema 1 (ácido cítrico 0,450 mol/L y ácido fosfórico 0,646 mol/L). Los resultados obtenidos en términos de porcentajes de concentración en la fase de *feed* (F_S1_PMM) y en la fase

de *stripping* (S_S1_PMM) están representados en la Figura 4.43. Como se puede observar, los porcentajes de concentración del uranio (VI) en la fase *feed* de este sistema son entre el 95% y 100%, lo cual indica que los porcentajes de extracción del uranio (VI) no superan el 5%. De este modo, tampoco hay recuperación del metal en la fase de *stripping* para este sistema. Aunque no se caracterizó la concentración real de D2EHPA inmovilizado en la membrana sintetizada de PSf, los resultados indican que el uso de una concentración baja de *carrier* (0,004 mol/L) en la solución de preparación de la membrana de PSf (*casting solution*) no asegura su total inmovilización. Probablemente, unas pocas moléculas de D2EHPA quedan inmovilizadas en la estructura de la membrana cuando se procede a la precipitación del polímero, siendo éstas insuficientes para poder observar algún tipo de transporte de uranio (VI) a través de ella.

Para ello, se plantea el aumento de la concentración del D2EHPA añadido a la mezcla de PSf+DMF, hasta 0,1 mol/L para la síntesis de la membrana. En el caso de los agentes de recuperación se mantuvo la misma concentración del sistema S1_PMM (este nuevo sistema se indica como S2_PMM). Los porcentajes de concentración para la fase de *feed* y *stripping* se representan en la Figura 4.43 (F_S2_PMM y S_S2_PMM, respectivamente). Como se puede observar en este sistema el proceso de extracción uranio (VI) es muy efectivo ya que se obtienen porcentajes entre el 75% (a partir de la primera hora de experimento) y 95% (a partir de la quinta hora). Sin embargo, en lo que respecta a la recuperación del metal de interés, se puede observar en la Figura 4.43 que el porcentaje de concentración del uranio (VI) en la fase de *stripping* sigue siendo prácticamente nulo, incluso a pesar de haber obtenido buenos rendimientos de extracción hacia la fase membrana.

Así pues, se observa que la concentración de 0,100 mol/L de D2EHPA en la solución de DMF y PSf (solución de preparación de la membrana de polisulfona modificada, PMM) es efectiva para la extracción del uranio (VI) hacia la fase membrana. En cambio, de momento la recuperación es prácticamente nula. Por esta razón, se propone cambiar las condiciones de la fase de recuperación. Uno de los sistemas optimizados en los sistemas líquido-líquido mediante el diseño de experimentos es el Sistema 3 (que no se utiliza en SLM debido a la elevada concentración de D2EHPA correspondiente), cuyas condiciones químicas se pueden ver en la Tabla 4.5 (apartado 4.1.3): ácido cítrico 0,750 mol/L y ácido fosfórico 0,682 mol/L en la solución acuosa de recuperación. Así se obtiene este tercer sistema para PMM (S3_PMM), aunque en

este caso la concentración del D2EHPA en la síntesis de la membrana de PSf se mantiene a 0,100 mol/L. Al igual que en el sistema anterior, la extracción del uranio (VI) es efectiva, sin embargo la recuperación sigue siendo prácticamente inexistente.

Planteando la hipótesis de que las concentraciones de los agentes de recuperación hasta ahora estudiadas no son efectivas para la recuperación del ión uranilo en este sistema de membranas PMM, entonces se propone un cuarto sistema (S4_PMM) variando solo la composición de la solución de recuperación: se emplea en este caso una concentración muy alta de ácido fosfórico, 5M [10, 37], de tal modo que de alguna manera pudiese forzar la recuperación del analito. Sin embargo, como se observa en la Figura 4.43, en este caso no hay recuperación del uranio (VI).

Las membranas de PSf modificadas (PMM) ensayadas en estos casos, contenían un 15% de PSf en la solución de preparación. Como se mencionó en el apartado de caracterización de membranas (4.3), las membranas de PSf modificadas tanto al 10% como al 15% del polímero, muestran diferencias morfológicas con distintos tipos de poro en cada caso. En el primer caso es asimétrica con *macrovoids*, mientras que cuando se aumenta la cantidad de PSf se produce una variación en la morfología de la membrana final, siendo de igual modo asimétrica aunque ahora con un tipo de poro tipo espuma y sin *macrovoids*. Estas diferencias se muestran en las imágenes de SEM de la Figura 4.44.

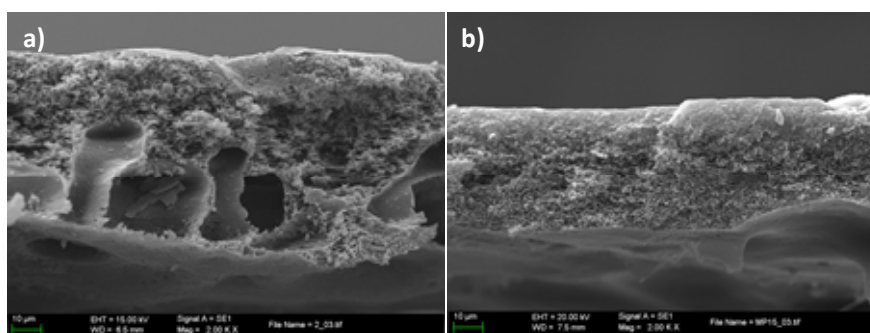


Figura 4.44. Imagen SEM del corte transversal de la membrana de PSf modificada con D2EHPA 0,1 mol/L (a); PMM_PSf 10% (b); PMM_PSf 15% con una ampliación de 2.00 KX.

Conociendo la morfología de las membranas (Figura 4.44) y los resultados de extracción y recuperación obtenidos (Figura 4.43), todo ello parece indicar que cuando la membrana es de PSf al 15%, siempre modificada con D2EHPA, el *carrier* debe quedar inmovilizado dentro de sus poros, permitiendo así la extracción del uranio (VI)

de forma efectiva cuando la concentración de éste es de 0,1 mol/L, y con una concentración inicial del uranio (VI) de 0,10 mg/L. Sin embargo, la recuperación del metal no se da en ninguno de los casos. Probablemente al formarse el complejo $\text{UO}_2\text{-D2EHPA}$, éste quede totalmente inmovilizado o “atrapado” dentro de los poros de la membrana de tal forma que no facilita su salida de la fase membrana y por lo tanto no permite su transporte hacia la fase receptora. Para observar la influencia de la morfología de las membranas en el proceso de extracción y recuperación del uranio (VI), se repite el experimento del Sistema S4_PMM, en este caso utilizando una membrana preparada con una solución de PSf al 10% (en lugar del 15%), también modificada con D2EHPA a la misma concentración (0,1 mol/L en la solución de preparación) y utilizando ácido fosfórico 5 mol/L como solución receptora. De este modo, se obtienen resultados de extracción y recuperación del uranio (VI) similares a los obtenidos anteriormente por la membrana S4_PMM (con PSf al 15%). Con lo cual, sea cual sea la estructura de la membrana polimérica, con o sin *macrovoids*, parece que el complejo $\text{UO}_2\text{-D2EHPA}$ queda totalmente atrapado dentro de dicha estructura.

Este efecto puede surgir probablemente a partir de la reacción que ocurre entre la cadena polimérica de la polisulfona y las moléculas de D2EHPA, de modo que el D2EHPA queda insertado en dicha cadena. En el caso de añadir 0,1 mol/L de *carrier* en el *casting solution*, al extraer el ión uranilo el complejo que se forma puede que sea más estable que cuando el mismo se encuentra en disolución. De este modo en ningún caso se consigue su recuperación en ninguna de las fases de *stripping* utilizadas, incluso en el caso de trabajar en condiciones extremas, como es el caso del H_3PO_4 5 mol/L. Una alternativa a este problema puede ser la optimización de concentración de D2EHPA en el *casting solution*, ya que se pusieron a prueba dos concentraciones de *carrier*, una muy baja (0,004 mol/L) en la que no se conseguía la extracción del uranio (VI) y la otra con dos órdenes de magnitud más alta (0,1 mol/L), en la cual permite la extracción pero no permite la recuperación del uranio (VI).

De los resultados obtenidos, podemos concluir que la modificación de la membrana de polisulfona con D2EHPA, afecta la morfología de esta, de tal modo que favorece la extracción del uranio (VI) pero dificulta la recuperación, adquiriendo una función más de un filtro, lo cual le puede dar un tipo de aplicación distinto, donde no es posible la recuperación y preconcentración de U (VI), aunque sí que es posible separarlo de la solución de partida.

4.6. Aplicación de Distintas Superficies para la Determinación del Ión Uranilo por Espectroscopia Raman de Superficie Mejorada

En la búsqueda de una técnica que arroje como resultado un rápido método de detección y cuantificación, se plantea en este estudio la determinación del ión uranilo por medio de *Surface-Enhanced Raman Spectroscopy* (SERS) [38]. Como se mencionó anteriormente, SERS es una variante de espectroscopia Raman, la cual se usa actualmente como una herramienta analítica útil en análisis químico y biológico debido a su capacidad para proporcionar información acerca de la vibración de moléculas de superficies, con alta sensibilidad [39]. Teniendo en cuenta esto último, la aplicación de diferentes superficies de nanopartículas, capaces de interactuar con los iones uranilo de un modo u otro, y su posterior caracterización y análisis mediante la tecnología SERS, ha sido implementada, y se recoge en este apartado. De este modo, en este estudio se utiliza la espectroscopia Raman (SERS) para detectar la presencia del ión uranilo utilizando diferentes partículas nanométricas de metales como superficie de sorción: entre ellas están las nanopartículas de oro (AuNPs), y las de plata (AgNPs). El trabajo se ha llevado a cabo gracias a la colaboración con distintos grupos de investigación. En el caso de los análisis realizados con espectroscopia SERS, se contó con la colaboración del grupo de investigación dirigido por el Dr. Dmitri V. Petrov del *Institut de Ciències Fotòniques* (ICFO). Para las nanopartículas de oro y para la preparación de AuNPs y las mismas modificadas con ácido aminometilfosfónico, APA que se abreviaran como (AuNPs-APA) se cuenta con la colaboración del Dr. Jorge Macanás, de la *Universitat Politècnica de Catalunya*, del campus de Terrassa. En el caso de la síntesis del espejo de nanopartículas de plata (AgNPs) se realizó en colaboración con el grupo de investigación *Novel Energy-Oriented Nanomaterials* dirigido por el Dr. Pedro Gómez, del Centro de Investigación en Nanociencia y Nanotecnología (CIN2) situado en el campus de la *Universitat Autònoma de Barcelona*. Para la preparación la membrana polimérica de Poliéterétercetona sulfonada (SPEEK) utilizada como una superficie intermatricial para la síntesis de las AgNPs (SPEEK-AgNPs) se cuenta con la colaboración de la Dra. Maria Muñoz de nuestro mismo grupo de investigación (GTS),

A continuación se muestran los resultados obtenidos tanto para las nanopartículas de oro (AuNPs) como para las mismas modificadas con ácido aminometil fosfónico

(AuNPs-APA). También se recogen los resultados de la aplicación de estas nanopartículas en resinas de intercambio iónico (Resina-AuNPs-APA), incluida su caracterización por técnicas microscópicas como el TEM (para el caso de las AuNPs y AuNPs-APA) y SEM (para el caso de las resinas).

Por otro lado, también se recopilan los resultados obtenidos de la determinación del ión UO_2^{2+} por SERS en superficies de espejos de plata (AgNPs) sobre silicio como sustrato, como una superficie alternativa para la determinación del uranilo. En este caso, estas superficies fueron caracterizadas por TEM, SEM y AFM.

Y, por último, se presentan los resultados obtenidos para la determinación del ión UO_2^{2+} por medio de una membrana polimérica de SPEEK utilizada como una superficie intermatricial para la síntesis de las nanopartículas de plata, AgNPs-SPEEK usada como sustrato SERS. Estas superficies también han sido caracterizadas por la técnica TEM.

4.6.1. Nanopartículas de oro y de oro modificadas

Este proceso requiere de varias etapas, la primera es la síntesis de AuNPs, la cual se realiza por un método ya reportado previamente por Dotzauer et al. [40], a partir del cual se obtiene soluciones de nanopartículas de oro estabilizadas en medio citrato. Estas nanopartículas sintetizadas presentan un color rojo violáceo y se caracterizan por microscopia electrónica de transmisión (TEM) donde se determina el tamaño y la morfología, así como también se realiza el microanálisis por EDS para la determinación cualitativa del Au, y se registra el espectro de absorbancia UV-Visible de las disoluciones correspondientes, característico de las AuNPs.

En el caso del TEM se puede observar que las nanopartículas AuNPs se encuentran muy cercanas entre sí (sin llegar a aglomerarse), y con un tamaño medio de partícula de 15 nm (Ver Figura 4.45a). En el espectro obtenido por EDS se determina la presencia del Au de forma cualitativa (Figura 4.45b), y en el espectro de UV-Visible se observa un pico a 525 cm^{-1} característico de las AuNPs (Figura 4.45c) [39,40], y nos permite confirmar la presencia de las AuNPs deseadas. En este caso, al agregar el ión uranilo no se observa ninguna señal en SERS, por ello se propone la modificación de estas nanopartículas con APA, lo cual puede permitir la intensificación del señal. [39].

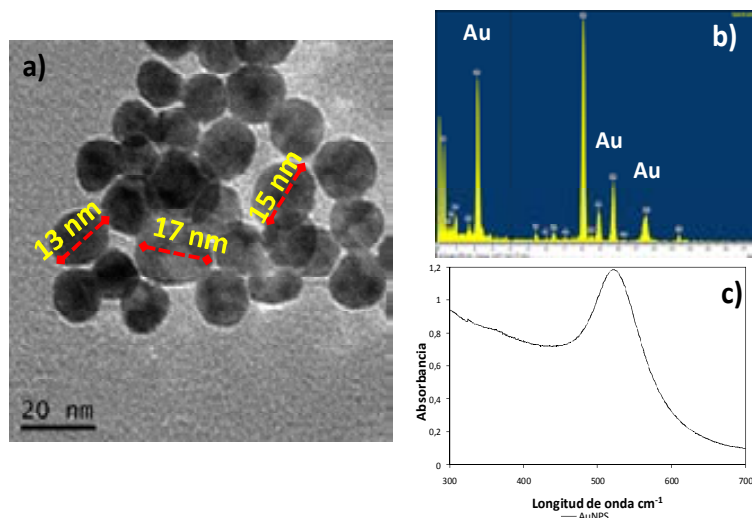


Figura 4.45. a) Imagen TEM de AuNPs ampliación 200KX; b) Espectro EDS de AuNPs y c) Espectro UV-Visible de AuNPs.

Ruan et al.[39] ilustran la reacción de modificación de las AuNPs con moléculas de ácido APA. Cabe recordar que la modificación se realiza a una solución de AuNPs, con un factor de dilución previo de 1:10. El APA es ligado en las AuNPs a través de la amina, de modo que el ácido fosfónico queda como un grupo terminal expuesto. De este modo, se da la unión con el ión uranilo añadido a la solución. La modificación se observa con un cambio de color en la disolución, la cual pasa del color rojo violáceo, característico de las AuNPs, a un color violeta que corresponde a las AuNPs modificadas (AuNPs-APA) [39]. Esta solución se caracteriza por TEM y EDS. Como se puede observar en la Figura 4.46a, las AuNPs-APA se observan formando aglomeraciones, situación que no se observa en las NPs sin modificar (si se compara con la imagen TEM de las AuNPs de la Figura 4.45a). Parece que este efecto de aglomeración de las nanopartículas es causado precisamente por la modificación de las mismas con el ácido APA. Por otro lado en el espectro EDS se observa la presencia del Au, debido a que el pico del P se solapa con uno de los picos correspondientes del Au, a una energía de 2,2 keV, se debe comparar la relación de picos del Au de ambos tipos de nanopartículas, las de AuNPs de la Figura 4.45b con las de AuNPs-APA de la Figura 4.46b. De este modo, se puede observar en el segundo caso, como el pico correspondiente al Au es mayor, probablemente debido a la presencia del P del APA (ver Figura 4.46b), lo cual confirmaría la eficacia del proceso de modificación de las AuNPs de partida.

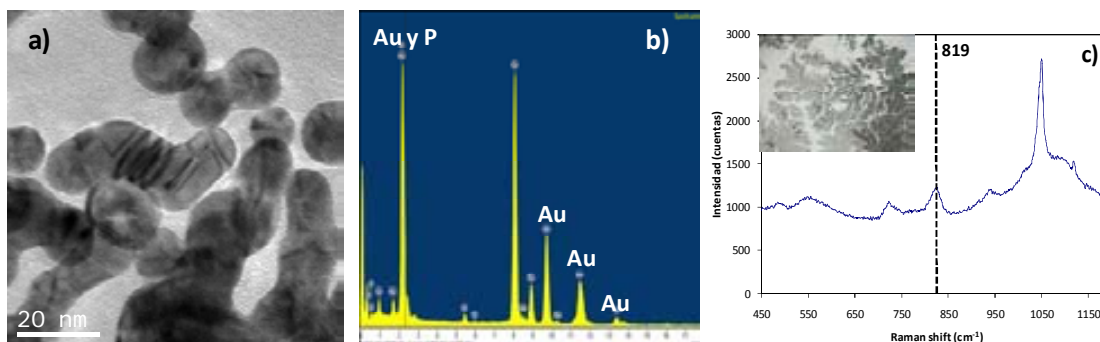


Figura 4.46. a) Imagen TEM de AuNPs-APA ampliación 250KX; b) Espectro EDS de AuNPs-APA y c) Espectro del nitrato de uranilo 80 mg/L usando AuNPs-APA sobre portaobjetos de vidrio como sustrato SERS.

Debido a que la suspensión de las AuNPs-APA formadas es muy diluida, se centrifuga esta disolución con el fin de recuperar las nanopartículas de Au modificadas. En este caso, con la poca cantidad que se recoge de nanopartículas no se pueden utilizar como sustrato SERS (para las pruebas con uranilo en solución), sino que se usa un portaobjetos de vidrio como sustrato. En él se depositan las AuNPs-APA, y sobre ellas se añade la solución de ión uranilo correspondiente. En la Figura 4.46c se observa el pico a 819 cm^{-1} que sería correspondiente a la vibración del uranilo, cuando se usa una solución del ión a una concentración de 40 mg/L. Este espectro se obtiene cuando la radiación del láser se dirige hacia la superficie (la cual tiene aspecto de dendrita) (ver Figura 4.46c). El pico no aparece ni en otros puntos de la misma muestra, ni para otras muestras con la misma concentración de uranio (VI), o incluso en los casos en los cuales se aumenta la concentración de este hasta 80 mg/L. Probablemente, optimizando las concentraciones tanto de la solución de AuNPs como del APA para la preparación de las AuNPs-APA, de sea posible obtener mayores cantidades de AuNPs-APA, y de este modo mejorar su eficacia como sustrato SERS para la determinación del ión uranilo.

4.6.2 Nanopartículas de oro en la superficie de resinas de intercambio iónico

El objetivo planteado es dar una aplicación a las AuNPs adhiriéndolas en una resina de intercambio iónico y modificándolas con APA (Resina-AuNPs-APA), para luego proceder a la determinación del ión uranilo por SERS. Se trata de intentar poner a punto una metodología adecuada para la determinación del ión uranilo, en este caso mediante el uso de resinas modificadas en su superficie con AuNPs-APA con SERS.

De este modo, primero se impregnan resinas de tipo gel tanto catiónicas ($R-SO_3^-$) como aniónicas $R-R_4N^+$ con Au-NPs. Las resinas catiónicas no dieron buenos resultados, probablemente debido a que las cargas negativas fijadas en la resina se repelían con las cargas negativas del conjunto AuNPs rodeada de aniones citrato. Se observa pues, que la resina catiónica no consigue eliminar esta esfera de estabilización del citrato. En cambio, en el caso de las resinas aniónicas, sí que se consigue adherir las AuNPs en su superficie, Probablemente porque la AuNPs rodeada de aniones citrato (carga global negativa) puede interaccionar con la carga (+) presente en la superficie de la matriz, proveniente de los grupos $R-R_4N^+$ de la resina. Como se observa en el esquema de la Figura 4.47.

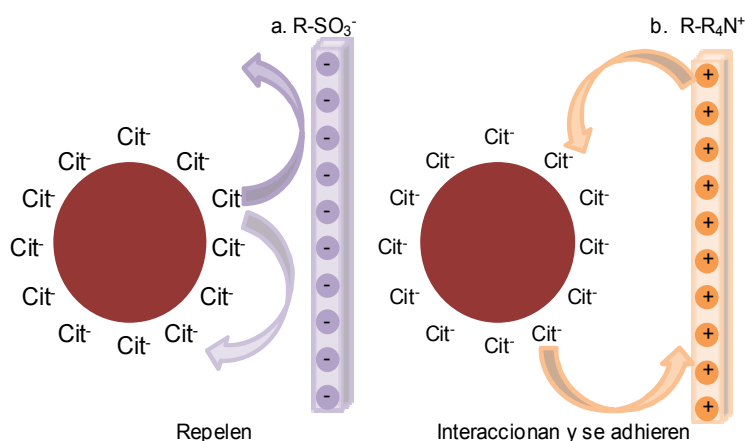


Figura 4.47. Esquema del mecanismo de interacción entre las nanopartículas de oro y las resinas de intercambio iónico. a. Resina catiónica (se repelen) y b. Resina aniónica (interaccionan y se adhieren)

Después del proceso de modificación de las partículas de resina con las AuNPs, éstas se caracterizan con SEM. En el caso de las resinas catiónicas ($-SO_3^-$) no se observa ningún cambio en la superficie. En cambio, en el caso de las resinas aniónicas ($-NH_4^+$) éstas adquirieron esa tonalidad rojo violáceo característica de las AuNPs, confirmando su adhesión. En la Figura 4.48, se puede observar la esfera de la resina modificada con AuNPs (Resina-AuNPs). En las imágenes de corte transversal de la esfera de Resina-AuNPs se pueden ver las nanopartículas que la bordean (especialmente en la imagen 4.48c ampliada), de tal forma que se observa cómo se encuentran adheridas a ella en la superficie, sin penetrar en su interior.



Figura 4.48. Imágenes SEM de las resina aniónica modificada con AuNPs, que muestra la imagen de la a) esfera completa y b) el corte transversal de la resina. A la derecha, c) se muestra una ampliación del corte transversal.

A continuación, se modifican las Au-NPs inmovilizadas ya en la superficie de la resina (Resina-AuNPs) con APA, de modo que la partícula de resina cambia de color rojo violáceo a color violeta característico de las AuNPs-APA [39]. Así pues, las resinas aniónicas modificadas (Resina-AuNPs-APA) depositadas en un soporte adecuado¹, se ponen en contacto con una solución concentrada de nitrato de uranilo (500 mg/L) para hacer la determinación del analito por SERS. En este caso no se obtuvieron resultados satisfactorios con SERS, como se puede observar del espectro de la Resina-AuNPs-APA en presencia del ion uranilo de la Figura 4.49.

En el caso de realizar medidas SERS con la resina debidamente modificada, el problema reside en que el tamaño de una partícula de resina es más pequeño que el grosor del láser. Por otro lado, cuando se prepara una mezcla de partículas de resina modificadas, conseguimos mayor superficie para la medición de SERS. A pesar de ello, la superficie final de la mezcla de partículas Resina-AuNPs-APA no es homogénea, por lo cual tampoco es posible realizar medidas SERS adecuadas. Probablemente, en este caso la superficie curva de las partículas de resina que se encuentran juntas (con espacios entre ellas relativamente grandes), no permiten una uniformidad en la zona irradiada por el láser provocando ruidos en el espectro, siendo así un problema en la adquisición de la señal SERS generada. En este sentido, cabe apuntar que quizás sería posible encontrar metodologías que permitan comprimir

¹ En este estudio se usaron dos tipos de soportes. En el caso de la medición SERS de 1 esfera de resina, se puso sobre una placa de silicio. En el segundo caso en el cual se hizo la medición de SERS sobre varias esferas, estas se depositaron sobre soportes especiales de superficie circular en donde se puede adherir la muestra, en este caso las esferas de la resina.

dichas partículas de resina y obtener así superficies más homogéneas, sin embargo ello se aleja del objetivo de nuestro estudio.

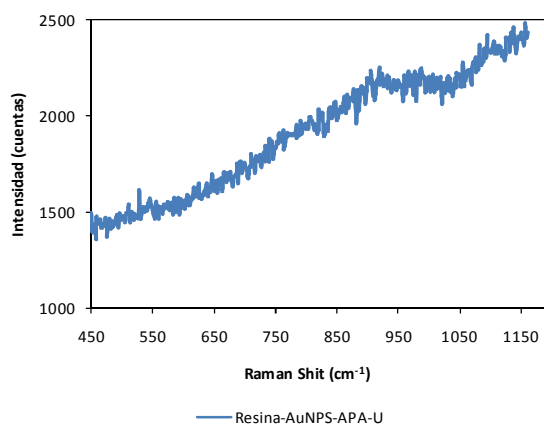


Figura 4.49. Espectro del nitrato de uranilo, usando Resina-AuNPs-APA, como sustrato de SERS. Las concentraciones del uranio son de 500 mg/L.

4.6.3. Aplicación de superficies de espejos de plata

El estudio realizado por Ayyad et al. [41,42] consiste en la obtención de una matriz de AgNPs desnudas, sintetizadas mediante un proceso que consiste en la síntesis, nucleación, crecimiento y autoensamblaje (*self-assembly*) de las AgNPs sin ningún tipo de aditivo ni estabilizante. Como resultado final se obtiene un espejo de AgNPs desnudas. En este espejo de AgNPs, las nanopartículas se encuentran a distancias entre ellas cercanas a los 1,3 nm, formando un sistema que permite predecir un alto número de puntos muy activos o *hot-spots*. Esta separación de las nanopartículas es la adecuada [42], puesto que, una vez añadida una solución de ión uranilo sobre el espejo de AgNPs, éste permite que las vibraciones de las moléculas del ión uranilo magnifiquen la señal SERS al interactuar con las AgNPs. Así pues, estos espejos se muestran como matrices especialmente adecuadas como sustratos para la intensificación de señal SERS.

Una vez se lleva a cabo la síntesis indicada previamente en el 3.6.2, se caracteriza el espejo de AgNPs por microscopía electrónica de transmisión (TEM). Se transfieren espejos de AgNPs a una placa de silicio para su caracterización por SEM y AFM. Las imágenes de TEM, SEM y AFM de las AgNPs que conforman esta matriz se pueden observar en la Figura 4.50a, b y c, respectivamente. A partir de la imagen TEM, se observa que las nanopartículas presentan un tamaño aproximando entre los 2 y 25

nm, éstas se encuentran desnudas y no forman muchas aglomeraciones, lo cual coincide con lo ya reportado por Ayyad *et al.* [42]. Por otro lado, también se observan ciertas nanopartículas de mayor tamaño de la media establecida, efecto que se puede producir, probablemente, si se ha alterado algún parámetro en su síntesis, en este caso la temperatura (que era el parámetro más crítico a controlar). Por otro lado en la imagen de SEM (Figura 4.49b) y AFM (Figura 4.50c), se puede observar la distribución de las AgNPs una vez depositadas sobre el sustrato de silicio, superficie SERS en la cual se determina el ión uranilo.

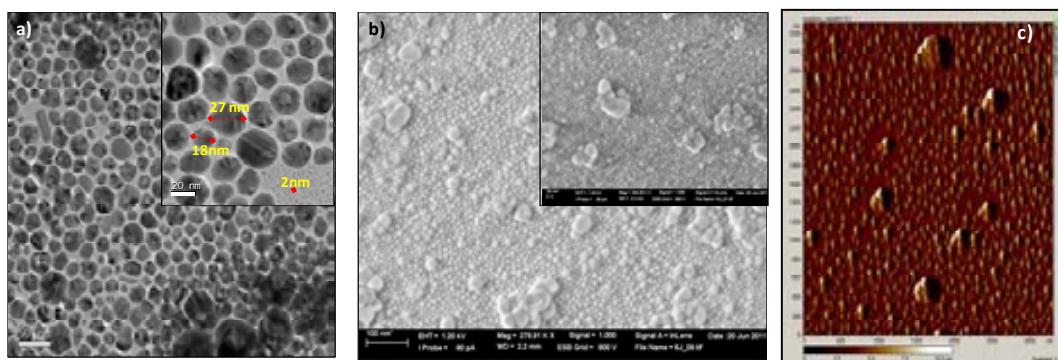


Figura 4.50. a) Imagen TEM de las AgNPs sintetizadas, y b) Imagen SEM y c) Imagen AFM de las AgNPs transferidas al sustrato.

En la Figura 4.51 se puede observar el aspecto de las muestras de nitrato de uranilo depositadas sobre las AgNPs (soportadas en el sustrato de silicio), a diferentes concentraciones del ión, analizadas en el microscopio Raman. Las manchas doradas corresponden a las AgNPs, las zonas grises claras corresponden al sustrato de silicio, y las zonas de una sombra gris oscura representan la solución de nitrato de uranilo agregada sobre el sustrato SERS.

Así, al incidir el láser en el espejo de AgNPs, este puede cubrir tanto zonas con AgNPs y sin nanopartículas, así como zonas con uranilo y sin él. Las zonas en las que se observa que debajo del nitrato de uranilo hay nanopartículas, es una zona donde potencialmente se puede encontrar señal (sin embargo, como se puede observar de las imágenes de la Figura 4.51, la distribución del espejo sobre el sustrato es heterogénea). En este sentido, las diferentes intensidades de señal SERS halladas en una misma muestra probablemente se deben a esta heterogeneidad, y como consecuencia dificulta la detección del ión uranilo.

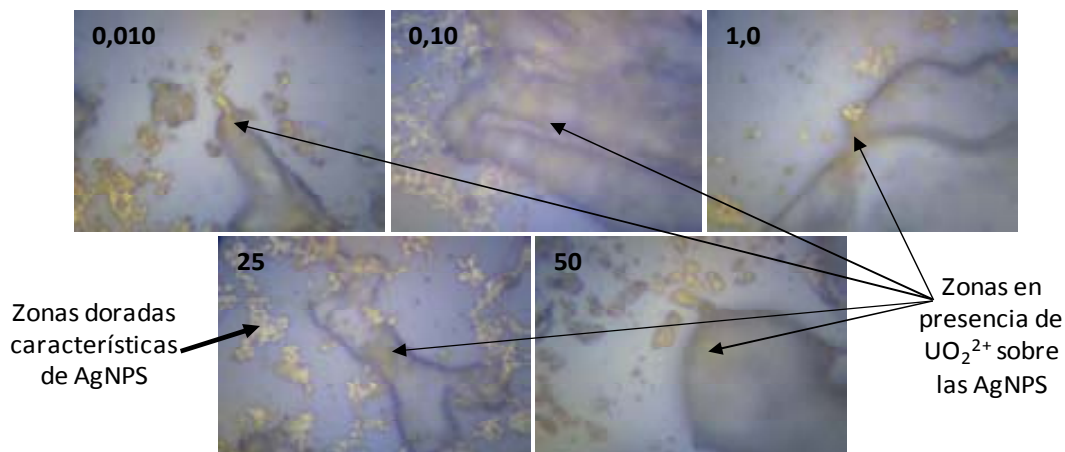


Figura 4.51. Imágenes del sustrato SERS con el nitrato de uranilo depositado. Muestras a diferentes concentraciones de uranio entre 0,010-50 mg/L. Imágenes tomadas con microscopio Raman RE04 y lente 100X.

El estudio SERS realizado para la determinación del analito mediante los espejos de AgNPs, se muestra en la Figura 4.52, en donde se comparan los espectros SERS usando diferentes concentraciones del ión uranilo, empleando los espejos de nanopartículas de plata sobre silicio como sustrato o superficie SERS. Se puede observar que, en efecto, se logra detectar el ión uranilo a concentraciones incluso entre 0,010 y 1,0 mg/L, de forma cualitativa.

En la Figura 4.52 se pueden observar las frecuencias del estiramiento simétrico (*symmetric stretching vibration*) que se atribuyen a la interacción entre la superficie de AgNPs y el UO_2^{2+} , la cual provoca un desplazamiento Raman (*Raman shift*) entre 811 y 826 cm^{-1} (estos desplazamientos Raman coinciden con los reportados en la bibliografía) [39,43,44]. Sin embargo, se observa una baja reproducibilidad de esta técnica, probablemente debido a que al transferirse el espejo de AgNPs sobre el sustrato de silicio se observa que la superficie obtenida no es homogénea, tal y como se ha mencionado y mostrado en la Figura 4.51.

Por lo tanto no es posible, de momento, establecer un método de calibrado para la cuantificación del ión uranilo. Sería necesario optimizar los diversos parámetros de la técnica SERS, directamente optimizar los diversos parámetros del equipo de espectroscopia Raman, como también del procedimiento de tratamiento de muestra (principalmente relacionado con la recuperación del espejo al soporte de silicio de forma adecuada) para conseguir que este método llegue a ser cuantificable.

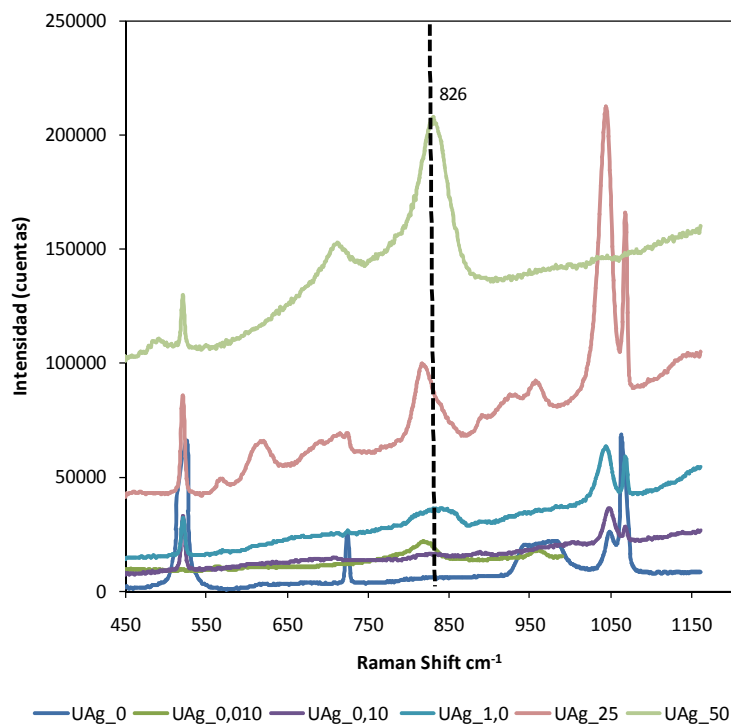


Figura 4.52. Espectro del nitrato de uranilo, usando el espejo de AgNPs sobre silicio, como sustrato de SERS. Las concentraciones del ión uranilo son de 0 a 50 mg/L.

Otra alternativa interesante podría ser el uso del vaso de reacción donde se obtienen las nanopartículas de plata (3.6.2), sin transferirlas a ningún sustrato, y posteriormente añadir el uranilo sobre estas nanopartículas, de este modo se garantiza una manera más homogénea de conservar este espejo de AgNPs que cuando se transfiere al sustrato de silicio. Esta alternativa no se puede aplicar en nuestro caso, puesto que no es posible por ahora realizar la síntesis en el lugar de medición de SERS (falta de sala especial y de portabilidad del instrumento del laboratorio del ICFO).

A pesar de lo mencionado anteriormente, la aplicación en SERS de este tipo de matriz se muestra interesante desde el punto de vista de la sencillez de la metodología experimental relacionada con la síntesis de la superficie de AgNPs, ya que como se ha mencionado anteriormente, este método permite obtener nanopartículas desnudas, homogéneas sin ningún tipo de estabilizador, lo que puede permitir la reducción de costes y de igual modo contribuye a la sostenibilidad del medio ambiente. Se puede concluir que los espejos de plata (AgNPs) sintetizados y aplicados en este estudio para la determinación del ión uranilo, permiten la sorción del mismo sobre su superficie metálica, de modo que se muestra como una alternativa de superficie SERS con posibilidad de implementar un método que permita la detección del ión uranilo.

4.6.4. Aplicación de nanopartículas de plata sintetizadas en una matriz polimérica

Siguiendo en la búsqueda de encontrar superficies que permitan implementar un método de detección del ión uranilo por SERS, en este caso se presenta la aplicación de membranas de SPEEK como soporte para la síntesis de nanopartículas de plata (síntesis estudiada e implementada previamente en nuestro grupo de investigación, GTS) [45,46], buscando así una forma de hacer las mediciones en solución, a diferencia de como se hizo con las resinas y el espejo de plata.

La inmovilización de las nanopartículas en matrices poliméricas (Polímero-metal/SPEEK-Ag) están siendo ampliamente utilizadas para la síntesis de nanopartículas debido al alto grado de organización que se consigue, de modo que los soportes poliméricos pueden utilizarse como matriz que evitan la aglomeración de las nanopartículas y permiten así controlar su crecimiento [47,48]. Una de las aplicaciones que se le puede dar es la de ejercer como sustrato SERS para la detección del ión uranilo.

Una vez sintetizadas las AgNPs en la membrana SPEEK (SPEEK-AgNPs), éstas son disueltas en DMF y se caracterizan por microscopía electrónica de transmisión (TEM). Por medio de esta síntesis se pueden obtener nanopartículas, algunas se observan dispersas y otras algo aglomeradas en la solución, como se puede ver en la imagen TEM mostrada en la Figura 4.53. Cabe destacar que la disolución en DMF no se observa macroscópicamente homogénea ya que en la disolución se podían ver trozos de membrana en suspensión.

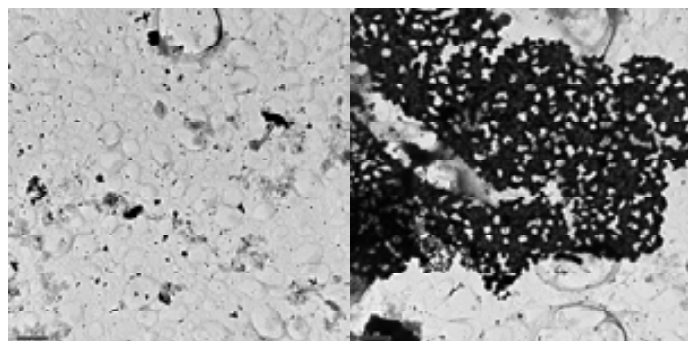


Figura 4.53. Imágenes TEM de las SPEEK-AgNPs disueltas en DMF. Microscopía de transmisión electrónica.

La solución de SPEEK-AgNPs en DMF es el sustrato SERS utilizado en este caso para la determinación del ión uranilo. Una vez se procede a la adición de nitrato de uranilo para su determinación por SERS, se registran los espectros SERS correspondientes, recogidos en la Figura 4.54. Se puede observar la aparición de la banda de UO_2^{2+} (*symmetric stretching vibration*), cuya intensidad a diferentes concentraciones del ión uranilo no presenta una diferencia significativa.

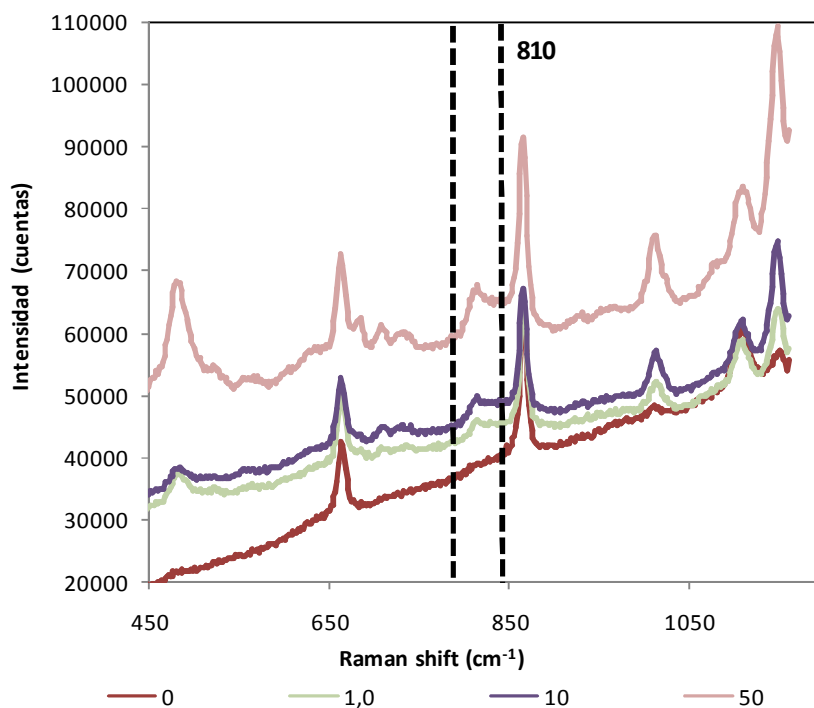


Figura 4.54. Espectro del nitrato de uranilo, usando SPEEK-AgNPs en DMF como sustrato de SERS. Las concentraciones del ión uranilo son de 0 a 50 mg/L.

De modo que el uso de una solución o tinta de SPEEK-AgNPs sí que permite la detección del ión uranilo a concentraciones de 1,0; 10 y 50 mg/L, sin embargo, este sistema en las condiciones químicas estudiadas no permite su cuantificación. Probablemente, la membrana requiera de más procesos de carga y reducción de Ag^+ sucesivos, lo cual es posible por el tipo de metodología empleada. De este modo, la concentración de AgNPs en las tintas de SPEEK podrá ser mayor y así la señal provocada por la interacción de las AgNPs y el ión uranilo podría procurar una mayor sensibilidad.

Otra opción podría ser trabajar con la membrana sin disolverla en DMF, y poniéndola en contacto con el nitrato de uranilo. El problema en este caso es que, en las

condiciones de potencia de láser de trabajo se “quema” la muestra (la potencia del láser es un parámetro que se ha de optimizar de acuerdo al tipo de muestra, sin embargo en algunos casos esta optimización requiere de largos períodos de optimización, de los cuales no se dispusieron en dicho momento). De todas maneras, si se optimizan los diferentes parámetros de medición en el microscopio Raman, esta alternativa puede ser una vía de estudio para la determinación tanto del ión uranilo como para la determinación de otro tipo de iones.

4.7. Bibliografía

- [1] A.L. Smirnow, S.Yu. Skripchenko, V.N. Rychkov, A.M. Pastukhov, M.G. Shtutsa, Uranium stripping from tri-n-butyl phosphate by hydrogen peroxide solutions, *Hydrometallurgy*, 137 (2023) 18.
- [2] A.S. Kanekar, P.N. Pathak, P.K. Mohapatra, V.K. Manchada, Comparative extraction efficiencies of tri-n-butyl phosphate and N,N-dihexyloctanamide for uranium recovery using supercritical CO₂, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 283 (2010) 789.
- [3] P. Giridhar, K.A. Venkatesan, S. Subramaniam, T.G. Srinivasan, P.R. Vasudeva Rao. Extraction of uranium (VI) by 1,1 M tri-n-butyl phosphate/ionic liquid and the feasibility of recovery by direct electrodeposition from organic phase, *J Alloy Compd* 448 (2008) 104.
- [4] P. Ramakul, T. Prapasawad, U. Pancaroen, W. Pattaveekongka, Separation of radioactive metal ions by hollow fiber-supported liquid membrane and permeability analysis, *J. Chin. Inst. Chem. Eng.*, 38 (2007) 489.
- [5] J.P. Shukla, S.K. Misra, Carrier-mediated transport of uranyl ions across tributyl phosphate-dodecane liquid membranes, *J. Memb. Sci.*, 64 (1991) 93.
- [6] W.W. Schulz, J.D. Navratil, Science and technology of tributyl phosphate: Synthesis properties reactions and analysis, CRC PRESS, First edition, Florida, (1982).
- [7] M. Johansson, J. Alstad, J.P. Omtvedt, G. Skamemark, A comparison of the extraction of carrier-free ¹⁷⁶W, ¹⁷⁷W and ⁹⁹Mo with of U, Th, Am, Cm, La, Ce, Tm, Yb, Lu and Hf into Aliquat 336 in toluene from nitric, phosphoric, and sulphuric acid media, *Radiochim. Acta.*, 91(2003) 351.
- [8] C. Ekberg, A. Enarsson, C. Gustavson, A. Landgren, J.O. Liljenzin, L. Spjuth, Partitioning and transmutation, Annual report, Department of Nuclear Chemistry, Chalmers University of Technology, Göteborg, (2000).
- [9] A.M. St John, R.W. Catrall, S.D. Kolev, Extraction of uranium (VI) from sulfate solutions using a polymer inclusion membrane containing di-(2-ethylhexyl) phosphoric acid, *J. Memb. Sci.*, 364 (2010) 354.
- [10] C.T. Huang, T.C. Huang, Kinetics of the coupled transport of uranium (VI) across supported liquid membranes containing bis (2-ethylhexyl) phosphoric acid as a mobile carrier, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 27 (1988) 1681.
- [11] R. Bloch, A. Finkelstein, O. Kedem, D. Vofsi, Metal-ion separation by dialysis through solvent membranes, *I & C. Process. Des. Dev.* 6 (1967) 231.
- [12] S. Sifniades, T. Largman, A.A. Tunick, F.W. Koff, Recovery of uranium from phosphoric acid by means of supported liquid membranes, *Hydrometallurgy*, 7 (1981) 201.
- [13] K.S. Rajan, A.E. Martell, Equilibrium studies of uranyl complexes, Interaction of uranyl ion with citric acid, *Inorg. Chem.*, 4 (1965) 462.

- [14] N.T. El-Hazek, M.S. El Sayed, Direct uranium extraction from dihydrate and hemi-dihydrate wet process phosphoric acids by liquid emulsion membrane, *J. Radioanal. Nucl. Ch.* 257 (2003) 347.
- [15] S.P. Pasilis, J.E. Pemberton, Speciation and coordination chemistry of uranyl (VI)-citrate complexes in aqueous solution, *Inorg. Chem.*, 42 (2003) 6793.
- [17] S. Ferreria, W.N.L. dos Santos, C.M. Quintella, B.B. Neto, J.M. Bosque-Sedra, Doehlert matrix: a chemometric tool for analytical chemistry-review, *Talanta* 63 (2004) 1061.
- [18] A.M. Candela, J. Coello, C. Palet, Doehlert experimental design as a tool to study liquid-liquid systems for the recovery of uranium (VI) traces, *Sep. Purif. Technol.* Submitted, reference number: SEPPUR-D-13-00.616. (Anexo 2)
- [19] N.R. Draper, H. Smith, *Applied Regression Analysis*, 3rd edition, Wiley (1998).
- [20] A.M. Candela, V. Benatti, C. Palet, Preconcentration of Uranium (VI) using bulk liquid and supported liquid membranes systems optimized containing bis(2-ethylhexyl phosphoric acid as carrier in low concentrations, *Sep. Purif. Technol.* Submitted, (Anexo 3)
- [21] J.J. Pinto, Nuevas alternativas para la simplificación y mejora de la metodología de análisis de metales pesados en muestras ambientales, Tesis doctoral, Universidad de Cadiz, (2008).
- [22] E. Gamcarz, B. Pozniak, M. Bryjak, Modification of polysulfone membranes 1. CO₂ plasma treatment, *Eur. Polym. J.*, 35 (1999) 1419.
- [23] M. Resina, J. Macanás, J. de Gyves, M. Muñoz, Development and characterization of hybrid membranes based on an organic matrix modified with silanes for metal separation, *J. Membrane. Sci.*, 289 (2007) 150.
- [24] M. Resina, Desenvolupament de noves membranes per a la millora de la seva estabilitat: Caracterització i estudi comparatiu de les diferents membranes envers al transport de metalls en solucions aquoses, Tesis doctoral, Universitat Autònoma de Barcelona, (2008).
- [25] S. Mohamadi, Preparation and characterization of PVDF/PMMA/Graphene polymer blend nanocomposites by using ATR-FTIR technique, *Infrared spectroscopy – Material Science, Engineering and Technology*, Prof. Theophanides Theophile (Ed.), ISBN: 978-953-51-0537-4, InTech, DOI: 10.5772/36497. Disponible en: <http://www.intechopen.com/books/infrared-spectroscopy-materials-science-engineering-and-technology/preparation-and-characterization-of-pvdf-pmma-graphene-polymer-blend-nanocomposites-by-using-ft-ir-t>.
- [26] C. Torras, Obtenció de membranes polimèriques selectives, Tesis doctoral, Universitat Rovira i Virgili, (2005).
- [27] A. Cano, Membranes porimèriques enzimàtiques: Aplicació al tractament de biomassa vegetal per a la recuperació d'oligosacàrids, Tesis doctoral, Universitat Autònoma de Barcelona, (2006).
- [28] J. Macanás, L. Palacio, P. Prádanos, A. Hernández, M. Muñoz, Atomic force microscopy as a suitable technique for surface characterization of activated composite membranes for metal ion facilitated transport. *Appl. Phys. A.* 84 (2006) 277.

- [29] A. Conesa, T. Gumí, J. Coello, C. Palet, Near infrared spectroscopy: a novel technique for classifying and characterizing polysulfone membranes, *J. Memb. Sci.* 300 (2007) 122.
- [30] T. Gumí, C. Minguillón, C. Palet, Separation of propranolol enantiomers through membranes based on chiral derivatized polysulfone, *Polimer*, 46 (2005) 12306.
- [31] M. Mulder, Basic principles of membrane technology, Klumer Academic Publishers, Dordrecht, (1992).
- [32] N. Singh, S.M. Husson, B. Zdyrko, I. Luzinov, Surface modification of microporous PVDF membranes by ATPR, *J. Memb. Sci.*, 262 (2005) 81.
- [33] T. Boccaccio, A. Bottino, G. Capannelli, P. Piaggio, Characterization of PVDF membranes by vibrational spectroscopy, *J. Memb. Sci.*, 210 (2002) 315.
- [34] T. Gumí, M. Valiente, K.C. Khulbe, C. Palet, T. Matsuura, Characterization of activate composite membranes by solute transport, contact angle measurement, AFM and ESR, *J. Memb. Sci.*, 212 (2003) 123.
- [35] S.K. Singh, S.K. Misra, M. Sudersanan, A. Dakshinamoorthy, Studies on the recovery of uranium from phosphoric acid medium by D2EHPA/n-dodecane supported liquid membrane. *Sep. Sci. Tech.*, 1 (2009) 169.
- [36] S. Shailesh, P.N. Pathak, P.K. Mohapatra, V.K. Manchada, Transport studies of uranium across a supported liquid membrane containing N,N-di(2-ethylhexyl) isobutyramide (D2EHIBA) as the carrier, *J. Memb. Sci.*, 272 (2006) 143.
- [37] S. Sifniades, T. Largman, A.A. Tunick, F.W. Koff, Recovery of uranium from phosphoric acid by means of supported liquid membranes, *Hydrometallurgy*, 7 (1981) 201.
- [38] C.L. Leverette, E. Villa-Aleman, S. Jokela, Z. Zhang, Y. Liu, Y. Zhao, S.A. Smith, Trace detection and differentiation of uranyl(VI) ion cast films utilizing aligned, *Vib. Espectosc.*, 50 (2009) 143.
- [39] C. Ruan, W. Luo, W. Wang, B. Gu, Surface-enhanced raman spectroscopy for uranium detection and analysis in environmental samples, *Anal. Chim. Acta.*, 605 (2007) 80.
- [40] D.M. Dotzauer, J. Dai, L. Sun, M.L. Bruening, Catalytic membranes prepared using layer-by-layer adsorption of polyelectrolyte/metal nanoparticles films in porous supports, *Nano Lett.*, 6 (2006) 2268.
- [41] O. Ayyad, Novel strategies for the synthesis of metal nanoparticles and nanostructures, Tesis doctoral, Universitat de Barcelona (2011).
- [42] O. Ayyad, D. Muñoz-Rojas, P. Gomez-Romero, Direct synthesis of a macroscopic array of naked Ag nanoparticles, *ChemComm*, 47 (2011) 11285.
- [43] D. Bhandari, S.M. Wells, S.T. Retterer, M. J. Sepaniak, Characterization and detection of uranyl ion sorption on silver surfaces using surface enhanced raman spectroscopy, *Anal. Chem.*, 81 (2009) 8061.
- [44] L. Bao, S.M. Mahurin, R.G. Haire, S. Dai, Silver-doped sol-gel film as a surface-enhanced raman scattering substrate for detection of uranyl and neptunyl ions, *Anal. Chem.*, 75 (2003) 6614.

- [45] P. Ruiz, M. Muñoz, J. Macanas, D.N. Muraviev, Intermatrix synthesis of polymer-cooper nanocomposites with tunable parameters by using copper comproportionation reaction, *Chem. Mater.*, 22 (2010) 6616.
- [46] P. Ruiz, M. Muñoz, J. Macanás, C. Turta, D. Prodius, D. Muraviev, Intermatrix synthesis of polymer stabilized inorganic nanocatalyst with maximum accessibility for reactants, *Dalton Trans.*, 39 (2010) 1751.
- [47] B. Domènech, J. Bastos-Arrieta, A. Alonso, J. Macanás, M. Muñoz, D.N. Muraviev, Bifunctional polymer-metal nanocomposite ion Exchange materials, *Ion Exchange Technologies*, (2012).
- [48] J. Bastos-Arrieta, A. Shafir, A. Alonso, M. Muñoz, J. Macanás, D.N. Muraviev, Donnan exclusión driven intermatrix synthesis of reusable polymer stabilized palladium nancatalysts, *Catal Today*, 193 (2012) 207.

CONCLUSIONES

5. CONCLUSIONES

A continuación se presentan las conclusiones más relevantes de los diversos resultados expuestos en esta memoria.

En relación con el sistema líquido-líquido de extracción y recuperación del uranio (VI), se puede concluir que:

❖ De forma novedosa se realiza un estudio comparativo de diferentes agentes extractantes, como TBP, Aliquat 336 y D2EHPA, para la extracción líquido-líquido de uranio (VI) a nivel de trazas (0,1 mg/L), siempre en medio acuoso ácido y a una misma concentración del extractante en la fase orgánica (0,10 mol/L). Del resultado del estudio, estos agentes extractantes se pueden clasificar en orden creciente en cuanto a su eficacia para la extracción del U (VI), del siguiente modo: TBP < Aliquat 336 < D2EHPA. En el caso del D2EHPA, los porcentajes de extracción alcanzan valores por encima del 90%, de manera que se puede considerar en este caso que prácticamente todo el uranio de la fase de alimentación pasa a la fase orgánica. Así los posteriores estudios realizados en esta memoria hacen referencia solo al uso del D2EHPA.

❖ En cuanto al estudio de los agentes de recuperación, se ensayan diversas composiciones de la correspondiente fase acuosa de recuperación, con el objetivo de obtener la máxima cantidad de U (VI) desde la fase orgánica de D2EHPA (previamente cargada con el ión), a través de los correspondientes sistemas líquido-líquido. De los resultados obtenidos, se puede afirmar que existe una estrecha relación entre los parámetros químicos de concentración del agente extractante y de concentración de los agentes de recuperación, junto con el pH de la fase final. De este modo, la mezcla de agentes de recuperación en este caso, ácido cítrico y ácido fosfórico, se muestra como una buena alternativa para la efectiva recuperación del uranio (VI).

❖ El diseño de experimentos Doehlert ha demostrado ser una herramienta efectiva para encontrar un modelo que permite relacionar la recuperación de trazas de uranio (VI) con la concentración tanto del D2EHPA (como agente extractante), como de los agentes de recuperación, en este caso la mezcla de los ácidos cítrico y fosfórico. La validez del modelo encontrado está asegurada por los altos valores de

R^2_{Adj} y Q^2 obtenidos. La concentración del D2EHPA en la fase orgánica y la concentración del ácido fosfórico en fase acuosa de recuperación son las variables más importantes para la recuperación del uranio (VI). Cuando la concentración de los ácidos fosfórico y cítrico están ambos a nivel alto o a nivel bajo, los cambios en la concentración de D2EHPA tienen un efecto significativo en la recuperación del uranio (VI), mientras que no existe tal efecto cuando los agentes de recuperación se encuentran ambos a diferentes niveles de concentración. A partir del modelo se obtienen los valores óptimos para las concentraciones de D2EHPA, de ácido fosfórico y de ácido cítrico (de este modo, se definen dos sistemas químicos con alta eficacia para la separación de U (VI), Sistema 1 y Sistema 2), se comprueba su eficacia real en la extracción y recuperación del uranio (VI), y se aplican posteriormente en sistemas de membranas líquidas y poliméricas.

Respecto al estudio de membranas líquidas de volumen, se puede concluir:

- ❖ Se implementan ambos sistemas químicos optimizados en sistemas de membrana de volumen (BLM), comprobándose una buena eficacia del transporte y preconcentración del ion uranilo, similar al comportamiento encontrado en los sistemas líquido-líquido diseñados.
- ❖ En el estudio de recuperación del uranio (VI) en muestras reales mediante el uso de BLM, se destaca una disminución de los porcentajes tanto de extracción como de recuperación del metal respecto a los obtenidos con muestras sintéticas. A pesar de ello, la extracción del uranio (VI) sigue siendo eficaz para ambos sistemas (1 y 2), destacando el Sistema 2 como más efectivo. Además, este sistema consiste en unas condiciones químicas a menores concentraciones tanto del *carrier* como de los agentes de recuperación, lo cual hace que este sistema sea más apropiado para una aplicación real: buen rendimiento de separación con menores cantidades de reactivos implicados.

Respecto a otros sistemas de membranas, tanto membranas líquidas soportadas como membranas poliméricas modificadas, se puede afirmar lo siguiente:

- ❖ En cuanto a la caracterización tanto de las membranas líquidas soportadas como de las membranas poliméricas, se utilizan distintas técnicas. La técnica de espectroscopia ATR-FTIR permite la caracterización de los picos correspondientes a

los polímeros de las membranas, sin embargo, no permite la identificación del D2EHPA en ningún caso, probablemente debido a que se encuentra a muy bajas concentraciones, por debajo de la sensibilidad de la técnica ATR-FTIR. De la caracterización de membranas por SEM, se observa que permite diferenciar tanto la forma estructural como superficial de los tres tipos de membranas poliméricas estudiadas (PSf, PMM y PVDF). A nivel superficial, las membranas de PSf presentan un aspecto uniforme, mientras que las PMM presentan un aspecto más denso y también uniforme, probablemente debido precisamente a la modificación aplicada con la introducción del D2EHPA. En el caso de las PVDF comerciales se comprobó su morfología tipo fibra. A partir de estas imágenes SEM, de las membranas poliméricas de PSf i PVDF, se utiliza el programa IFME® para determinar su porcentaje de porosidad, obteniéndose valores significativamente distintos entre ambas, que determinan su distinta morfología, lo cual concuerda con la información obtenida por AFM.

❖ En cuanto a los sistemas de membrana líquida soportada (SLM), al igual que para las BLM, se implementan ambos sistemas químicos (Sistema 1 y Sistema 2) comprobando su eficacia en el transporte del ión uranilo a través del correspondiente soporte (polisulfona, PSf, y fluoruro de polivinilideno, PVDF). En el caso del transporte del uranio (VI) mediante SLM, usando PVDF y PSf, se puede afirmar que las membranas de PVDF, se muestran más efectivas a la hora de transportar el ión uranilo con mayor eficacia, bien sea usando las condiciones químicas de Sistema 1 o bien las condiciones del Sistema 2, esto puede ser debido a la diferencia en la morfología que existe entre estos dos tipos de membranas.

❖ Se ensaya la preconcentración del ión uranilo utilizando SLM mediante celdas de membrana adecuadas (diseñadas para tal objetivo), bajo las mismas condiciones químicas optimizadas (Sistema 1 y Sistema 2), tanto para muestras sintéticas como para muestras reales. Se obtuvieron factores de preconcentración relativamente altos (cercaos al teórico), y similares tanto con membranas de PVDF como de PSf (durante 24 h). En este sentido, las condiciones químicas de Sistema 2 a más bajas concentraciones de reactivos químicos, se propone como sistema efectivo para la separación de uranio (VI) en muestras con matrices complejas.

❖ De los resultados obtenidos con los sistemas de membrana polimérica modificada, podemos concluir que la modificación de la membrana de PSf con

D2EHPA, favorece la extracción del uranio (VI) aunque dificulta su recuperación, adquiriendo una función más de filtro. Ello permite pensar en un tipo de aplicación distinto, donde no es posible la recuperación y preconcentración de U (VI), pero sí que es posible su separación de la solución de partida.

Respecto a la aplicación de nanopartículas como superficies SERS para la determinación del ión uranilo se puede concluir:

- ❖ En el caso del uso de nanopartículas de oro modificadas, las condiciones químicas de la síntesis aplicada en este estudio no permiten la formación de una superficie SERS que interaccione de forma efectiva con el ión uranilo, de modo que no es posible, por ahora, la implementación de un método cuantitativo. Modificaciones del procedimiento de preparación de las nanopartículas, podrían mejorar la sensibilidad del método propuesto.
- ❖ El estudio de SERS realizado para la determinación del ión uranilo mediante espejos de nanopartículas de plata, permite la adsorción del mismo así como su detección a concentraciones entre 0,010-1,00 mg/L. Aunque se observa una baja reproducibilidad, ésta probablemente se podría mejorar con la optimización de parámetros de la técnica SERS así como relacionados con el tratamiento de la muestra.
- ❖ El uso de una solución o tinta de SPEEK-AgNPs como sustrato SERS, sí que permite la detección del ión uranilo, en este caso a concentraciones relativamente altas, de 1,0-50 mg/L, sin embargo este sistema, en las condiciones químicas estudiadas, no permite por ahora su cuantificación. Probablemente, aplicando sucesivas etapas de carga y reducción de Ag^+ , se conseguiría aumentar la sensibilidad del método propuesto, y permitiría obtener un método de determinación del ión uranilo.

ANEXOS

ANEXO 1

MAGNITUDES Y UNIDADES RADIOLÓGICAS

De igual manera, que la cantidad de materia que posee un cuerpo, se utiliza una magnitud e masa cuya unidad es el kilogramo, con sus múltiplos y submúltiplos, en el campo de las radiaciones ionizantes, también se han establecido una serie de magnitudes y unidades correspondientes. Dicho esto cabe destacar que las radiaciones ionizantes son aquellas que debido a la energía que poseen, al interaccionar con la materia producen ionizaciones en la misma, es decir, modificaciones tanto a nivel atómico como molecular.

De acuerdo al Consejo de Seguridad Nuclear (CSN) las magnitudes como la dosis equivalente y la dosis efectiva, son utilizadas en el reglamento actual para establecer los límites de dosis aplicables a trabajadores expuestos y a los miembros del público. De este modo las magnitudes y unidades para las radiaciones ionizantes, se definen a continuación:

- **Actividad radiactiva:** es una magnitud que expresa la velocidad de desintegración de una cantidad determinada de sustancia radiactiva. Corresponde al número de desintegraciones que sufre una muestra radiactiva por unidad de tiempo y en un momento determinado. Su unidad es el becquerelio (Bq) y $1\text{Bq}=1\text{ d.p.s}$ (desintegración por segundo).
- **Dosis absorbida:** Es la cantidad de energía que ceden a la materia, por medio de la radiación las sustancias radiactivas. Se expresa en gray (Gy) que corresponde a la energía en 1 julio/kg de materia. La dosis absorbida es insuficiente para expresar el efecto biológico que produce la radiación ya que este depende de la naturaleza y energía de la radiación y del tejido expuesto a la misma. Para tener en cuenta estos aspectos se introducen dos nuevas magnitudes: la dosis equivalente y la dosis efectiva.
- **Dosis equivalente:** Es la dosis absorbida en un órgano o tejido T, ponderada en función del tipo y calidad de la radiación R. Su unidad es el sievert (Sv). Se expresa mediante la expresión:

$$H_{T,R} = W_R \cdot D_{T,R}$$

Donde $H_{T,R}$ es la dosis equivalente, $D_{T,R}$ es la dosis absorbida promediada en el órgano o tejido procedente de la radiación R y W_R es el factor de ponderación de la radiación. En el caso de las partículas alfa, el factor de ponderación es 20. De este modo, el valor de la dosis equivalente H, permite comparar desde el punto de vista de la protección radiológica, los diferentes daños que la misma dosis absorbida puede causar en un órgano o tejido, dependiendo del tipo de radiación y su energía.

- **Dosis efectiva (E):** es la suma ponderada de las dosis equivalentes en los distintos órganos y tejidos del cuerpo a causa de irradiaciones internas y externas. Su unidad es también el sievert (Sv). Se expresa mediante la siguiente expresión:

$$E = \sum W_T \cdot H_T$$

Donde H_T es la dosis equivalente en el órgano o tejido T. y W_T el factor de ponderación del órgano o tejido T. El valor de la dosis efectiva E, da información sobre el riesgo global en el organismo humano.

ANEXO 2

Doehlert experimental design as a tool to study liquid-liquid systems for the recovery of Uranium (VI) traces.

Angélica M. Candela,^a Jordi Coello,^b Cristina Palet^{a*}

Centre Grup de Tècniques de Separació en Química^a. Grup de Quimiometria Aplicada^b. Departament de Química, Universitat Autònoma de Barcelona, Facultat de Ciències, Campus de Bellaterra Ed. Cn. 08193 Bellaterra, Barcelona, Spain

*corresponding author: cristina.palet@uab.cat, phone: +34 935813475, fax: +34 935811985

Abstract: The objective of this study was the development and optimization of a method for the liquid-liquid extraction and recovery of Uranium (VI) traces (0.10 mg/L). A comparison was made of three different extracting agents at 0.10 mol/L: tri-n-butyl phosphate, methyltrioctylammonium chloride, and bis(2-ethylhexyl) phosphoric acid. As the optimized chemical conditions of the liquid-liquid systems are very important for the future applications for the extraction, recovery and pre-concentration of Uranium (VI) traces, whether in bulk liquid membranes or in supported liquid membranes systems, a response surface methodology was adopted. A Doehlert design is used to obtain a quadratic function relationship between the percentage of recovery of uranyl ion and the amount of bis(2-ethylhexyl) phosphoric acid in kerosene, as extracting agent (0.001-0.050 mol/L) and that of phosphoric (0.192-0.718 mol/L) and citric (0.206-0.698 mol/L) acids, mixed as recovery agents. From the results, the most important effects on the recovery are the concentration of bis(2-ethylhexyl) phosphoric acid in the organic phase and the concentration of phosphoric acid in the stripping solution, while the concentration of citric acid only favors the extraction of Uranium (VI) when the other compounds are at opposite levels of concentration. From the mathematical model, optimal conditions for the back-extraction of Uranium (VI) were found with predicted recoveries of 99%, which were later corroborated experimentally.

Keywords: Liquid-liquid systems; Response surface methodology; Doehlert experimental design; Uranium (VI).

1. Introduction

Uranium series isotope measurements play a major role in nuclear industries and are requested in geology. These isotopes have been widely used as tracers in earth sciences, e.g., chronology, paleoclimatology, archeology, hydrology, geochemistry, and oceanography [1,2]. Therefore, the development of new methods that allow the determination and quantification, with increasing precision and accuracy of U-isotope measurements are highly desirable. The separation of Uranium (VI) from water samples is needed in order to be able to characterize ocean waters and their corresponding sediments, especially for future dating of samples [1-4]. In the case of Uranium (VI), it can be found in waters, as it is water soluble cation, although its concentration level in natural waters is generally low [5]. Sometimes, this extreme diluted concentration level of Uranium (VI) in the presence of relatively high concentration of other ions (such as sodium, magnesium, iron, calcium, etc.) makes it difficult to quantify it directly, hence the importance of studying analytical methods that are able to detect and quantify Uranium (VI) traces [6]. Several separation techniques for determining total Uranium (VI) from different kind of samples and at different concentration levels have been reported in the literature, such as liquid-liquid extraction and liquid membranes systems, flotation and adsorptive accumulation processes, ion exchange, solid phase extraction and ion imprinted polymers techniques [7-14].

Traditional solvent extraction techniques, such as liquid-liquid extraction (LLE) and back-extraction are basic and powerful methods for concentrating and/or separating desired analytes like metal ions [15]. LLE and back-extraction are techniques that have often been accused of being tedious, slow and expensive, because they need relatively large amounts of organic solvents [11]; in addition, liquid-liquid systems have many parameters to be optimized, particularly chemical ones such as the concentration of reactants in the common organic liquid phase, and the concentration of some specific species in the corresponding aqueous phases, mainly in the final recovery phase (with the aim of obtaining a good recovery of the desired analyte). Particular attention is focused on the techniques that require much less organic solvents. Such techniques may protect the environment against high quantities of solvents and can reduce the cost of the analysis, with bulk liquid membrane and supported liquid membrane [10-14] being good choices. Despite all the drawbacks mentioned, the study of liquid-liquid systems for the extraction and recovery of analytes is of interest as a first stage to properly design a separation with membrane systems, and finding the best chemical conditions that make the transport of metal ion more favorable.

The LLE of Uranium (VI) is described here, using different extracting solutions, with tri-n-butyl phosphate (TBP) in dodecane, methyltrioctylammonium chloride (Aliquat 336) in dodecane-decanol and bis(2-ethylhexyl) phosphoric acid (D2EHPA) in kerosene being the organic phases tested as extraction systems. The charged metallic species, triple and quadruple charge, are actually extracted by TBP, which includes actinides as Uranium (VI) hexavalent actinide cation in the form of MO_2^{2+} . The extracting power of TBP mainly derives from its phosphoryl group. The electrons of the metallic species are displaced towards the oxygen atoms, leaving the metal atom with a large effective charge of +2 that favors its coordination with oxygen. The anion accompanying the cation is often extracted at the same time, in this case the nitrate ion [16-18]. For Aliquat336, the complexes of Uranium (VI) can be extracted as ion pairs with large cations. Nitrate complexes are extractable with the quaternary ammonium salt [19-23]. D2EHPA is one of the most used and characterized extracting agents in the industry, and is also used commercially for the separation of Uranium (VI) [11, 24-27].

1.1. Design of experiments

Response Surface Methodology is an empirical modelization technique which mathematically fits the experimental domain studied in the design, assessing the relationship between controlled experimental factors at more than three levels, and the responses.

This method allows us to find an equation that relates the response with changes in the experimental chemical variables. The process involves five major steps: 1) selection of the experimental model design, 2) estimation of the regression coefficients, 3) analysis of the model, 4) location of the best experimental conditions, and 5) verification of the predictive ability of the model [28].

Doehlert designs can be used in optimization processes, because they offer a uniform distribution of points over the whole experimental region. They require the same number of experiments, N , related to the number of variables under study, k , as do Box-Behnken designs ($N = k^2 + k + 1$) [29,30], but the latter has a structure that does not allow the whole experimental domain to be covered, as well as a lower number than that used in central composite designs ($N = 2^k + 2k + 1$). Furthermore, in both central composite and Box-Behnken designs the number of levels, l , for each variable is always the same (for $k = 3$, $l = 5$ in a central composite design or $l = 3$ in a Box-Behnken design), while in the Doehlert design the first variable is studied at five levels, the second one at seven levels and the third one at three levels. This allows

selecting the order of the variables, studying the most critical ones at five and seven levels, and considering only three levels for the less critical ones.

Response Surface Methodology with Doehlert designs for three variables [30] has been used in this work to find a model for the back-extraction of uranyl ion from the organic phase (as $\text{UO}_2\text{-D2EHPA}$ complex) and for the further optimization [31,32] of the corresponding chemical conditions that provide the best results.

2. Methods

2.1. Reagents

Tri-n-butyl phosphate (TBP), methyltrioctylammonium chloride (Aliquat 336), bis (2-ethylhexyl) phosphoric acid (D2EHPA), kerosene and citric acid were purchased from Sigma Aldrich (Germany). Dodecane 98% and decanol 97% were from Fluka (Germany). Ammonia 30%, ammonium chloride and sodium hydroxide were purchased from Panreac (Spain). Phosphoric acid, nitric acid and uranyl nitrate isotope 238 were from JT-Baker (Spain). Uranyl nitrate isotope 232 and 236 were purchased from Isotope Products (USA). All chemicals were of analytical grade.

2.2. Apparatus and software

A horizontal rotor for mechanical stirring, SBS Instruments model CE 2010 (Spain), was used for liquid-liquid experiments.

For the quantification of Uranium (VI) in the corresponding aqueous samples, we used both an Alpha Spectrometer ORTEC model 450 (USA) for preliminary experiments, and an Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (ICP-MS) X-SERIES 2 ICP-MS from Thermo (USA) for the experimental design. Modde v.8.0. (Umetrics AB, Umeå, Sweden) software package was used for data treatment.

2.3. Liquid-liquid extraction and recovery procedure

To run the LLE experiments, the volume of aqueous and organic phases was set at 5.0 mL, and the experiments were run at room temperature (24°C) by using extraction tubes and the rotatory stirrer to make the best contact between both phases. Initial concentration of Uranium (VI) in the aqueous phase was 0.10 mg/L in a nitric acid medium. For preliminary tests, the extraction process was monitored for 24 hours and all the aqueous phases were analyzed by alpha spectrometry, while for the

experimental design study, extraction time was 1 hour, and the initial and final phases were analyzed by ICP-MS in order to quantify Uranium (VI) concentration and determine the efficiency of the extraction.

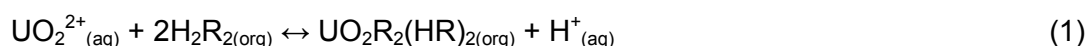
For back-extraction studies, a preliminary extraction of Uranium (VI) was performed for 1 hour; the phases were separated and the organic phase containing the extracted Uranium (VI) was in contact with the corresponding recovery solutions for a minimum of 24 hours. Experimental conditions (volumes of the liquid phases and stirring system) were the same as those of LLE studies. Finally, both phases were separated and the aqueous phase was properly analyzed in order to determine the efficiency of the recovery of Uranium (VI).

3. Results and discussion

3.1. Preliminary results of Uranium (VI) liquid-liquid extraction

For the extraction process of Uranium (VI), at a concentration of 0.10 mg/L in 2.0 mol/L nitric acid, different organic reagents and solvents were studied as indicated: TBP in dodecane; Aliquat 336 in dodecane-dodecanol; and D2EHPA in kerosene, all of them at a concentration 0.10 mol/L were used as extracting agents. The ascending order in terms of efficiency of the extraction of Uranium (VI) was: TBP < Aliquat 336 < D2EHPA.

So, finally D2EHPA/kerosene was chosen for the Uranium (VI) recovery from water samples. The mechanism of the transport of Uranium (VI) using D2EHPA/kerosene is described in the following Equation 1, where the uranyl cations react with D2EHPA species at the interface to form UO_2R_2 , which is solvated by a dimer of D2EHPA in the organic phase [24-27].



This latter proved to be the most effective agent for the extraction of Uranium (VI), with percentages of removal of the ion between 93 and 99%, as shown in Fig. 1. The extraction is kinetically fast, reaching the maximum efficiency in 1 hour. When decreasing the acidity to pH = 4.0, it can be seen that it does not affect the efficiency of the extraction of Uranium (VI). So, in order to work with lower amounts of acids in the initial aqueous solution, pH=3.0 was chosen for further experiments.

3.2. Preliminary results of Uranium (VI) back-extraction

For the recovery process of uranyl ion from $\text{UO}_2\text{-D2EHPA}$ in the organic phase, nitric, citric and phosphoric acids, at two different concentrations levels (0.10 mol/L and 1.0 mol/L), were tested. Nitric and phosphoric acids are commonly used as acidic recovery agents, while citric acid is known as a complexing agent for Uranium (VI) [34], even at very low pH [33,35]. The obtained results are shown in Fig. 2. As seen, the best recovery percentages were only around 20% when working with 1.0 mol/L of phosphoric acid, 15% with 1.0 mol/L of citric acid and 12% with 1.0 mol/L of nitric acid. When the concentration of these recovery agents was lower, 0.10mol/L, Uranium (VI) was only detected using phosphoric acid, and with very low recovery values of around 3%.

The best results for phosphoric acid relative to nitric acid, and the recovery value obtained when citric acid was used, led us to study mixtures of phosphoric and citric acids, combining the acidic and complexing properties of both reagents to improve the recovery of Uranium (VI) from the $\text{UO}_2\text{-D2EHPA}$ phase. So, a mixture of phosphoric and citric acids, both 0.8 mol/L, increased the recovery up to 30%.

With the same aim, lower amounts of D2EHPA were used for the uranyl extraction step, working at 0.01 mol/L and 0.005 mol/L. In both cases, total extraction of the ion was obtained. The same mixture of citric and phosphoric acid used before in the stripping solution succeeded in increasing the recovery up to 95% and 100%, respectively.

3.3. Uranium (VI) Liquid-liquid systems using Doehlert design

From the preliminary results, it is clear that the concentrations of extracting and stripping agents are closely related, so a study was performed to obtain a model capable of describing the system and to obtain high recovery values. The use of experimental design methods would help to achieve the goal. Therefore, the variables selected for the extraction and recoveries of Uranium (VI) traces were the concentration of D2EHPA as extracting agent (X_1 , mol/L) and the concentrations of phosphoric (X_2 , mol/L) and citric (X_3 , mol/L) acids that are mixed as the recovery solution. As can be seen in Table 1 and Fig. 3, a three variable Doehlert experimental design was employed for the optimization of all these parameters. The experimental plan involved a total number of 15 experiments, including three replicates at the center (details are given in Table 1), and the geometry of the design is seen in Fig. 3. This design was chosen because the levels of each variable may vary in a very efficient way

with few experiments. To avoid the influence of the different concentration range of each variable, all of them were coded according to Equation (2):

$$x_i = \left(\frac{X_i - X_i^0}{\Delta X_i} \right) \quad (2)$$

where x_i is the coded value of the i^{th} variable; X_i is the natural value; X_i^0 the value at the center point and ΔX_i the step change value. A second degree polynomial Equation (3) was fitted and analyzed with the software package:

$$Y = b_0 + \sum_{i=1}^n b_i x_i + \sum_{i < j=1}^n b_{ij} x_i x_j + \sum_{i=1}^n b_{ii} x_i^2 \quad (3)$$

where Y is the predicted response, x_i are the independent variables, b_0 is the offset term, b_i are the coefficients for the linear effects for each i^{th} variable, b_{ii} are the coefficients for the squared effects, and b_{ij} are the coefficients for the interaction terms. Higher order interactions were not considered in the model. In the present case, Equation (3) corresponds to Equation (4):

$$Y = b_0 + b_1 x_1 + b_2 x_2 + b_3 x_3 + b_{11} x_1^2 + b_{22} x_2^2 + b_{33} x_3^2 + b_{12} x_1 x_2 + b_{13} x_1 x_3 + b_{23} x_2 x_3 \quad (4)$$

LLE experiments were run as usual, by using equal volumes of aqueous uranyl nitrate solutions, at 0.10 mg/L of Uranium (VI) and pH 3, and organic solutions of D2EHPA in kerosene at different concentrations. Both phases were mixed for 1 hour, the time required to achieve maximum efficiency in the extraction process, as seen from the results shown in Fig. 1. After that, back-extraction experiments were run with the charged organic phase and, again, the same volume of aqueous mixtures of phosphoric and citric acids for 24 hours. The results can be seen in Table 1.

Several experiments were performed by changing the values of the three variables to their low, medium and high levels, following a Doehlert design shown in Table 1. The model obtained with Equation 4 was very poor, with a significant lack of fit (probability lower than 0.05) and a non-normal distribution of the residuals. After the addition of a triple interaction, the situation did not improve, so the need of a Box-Cox transformation [36] for the response was studied. The Box-Cox plot displays the value of $\lambda(\text{Max})$ corresponding to the best transformation of the response, with the upper and lower confidence interval, and is presented in Fig. 4, showing that a value of $\lambda = 0.5$ was

appropriate for the transformation, and suggesting that the square root of the response may normalize the data. So, new models were built with the response transformed $Y^* = (Y)^{0.5}$. The best model included the term corresponding to the interaction of the three variables, $x_1x_2x_3$, with ANOVA results shown in Table 2. The regression coefficients for the model are shown in Table 3, indicating that citric acid concentration (the main factor), citric concentration squared and the interaction factor between phosphoric and citric are non-significant. So, the square term for citric acid was removed from the model, while the main factor and the interaction with phosphoric acid were retained due to their hierarchical relationship with the three factor interaction, providing five degrees of freedom. Finally, the equation of the model was:

$$Y^* = b_0 + b_{11}x_1^2 + b_{22}x_2^2 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_3 + b_{12}x_1x_2 + b_{13}x_1x_3 + b_{23}x_2x_3 + b_{123}x_1x_2x_3 \quad (5)$$

The fraction of variation of the response explained by the final model, adjusted for five degrees of freedom, R^2_{adj} , is 0.998, and the fraction of the response predicted by the model, Q^2 , is 0.988; both values are a demonstration of how well the equation fits the data.

When coded variables are used, the equation that explains the extraction of traces of uranyl ion by D2EHPA and its recovery with phosphoric and citric acid, after removing the square term for citric concentration, is:

$$Y^* = 6.062 + 0.364x_1^2 - 0.721x_2^2 - 2.906x_1 + 2.514x_2 + 0.045x_3 + 0.475x_1x_2 + 0.372x_1x_3 - 0.140x_2x_3 - 2.347x_1x_2x_3 \quad (6)$$

The coefficients of Equation 6 confirm the results found in previous tests. The most important effects, those with higher coefficients, are the concentration of D2EHPA (x_1), phosphoric acid (x_2) and the triple interaction ($x_1x_2x_3$). Citric acid alone was not able to improve the recovery of uranyl ions that phosphoric acid produces. The negative coefficient for x_1 indicates that an increase in the concentration of D2EHPA makes the recovery of uranyl ion difficult, whereas the positive coefficients of x_2 and x_3 indicate that a high value of acids concentration favors the recovery. The positive coefficient for the interaction between D2EHPA and phosphoric acid (x_1x_2) indicates that when phosphoric acid concentration increases, the recovery of the Uranium (VI) from the organic phase is higher at a low D2EHPA concentration than when it is high.

The role of citric acid is complex, the low value of the coefficients for x_3 and the interaction x_2x_3 , indicates that these terms have little influence on the model (non-

significant); so, citric acid concentration is only significant in the interaction with D2EHPA (x_1x_3) and the triple interaction. In the first case, uranyl recovery is favored at a low concentration of citric acid when the concentration of D2EHPA was also low, but the opposite when the concentration of D2EHPA was high. In the triple interaction, citric acid concentration should be at the same level of concentration as phosphoric acid to have a significant effect on the recovery when D2EHPA concentration changes from low to high level. As seen previously, low D2EHPA concentration favors uranyl extraction (see Fig. 5). It also confirms the previous results, where a mixture of citric and phosphoric acids improved the recovery of uranyl ions, especially at low D2EHPA concentrations, probably due to the high stability of the UO_2 -D2EHPA complex.

If the variables are given in their natural values, Equation 6 becomes:

$$Y^* = 10.522 + 606.601x_1^2 - 8.012x_2^2 - 416.874x_1 + 2.433x_2 - 12.651x_3 + 543.501x_1x_2 + 529.458x_1x_3 + 25.580x_2x_3 - 1064.2x_1x_2x_3 \quad (7)$$

The corresponding Response Surface plots are shown in Fig. 6, where the relationship between the chosen experimental factors and their real responses is shown in respect to the three levels of citric acid concentration used in the design. Fig. 6a represents the recovery percentage (%R) of the uranyl ion in respect to the concentration of the D2EHPA and the concentration of the phosphoric acid at the high level of citric acid used (0.750 mol/L). At this concentration of citric acid, the concentration of phosphoric acid also has to be quite high to achieve a recovery higher than 90%. In the case of Fig. 6b, when working at the medium concentration level of citric acid (0.450 mol/L), the concentration needed for both D2EHPA and phosphoric acid to achieve 90% of Uranium (VI) recovery is similar to the previous case. The Response Surface plot shown in Fig. 6c represents the % recovery of the uranyl ion regarding the content of the carrier and the phosphoric acid at the low level of citric acid (0.150 mol/L). When the concentration of citric acid is low, a low content of D2EHPA and a mid-concentration of phosphoric acid allow a percentage of recovery around 90%, which is really good. Optimum values of D2EHPA, phosphoric acid and citric acid, along with the theoretical recovery, calculated from the mathematical model, are given in Table 4. For every set of optimal concentrations, three replicate experiments were performed and the experimental recovery obtained is also shown in the table. Predicted values are in good agreement with the experimental ones, with an experimental error of the same order as that found in the experimental design. So, the

model has been a powerful tool for optimizing the designed chemical back-extraction system for the uranyl ion.

4. Conclusions

Doehlert designs have proved to be a very good tool to find a model relating the recovery of Uranium (VI) traces with the concentration of D2EHPA as extracting agent and the concentrations of phosphoric and citric acids, as aqueous recovery phase. From the preliminary results to the optimized ones, the %recovery of the ion improved from 30% to 99%. The validity of the model found is assured by high values of R^2_{Adj} and Q^2 . D2EHPA concentration in the organic phase and phosphoric acid concentration in the stripping solution are the most important variables for the recovery of the ion, while citric acid concentration is only significant in the interaction with D2EHPA and in the triple interaction. When phosphoric and citric acids are both at high or low level of concentration, changes in the concentration of D2EHPA result on a significant effect on the recovery of Uranium (VI), while there is no such effect when the stripping agents are at different levels of concentration. Optimal values for the D2EHPA and phosphoric acid concentrations have been calculated for each one of the citric acid concentrations used in the study. After performing the extraction-recovery experiments at these optimized concentrations, the experimental recovery values agree with those calculated from the model.

Acknowledgments

The authors acknowledge financial support from the Universitat Autònoma de Barcelona for the scholarship granted (B-I3INT2006) that made this work possible. Enrique R. Navarrete and Viola Benatti are acknowledged for their contribution to a part of the experimental assays.

References

- [1] A. Zander, D. Degering, F. Preusser, H.U. Kasper, H. Brückner, Optically stimulated luminescence dating of sublittoral and intertidal sediments from Dubai, UAE: Radiative disequilibria in the uranium decay series, *Quat. Geochronol.* 2 (2007) 123-128.
- [2] P.H. Santschi, J.W. Murray, M. Bascaran, C.R. Benitez-Nelson, L.D. Guo, C-C. Hung, C. Lamborg, S.B. Moran, U. Passow, M. Roy-Barman, Thorium speciation in seawater, *Mar. Chem.* 100 (2006) 250-268.
- [3] S. Semghouli, A. Choukri, R. Cherkaoui El Moursli, E. Jahjouh, A. Chouak, A. Ben Mohammadi, M. Latiris, J.-L. Reyss, J.L. Plaizat, Th/U dating of marine and continental mollusk shell, and travertine samples in quaternary deposits in Morocco, *Radiat. Phys. Chem.* 61 (2001) 697-699.
- [4] J.L. Bischoff, K. Ludwig, J.F. Garcia, E. Carbonell, M. Vaquero, T.W. Stafford, A.J.T. Jull, Dating of the basal aurignacian sandwich at Abric Romaní (Catalunya, Spain) by radiocarbon and uranium-series, *J. Archaeol. Sci.* 21 (1994) 541-551.
- [5] L. Guo, K.W. Wamken, P.H. Santschi, Retention of dissolved uranium during ultrafiltration: implications for colloidal U in surface waters, *Mar. Chem.* 107 (2007) 156-166.
- [6] S. Sadeghi, D. Mohammadzadeh, Y. Yamini, Solid phase extraction-spectrophotometric determination of uranium(VI) in natural waters, *Anal. Bioanal. Chem.* 375 (2003) 698-702.
- [7] Prasada R.T, Metilda P, Gladis J.M, Preconcentration techniques for uranium(VI) and thorium (VI) prior to analytical determination an overview, *Talanta* (2006); 68:1047-1064.
- [8] Y.S. Kim, H. Zeitlin, Separation of uranium from seawater by adsorbing colloid flotation, *Anal. Chem.* 43 (1971) 1390-1393.
- [9] R.S. Shreedhara Murthy, D.E. Ryan, Determination of arsenic, molybdenum, uranium and vanadium in seawater by neutron activation analysis after preconcentration by colloid flotation, *Anal. Chem.* 55 (1983) 682-684.
- [10] M. Shamsipur, A.R. Ghasvand, Y. Yamini, Solid-phase extraction of ultratrace uranium (VI) in natural waters using octadecyl silica membrane disks modified by tri-n-octylphosphine oxide and its spectrophotometric determination with debenzoylmethane, *Anal. Chem.* 71 (1999) 4892-4895.
- [11] A.M. St Jhon, R.W. Cattrall, S.D. Kolev, Extraction of uranium (VI) from sulfate solutions using a polymer inclusion membrane containing di-(2-ethylhexyl) phosphoric acid, *J. Membrane. Sci.* 364 (2010) 354-361.

- [12] S. Sodaye, R. Tripathi, A.K. Pandey, A.V.R. Reddy, Scintillating polymer inclusion membrane for preconcentration and determination of α -emitting actinides, *Anal. Chim. Acta.* 514 (2004) 159-165.
- [13] Ritu D. Ambashta, M.E.T. Sillanpää, Membrane purification in radioactive waste management: a short review, *J. Environ. Radioact.* 105 (2012) 75-84.
- [14] M. Shamsipur, R. Davarkhah, A.R. Khanchi, Facilitated transport of uranium (VI) across a bulk liquid membrane containing thenoyltrifluoroacetone in the presence of crown ethers as synergistic agents, *Sep. Purif. Technol.* 71 (2010) 63-69.
- [15] M.A. Farajzadeh, M. Bhraam, S. Zorita, B.G. Mehr, Optimization and application of homogeneous liquid-liquid extraction in preconcentration of copper (II) in ternary solvent system, *J. Hazard. Mater.* 161 (2009) 1535-1543.
- [16] J.P. Shukla, S.K. Misra, Carrier-mediated transport of uranyl ions across tributyl phosphate dodecane liquid membranes, *J. Membrane. Sci.* 64 (1991) 93-102.
- [17] J.S. Gill, U.R. Marwah, B.M. Misra, Transport of samarium (III) and uranium (VI) across a silicone-supported liquid membrane using di-2-ethylhexyl phosphoric acid and tributyl phosphate as mobile carriers, *Sep. Sci. Technol.* 29(1994) 193-203.
- [18] W.W. Schulz, J.D. Navratil, *Science and technology of tributylphosphate synthesis, properties, reactions and analysis*, first ed., CRC Press, Boca Raton, FL, 1984.
- [19] M. Resina, C. Fontàs, C. Palet, M. Muñoz, Comparative study of hybrid and activated composite membranes containing Aliquat 336 for the transport of Pt(IV), *J. Membrane. Sci.* 311 (2008) 235-242.
- [20] M. Resina, C. Fontàs, C. Palet, M. Muñoz, Selective transport of platinum (VI) and palladium (II) through hybrid and activated composite membranes containing Aliquat 336, *Desalination.* 200 (2006) 100-102.
- [21] S. Maysa, E. Sayed, Uranium extraction from gattar sulfate leach liquor using Aliquat 336 in a liquid emulsion membrane process, *Hydrometallurgy.* 68 (2003) 51-56.
- [22] M. Johansson, J. Alstad, J.P. Omtvedt, G. Skarnemark, A comparison of the extraction of carrier-free $^{176,177}\text{W}$ and ^{99}Mo with that of U, Th, Am, Cm, La, Ce, Tm, Yb, Lu and Hf into Aliquat 336 in toluene from nitric, phosphoric, and sulphuric acid media, *Radiochim. Acta.* 91 (2003) 351-355.
- [23] P.K. Mohapatra, D.S. Lakshmi, D. Mohan, V.K. Manchanda, Uranium extraction across a PTFE flat sheet membrane containing Aliquat 336 as the carrier, *Sep. Purif. Technol.* 51 (2006) 24-30.
- [24] Product information bulletin, DEHPA®, Albrigh & Wilsons Americas, Richmond, 1992.

- [25] S.S. Kumar, S.K. Misra, M. Sudersanan, A. Dakshinamoorthy, Studies on the recovery of uranium from phosphoric acid medium by D2EHPA/n-dodecane supported liquid membrane, *Separ. Sci. Technol.* 44 (2009) 169-189.
- [26] C.T. Huang, T.C. Huang, Kinetics of the coupled transport of uranium (VI) across supported liquid membranes containing bis(2-ethylhexyl) phosphoric acid as a mobile carrier, *Ind. Eng. Chem. Res.* 27 (1988) 1681-1685.
- [27] X.B. Sun, H.F. Du, Z.X. Yang, Z.M. Zhou, Extraction kinetics of uranium (VI) with di(2-ethylhexyl) phosphoric acid using a hollow fiber membrane extractor, *J. Radioanal. Nucl. Ch.* 254 (2000) 421-424.
- [28] S.K. Karanam, N.R. Medicherla, Application of Doehlert experimental design for the optimization of medium constituents for the production of L-aparaginase from Palm Kernel cake (*elaeisguineensis*), *J. Microbial. Biochem. Technol.* 2 (2010) 9-12.
- [29] A.M. García Campaña, L. Cuadros Rodríguez, A. Lupiaez González, F. Alés Barrero, M. Román Ceba, Sequential response surface methodology for multioptimization in analytical chemistry with three-variable Doehlert designs, *Anal. Chim. Acta.* 348 (1997) 237-246.
- [30] S.B. Imandi, V.V Ratnam Badaru, S.R. Somalanka, H.R. Garapati, Optimization of medium constituents for the production of citric acid from by product glycerol using Doehlert experimental design, *Enzyme. Microb. Tech.* 40 (2007) 1367-1372.
- [31] Ferreria S. L.C, dos Santos W.N:L, Quintella C.M, Neto B.B, Bosque-Sedra J.M, Doehlert matrix: a chemometric tool for analytical chemistry-review, *Talanta.* 63 (2004) 1061-1067.
- [32] Bosque-Sendra M, Nechar M, Cuadros Rodriguez L, M.F. Molina, Optimization of analytical methods by using doehlert's designs, *Anal. Proc. Including. Anal. Commun.* 32 (1995) 375-377.
- [33] N.T. El-Hazek, M:S: El Sayed, Direct uranium extraction from dihydrate and hemidihydrate wet process phosphoric acids by liquid emulsion membrane, *J. Radioanal. Nucl. Ch.* 257 (2003) 347-352.
- [34] K.S. Rajan, A.E: Martell,. Equilibrium studies of uranyl complexes. Interaction of uranyl ion with citric acid, *Inorg. Chem.* 4 (1965) 462-469.
- [35] S.P. Pasilis, J.E. Pemberton, Speciation and coordination chemistry of uranyl (VI)-citrate complexes in aqueous solution, *Inorg. Chem.* 42 (2003) 6793-6800.
- [36] N.R. Draper, H. Smith, Applied regression analysis, third ed., Wiley, NY, 1998.

Figure captions

Fig. 1. Extraction kinetics of Uranium (VI) for 24 hours. Extracting agents: ♦ TBP, □ Aliquat 336 and • D2EHPA. Aqueous phase: 0.10 mg/L Uranium (VI) in 2.0 mol/L HNO₃. Organic phase: 0.10 mol/L for each extracting agent. All the experiments were run at 24 °C.

Fig. 2. Back-extraction of Uranium (VI), at 24 hours, with several recovery agents at different concentration levels. All the experiments were run at 24 °C.

Fig. 3. 3D view of the experimental domain. Coordinates x_1 , x_2 and x_3 correspond to coded units of the experimental variables D2EHPA, phosphoric acid and citric acid concentrations, respectively. Dots are the coordinates of the experiments shown on Table 1.

Fig. 4. Box-Cox plot for the response of the experimental design. The best transformation of the response is obtained with $\lambda=0.5$.

Fig. 5. Effect of the triple interaction (D2EHPA, phosphoric acid and citric acid) on the square root of the recovery percentage, as a function of D2EHPA concentration.

Fig. 6. Percentage of recovery for uranyl ion, as a function of D2EHPA and phosphoric acid concentrations at the three concentration levels used in the experimental design for citric acid: **a)** high level (0.750 mol/L), **b)** medium level (0.450 mol/L) and **c)** low level (0.150 mol/L).

Fig. 1.

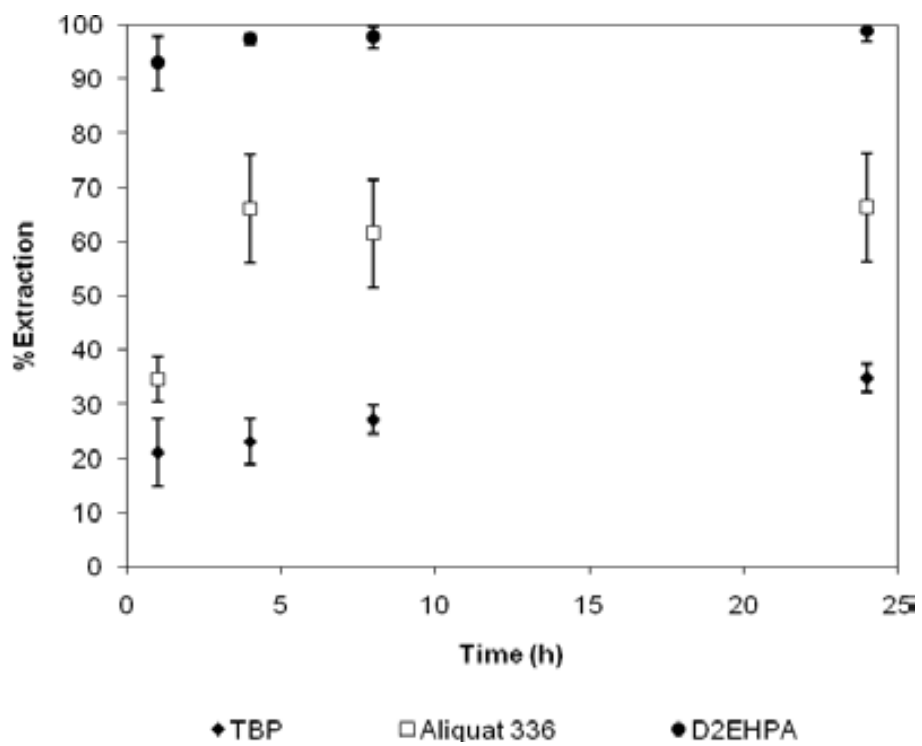


Fig. 2.

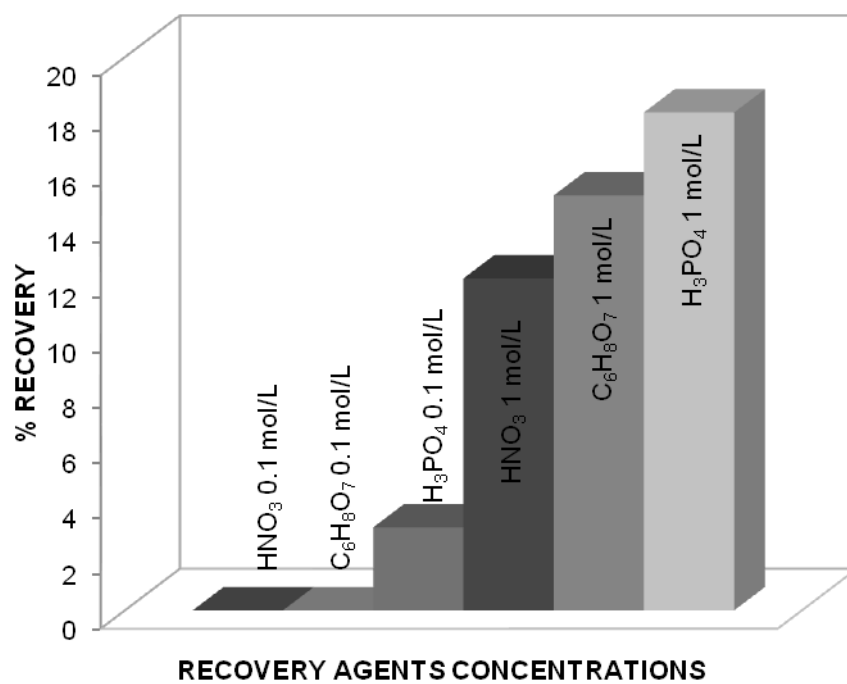


Fig. 3.

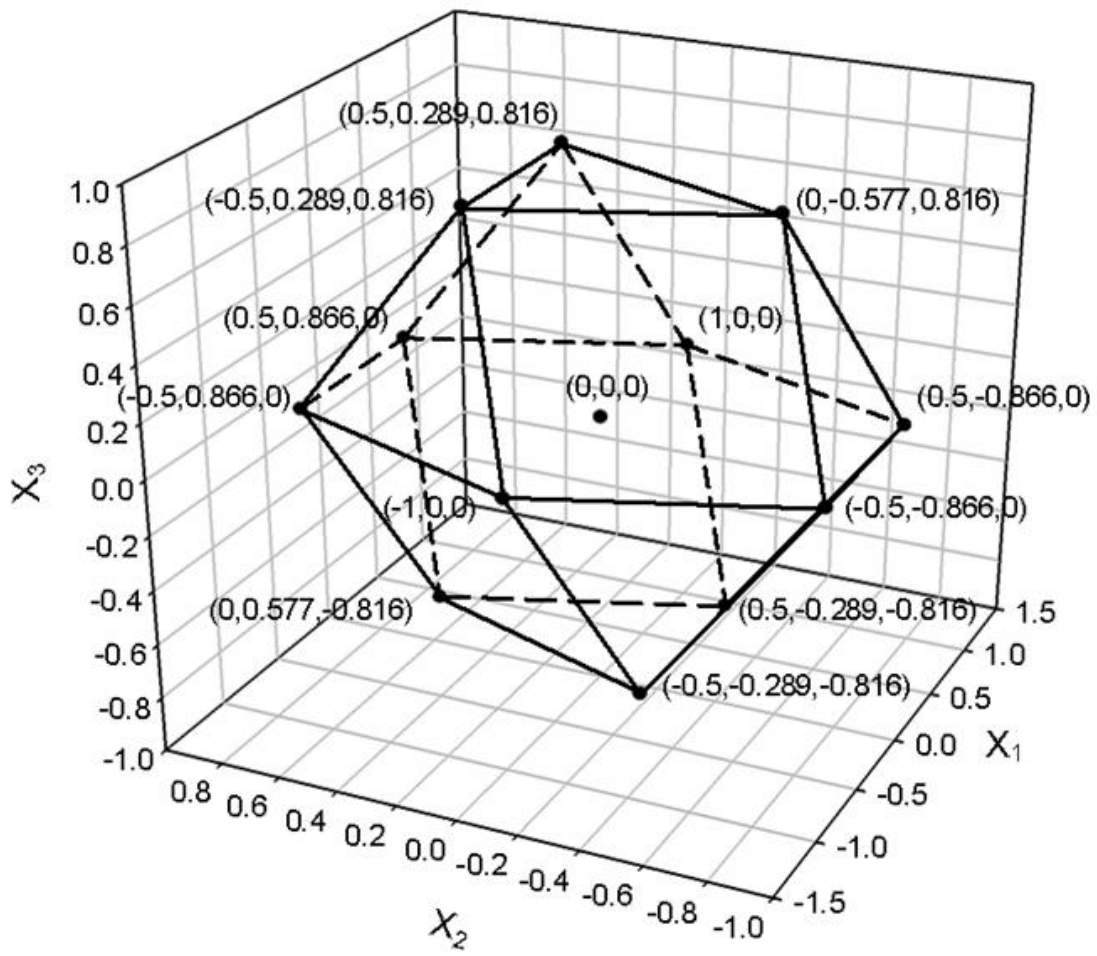


Fig. 4.

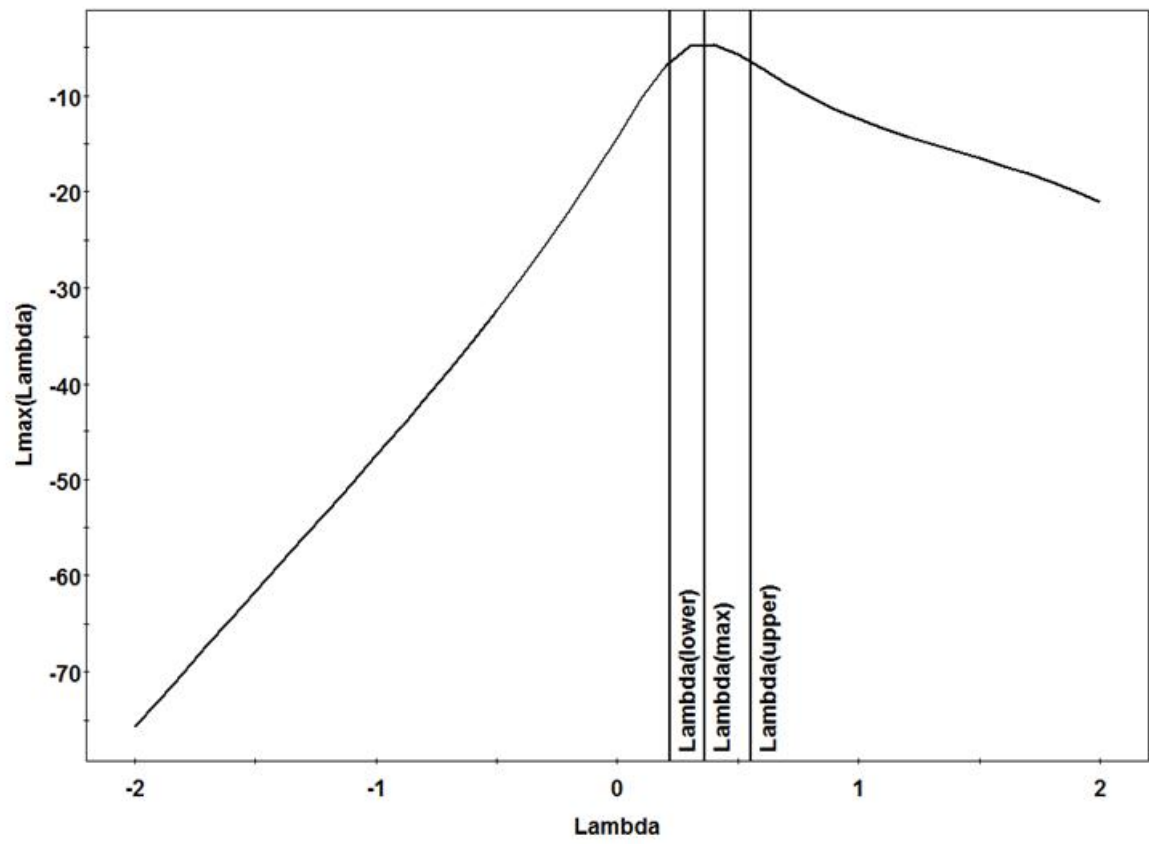


Fig. 5.

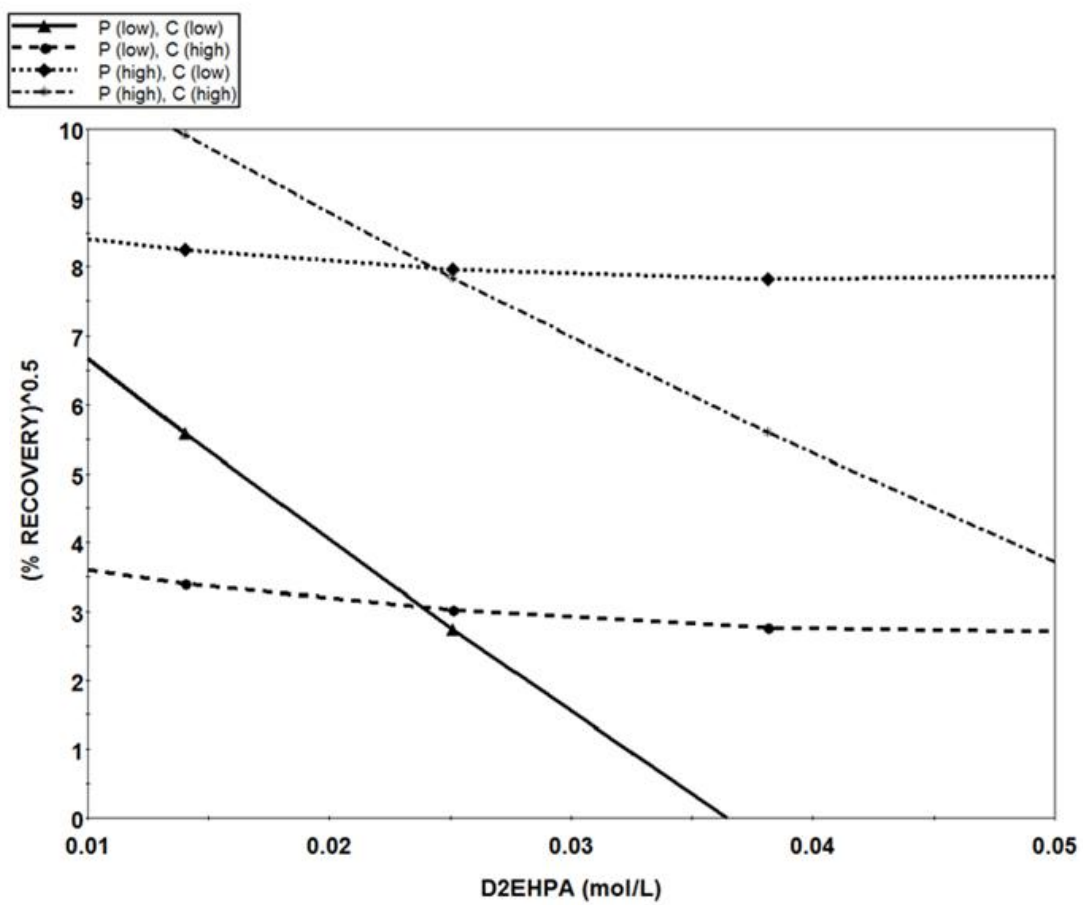
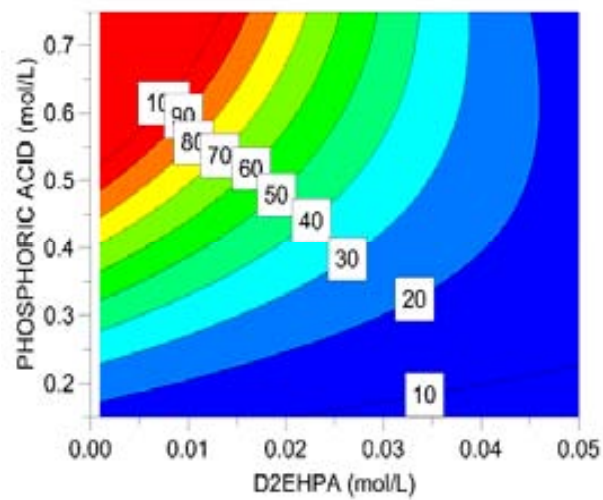
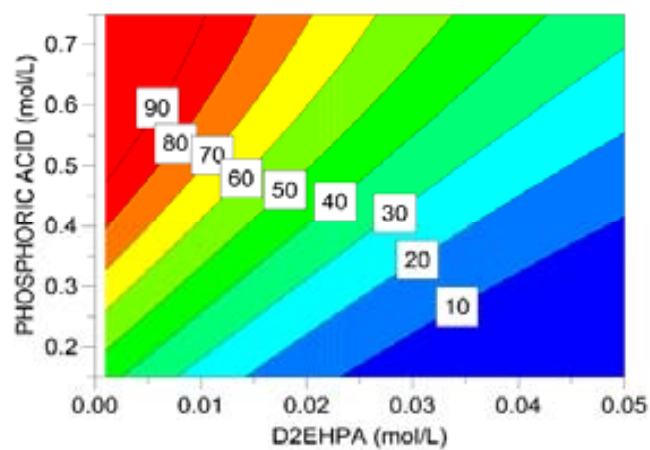


Fig. 6.

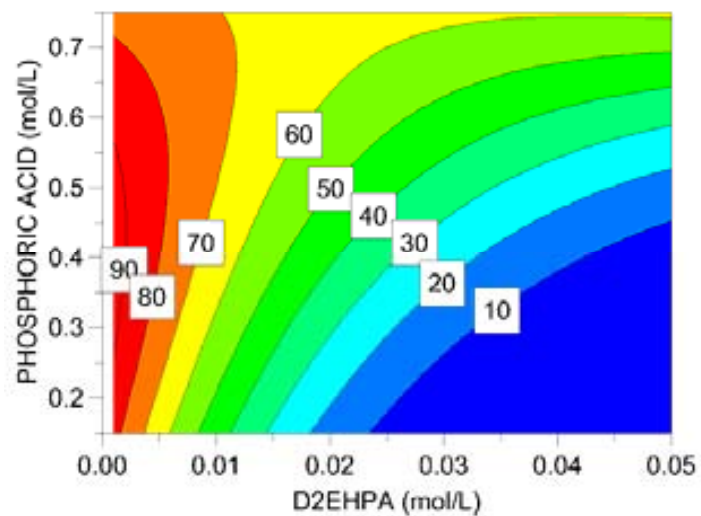
a.



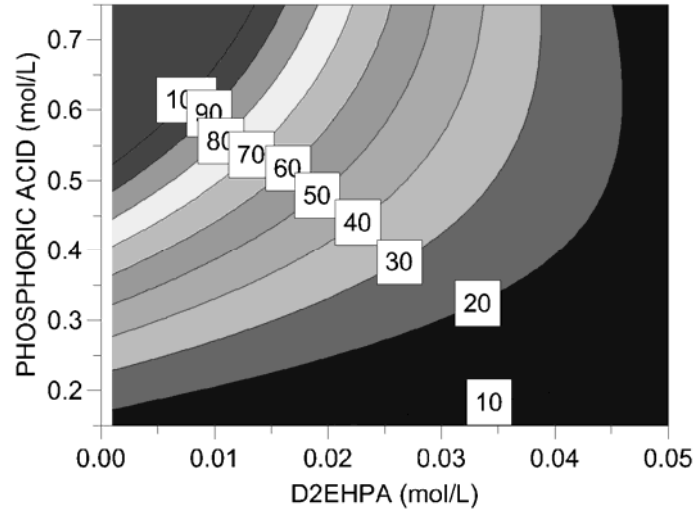
b.



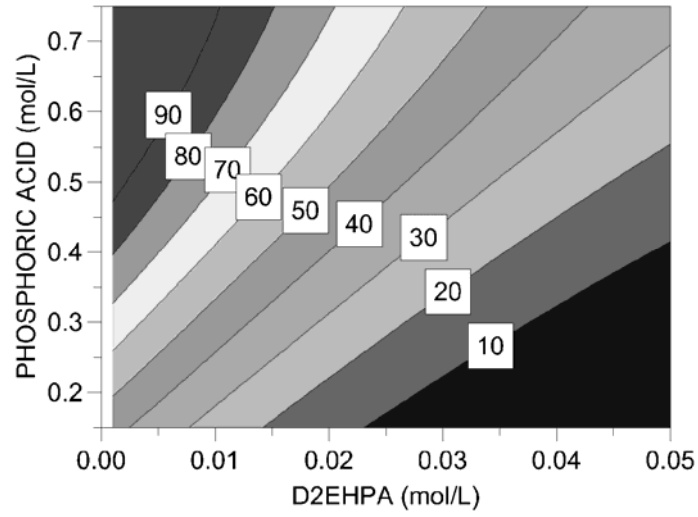
c.



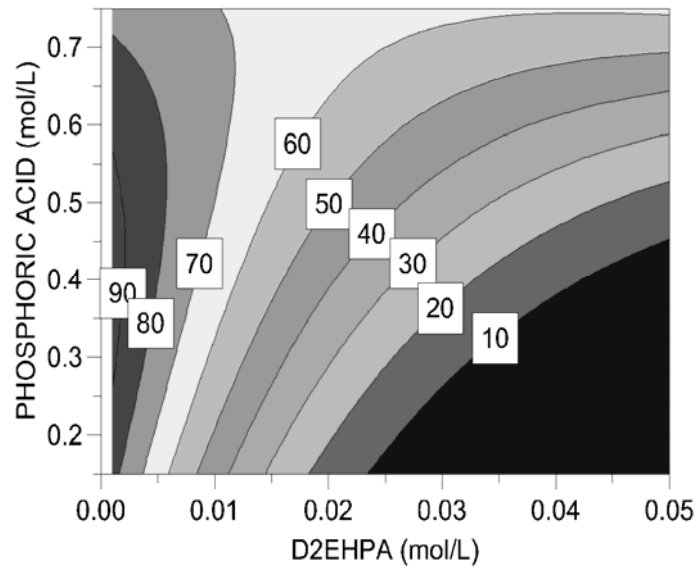
a.



b.



c.



Tables

Table 1.

Three-variable Doehlert design. Coordinates x_1 , x_2 and x_3 correspond to coded units of the experimental variables D2EHPA, phosphoric acid and citric acid concentrations, respectively.

Experiment Number	x_1	x_2	x_3	D2EHPA (mol/L)	Phosphoric acid (mol/L)	Citric acid (mol/L)	% Extraction (sd = 0.2)	% Recovery (sd = 0.5)
1	1	0	0	0.0501	0.4548	0.4521	99.6	12.2
2	0.5	0.8660	0	0.0381	0.7175	0.4521	99.8	43.7
3	0.5	0.2897	0.8165	0.0381	0.5407	0.6982	99.7	28.1
4	-1	0	0	0.0010	0.4548	0.4521	99.7	88.6
5		-						
	-0.5	0.8660	0	0.0140	0.1920	0.4521	99.7	24.1
6		-						
	-0.5	0.2897	-0.8165	0.0140	0.3668	0.2059	99.7	51.6
7		-						
	0.5	0.8660	0	0.0381	0.1920	0.4521	99.9	3.3
8		-						
	0.5	0.2897	-0.8165	0.0381	0.3668	0.2059	100.0	11.5
9	0	0.5774	-0.8165	0.0251	0.6296	0.2059	100.0	54.2
10	-0.5	0.8660	0	0.0140	0.7175	0.4521	100.0	79.7
11	-0.5	0.2897	0.8165	0.0140	0.5407	0.6982	100.0	68.5
12		-						
	0	0.5774	0.8165	0.0251	0.2799	0.6982	98.9	21.1
13	0	0	0	0.0251	0.4548	0.4521	100.0	38.1
14	0	0	0	0.0251	0.4548	0.4521	100.0	37.3
15	0	0	0	0.0251	0.4548	0.4521	100.0	37.0

Table 2.

ANOVA table for the model of Equation 4 when adding the interaction of three factors and with the response transformed. N is the number of experimental points, R^2_{Adj} is the determination coefficient adjusted by the degrees of freedom, DF, and Q^2 is a measure of the predictive power of the model.

% RECOVERY	Degrees of freedom (DF)	Sum of squares (SS)	Mean squares (MS)	F-value	Probability
Total	15	598.830	39.922		
Constant	1	535.396	535.396		
Total Corrected	14	63.434	4.531		
Regression	10	63.403	6.3403	814.582	0.000 ^a
Residual	4	0.031134	0.007784		
Lack of Fit (Model Error)	2	0.026893	0.013447	6.3418	0.136
Pure Error (Replicate Error)	2	0.004241	0.002120		
	N = 15	$Q^2 = 0.986$			
	DF = 4	$R^2_{Adj} = 0.998$			

^aSignificant at $p \leq 0.05$

Table 3.

Model coefficients estimated by multiple linear regression.

Term	Coefficient	Value	Standard error of coefficient	p-Value
Constant	b ₀	6.030	0.051	3.1e-08
D2EHPA	b ₁	-2.906	0.051	5.8e-07
Phosphoric acid	b ₂	2.514	0.044	5.6e-07
Citric acid	b ₃	0.044	0.044	0.374 ^b
D2EHPA x D2EHPA	b ₁₁	0.388	0.080	0.008
Phosphoric acid x Phosphoric acid	b ₂₂	-0.697	0.079	0.001
Citric acid x Citric acid	b ₃₃	0.072	0.076	0.400 ^b
D2EHPA x Phosphoric acid	b ₁₂	0.475	0.102	0.010
D2EHPA x Citric acid	b ₁₃	0.372	0.115	0.032
Phosphoric acid x Citric acid	b ₂₃	-0.140	0.112	0.281 ^b
D2EHPA x Phosphoric acid x Citric acid	b ₁₂₃	-2.368	0.434	0.005

^bNon significant at p ≥ 0.05

Table 4.

Optimum values for the concentration of D2EHPA and phosphoric acid, and predicted values of percentage of recovery of Uranium (VI), at high, medium and low concentration levels of citric acid.

Citric acid (mol/L)	D2EHPA (mol/L)	Phosphoric acid (mol/L)	Predicted %Recovery	Experimental %Recovery (sd=0.5)
0.450	0.004	0.646	99.4	98.2
0.150	0.001	0.407	93.5	94.0
0.750	0.011	0.682	99.3	96.0

ANEXO 3

Preconcentration of Uranium (VI) using bulk liquid and supported liquid membrane systems optimized containing bis(2-ethylhexyl) phosphoric acid as carrier in low concentrations.

Angélica M. Candela,¹ Viola Benatti² and Cristina Palet^{*1}

¹ *Centre Grup de Tècniques de Separació en Química. Departament de Química, Universitat Autònoma de Barcelona, Facultat de Ciències, Campus de Bellaterra, Edifici Cn, 08193 Bellaterra, Barcelona, Spain*

² *Università di Pavia, Dipartimento di Chimica, Via Taramelli 12, 27100, Pavia, Italy.*

* Corresponding author: cristina.palet@uab.cat, phone: +34 935813475

Abstract

The present study describes the recovery of Uranium (VI) from nitric acid solutions by using Bulk Liquid Membrane (BLM) and Supported Liquid Membrane (SLM) systems. The transport of Uranium (VI) through both membrane systems was studied under two different chemical conditions, by combining different carrier in the membrane phase, and acid mixture concentrations in the stripping phase. Such chemical conditions used were of 0.001-0.004 mol/L of bis(2-ethyl hexyl) phosphoric acid (D2EHPA) as the mobile carrier in kerosene solvent, and a stripping mixture of phosphoric acid and citric acid, with concentrations ranging from 0.150 up to around 0.600 mol/L. In the case of SLM, the polymeric supports used were homemade Polysulfone membranes (PSf) and commercial Polyvinylidene Difluoride membranes from Millipore (PVDF). Parameters such as pH, temperature, agitation, and uranium (VI) initial concentration in the feed initial solution (0.100 mg/L) were kept constant. The kinetics of the uranyl ion transport system has been studied up to 24 hours. After 24 hours working, membranes exhibit an uranyl ion recovery yield over 90 percent in almost all cases assayed. Preconcentration systems in both kind of membrane systems are properly checked and shown in this paper.

Keywords: Uranium (VI); Bulk liquid membrane; Supported liquid membrane; bis(2-ethyl hexyl) phosphoric acid; Polysulfone membranes; Polyvinylidene Difluoride membranes.

1. Introduction

Natural Uranium exists in the environment as a mixture of three radioisotopes: ^{238}U (99.27%), ^{235}U (0.72%) and ^{234}U (0.0055%). The ^{238}U and ^{235}U are primordial radionuclides that form the beginning of radioactive decay chains, producing a long series of radioactive daughter products (including ^{234}U) [1,2]. Uranium is widely dispersed in the earth's crust, rocks and soils at a level of about 2-4 mg/Kg [3,4,5,6].

There are several techniques for determining total uranium, from high to very low concentrations, such as mainly reported: voltammetry [7,8], polarography [7], fluorimetry [7,9], X-ray fluorescence spectroscopy [7,10], α -spectrometry [7], molecular spectrophotometry [11] and ICP mass spectrometry [12,13]. The use of different separation techniques, and also preconcentration systems, for uranyl ion are often employed prior to the determination step, i.e. solvent extraction [14,15] and ion exchange [7,15] are popular methods due to its easy applicability and also because they can perform separation and preconcentration in the same step [7]. Other separation processes such as membranes systems have been used for several years for the recovery and preconcentration of uranyl ion. However, in most of these studies relatively high concentrations of Uranium (VI) are used, in the range between 20 and 1000 mg/L [15,16,17,18,19,20,21].

The difficulties arise when Uranium (VI) is present in an extreme dilution level in samples with a fairly high concentration of other ions. As mentioned before, Uranium is an element that naturally occurs in soils, however it is one of the main anthropogenic contaminant which arises from activities such as mining, mineral processing, agriculture, coal combustion, and nuclear fuel processing. Specifically, artificial radionuclides, as uranium, are also introduced into the environment as a result of nuclear power plant accident or nuclear weapons tests, nuclear energy activities, scientific and other applications. Related low-level radioactive wastes that have been buried for controlled disposal may interact with the soil, increasing the concentration level of some radioactive compounds, as it is the case for Uranium [4].

Different Uranium chemical species from soil can travel around in the air and water currents by natural climatology. In the air, its weight determines their subsequent soil and water deposition. Also, the heavy rains can bring radioactive particles from the air to the soil and also to different water resources (ground and surface waters) [4]. Furthermore, different complexing sorbents and ion-exchangers compounds present in soils can mobilize the disposed Uranium to different water systems by chemical processes. The immobilization of these radioactive elements in upper soil layers represents a problem for the environment, and the human health because they can be

easily integrated into the food chain [4]. In this way, the Uranium may be present in bottled water and tap natural deposits or as a result of human activity, such as tailings, emissions from nuclear industry, combustion of coal and other fuels, and the use of phosphate fertilizers that contain Uranium in the agricultural. For example, phosphate fertilizers may contain an average Uranium concentration around 60 mg/kg, so they can also provide Uranium to soil, to groundwater, to food, and finally to the human [3].

It is worth noting that the Uranium induces radiological and chemical toxicity [1]. Permissible levels of soluble compounds are based on chemical toxicity, whereas permissible body level of soluble and/or insoluble compounds is based on radiotoxicity [2,4,5]. The maximum allowable concentrations (MAC) of Uranium for drinking water depend on each public authority [5,23]. The Environmental Protection Agency U.S. has adopted a MAC of 0.03 mg/L [5], and the World Health Organization (WHO) has suggested a value of tolerable daily intake of Uranium of 0.6 mg/kg body-weight [22,24]. So, it is important to determine the amount of Uranium present in the drinking water, at a trace level and in the presence of other ion species. So, a pretreatment step prior the corresponding analytical determination technique would be a determinant experimental step [7].

Since Uranium is known as a toxic contaminant of ground and drinking water, and its presence in both water worldwide resources is of great concern [21,22], a convenient method for the separation and preconcentration of diluted Uranium (VI) before its detection in real water samples is needed, and corresponds to the main objective of the present study.

As indicated previously, membrane systems can separate and preconcentrate analytes in one single step. So, the present work follows the application of Bulk Liquid Membrane (BLM) and Supported Liquid Membrane (SLM) systems, which are developed and applied for the separation of Uranium traces, [20] using two different chemical conditions (which have been chosen after the previous optimization of the liquid-liquid extraction and re-extraction experiments by using a Doehlert experimental design) [25].

In the BLM system a relatively large volume of organic membrane phase is used separating the loaded (feed) and the receiver (stripping) aqueous solutions, and establishing also the contact between them. This configuration is used extensively when checking the transport mechanisms of a chemical system, and also to establish the proper chemical conditions that allow the optimal separation, in terms of efficiency and selectivity of the membrane system. [2] Some literature dealing with the transport of uranyl ion across a BLM can be found, [26,27], where transport of uranyl ion is presented as a possible application to the recovery of Uranium from real seawater

samples. The main advantage of this configuration is that it is a very simple system, and the worst disadvantage is related to the small area of the membrane in contact with the aqueous phases, which leads to a relatively low transport rate of the species of interest. Also, the BLM configuration module used permits the preconcentration of the analyte at the same time of the corresponding membrane transport process (as working with different volumes of the aqueous phases). Previous studies of Uranium found in the literature shown that bulk liquid membrane separation systems were found to be effective only when working with dilute solutions of Uranium due to this membrane surface limitation. [1]

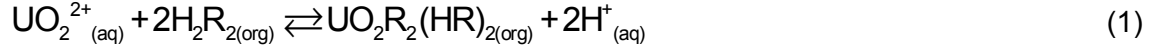
In this sense, other type of membrane systems here used are SLM, which offer a potentially attractive alternative to liquid-liquid and solid-liquid process extractions, and to BLM systems. A BLM and SLM permit to make the processes of extraction and recovery, together with the preconcentration, in a single unit operation, whereas BLM is useful on laboratory scale to evaluate the efficiency of separation process [26], SLM can be easily scale-up. A main advantage of SLM is the low inventory of the organic phase used, the low capital investment needed, the low operating costs, and the low energy consumption in comparison mainly with liquid-liquid and BLM systems [28]. In the literature, different approaches are found for radionuclides separation by using SLM systems, especially for uranium, working at a relatively high concentration level (as indicated previously) [15,17,18,20]. Therefore, in this study the concentration of Uranium (VI) is 0.100 mg/L, and D2EHPA was used as a carrier [20,29]. Several polymeric supports can be used to prepare the corresponding SLM, such as Polypropylene (PP), Polyvinylidene Difluoride (PVDF), Polytetrafluoroethylene (PTFE), silicone, and Polysulfone (PSf), among others [30]. Homemade Polysulfone membranes (PSf) and commercial Polyvinylidene Difluoride membranes (PVDF) have been used here for the design of an uranyl ion separation SLM system.

To get the Uranium preconcentration with BLM and/or SLM designed systems will contribute to improve the quantification of the uranyl ions contained at trace levels in real water samples. So, the preconcentration performance for uranyl ion was here investigated for both membrane systems.

2. Theory

2.1. Reaction mechanism for Uranium (VI) preconcentration

D2EHPA is described as an acidic extractant agent soluble in organic phases [20,31], which corresponding anion is extremely hydrophobic and can chelate a metal cation from an aqueous phase to form a soluble organic neutral metal complex. Previous studies by other author show the reaction mechanism in some separation systems of Uranium (VI) with D2EHPA (denoted as HR) [29], which can be represented as follows:



where (org) and (aq) refer to the organic and aqueous phases, respectively. In this sense, the extraction equilibrium constant (K_{ex}) is equal to:

$$K_{ex} = \frac{[\text{UO}_2\text{R}_2(\text{HR})_2]_{(org)} [\text{H}^+]_{(aq)}^2}{[\text{UO}_2^{2+}]_{(aq)} [\text{H}_2\text{R}_2]_{(org)}^2} \quad (2)$$

So the distribution constant (K_D) is equal to:

$$K_D = \frac{[\text{UO}_2\text{R}_2(\text{HR})_2]_{(org)}}{[\text{UO}_2^{2+}]_{(aq)}} = \frac{K_{ex} [\text{HR}]_{(org)}^2}{[\text{H}^+]_{(aq)}^2} \quad (3)$$

2.2. Transport equations for liquid membrane evaluation systems

Concentration percentages (%C) in feed and stripping phases ($\%C_f$ and $\%C_s$, respectively), were calculated by using the following equations 4 and 5:

$$\%C_f = \frac{C_{f,t}}{C_0} 100 \quad (4)$$

$$\%C_s = \frac{C_{s,t}}{C_0} 100 \quad (5)$$

where $C_{f,t}$ and $C_{s,t}$ are the different concentration values of the analyte in the feed solution and stripping solutions (in mg/L), respectively, at time t (h), and C_0 is the concentration in the initial feed phase (mg/L). These concentration percentages were calculated in both liquid membrane systems under study, bulk liquid membrane (BLM) and supported liquid membrane (SLM).

The percentages of extraction (%E) were calculated also for BLM and SLM by using the equation 6:

$$\%E = \left(1 - \frac{C_{f,t}}{C_0} \right) 100 \quad (6)$$

When checking the uranyl ion preconcentration, the volumes of the feed and stripping phases used in the corresponding separation systems are different. So, the expression used to calculate the percentage of recovery or stripping is described in equation 7. In the same way, the corresponding preconcentration factor (PF) is calculated using the equation 8.

$$\%R = \frac{(\text{mol})_{s,t}}{(\text{mol})_0} 100 \quad (7)$$

$$PF = \frac{(\text{mol})_{s,t}}{(\text{mol})_0} \quad (8)$$

where $(\text{mol})_{s,t}$ are the number of mols of analyte in the stripping phase at time t , and $(\text{mol})_0$ are the number of mols present in the initial feed solution. Both parameters were also checked in BLM and SLM.

The flux (J_s) is defined as the rate of mass transport of the solute through the BLM and SLM to the stripping phase. So, in this study the flux was evaluated to check the performance of the corresponding membrane systems, according to Fick's first law of diffusion (so, the rate of diffusion (dc/dt) of a solute across an area (A) is calculated, considering that the initial concentration in the receiving phase is zero) [20,32]. The following equation is used:

$$J_s = \frac{C_{s,t} V_s}{A t} \quad (9)$$

where $C_{s,t}$ is the Uranium (VI) concentration in the stripping phase at time t (in $\mu\text{g}/\text{cm}^3$) units, V_s is the volume of the stripping phase (cm^3), A is the effective area of the membrane (in cm^2), and t is the elapsed time (in minutes).

The permeability coefficient (P , cm/min) is defined as the ion transport rate in supported liquid membrane systems (SLM), which can be related to the feed flux and is calculated by using equation 10, as follows [33]:

$$\ln\left(\frac{C_{f,t}}{C_{f,0}}\right) = -\left(\frac{AP}{V}\right)t \quad (10)$$

where V is the volume in the feed phase.

From the representation of the values of $-\ln(C_{f,t}/C_{f,0})$ versus time (t), the permeability coefficient (P) can be properly calculated from the slope value of the linear regression, and by using the known A and V values of the corresponding membrane module used, in the SLM experiments.

3. Experimental

3.1. Materials and reagents

Non-woven (Hollytex 3329, GA, USA) was used as a mechanical support for the homemade SLM. The Polysulfone (PSf) used in this study was supplied by BASF (Barcelona, Spain) under the trade name of Ultrason S3010 incolor, and was prepared by immersion precipitation inversion phase procedure over the non-woven of a 10 % of PSf solution. The solvent and nonsolvent pair employed was N-dimethylformamide (DMF) (Sigma-Aldrich, Germany) with MilliQ Water [38]. For this PSf preparation procedure membranes with 45 μm of thickness are obtained. In the case of the commercial membranes assayed, a microporous Polyvinylidene fluoride films PVDF with nominal porosity of 75%, an average pore size of 0.22 μm and a total thickness of 125 μm (GVHP04700), from Millipore (Ireland) were used. Reagents used for the preparation of the different membrane experiments were D2EHPA as the carrier in kerosene as the solvent, both from Sigma-Aldrich (Germany); phosphoric acid used as stripping agent was from JT-Baker (Spain), citric acid (also as stripping agent) was from Sigma-Aldrich (Germany), nitric acid used to acidify the feed aqueous solution and uranyl nitrate where both from JT-Baker (Spain), and sodium hydroxide used to adjust the pH of all the aqueous solutions when necessary, was from Panreac (Spain). All the chemicals were of analytical grade. MilliQ Water was used to prepare all the aqueous solutions.

3.2. Apparatus

For adjust the pH, a pHmeter (Crison Micro pH 2001) was used. In the case for the magnetic stirrers used to prepare all the aqueous solutions, an ACS-160 SBS Labscience from Spain was used.

For the quantification of Uranium (VI) in the corresponding aqueous samples, to follow its concentration profile, an Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (ICP-MS) X-SERIES 2 ICP-MS from Thermo (USA) was used.

SEM pictures of the cross section of the polymeric membranes were performed for their characterization by the Scanning Electron Microscope EVO® MA 10 (Zeiss, Germany).

3.3. Membrane experimental procedures

Two different chemical systems were assayed in both membrane set-ups (BLM and SLM), by using different amounts of D2EHPA (as the uranyl carrier), and different amounts of phosphoric and citric acid properly mixed (as the receiving solution). The corresponding values of both chemical systems (System 1 and System 2) are shown in Table 1.

3.3.1. Bulk liquid membrane system

Two cylindrical concentric glasses form the BLM cell used in this work, with the inner cylinder with an inside diameter of 1.5 cm, and the outer one with an inside diameter of 5.5 cm. Thus, both cylinders are separating the two, source (feed, outside) and receiving (stripping, inside) aqueous phases, which are in contact at the same time with the organic liquid membrane. The inside compartment contains 100 cm³ solution of Uranium (VI) traces (0.100 mg/L), at pH 3.0, as the feed initial solution. The outside compartment contains 10 cm³ of solution of phosphoric acid [29] and citric acid [34,35,36] mixture as the stripping solution [25]. This corresponds to a volume ratio of between feed and stripping phases about 10, so this corresponds to the preconcentration factor that can be theoretically achieved. The membrane phase contains 25 cm³ of D2EHPA/kerosene solution. Chemical conditions used are collected in Table 1. The transport experiments were carried out at room temperature (24 °C) and the kinetic behavior of the BLM system was checked during 24 hours.

3.3.2. Supported liquid membrane system

Homemade Polysulfone membranes (PSf) and commercial Polyvinylidene Difluoride membranes (PVDF) have been used, as mentioned before. The PSf were made by phase inversion technique, using the immersion precipitation procedure. So, the polymeric membranes were prepared at room temperature preparing a solution at 10% of PSf in N-dimethylformamide (DMF), which is used as the casting solution. This solution was first stirred for 12 hours (to assure the total dissolution of the PSf), and after that a film was properly casted over a non-woven support, and was then immersed in a bath of MilliQ-water at 4°C [8], so its precipitation occurs and the PSf membrane was formed, as reported previously [38].

Later, all the Polymeric Membranes checked, homemade PSf and commercial PVDF, were properly impregnated by using an ultrasonic bath. The impregnation solution was the organic liquid phase used as membrane phase, consisting on a D2EHPA/kerosene solution at 0.004 mol/L or 0.001mol/L of carrier concentration for System 1 or System 2, respectively (see Table 1) [25].

Transport experiments were carried out in a permeation cell in which each membrane film was clamped between two compartments, where the aqueous feed and stripping phases are introduced (with volumes of 200 cm³). In the case of the preconcentration systems the volume of the stripping phase was lower, being 75 cm³. This gives a volume aqueous phase's ratio of 2.7, which corresponds to the theoretical preconcentration factor. Both aqueous solutions compartments were stirred at 2600 rpm [37]. The UO₂NO_{3(l)} concentration in the initial feed phase was 0.100 mg/L in a nitric acid media (at pH=3). The stripping phase was a mixture of phosphoric and citric acid, and their concentrations are those indicated in Table 1, which are different for System 1 and System 2, as mentioned before.

4. Results and discussion

All the membrane experiments, by using both membrane systems, have been repeated at least two times. It is important to notice that, in general, such designed membrane systems have a quite good reproducibility around 80-85% for BLM, and around 85-90% for SLM systems.

4.1. Extraction and Recovery of Uranium(VI) using BLM

The Fig.1 shows the concentration percentages of the Uranium (VI) in the feed and stripping phases when using Bulk Liquid Membrane system. Initial chemical conditions were as indicated in the experimental part, working with a feed aqueous synthetic solution of 0.100 mg/L of uranyl nitrate at pH=3, and by using the chemical conditions of System 1 and System 2 indicated in Table 1. From the data presented in Fig.1, the percentage of extraction in each case can be evaluated, which reaches a maximum values around 95% for both chemical systems (1 and 2), indicating that in both cases the extraction of the uranyl ion is effective.

Regarding the uranyl ion recovery, the maximum values obtained are about 79% and 57% after 24 hours for System 1 and System 2, respectively. Probably the small area of contact between the aqueous and membrane phases, together with the poor agitation of the membrane phase, is the cause of the decrease in the transport rate, comparing with liquid-liquid corresponding systems that were around 90% of recovery under both chemical conditions (data reported previously) [25].

Fig.2 represents the obtained values for the preconcentration system for Uranium (VI). Under the mechanical and chemical conditions worked corresponding to both, System 1 and System 2, a maximum preconcentration factor (PF) of 7.4 and 5.4 were found, respectively, after 24 hours of experiment (compared with the theoretical PF of

10). As seen, this bulk liquid membrane system proves effectiveness for the preconcentration of the uranium (VI) when its initial concentration is 0.100 mg/L in the feed phase. So, BLM systems can be an alternative way to achieve preconcentration of ion uranyl present in a very low concentration, when is difficult its determination.

4.1.2. Flux of Uranium (VI) by using BLM

The flux (J_s), as the rate of mass transport of the solute through the BLM to the stripping phase, with time is presented in Fig. 3. Maximum obtained flux values (J_s) are of 3.16×10^{-6} mg/cm²min for System 1 at 1 hour, and 1.71×10^{-6} mg/cm²min for System 2 at 6 hours. As seen, System 2 needs more time to get maximum flux values. Probably, the lowest concentrations of D2EHPA (0.001 mol/L) as the carrier and of the mixture of citric and phosphoric acids as recovery agents (0.150 mol/L and 0.407 mol/L, respectively) in System 2, influence the uranyl ion diffusion negatively affecting the flux on the same way.

4.2. Extraction and Recovery of Uranium(VI) using SLM

The corresponding SLM membranes were operated under the same chemical conditions as in the BLM study (see Table 1) and with the same feed solution with an initial concentration of Uranium (VI) fixed at 0.100 mg/L. In this study two polymeric supports for the liquid membrane were used, PVDF and PSf. Furthermore, supported liquid membranes for both chemical systems with PSf and PVDF, were studied also using a preconcentration cell apparatus. The ratio of the aqueous feed phase to the stripping aqueous phase in this later case is 2.7.

4.2.1. System 1

The percentage of concentration of Uranium (VI) in the feed and stripping phases, under the chemical conditions of System 1, by using both membrane supports, PSf and PVDF, are shown in Fig. 4. These results are obtained using a membrane solution of D2EHPA at 0.004 mol/L, and a receiving phase consisting on mixture of citric acid at 0.450 mol/L and phosphoric acid at 0.646 mol/L [25]. As can be deduced from the results of the percentage of concentration in the feed phase from the Fig. 4, in the case of System 1 the extraction percentages are above 98% after 24 hours for both supports, PSf and PVDF. At shorter times, high removal percentages also were obtained, with values between 80% and 70% for PSf and PVDF (System 1) at 5 hours, respectively. So, results reveal that the influence of the membrane support (PSf and PVDF) is not significant for uranyl ion extraction process (differences in the results with

different support membranes do not exceed 10% in all cases, which corresponds to the experimental standard deviation).

Regarding the recovery of uranyl in the stripping phase, at shorter times, show a remarkable influence of the membrane used, with higher recovery rates observed with PVDF membranes, which significantly differ up to 25% compared to PSf membranes. These differences can be attributed to the different accumulation of uranyl ion in the membrane phase, which itself is affected by the type of media used. Given that the polysulfone support is more hydrophilic (with the presence of oxygen in the structure of the polymer chain), it seems reasonable that the compound formed by the uranyl ion with the D2EHPA in the membrane phase may have a higher affinity with PSf than with PVDF, hence accumulate more in the PSf membrane phase, initially. When working during 24 hours, the highest values are obtained with values over to 90% for both types of membranes, which demonstrates a very good effectiveness of the Uranium (VI) separation-transport system.

From the results it was confirmed that the chemical conditions of System 1 of supported liquid membranes, favors uranium (VI) transport in the studied concentration level (0.100 mg/L), obtaining almost entirely extraction and recovery of the ion in 24 hours. Furthermore, it is also confirmed that the use of PVDF membranes promotes recovery of uranyl ions in shorter times (i.e. around 5 hours) with respect to PSf membranes, so, the use of PVDF membranes is more advantageous in a real application.

4.2.2. System 2

Fig.5 shows the results of uranyl ion concentration percentage in both aqueous phases (feed and stripping), when using chemical conditions of System 2 (Table 1), checking both the PSf such as the PVDF supports. Like in System 1, the maximum values of the extraction in System 2 arise 90% within 24 hours, for both types of membrane supports (PSf and PVDF). Nevertheless, at short times, i.e. at 5 hours it can be seen that the extraction percentages obtained are around 55% and 70% for PSf and PVDF, respectively, being the extraction percentages higher for the support of PVDF. In this case the liquid membrane was prepared with a concentration of D2EHPA in kerosene of 0.001 mol/L, which is lower than in System 1. This low carrier concentration could make difficult the diffusion of the ion (especially at short times), thereby causing a decrease in the extraction rate (equation 3) [29]. This behavior is evident especially in the case of work with the support of PSf. Probably, the different porosity of both supports can explain this different behaviour (PSf is more dense as seen in Fig.6).

The recoveries at short times show the same behaviour as for System 1 (see Figs. 4 and 5). In the case of checking the recovery at 24 hours using the chemical conditions of System 2, high values above 85% in both membrane supports (PSf and PVDF) are shown (Fig.5), which evidence that the mixture of citric acid (0.150 mol/L) and phosphoric acid (0.407 mol/L) used here as a recovery agent, is also effective in retrieving the uranyl ion. Highlight that these acid level concentrations in the recovery phase is lower respect to the used in System 1, so System 2 would be the most favorable in a future application.

4.3. Preconcentration Factor

Supported liquid membranes for System 1 and for System 2 with both supports (PSf and PVDF), were tested using the corresponding preconcentration cell, with a theoretical preconcentration factor (PF) of 2.7. All the related results are collected in Fig. 7 in terms of PF. After 24 hours of transport experiments, all systems reach a preconcentration factor around 2.3, which is very close to the expected one. This is consistent with the previously high values obtained for the uranyl ion transport, in all these membrane systems (under both chemical systems and working with both polymeric supports). As seen, those SLM systems continue to work even against quite high concentration gradients (comparing with membrane set-ups without the possibility to preconcentrate).

4.4. Flux of Uranium (VI) using SLM

Fig.8 shows the flow values of the flux in the stripping phase (J_s) of uranyl ion, obtained using SLM with both chemical conditions of System 1 and System 2 and with both different membrane supports (PSf and PVDF), as usual. Uranium (VI) flux system 1 with PVDF shows its maximum value, of 8.2×10^{-6} mg/cm²min, regarding a maximum value of 3.9×10^{-6} mg/cm²min in the case of PSf. For System 2 are observed flux values of 8.8×10^{-6} and 4.2×10^{-6} mg/cm²min with PVDF membranes and PSf, respectively. As can be seen, chemical system does not affect the maximum flux for each polymeric support. Furthermore, PVDF maximum fluxes are higher than PSf ones, which can be related to the different morphological structure of both supports (as shown in Fig.6).

4.5. Permeability coefficient (P)

The permeability coefficient (P) is the speed (cm/min) of displacement of the ion of interest through the membrane. P values for each system were calculated from the slope of the graph obtained when representing the natural logarithm of the uranyl ion concentration $-\ln(C_{f,t}/C_{f,0})$ vs. Time. The permeability coefficient values can be seen in Table 2. In the case of comparing the permeability coefficients of both chemical systems, corresponding values are higher for System 1 than those obtained with System 2, for both supports (PVDF and PSf). In this sense, it seems that chemical conditions of concentrations carrier and recovery agents corresponding to System 1 favor the transport rate of uranyl ion through the membranes. As expected, permeability coefficients are higher when the PVDF is used as the membrane support, with respect to those obtained when using PSf, which confirms the mentioned carrier accumulation within phase membrane in the later case. This accumulation can be related with both the more hydrophilic chemical structure of PSf (which interacts with the uranyl-carrier complex) and with the more dense morphological structure of PSf, as can be seen in Fig.6 (which slows down the rate of transport through it).

5. Conclusions

Membrane systems BLM and SLM used for separation (extraction/recovery) and preconcentration uranyl ion, have been shown to be effective for the uranyl ion transport by using D2EHPA/Kerosene as carrier and a mixture of phosphoric and citric acids in the stripping/recovery phase, under different combination of chemical concentration conditions (Systems 1 and 2). The BLM and SLM systems are successful for the preconcentration of trace uranyl ion, which allows an improvement in the quantification of trace metals level. Comparing both systems, SLM systems can be applied to actual samples with low concentrations of water uranyl ion and thus allow adequate quantification, with low reactants consumption, as expected.

One can conclude that the supported liquid membrane systems (SLM) enable the recovery and the preconcentration of Uranium (VI) with both types of polymeric supports, PVDF and PSf, almost reaching the theoretical preconcentration factor in 24 hours. PSf membranes accumulate more uranyl ion in the membrane phase due to its more hydrophilic chemical structure (which interacts with the uranyl-carrier complex) and with its more dense morphological structure of PSf, as mentioned.

Comparing different chemical conditions in SLM, System 2 shows similar recoveries than System 1, even working with lower concentration level of carrier and stripping agents, so it would be the most favorable chemical system in a future application.

Acknowledgments

Authors acknowledge the financial support provided by Spanish Ministry MICINN (CTQ2009-07432) and MINECO (CTM2012-30970). Also, the financial support from the Universitat Autònoma de Barcelona for the scholarship granted to Angelica M. Candela (B-I3INT2006) that made this work possible is acknowledged. Thanks to the Università di Pavia is acknowledged for the Erasmus grant support to Viola Benatti to come to the UAB laboratories.

References

- [1] T. Mathews, K. Beaugelin-Seiler, J. Garnier-Laplace, R. Gilbin, C. Adam, C. Della Vedova, A probabilistic assessment of the chemical and radiological risks of chronic exposure to uranium in freshwater ecosystems, *Environ. Sci. Technol.* 43 (2009) 6684.
- [2] S.C. Sheppard, M.I. Sheppard, M. Gallerand, B. Sanipelli, Derivation of ecotoxicity thresholds for uranium, *J. Environ. Radioactiv.* 79 (2005) 55.
- [3] M. Birke, U. Rauch, H. Lorenz, R. Kringel, Distribution of uranium in German bottled and tap water, *J. Geochem. Explor.* 107 (2010) 272.
- [4] M. Gavrilescu, L. Vasile Pavel, I. Characterization and remediation of soils contaminated with uranium, *J. Hazard. Mater.* 163 (2009) 475.
- [5] A. Favre-Réguillon, G. Lebusit, D. Murat, J. Foos, C. Mansour, M. Draye, Selective removal of dissolved uranium in drinking water by nanofiltration, *Water Res.* 42 (2008) 1160.
- [6] P.N. Palei, Analytical chemistry of uranium, first ed., ANN ARBOR, London, 1970.
- [7] S. Sadeghi, D. Mohammadzadeh, Y. Yamini, Solid-phase extraction-spectrophotometric determination of uranium(VI) in natural waters, *Anal. Bioanal. Chem.* 375 (2003) 698.
- [8] Sh. Abbasi, A. Sohrabi, A. Naghipour, M.B. Gholivand, F. Ahmadi, Determination of ultra trace amounts of uranium (VI) by adsorptive stripping voltammetry using L-3-(3, 4-dihydroxy phenyl alanine as a selective complexing agent, *Anal. Lett.* 41 (2008) 1128.
- [9] Y. Balaji Rao, B. V. V. Ramana, M.A. De Sesa, Fluorometric determination of uranium (VI), *Anal. Chem.* 28 (1956) 1651.
- [10] F.A. Centanni, A.M. Ross, P. Gayathri Raghavan, R. B. Yadav, Determination of uranium in process stream solutions from uranium extraction plant employing energy dispersive X-ray fluorescence spectrometry, *J Radioanal Nucl Chem.* 294 (2012) 371.
- [11] H Sousa, M. Bezerra, S. Costa, A pre-Concentration procedure using cloud point extraction for the determination of uranium in natural water, *Microchim. Acta.* 154 (2006) 163.
- [12] W. Kerl, J. S. Becker, H.-J. Dietze, W. Dannecker, Isotopic and ultratrace analysis of uranium by double-focusing sector field ICP mass spectrometry, *J. Anal. Chem.* 359 (1997) 407.
- [13] W J. Avivar, L. Ferrer, M Casas, V. Cerdà, Fully automated lab-on-valve-multisyringe flow injection analysis-ICP-MS system: an effective tool for fast,

- sensitive and selective determination of thorium and uranium at environmental levels exploiting solid phase extraction, *J. Anal. At. Spectrom.* 27 (2012) 327.
- [14] A.R Ghiasvand, E. Mohagheghzadeh, Homogeneous liquid-liquid extraction of uranium (VI) using Tri-n-octylphosphine, *Anal. Sci.* 20 (2004) 917.
- [15] T: Prasada Rao, P. Metilda, J. Mary Gladis, Preconcentration techniques for uranium (VI) and Thorium (IV) prior to analytical determination-an overview, *Talanta.* 68 (2006) 1047.
- [16] M.S. Gasser, E.E. Zaki, H.F. Aly, Effect of an electric field on the transport of Th(IV) in the presence of Eu(III) and U(VI) through supported liquid membrane containing di-2-ethylhexylphosphoric acid, *J. Chem. Techno. Biot.* 76 (2001) 1267.
- [17] J.M. Joshi, P.N. Pathak, A.K. Pandey, V.K. Manchanda, Study synergistic carriers facilitated transport of uranium (VI) and europium (III) across supported liquid membrane, *Hydrometallurgy* 96 (2009) 117.
- [18] S. Panja, P.K. Mohapatra, P. Kandwal, S.C. Tripathi, Uranium(VI) pertraction across a supported liquid membrane containing a branched diglycolamide carrier extractant: part iii mass transfer modeling, *Desalination* 285 (2012) 213.
- [19] U. Pancharoen, N. Leepipatpiboon, P. Ramakul, Innovative approach to enhance uranium ion flux by consecutive extraction via hollow fiber supported liquid membrane, *J. Ind. Eng. Chem* 17 (2011) 647.
- [20] S. Kumar, S.K. Misra, M. Sudersanan, A. Dakshinamoorthy, Studies on the recovery of uranium from phosphoric acid medium by D2EHPA/n-dodecane supported liquid membrane, *Sep. Sci. Technol.* 44 (2009) 169.
- [21] I.A. Katsoyiannis a, S.J. Hug, A. Ammann, A. Zikoudi, C Hatziliontos, Arsenic speciation and uranium concentrations in drinking water supply wells in Northern Greece: correlations with redox indicative parameters and implications for groundwater treatment, *Sci. Total. Environ.* 383 (2007) 128.
- [22] WHO, World Health Organization. Guidelines from drinking water quality, third edition, Geneva, 2004.
- [23] C. Reimann, D. Banks, Setting action levels for drinking water: are we protecting our health or our economy (or our backs!)?, *Sci. Total. Environ.* 332 (2004) 13.
- [24] D.K. Singh, S. Mishra, Synthesis and characterization of UO_2^{2+} -ion imprinted polymer for selective extraction of UO_2^{2+} , *Anal. Chim. Acta.* 644 (2009) 42.
- [25] A.M. Candela, J. Coello, C. Palet, Doehlert experimental design as a tool to study liquid-liquid systems for the recovery of uranium (VI) traces, *Sep. Purif. Technol.* Submitted, reference number: SEPPUR-D-13-00.616.

- [26] J. Ramkumar, S.K. Nayak, B. Maiti, Transport of uranyl ion across a bulk liquid membrane using calixarene and synergistic agents as carriers, *J. Membrane. Sci.* 196 (2002) 203.
- [27] M. Shamsipur, R. Davarkhah, A.R. Khanchi, Facilitated transport of uranium(VI) across a bulk liquid membrane containing thenoyltrifluoroacetone in the presence of crown ethers as synergistic agents, *Sep. Purif. Technol.* 71 (2010) 63.
- [28] S.K. Singh, S.K. Misra, S.C. Tripathi, D.K. Singh, Studies on permeation of uranium (VI) from phosphoric acid medium through supported liquid membrane comprising a binary mixture of PC88A and Cyanex 923 in n-dodecane as carrier, *Desalination* 250 (2010) 19.
- [29] C.T. Huang, T.C. Huang, Kinetics of the coupled transport of uranium (VI) across supported liquid membranes containing bis(2-ethylhexyl) phosphoric acid as a mobile carrier, *Ind. Eng. Chem. Res.* 27 (1988) 1681-1685.
- [30] M. Mulder, *Basic principles of membrane technology*, second edition, Klumer Academic Publishers, Dordrecht 1992.
- [31] Product information bulletin, DEHPA®, Albright & Wilsons Americas, Richmond, 1992.
- [32] J.P. Shukla, S.K. Misra, Carrier-mediated transport of uranyl ions across tributyl phosphate dodecane liquid membranes, *J. Membrane. Sci.* 64 (1991) 93-102.
- [33] P.R. Danesi, R. Chiarizia, P. Rickert, E.P. Horwitz, Separation of actinides and lanthanides from acidic nuclear wastes by supported liquid membranes. *Solv. Ext. Ion Exch.* 3 (1985) 111.
- [34] N.T. El-Hazek, M.S. El Sayed, Direct uranium extraction from dihydrate and hemidihydrate wet process phosphoric acids by liquid emulsion membrane, *J. Radioanal. Nucl. Ch.* 257 (2003) 347.
- [35] S.P. Pasilis, J.E. Pemberton, Speciation and coordination chemistry of uranyl (VI)-citrate complexes in aqueous solution, *Inorg. Chem.* 42 (2003) 6793.
- [36] K.S. Rajan, A.E. Martell. Equilibrium studies of uranyl complexes. Interaction of uranyl ion with citric acid, *Inorg. Chem.* 4 (1965) 462.
- [37] M. Resina, C. Fontàs, C. Palet, M. Muñoz. Comparative study of hybrid and activated composite membranes containing Aliquat 336 for the transport of Pt(IV), *J. Membrane. Sci.* 311 (2008) 235.
- [38] A. Conesa, T. Gumí, J. Coello. C. Palet, Near infrared spectroscopy. A novel technique for classifying and characterizing polysulfone membranes, *J. Membrane. Sci.* 300 (2007) 122.

Figure captions

Fig.1. Uranyl ion concentration percentage in both, feed and stripping phases, vs. Time by using BLM. Chemical conditions used were of System 1 and System 2, with an initial concentration of uranium (VI) 0.100 mg/L in the feed phase. System 1: carrier concentration is 0.004 mol/L (D2EHPA), and recovery agents, citric acid is 0.450 mol/L, and phosphoric acid is 0.646 mol/L. System 2: D2EHPA is 0.001 mol/L, citric acid is, 0.150 mol/L, and phosphoric acid is 0.407 mol/L.

Fig.2. Preconcentration factor for uranyl ion vs. Time by using BLM. Chemical conditions used were of System 1 and System 2, with an initial concentration of uranium (VI) 0.100 mg/L in the feed phase.

Fig.3. Flux (J_s) in the stripping phase vs. Time by using BLM. Chemical conditions used were of System 1 and System 2, with an initial concentration of uranium (VI) 0.100 mg/L in the feed phase.

Fig.4. Uranyl ion concentration percentage in both, feed and stripping phases, vs. Time, by using SLM with PVDF and PSf supports. Chemical conditions used were of System 1: carrier concentration is 0.004 mol/L (D2EHPA), and recovery agents, citric acid is 0.450 mol/L, and phosphoric acid is 0.646 mol/L, with an initial concentration of uranium (VI) 0.100 mg/L in the feed phase.

Fig.5. Uranyl ion concentration percentage in both, feed and stripping phases, vs. Time, by using SLM with PVDF and PSf supports. Chemical conditions used were of System 2: carrier concentration is 0.001 mol/L (D2EHPA), and recovery agents, citric acid is 0.150 mol/L, and phosphoric acid is 0.407 mol/L, with an initial concentration of uranium (VI) 0.100 mg/L in the feed phase.

Fig.6. SEM images of the superficial membrane: a) PVDF and b) PSf supported liquid membranes. In both cases a magnification of 50.00 KX is used.

Fig.7. Preconcentration factor for uranyl ion vs. Time by using SLM, with PVDF and PSf supports. Chemical conditions used were of System 1 and System 2, with an initial concentration of uranium (VI) 0.100 mg/L in the feed phase.

Fig.8. Flux (J_s) in the stripping phase vs. Time by using SLM with PVDF and PSf supports. Chemical conditions used were of System 1 and System 2, with an initial concentration of uranium (VI) 0.100 mg/L in feed phase.

Figures

Fig.1.

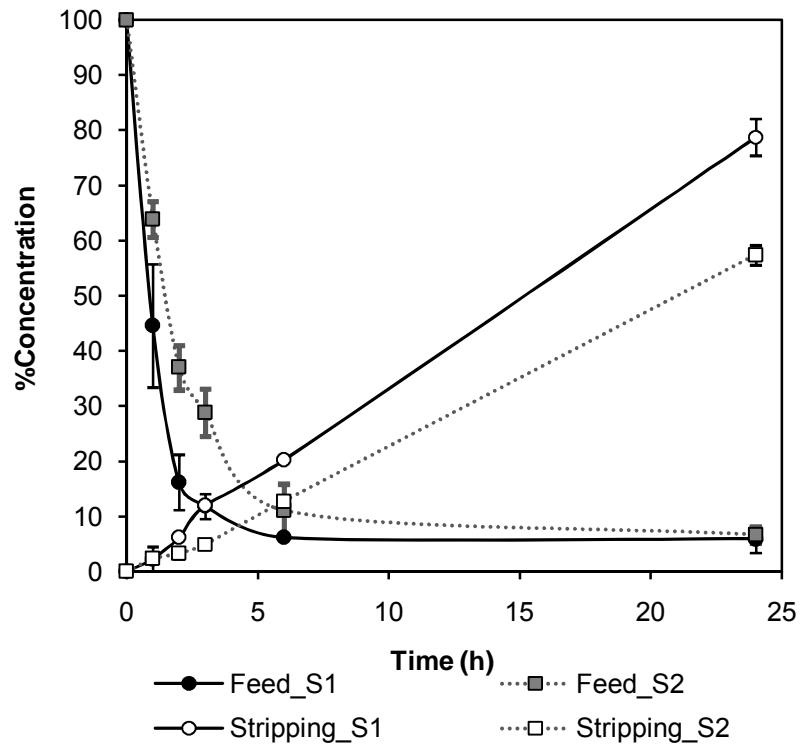


Fig.2.

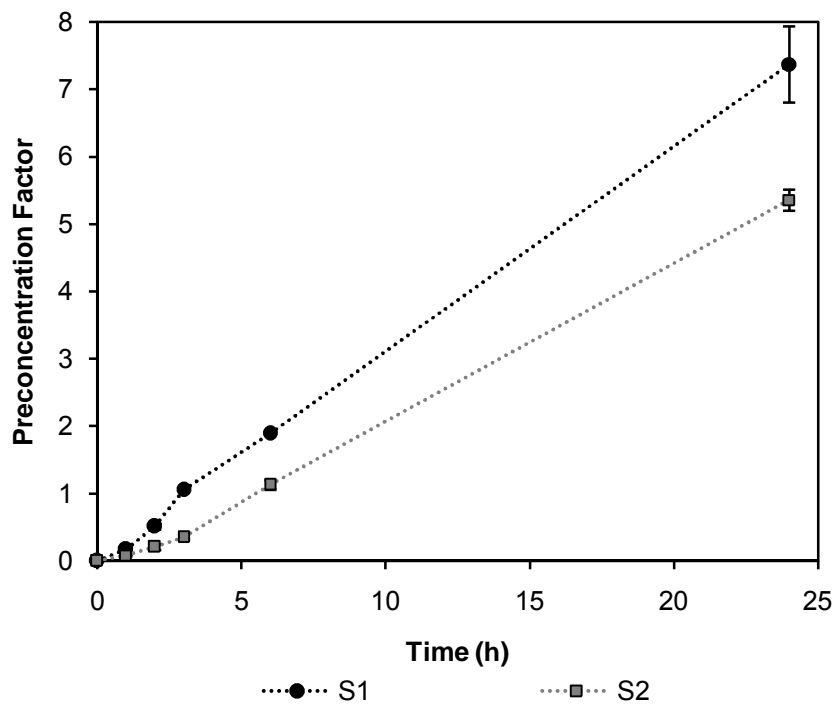


Fig.3.

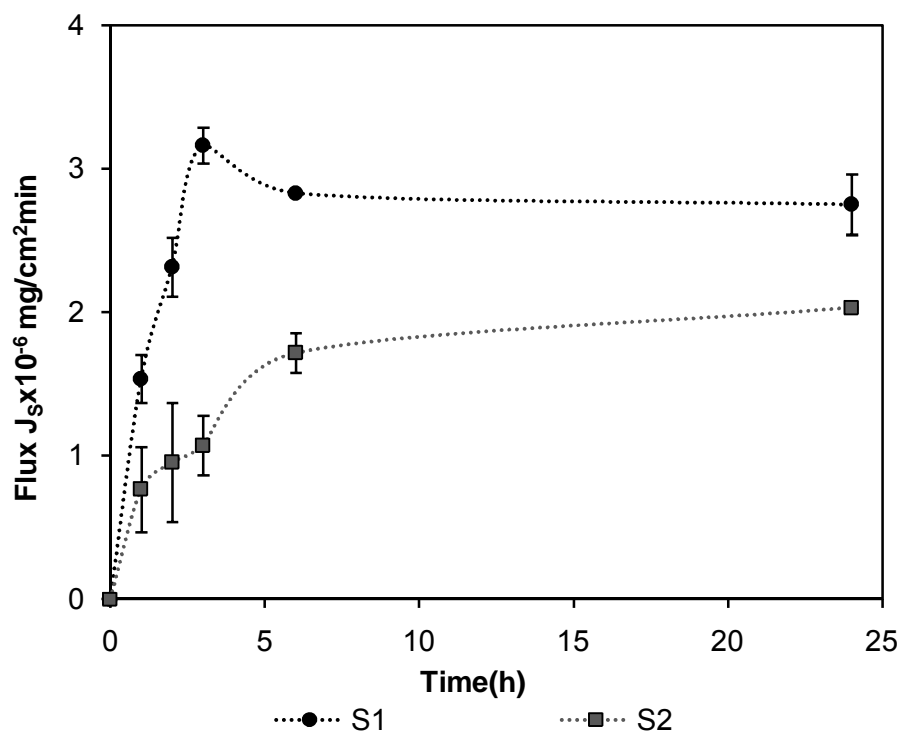


Fig.4.

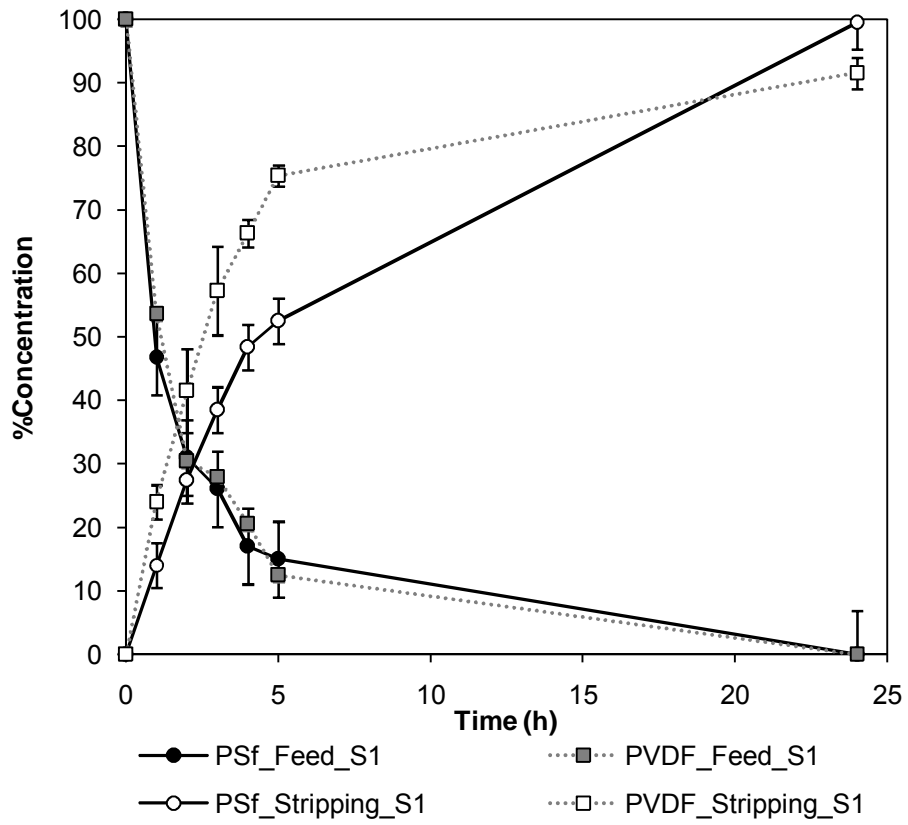


Fig.5.

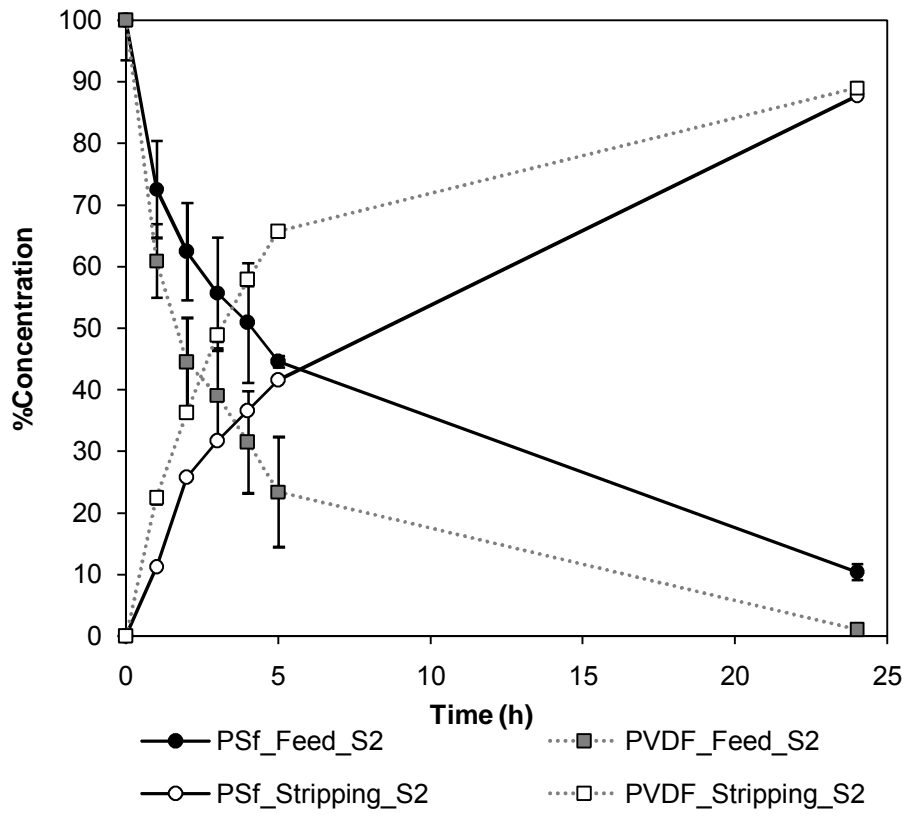


Fig.6.

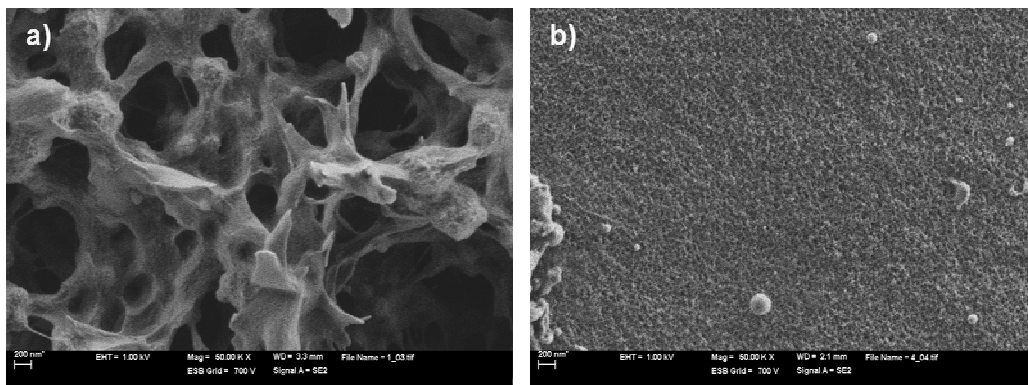


Fig.7.

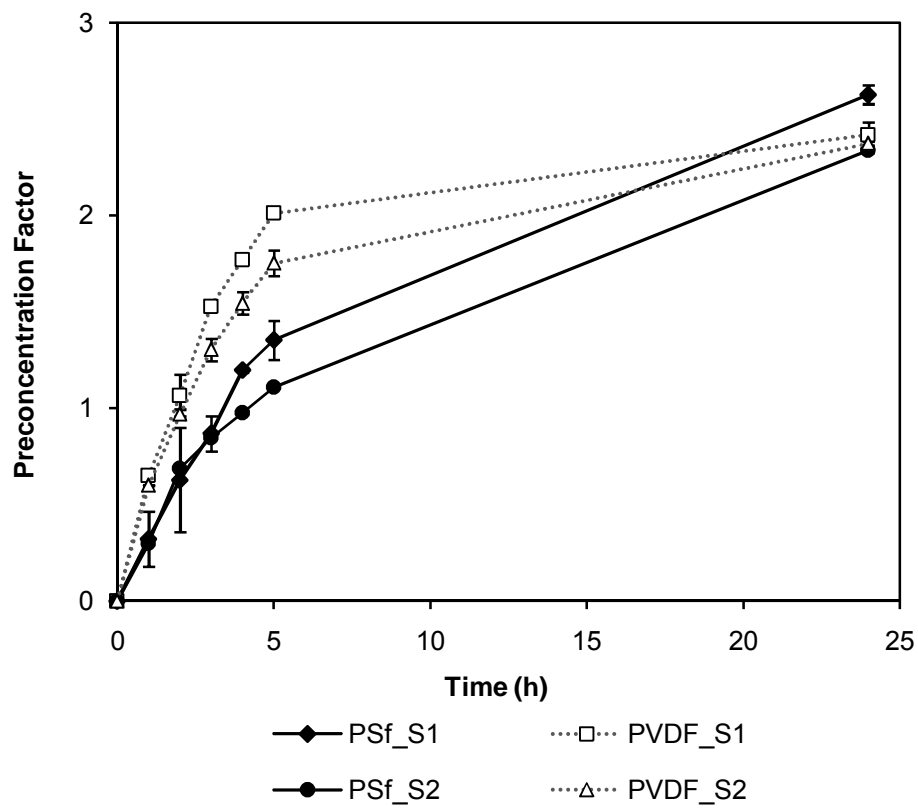


Fig.8.

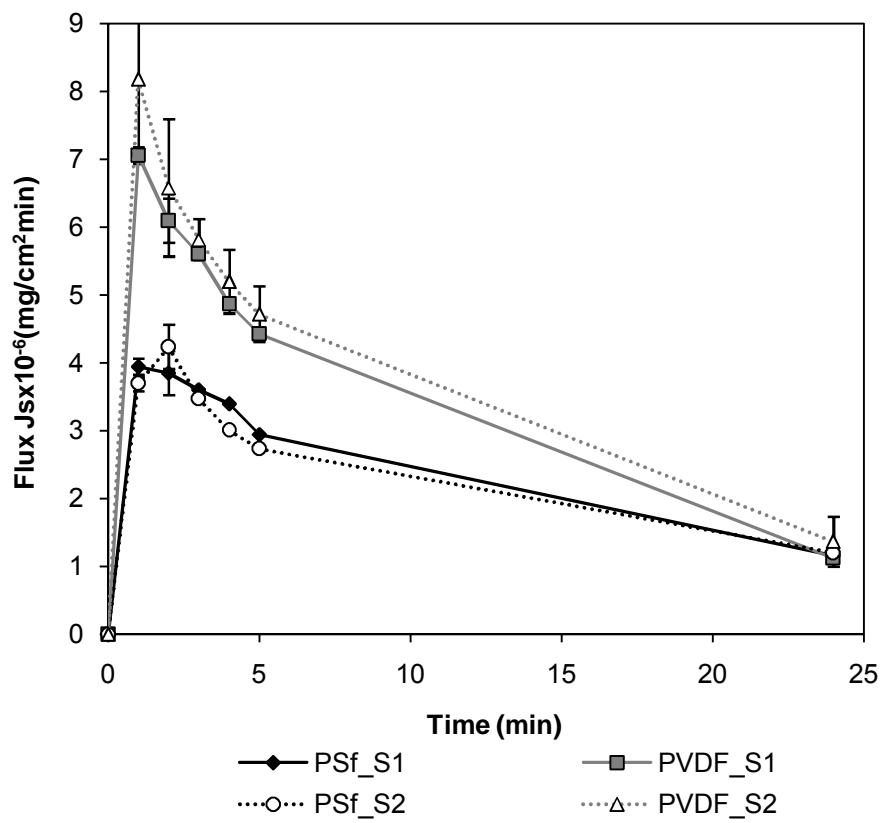


Table List

Table 1. Chemical conditions optimized from the liquid-liquid extraction system by Doehlert experimental design [25].

	D2EHPA (mol/L)	Citric Acid (mol/L)	Phosphoric Acid (mol/L)
System 1	0.004	0.450	0.646
System 2	0.001	0.150	0.407

Table 2. Variation of permeability coefficient of Uranium (VI) (in cm/min) by using SLM, with PVDF and PSf supports. Chemical conditions used were of System 1 and System 2.

System 1	P (cm/min)	System 2	P (cm/min)
PSf_S1	$4,10 \times 10^{-3}$	PSf_S2	$5,75 \times 10^{-4}$
PVDF_S1	$5,03 \times 10^{-3}$	PVDF_S2	$1,88 \times 10^{-3}$