



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MEXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS

**SÍNTESIS POR IRRADIACIÓN DE UN POLÍMERO IMPRESO IÓNICAMENTE
(IIP), ESTRUCTURADO CON ÁCIDOS FÚLVICOS PARA LA RETENCIÓN DE
URANIO (VI)**

TESIS

PARA OPTAR POR EL GRADO DE

DOCTOR EN CIENCIAS

PRESENTA

M. en C. ALEJANDRO RAMOS BALLESTEROS

DR. EMILIO BUCIO CARRILLO
INSTITUTO DE CIENCIAS NUCLEARES, UNAM.

CIUDAD DE MÉXICO, MARZO 2019



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

**PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS
QUÍMICAS**

TEMA DE TESIS

**SÍNTESIS POR IRRADIACIÓN DE UN POLÍMERO IMPRESO
IÓNICAMENTE (IIP), ESTRUCTURADO CON ÁCIDOS FÚLVICOS
PARA LA RETENCIÓN DE URANIO (VI)**

**T E S I S
PARA OPTAR POR EL GRADO DE**

DOCTOR EN CIENCIAS

P R E S E N T A

M. en C. ALEJANDRO RAMOS BALLESTEROS

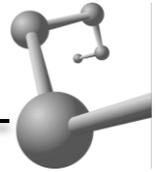
**DR. EMILIO BUCIO CARRILLO
INSTITUTO DE CIENCIAS NUCLEARES, UNAM**



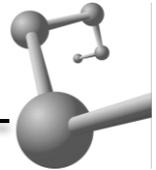
Ciudad de México, marzo, 2019



Índice general



Acrónimos y abreviaturas	I
Agradecimientos.....	II
Resumen	V
Abstract	VII
Introducción.....	IX
Justificación.....	XIII
Planteamiento del problema.....	XVI
Propuesta	XIX
Hipótesis.....	XXIII
Objetivos	XXIV
Variables de estudio.....	XXV
Marco teórico.....	1
1.1. Uranio.....	
1.1.1. Propiedades físicas	2
1.1.2. Propiedades químicas	3
1.1.2.1. Uranilo (UO_2^{2+})	5
1.1.3. Radiactividad.....	7
1.1.4. Usos y toxicidad	9
1.1.5. Producción mundial.....	11
1.1.6. Técnicas de extracción.....	14
1.1.7. Técnicas de detección de uranio	16
1.2. Sustancias húmicas (SH)	20
1.2.1. Ácidos fúlvicos (AF).....	22
1.3. Ácido piromelítico (PMA).....	23
1.4. Polímeros impresos iónicamente (IIP).....	25
1.5. Polimerización inducida con radiación gamma.....	27
1.6. Estado del arte	30
Metodología.....	32
2.1. Reactivos.....	
2.2. Instrumentación.....	
2.3. Interacción de la radiación gamma con el ácido piromelítico	33
2.3.1. Diagrama de proceso	34
2.3.2. Procedimiento experimental	
2.4. Síntesis de monómeros.....	36
2.4.1. Alcohólisis ácida del PMA	
2.4.1.1. Diagrama de proceso	37
2.4.1.2. Procedimiento experimental	
2.4.2. Método de esterificación de Paine III.....	38
2.4.2.1. Deshidratación de PMA.....	39
2.4.2.2. Diagrama de proceso	40
2.4.2.3. Monoésteres.....	41
2.4.2.4. Diésteres	42
2.4.3. Capacidad de intercambio iónico de los monómeros	43
2.5. Polimerizaciones inducidas con radiación gamma	



2.6. Polímeros impresos iónicamente	44
2.6.1. Formación del complejo prepolimérico	
2.6.2. Diagrama de proceso	45
2.6.3. Polimerización de resinas.....	46
2.6.4. Remoción de plantilla	
2.7. Determinación de uranio	47
2.8. Estudios de retención – Capacidad de extracción (Q)	48
2.9. Rendimiento de extracción. Ciclos de adsorción/desorción	49
2.10. Optimización de parámetros de extracción	50
2.10.1. pH.....	
2.10.2. Tiempo de extracción	51
2.10.3. Temperatura.....	
Análisis de resultados	52
3.1. Interacción de la radiación gamma sobre el ácido piromelítico (PMA).....	
3.1.1. Ácido piromelítico (PMA)	64
3.1.2. Piromelitados de uranio (UO_2^{2+} -PMA)	66
3.1.3. Caracterización de los sistemas PMA y UO_2^{2+} -PMA	69
3.2. Síntesis de monómeros – Alcohólisis ácida	73
3.3. Síntesis de monómeros - Método de Paine III.....	77
3.3.1. Ácido monoalilpiromelítico (MAPY)	76
3.3.2. Ácido dialilpiromelítico (DAPY).....	81
3.3.3. Solubilidad.....	84
3.4. Capacidad de intercambio catiónico.....	85
3.5. Determinación de uranio con dibenzoilmetano (DBM)	87
3.6. Polimerizaciones inducidas con radiación gamma (mono/diesterificado).....	89
3.7. Polímeros impresos iónicamente	91
3.8. Capacidad de extracción (Q).....	96
3.9. Ciclos de adsorción/desorción.....	97
3.10. Optimización de parámetros de extracción	99
3.10.1. Temperatura.....	
3.10.2. pH.....	101
3.10.3. Tiempo de extracción	103
3.11. Materiales de extracción en el mercado	104
Conclusiones.....	106
Literatura citada.....	108
Anexos	112
Glosario	
Unidades	116
Espectros FTIR	117
Publicaciones y congresos	121



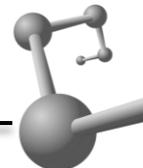
Lista de figuras



- Figura 1.** Torta amarilla (Yellowcake) 1
- Figura 2.** Estructura molecular del ion uranilo (UO_2^{2+}) 6
- Figura 3.** Producción de uranio con proyecciones hasta el año 2035 contrastada bajo escenarios de alta y baja demanda 12
- Figura 4.** Distribución de las técnicas de producción de uranio empleadas en la actualidad para fuentes “razonablemente aseguradas” 15
- Figura 5.** Ácidos húmicos- Estructura molecular propuesta para una macromolécula presente en las sustancias húmicas de suelos (3 dimensiones). 21
- Figura 6.** Ácidos fúlvicos. Estructuras propuestas por a) Schnitzer y Khan, b) Bersbo, c) Manahan, d) Buffle, e) Bergmann 22
- Figura 7.** Ácido piromelítico- Estructura química y 3D del ácido piromelítico 23
- Figura 8.** Estructuras lineales híbridas del ácido piromelítico con iones uranilo $\text{UO}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{COO})_2(\text{COOH})_2(\text{H}_2\text{O})_2$ 24
- Figura 9.** Principales componentes de un polímero impreso molecularmente 26
- Figura 10.** Polimerización inducida con radiación gamma sobre monómeros vinílicos. 29
- Figura 11.** Diagrama de proceso para evaluar el efecto de la radiación gamma en el PMA. 34
- Figura 12.** Soporte utilizado para la irradiación de ampollas 35
- Figura 13.** Diagrama de proceso para la síntesis de ésteres de piromelitados por alcoholisis ácida 37
- Figura 14.** Compuestos base empleados para la síntesis de monómeros, PMA (alcoholisis ácida) y PMDA (Método de Paine III) 38
- Figura 15.** Mecanismo propuesto para la formación de anhídrido piromelítico a partir de ácido piromelítico por reacción de deshidratación en presencia de anhídrido acético. 39
- Figura 16.** Diagrama de proceso seguido para la síntesis de ácido monoalilpiromelítico y ácido dialilpiromelítico 40
- Figura 17.** Síntesis de monoalilpiromelitato por el método de Paine III 41
- Figura 18.** Diagrama de proceso para la síntesis de polímeros impresos iónicamente (IIP) y polímeros sin impresión iónica (NIP) a base de ácido dialilpiromelítico (DAPY). 45
- Figura 19.** Espectro de UV-Vis para solución de complejos de UO_2^{2+} -DBM (9 ppm). 48
- Figura 20.** Mecanismo propuesto para la adición de $\cdot\text{H}$ al anillo aromático del PMA 56
- Figura 21.** Mecanismo propuesto para la reacción de descarboxilación por adición de radicales $\cdot\text{OH}$ 57
- Figura 22.** Reacción de disociación para el PMA. 58
- Figura 23.** Curva de titulación de la mezcla problema de ácido fuerte (HNO_3) con PMA después de la irradiación gamma 60
- Figura 24.** Curvas de titulación para soluciones de PMA y UO_2^{2+} -PMA irradiadas hasta 100 kGy (dosis absorbida) 61



- Figura 25.** Concentración total de protones en solución para los sistemas PMA y UO_2^{2+} -PMA sometidos a dosis absorbidas de hasta 100 kGy. **62**
- Figura 26.** Estudio de la acidez para el sistema PMA a diferentes dosis absorbidas **65**
- Figura 27.** Estudio de acidez para el sistema UO_2^{2+} -PMA a diferentes dosis absorbidas **67**
- Figura 28.** Diferencia de porcentajes de concentración de protones con respecto a la concentración inicial para los sistemas PMA y UO_2^{2+} -PMA. **68**
- Figura 29.** Espectros de FTIR-ATR para soluciones irradiadas de PMA hasta dosis absorbidas de 100 kGy **70**
- Figura 30.** Espectros de FTIR-ATR para soluciones irradiadas de UO_2^{2+} -PMA hasta dosis absorbidas de 100 kGy **71**
- Figura 31.** Espectros de Resonancia Magnética Nuclear Protónica (NMR-H) para soluciones de PMA irradiados hasta 100 kGy (400 MHz, D_2O). Irradiaciones de 20-40 kGy en MeOD. **72**
- Figura 32.** Mecanismo de reacción propuesto para la alcoholólisis del PMA en presencia de catalizador ácido **74**
- Figura 33.** Reacción de esterificación del PMA catalizada por ácido fuerte **74**
- Figura 34.** Espectro de FTIR para el monómero tetraesterificado por el método de alcoholólisis ácida **76**
- Figura 35.** Mecanismo de reacción para la esterificación del anhídrido piromelítico para la mono esterificación con alcohol alílico. **78**
- Figura 36.** Espectros de FTIR para: A) Alcohol alílico, B) Ácido piromelítico (PMA) y C) Ácido monoalilpiromelítico (MAPY) **79**
- Figura 37.** Espectro de RMN obtenido para el ácido monoalilpiromelítico en D_2O **80**
- Figura 38.** Reacción de esterificación de PMDA con 2 equivalentes de alcohol alílico. Diferentes tipos de monómeros posibles orto-, meta- y para-. **81**
- Figura 39.** Espectro de FTIR para: A) alcohol alílico, B) ácido piromelítico (PMA) y C) ácido dialilpiromelítico (DAPY) **82**
- Figura 40.** Espectro de RMN para el ácido dialilpiromelítico (DAPY) **83**
- Figura 41.** Capacidad de intercambio catiónico para el PMA en solución acuosa **86**
- Figura 42.** Capacidad de intercambio catiónico para el ácido monoalilpiromelítico (MAPY) en solución acuosa **86**
- Figura 43.** Capacidad de intercambio catiónico para el ácido dialilpiromelítico (DAPY) en solución acuosa **86**
- Figura 44.** Espectros de absorción para el sistema DBM- UO_2^{2+} en el rango UV-Vis para concentraciones de 2-9 ppm **88**
- Figura 45.** Curva de calibración para evaluar la concentración de uranio en solución. **88**
- Figura 46.** Reacción de polimerización inducida con radiación gamma propuesta para la síntesis de resinas con impresión iónica de ácido dialilpiromelítico **89**

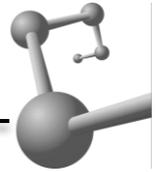


- Figura 47.** Rendimiento de polimerización para los monómeros monoesterificado (MAPY) y diesterificado (DAPY) a dosis absorbidas de 0-120 kGy. **90**
- Figura 48.** Resina impresa iónicamente. La coloración marrón indica la presencia del uranilo en su estructura **91**
- Figura 49.** Rendimiento de polimerización para polímeros impresos iónicamente con iones uranilo (IIP) y polímeros sin impresión iónica (NIP) **92**
- Figura 50.** Espectros de FTIR para la resina polimerizada a 150 kGy y el monómero sin polimerizar. **93**
- Figura 51.** Espectros de FTIR para polímeros irradiados de 0-150 kGy con impresión iónica (IIP) **94**
- Figura 52.** Espectros de FTIR para los polímeros sin impresión iónica (NIP) irradiados de 0-150 kGy **95**
- Figura 53.** Capacidad de extracción (Q) para polímeros impresos iónicamente (IIP) y polímeros sin impresión (NIP) **97**
- Figura 54.** Efecto de la temperatura en la capacidad de extracción para resinas basadas en ácido dialilpiromelítico polimerizadas a dosis absorbidas de 80 kGy. **100**
- Figura 55.** Efecto del pH en la capacidad de extracción para resinas basadas en ácido dialilpiromelítico polimerizadas a dosis absorbidas de 80 kGy **102**
- Figura 56.** Efecto del tiempo de contacto en la capacidad de extracción (Q) para resinas poly-DAPY (80 kGy) **103**
- Figura 57.** Espectro de FTIR para el alcohol alílico **117**
- Figura 58.** Espectro de FTIR del ácido piromelítico (PMA) **118**
- Figura 59.** Espectro de FTIR para el Dianhídrido piromelítico (PMDA) **119**
- Figura 60.** Espectro de FTIR para DAPY sintetizado por método de Paine III **120**





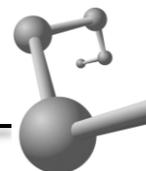
Acrónimos y abreviaturas



AF	Ácidos fúlvicos
DAPY	Ácido dialilpiromelítico. En la presente investigación se denomina genéricamente con este acrónimo a los isómeros diesterificados <i>meta</i> (ácido 4,6-bis((aliloxi)carbonil) isoftálico) y <i>para</i> (ácido 2,5-bis((aliloxi)carbonil) tereftálico), del ácido piromelítico
Et₃N	Trietilamina
eq	Ecuación
IAEA	Organismo Internacional de Energía Atómica (<i>International Atomic Energy Agency</i>). Organismo Asociado a la ONU, encargado de regular y promover el uso seguro, eficiente y responsable de la energía atómica, en beneficio de la humanidad
IIP	Polímeros impresos iónicamente (Ionic-Imprinted Polymers)
LET	Transferencia lineal de Energía (Linear Energy transfer)
MAPY	Ácido monoalilpiromelítico o ácido 5-((aliloxi) carbonil) bencen-1,2,4-tricarboxílico.
NEA	Agencia de energía nuclear de los Estados Unidos de América (Nuclear Energy Agency)
NIP	Polímeros no-impresos. Polímeros testigos en donde no se incorporaciones uranilo durante el proceso de polimerización
NRC	Comisión Reguladora Nuclear (Nuclear Regulatory Commission)
OCDE	Organización para la Cooperación y el Desarrollo Económico
PMA	Ácido piromelítico o ácido 1,2,4,5 bencentetracarboxílico. Se utiliza dicha abreviatura por sus siglas en inglés (pyromellitic acid)
PMDA	Dianhídrido piromelítico (pyromellitic dianhydride)
Rad	Radiation absorbed dose 1 Gy = 100 rad
Rem	Roentgen equivalent men 1 Sv = 100 rem
SH	Sustancias húmicas
TPN	Condiciones de temperatura y presión normales (298.15 K y 1 atm de presión)
tU	Toneladas de uranio
USD	Dólar de los Estados Unidos de América



Agradecimientos



Mi más sincero agradecimiento a mi tutor el Dr. Emilio Bucio Carrillo, por su fundamental e invaluable colaboración en el desarrollo de la investigación y la preparación del presente manuscrito, así como su apoyo incondicional para mi desarrollo profesional y personal. Nunca había conocido a alguien que trabajara tanto.

Le agradezco a la Dra. Sofía Guillermina Burillo Amezcua cuyo conocimiento resultó de enorme utilidad para el desarrollo del proyecto. Agradezco a mis compañeros del laboratorio de macromoléculas, que a través de estos 4 años hemos crecido juntos y aprendido unos de otros.

Gracias también a los integrantes del comité tutor; Dra. Alicia Negrón Mendoza y al Dr. Juan Manuel Navarrete Tejero; por sus valiosos comentarios siempre en pro del refinamiento de la investigación.

Gracias a los miembros del jurado; Dra. Alicia Negrón Mendoza, Dra. María Esther Martínez Pardo, Dra. Susana Hernández López y Dr. Ernesto Rivera García; por su meticulosa y profesional revisión del documento de tesis. Su experiencia y tiempo dedicado sumaron para el desarrollo de un trabajo mejor presentado.

Técnicas asociadas con la irradiación de muestras fueron realizadas por el M. en C. Benjamín Leal Acevedo, el cual es el encargado del irradiador de ^{60}Co del Instituto de Ciencias Nucleares de la UNAM. Gracias a su desempeño, conocimientos, talentos y aportaciones fue posible la parte central del proyecto.

Análisis de Resonancia Magnética Nuclear Protónica (^1H) fueron realizadas por el M. en C. Gerardo Cedillo Valverde, técnico asociado al Instituto de Investigaciones en Materiales.

Oficina de trabajo, recursos electrónicos (artículos científicos e internet) y apoyo económico para la presentación del trabajo de investigación en dos congresos internacionales, fueron proporcionados por el “Programa de Maestría y Doctorado en Ciencias Químicas” de la Universidad Nacional Autónoma de México, y por el Instituto de Ciencias Nucleares de la UNAM, vía la Unidad de Docencia a cargo del Dr. Alberto Güijosa Hidalgo.



Financiamiento para la compra de reactivos fue posible gracias al programa PAPIIT IN201617.

Apoyo económico para manutención del sustentante fue proveído por el Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) gracias al programa de “Becas CONACyT” para estudiantes de Doctorado en instituciones asociadas al “Programa Nacional de Posgrados de Calidad”. Número de CVU: 490913. Número de Becario CONACyT: 274234

Sede

Laboratorio de Macromoléculas del Instituto de Ciencias Nucleares de la UNAM. Circuito Exterior s/n, Ciudad Universitaria, Col. Universidad Nacional Autónoma de México. Apartado Postal 70-543, Alcaldía Coyoacán, C.P. 04510, CDMX

Congresos

International Meeting on Radiation Processing IMRP 2016.

Vancouver BC, Canada. Noviembre 7- 11 2016

Effect of gamma radiation on pyromellitic acid- Uranyl ions complexes

A. Ramos-Ballesteros, E. Bucio

Departamento de Química de Radiaciones y Radioquímica, Instituto de Ciencias Nucleares, Universidad Nacional Autónoma de México, Circuito Exterior, Ciudad Universitaria, México DF 04510, México.

International Conference on Ionizing Processes ICIP 2018

Maryland, Annapolis. USA. Julio 22-27 2018

Ionic-imprinted polyesters of pyromellitate-allyl alcohol polymerized by gamma radiation for selective extraction of uranyl ions (UO_2^{2+})

A. Ramos-Ballesteros, E. Bucio

Departamento de Química de Radiaciones y Radioquímica, Instituto de Ciencias Nucleares, Universidad Nacional Autónoma de México, Circuito Exterior, Ciudad Universitaria, CDMX 04510, México.

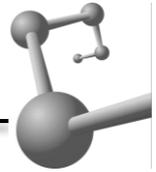
Publicación generada del trabajo de investigación

Ramos-Ballesteros, A., & Bucio, E. (2019). Development of ionic-imprinted polyesters of diallyl dicarboxylic acids (DAPY) for uranyl ion extraction (UO_2^{2+}). *MRS Communications*, 1-7. doi:10.1557/mrc.2018.230

***A mi Padre, Madre, Lalo, Laura, Alejandra, Jaqui,
a toda mi familia, la que sigue y la que se fue
...llegamos juntos al final***



Resumen



Con el propósito de contribuir en el desarrollo de nuevas alternativas para la extracción y aislamiento de uranio en matrices acuosas, se desarrollaron poliésteres utilizando análogos sintéticos de los ácidos fúlvicos, entrecruzados con radiación gamma y polimerizados por técnicas de impresión iónica.

Los ácidos fúlvicos; independientemente de su origen; están constituidos por compuestos aromáticos policarboxílicos, los cuales son los principales responsables de concentrar (y transportar) metales en la naturaleza. Inspirados por dichas estructuras químicas, se utilizó ácido piromelítico (ácido 1,2,4,5-bencentetracarboxílico) modificado por reacciones de alcoholisis, para dar lugar a moléculas diesterificadas con grupos alílicos terminales, que son polimerizables utilizando radiación gamma como iniciador.

Se realizó un estudio del impacto de la radiación gamma a dosis absorbidas de hasta 100 kGy en soluciones de PMA y del PMA complejado con iones uranilo. Se encontró que la descarboxilación del PMA por reacciones con los productos de radiólisis del agua, disminuyen hasta en un 80% (50 kGy) cuando los grupos carboxílicos se encuentran complejados con iones uranilo.

Se realizaron esterificaciones por 2 métodos distintos, alcoholisis ácida y método de Paine III, a partir de ácido piromelítico (PMA) y dianhídrido piromelítico respectivamente. Los resultados indican que el método de Paine III presenta mejores rendimientos (66.7 ± 0.6 %, en comparación al 37.8 ± 0.5 % de la alcoholisis ácida) y bajo condiciones experimentales mucho más suaves (2 h de reflujo contra 6 h); sin embargo, requieren de la deshidratación de los ácidos policarboxílicos para que la reacción se lleve a cabo.

Los sólidos polimerizados por radiación gamma mostraron rendimientos máximos de 64.8 ± 1.5 % (w/w) para los polímeros no-impresos, y de 60.2 ± 1.4 % para los polímeros impresos iónicamente (IIP) a dosis absorbida de 80 kGy. Al polimerizar a distintas dosis absorbidas, se observó que los polímeros sin impresión tienen una capacidad de extracción (Q, mg/g) mayor, sobre los IIP hasta dosis de 80 kGy; a dosis más altas (< 120 kGy), la capacidad de extracción es mayor en los



sistemas impresos. La máxima extracción fue de 123.5 ± 3.1 mg/g para las resinas no-impresas, seguida de las resinas impresas con 118 ± 3.2 mg/g, ambas a dosis de 80 kGy. Se optimizaron las condiciones de extracción de uranio para las resinas obtenidas a 80 kGy mostrando mejores rendimientos en el intervalo de pH de 5 a 6.5, con un tiempo de extracción de 70 min para NIP y de 80 min para IIP. El rango de temperatura donde las resinas mostraron la mayor extracción fue de 25 °C a 55 °C.

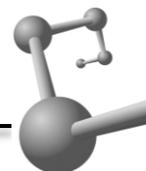
En el primer capítulo del documento, se presenta información requerida para fundamentar la investigación realizada, con el objetivo de generar un contexto apropiado que logre establecer los alcances y limitaciones de la presente investigación. Se revisaron las principales características fisicoquímicas del uranio, su producción mundial y las principales técnicas de extracción y determinación que existen en la actualidad. Además, se presenta información básica en lo que a los ácidos fúlvicos; impresión iónica; y polimerización inducida por radiación gamma se refiere.

En el segundo capítulo, se muestra la metodología seguida para la obtención de los polímeros de extracción. Además, se presenta un estudio de la interacción de la radiación gamma sobre piromelitados, y se detallan los 2 métodos empleados para la síntesis de monómeros funcionales empleados. Se explica también el procedimiento experimental seguido para la síntesis de materiales con/sin impresión iónica, para finalizar con las variables que se evaluaron para optimizar los parámetros de extracción. También se detalla en la metodología cómo es que se llevó a cabo irradiación de monómeros y su caracterización.

En el tercer capítulo, se analizan los resultados para la polimerización de materiales con distintos monómeros, rendimientos y capacidades de extracción. En esta sección se muestra de manera complementaria el efecto que tiene en la capacidad de extracción la variación de distintos parámetros como son la temperatura, el pH y el tiempo de extracción. En la parte final se muestran de manera clara y concisa las conclusiones que arrojó la investigación, así como, la literatura citada y anexos.



Abstract



In order to contribute to the development of new alternatives for uranium extraction in aqueous matrices, polyesters were developed using synthetic analogs of fulvic acids, crosslinked with gamma radiation, and polymerized by ionic-imprinting techniques.

Fulvic acids; regardless of its origin; contains polycarboxylic aromatic compounds, which are the main responsible for concentrating (and transport) metals in nature. Inspired by said chemical structures, pyromellitic acid (1,2,4,5-benzenetetracarboxylic acid) modified by alcoholysis reactions was used to produce di-esterified molecules with terminal allylic groups, which are polymerizable using gamma radiation as initiator.

A study of the effect of gamma radiation at absorbed doses of up to 100 kGy in PMA and PMA solutions complexed with uranyl ions was made. It was found that decarboxylation of PMA by reactions with water radiolysis products, decreases by up to 80% (50 kGy) when carboxylic groups are complexed with uranyl ions.

Esterifications were made by 2 different methods, acid alcoholysis, and Paine III method, from pyromellitic acid (PMA) and pyromellitic dianhydride respectively. Results indicate that Paine III method presents better yields ($66.7 \pm 0.6\%$, compared to $37.8 \pm 0.5\%$ of acidic alcoholysis) and under milder conditions (2 h vs. 6 h reflux), however, require the dehydration of polycarboxylic acids to reaction success.

Polyesters polymerized by gamma radiation showed maximum yields of $64.8 \pm 1.5\%$ (w / w) for non-printed polymers (NIP), and $60.2 \pm 1.4\%$ for ionic-imprinted polymers (IIP) at 80 kGy absorbed dose. Polymerization at different absorbed doses showed greater extraction capacity (Q, mg / g) for NIP over the IIP up to a dose of 80 kGy; at higher doses (<120 kGy) the extraction capacity was greater for imprinted systems. Maximum extraction obtained for all synthesized resins was 123.5 ± 3.1 mg / g for 80 kGy NIP, followed by IIP at same dose with 118 ± 3.2 mg / g. Uranium extraction optimized conditions for 80 kGy resins showed better yields at pH range from 5 to 6.5, extraction time of 70 min for NIP and 80 min for IIP, and solution temperature between 25 ° C to 55 ° C.



In the first chapter of the document, information required to substantiate the research is presented, this helps to generate an appropriate context defining the scope and limitations of the present investigation. It reviews the main physicochemical characteristics of uranium, global production, and principal extraction and determination techniques today. In addition, basic information is presented regarding fulvic acids; ionic imprinting; and gamma radiation-induced polymerization.

In the second chapter, the methodology followed to obtain the extraction polymers is shown. A study of gamma radiation interaction on pyromellitates is presented, and the 2 methods used for synthesis of functional monomers are detailed. Experimental procedure followed for the synthesis of materials with/without ionic imprinting is explained, to finish with the variables that were evaluated to optimize extraction parameters. It is also detailed how irradiation of monomers was carried out, and characterization.

In the third chapter, are presented results for the polymerization with different monomers, yields and extraction capacities are analyzed, also, is shown the effect of different parameters such as temperature, pH and extraction time, on extraction capacity. In the final part, conclusions reached by the research clearly and concisely are shown, as well as literature cited and annexes.



Introducción



Fue en 1789 cuando el químico alemán Martin Klaproth, después de experimentos realizados con minerales de plata provenientes de minas de la actual República Checa, publicó por primera vez la existencia del elemento natural con mayor número atómico, el uranio. Tras su descubrimiento, se comenzó a utilizar al metal para colorear materiales cerámicos y vítreos. Su utilización era común, se pensaba que era un metal como cualquier otro y que no requería de algún tratamiento o cuidado particular, y no fue hasta 107 años después que Antoine Henri Becquerel, el cual se encontraba trabajando con minerales de uranio (pechblenda principalmente), encontró que poseía una característica nunca vista, la de emitir espontáneamente radiación con un alto poder de penetración. Sin saberlo y casi de manera fortuita (la famosa historia de la placa fotográfica develada sin querer), Becquerel había descubierto una característica de algunos elementos que transformaría de manera radical el entendimiento del átomo, y años después, de la industria energética.

Las investigaciones realizadas por Becquerel recibieron continuidad por una de sus estudiantes, Marie Curie. Ella -quién por cierto fue quien acuñó el término de “radioactividad”¹- identificó radiaciones de distintas energías e intensidades provenientes del mismo mineral trabajado por Becquerel.

En un trabajo titánico de aislamiento y purificación de toneladas de mineral, Marie Curie logró concentrar y extraer cantidades cuantitativas de un nuevo elemento radiactivo al cual llamó “radio”. A partir del descubrimiento del radio y de los sorprendentes y prometedores resultados que mostraba su empleo para el tratamiento del cáncer, el descubrimiento y aislamiento de nuevos elementos pesados que tuvieran la propiedad de emitir radiaciones con alto poder de penetración comenzó a llamar la atención en el mundo entero. Con el paso de los años, poco a poco se fue profundizando en el conocimiento de la química del uranio,

¹ El término “radioactividad” originalmente fue aplicado para explicar la “actividad del radio”, sin embargo, hoy en día se aplica para toda especie que emita radiación nuclear. Es importante recalcar que en español la palabra correcta es “radiactividad”, ya que la raíz de la palabra proviene de “radiación”, aunque puede existir confusión, ya que en inglés la palabra sigue siendo “radioactivity”.



sus propiedades, características radioquímicas, y, como consecuencia, sus aplicaciones. Si bien la química de coordinación del uranio ha sido investigada desde inicios del siglo XX, fue hasta el establecimiento del proyecto Manhattan (1939-1946) que recibió un impulso sin precedentes.

Corría el año de 1938, el mundo se encontraba a las puertas de un conflicto mundial que desafortunadamente prometía ser de proporciones épicas. Los gobiernos de los países involucrados comenzaron a reunir a los científicos más prominentes de sus respectivos territorios con la finalidad de fabricar armamento con tecnología de punta y máximo poder destructivo posible, el escenario era complejo. Fue entonces que, aparentemente en el peor momento, se presentó uno de los avances científicos más significativos en la historia de la humanidad. Otto Hahn (ganador del premio Nobel de química en 1944) por temor a ser reclutado por el gobierno alemán para desarrollo militar, huye de la Alemania nazi hacia el Reino Unido. En su nueva ubicación, y en comunicación constante con su brillante colaboradora Lise Meitner (quien se vio obligada a huir con anterioridad por sus raíces judías), Hahn presentó las primeras pruebas de fisión nuclear inducida por neutrones sobre uranio y torio. Los ensayos reportados por Hahn mostraron la descomunal cantidad de energía que podía ser liberada a partir de reacciones nucleares en cadena, dando origen a la “controversial” y a la vez trascendental industria de la energía nuclear. Hahn nunca imaginó que sus descubrimientos desencadenarían una carrera (con un alto grado de secrecía) por la obtención de armamento nuclear que aprovechara la gigantesca cantidad de energía liberada por dichos procesos. Cientos de científicos, trabajadores de la industria minera, laboratorios enteros de investigación, y plantas de separación, se dedicaron a extraer y acumular la mayor cantidad de uranio a partir de toneladas y toneladas de mineral. Esto impulsó la investigación y desarrollo de más y mejores métodos de extracción de uranio, que, hasta entonces, no era considerado como un metal que valiera la pena extraer en grandes cantidades.



Los resultados de la carrera nuclear todos los conocemos. Los tristemente célebres nombres de 2 pequeñas poblaciones japonesas, Hiroshima y Nagasaki, permanecerán en nuestra memoria como un recordatorio de cómo un avance científico fascinante, puede ser tergiversado por los fines más inhumanos y perversos. Los bombardeos dejaron una huella imborrable que solo mostraban la peor cara y destrucción que se podía generar por la fisión de núcleos atómicos, sin considerar la gran cantidad de aplicaciones pacíficas posibles.

Científicos como Fermi, Böhr, Lawrence, Oppenheimer y Feynman, iniciaron una nueva etapa en la carrera por el aislamiento y optimización de los procesos asociados a la extracción del uranio. A pesar de las aplicaciones bélicas-militares que terminaron alcanzando sus aportaciones científicas y tecnológicas, no dejan de poseer un valor inherente en pro del conocimiento de las propiedades químicas del metal más pesado de origen natural.

Con el fin de la segunda guerra mundial, la humanidad juzgó dura e injustamente todo lo que llevara la palabra “nuclear”. Tratados, regulaciones y acuerdos fueron firmados alrededor del mundo para garantizar la explotación, producción, manejo y almacenamiento responsable del uranio. El mercado del uranio cayó a niveles alarmantes. Se limitaba y en algunos casos se prohibía, la explotación, refinamiento y almacenamiento de cantidades importantes de uranio, por el temor a que fuera utilizado para la producción de armas de destrucción masiva, no obstante, la humanidad empezó a voltear y prestar atención a las aplicaciones pacíficas que potencialmente presentaba la energía nuclear.

Alrededor del mundo cientos de reactores nucleares empezaron a ser construidos en los siguientes años. La energía nuclear era considerada “limpia”, ya que debido a su naturaleza, no conlleva la emisión de los preocupantes gases de invernadero; aunque, por otro lado, la generación de desechos radiactivos potencialmente peligrosos para el medio ambiente, aunado a la imagen negativa obtenida por el desarrollo de armas nucleares, no la presentaban como la más popular de las alternativas para satisfacer la demanda creciente de energía en el



mundo, a pesar de ello, y con el establecimiento de estrictas regulaciones y estudios exhaustivos en lo que a impacto ambiental y consecuencias en la biota se refiere, la industria nuclear continuó en crecimiento.

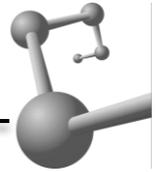
El 29 de julio de 1957, la Asamblea General de las Naciones Unidas aprobó la creación de un organismo anexo que se encargara específicamente de tratar de acelerar y aumentar la contribución de la energía nuclear para fines de paz, la salud y la prosperidad en todo el mundo. Fue así como nació el Organismo Internacional de Energía Atómica (OIEA, IAEA por sus siglas en inglés). Con sede en Viena, aunque en la actualidad con representación en 167 países, la OIEA no ha descansado en establecer “las reglas” de cómo debe ser explotada la energía nuclear siempre con fines pacíficos y en beneficio de la humanidad. En nuestro país, el organismo encargado de regular todo lo concerniente en materia nuclear es la Comisión Nacional de Seguridad Nuclear y Salvaguardias (CNSNS).

Hablando específicamente del campo de extracción de combustibles nucleares, en la actualidad se cuenta con una industria perfectamente establecida y en constante mejoramiento. Laboratorios enteros están dedicados al desarrollo de más y mejores métodos de extracción y recuperación de uranio. Por un lado, motivados por la búsqueda de métodos más baratos, eficientes, y amigables con el ambiente; y por otro, preocupados por el tratamiento de residuos que limiten la descarga de materiales radiactivos potencialmente dañinos para el ecosistema y que al mismo tiempo puedan ser recuperados.

Más de 60 años después, la química del uranio continúa siendo un tema de interés y controversia en la comunidad científica.^[1] En los últimos años el grueso de la investigación se ha centrado en las implicaciones ambientales; que incluyen manejo y tratamiento de desechos nucleares;^[2] química del uranio para el desarrollo de nuevos materiales tales como los *Uranyl-Organic Frameworks* (UOF);^[3] y en el desarrollo de técnicas de extracción a partir de *fuentes no convencionales*.^[4,5]



Justificación

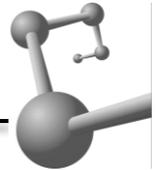


De acuerdo con proyecciones realizadas por la OCDE, para el año 2050 la demanda de energía se duplicará, especialmente para países emergentes donde el consumo per cápita va creciendo a un ritmo acelerado. Con tecnologías energéticas sustentables como la eólica, geotérmica y solar, aún en fase inicial; la energía nuclear se presenta como la respuesta a corto plazo a la eterna preocupación por energéticos que hasta hace unos años solo eran provistos por combustibles fósiles y carbón. En las próximas décadas, la generación de energía eléctrica a partir de reactores nucleares invariablemente se verá incrementada, lo cual significa, que la demanda por combustibles basados en uranio se volverá un asunto de seguridad energética prioritario.^[6]

La cantidad de uranio requerido para el reabastecimiento de los 447 reactores que se encuentran en pleno funcionamiento en la actualidad es de alrededor de 56 585 tU por año (Figura 3). Para el año 2016, la producción mundial de uranio a partir de extracción continental (minas) fue de 55 975 tU, lo suficiente para satisfacer el 99% de los requisitos mundiales de reactores, mientras que el 1% restante se proveyó por fuentes de extracción secundarias², sin embargo, si se mantienen las condiciones del mercado y la razón de incremento sostenido en la demanda, para el año 2035 se consumirían entre 66 995 tU y 104 740 tU por año.^[7] Bajo la dinámica de extracción de uranio actual (satisfacer la demanda de uranio para reactores con la explotación de minas y depósitos conocidos), solo se aseguraría el abasto para los próximos 80-120 años. En cambio, si comenzáramos a desarrollar investigación enfocada a la explotación de fuentes no-convencionales³; como es el agua de mar; en unos años sería posible acceder a los 4.5 billones de toneladas^[6] que se estima se encuentran en equilibrio distribuidas a lo largo de océanos y mares del planeta, y posiblemente asegurar el abasto de combustibles por miles de años. La extracción a partir de agua de mar se puede

² Las fuentes secundarias comprenden inventarios (tanto gubernamentales como privados), reprocesamiento de combustible gastado, enriquecimiento de colas de uranio empobrecido y el empleo de uranio de bajo enriquecimiento.

³ Fuentes de uranio no-convencionales: fuentes o reservas donde el uranio se encuentra en una concentración baja o es recuperable como subproducto secundario. (por ejemplo, depósitos de rocas fosfatadas, de carbonatita, menas no-ferrosas, depósitos de black shales, lignito y agua de mar).



convertir, probablemente no en la principal, pero si en una fuente de extracción alternativa que ayude a paliar la demanda energética en los años venideros.

Pensando de manera global, el desarrollo de investigación enfocada a la extracción de fuentes no-convencionales, además de asegurar suministros a largo plazo, permitiría la accesibilidad a combustibles nucleares para países que no poseen menas explotables de uranio en su territorio económico. El uranio no está distribuido de manera uniforme en todo el territorio continental. Tan solo 15 países tienen el 95% de los depósitos mundiales en la categoría de menor costo (< US\$ 130/kgU), de los cuales, sólo 2 (Australia y Kazajstán) aportan aproximadamente el 33% de la producción mundial, esto significa que el resto del mundo necesariamente deben adquirir combustibles a un grupo reducido de productores que controlan el mercado. Imaginando un escenario donde más países pudieran tener acceso a dispositivos y tecnología para extraer uranio a partir de agua de mar, sin duda impulsaría la construcción de más centrales nucleoelectricas que evitarían la emisión de millones de metros cúbicos de gases de invernadero, que tanto daño están causando a la atmósfera.

Analizando el caso específico de México, que depende de la generación de energía eléctrica a través de centrales termoeléctricas (alrededor del 45.1 % de la producción total^[8]) y que solo tiene reservas de uranio tasadas en alrededor de 40000 ton, no resulta económicamente viable (al menos por el momento) la construcción de nuevos reactores nucleares.⁴ Sin embargo, si tomamos en cuenta las 240 000 tU de fuentes no-convencionales (mayoritariamente en depósitos de rocas fosfatadas^[7]) que el gobierno federal reportó en el año 2011, y que pudieran ser explotadas utilizando técnicas de bajo costo, sin duda se impulsaría la industria nuclear en nuestro país.

⁴ Se tiene la proyección de construir 2 reactores más en la central de Laguna Verde, pero solo serán remplazo a los que se encuentran en funcionamiento, y que, por cierto, solo proveen el 4 % de la energía eléctrica del país.



De acuerdo con estándares internacionales, se considera un depósito mineral como “económicamente viable” si se ubica por debajo de los US\$ 130/kg; la extracción de agua de mar cuesta alrededor de US\$ 600/kg. La diferencia aun es significativa, pero si observamos los últimos 18 años, los costos han disminuido en un factor de 4;^[9] en gran parte, por la fuerte inversión que países como Estados Unidos, Japón, Reino Unido y China, han realizado en la búsqueda de nuevos métodos y materiales.

Es por todo lo anterior que considero imperativo la inversión económica y de esfuerzos, dedicados a la búsqueda del mejoramiento en las técnicas de extracción existentes para fuentes no-convencionales, que signifiquen una disminución en los costos por kilogramo del metal, en pro de convertirlas en un corto plazo en alternativas rentables, así como destacar los beneficios ambientales que representa la extracción de uranio de rocas fosfatadas o de desechos de minas.^[10] La presente investigación se realizó en aras de acrecentar el conocimiento de la química de coordinación del uranio y colaborar en el desarrollo de nuevas alternativas de materiales para concentrar uranio a partir de matrices acuosas.



Planteamiento del problema

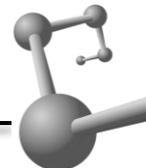


Identificación de hechos

- La finalidad del proyecto consiste en extraer o concentrar uranio (UO_2^{2+}) en solución acuosa. El uranio es un metal tóxico y radiactivo por lo que la remoción y recuperación de uranio a partir de cuerpos de agua ha despertado un gran interés en la comunidad científica.^[11] La mayor cantidad de uranio del planeta se encuentra disuelto en cuerpos de agua, tales como océanos y mares (estimado en 4.5×10^9 tU).
- El uranio es un metal primordial para la producción de combustibles nucleares, además de representar un potencial riesgo de contaminación ambiental; producto de procesos de extracción mineral de Au, Ag, Cu y rocas fosfatadas.
- La técnica más utilizada para extraer uranio por su simplicidad, flexibilidad y bajo costo, es la extracción en fase sólida, la cual consiste en adsorber uranio disuelto con un material que logre concentrar los iones en su superficie, ya sea por interacciones electrostáticas, puentes de hidrógeno, covalencias o por fuerzas de Van Der Waals.
- Existen en el mercado diferentes resinas funcionalizadas de acuerdo con el uso y el analito que se desea extraer. Pueden ser catiónicas, aniónicas, hidrofóbicas, complejantes, porosas, poliméricas, etc.
- Las resinas de extracción son diseñadas para analitos o grupos de analitos en específico. Se puede establecer que iones o moléculas que compartan características fisicoquímicas, son extraíbles por el mismo tipo de resina, pero como es lógico pensar, no todas las resinas logran retener las mismas especies.

Definición del problema

A diferencia de lo que significa extraer uranio por procesos de lixiviado ácido (o básico) sobre menas de uraninita, extraerlo de agua de mar no es cuestión trivial. Si bien el reservorio es alrededor de 1000 veces mayor que el existente en minas,^[6]

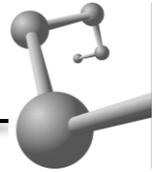


su extracción se complica debido a 2 factores principales: la complejidad de la matriz y la baja concentración. El agua de mar es una matriz variable, compleja y heterogénea; compuesta por metales (entre ellos el U), silicatos, materia orgánica, carbonatos, sulfatos, bromuros, fluoruros, cloruros, etc. La presencia de todas estas especies; su concentración, condiciones de óxido-reducción y pH del medio; tienen un impacto directo en la especiación del uranio y en su facilidad de extracción.^[12] El hecho de que existan otros metales en competencia por los sitios de unión del material adsorbente, disminuyen su rendimiento y selectividad. Se requieren procesos extra de purificación o aislamiento, lo cual se traduce en aumento de costos y en generación de residuos que deben ser tratados adecuadamente.

No solo se debe de franquear la complejidad de la matriz; sino que además la concentración de uranio en agua de mar es tan baja (3.3 ppb en promedio) que se requieren de toneladas de agua para obtener tan solo 100 g del metal (aprox. 30 toneladas).^[6] La única manera en que la baja concentración se vuelve un problema secundario, es por medio de procesos que requieran poca inversión (energética y, por lo tanto, económica) y que presentaran un alto rendimiento.

En un sondeo de los distintos materiales existentes para retención de uranio, se tiene una amplia variedad que va desde los naturales (montmorillonitas y zeolitas),^[13] pasando por resinas de intercambio iónico (Dowex, Amberlite, Pirollite, etc.),^[14] hasta resinas funcionalizadas con amidoximas capaces de retener uranio carbonatado de agua de mar.^[15,16]

En el campo de minerales naturales para extracción, una rama muy importante y con aplicación real en depósitos de desechos radiactivos (cementeros), la mayoría de las investigaciones se centran en el análisis y comparación de las capacidades de extracción de arcillas y minerales naturales provenientes de distintas partes del planeta. Sin duda es un ejercicio importante para el mapeo y caracterización de minerales porosos útiles para la extracción, pero sin mucho lugar para la modificación e innovación, requisito indispensable en un proyecto de tesis de doctorado. Por otro lado, el campo de las resinas de intercambio iónico (la

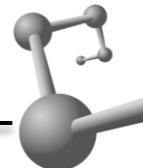


alternativa más popular en el mercado) es mucho más dinámico y flexible. En su mayoría son resinas basadas en polímeros de estireno (o copolímeros de este), funcionalizadas para la retención aniónica o catiónica. La dificultad que presentan es que, debido a su estructura y proceso de síntesis, dejan de lado el apartado de la selectividad o capacidad de discriminación entre analitos con propiedades fisicoquímicas similares, además, generan desechos que no son particularmente amigables con el ambiente.

En los últimos 5 años, resinas funcionalizadas con amidoximas ($R-C(N-OH)NH_2$) cobran un auge sin precedentes gracias a sus múltiples sitios de unión y facilidad de síntesis a partir de acrilonitrilos.^[5] La mayor parte de las investigaciones se centran en la extracción de uranio a partir de agua de mar, pero aun con algunas dificultades en la selectividad frente a otros metales y especies cargadas presentes en la compleja matriz que significa el agua de mar.

En resumen, existen materiales con muy buenos rendimientos, facilidad de síntesis, resistentes ante ambientes químicos demandantes, aplicables bajo distintos valores de pH o fuerza iónica; pero aún con falencias en lo que a selectividad, complejidad técnica, costos, tiempos de extracción e impacto ambiental se refiere,^[11] tal es el caso de los materiales polifuncionales, que poseen un amplio espectro de aplicación, pero con un limitado grado de discriminación entre analitos fisicoquímicamente similares.

El agua de mar representa el mayor reservorio de uranio en el planeta, sin embargo, los procesos de extracción se vuelven inviables principalmente por la variedad de especies en solución, y la baja concentración del metal (3 ppb), por lo tanto, se requieren materiales poliméricos con características de alto rendimiento, estabilidad, selectividad, amigables con el ambiente, y de bajo costo.



Ante la necesidad de buscar mejores materiales para extracción de uranio a partir de agua de mar que representen menores costos, menos residuos tóxicos y mayor eficiencia (específicamente en el apartado de la selectividad), se propuso desarrollar materiales de naturaleza polimérica que emplearan como base ácido dialilpiromelítico (DAPY); el cual es un análogo sintético de la unidad básica de los ácidos fúlvicos; polimerizados por radiación gamma y empleando la técnica de impresión iónica para formar cavidades con reconocimiento selectivo hacia iones uranilo en agua.

La propuesta de la investigación se basó en 3 ejes principales, un material con bajo impacto ambiental, bajo costo de producción y selectivo. La forma en que se decidió afrontar o darle respuesta al problema planteado es de acuerdo con lo expuesto a continuación.

❖ Bajo impacto ambiental

Las investigaciones químicas modernas no solo demandan altos rendimientos y bajos costos, sino que además es imperativo un bajo impacto ambiental en la síntesis, aplicación y eliminación de los productos. Utilizando materiales que se encuentran presentes en la naturaleza, se reduce el impacto que los desechos o residuos puedan representar en los equilibrios ecológicos, además de que aprovechamos las capacidades de extracción que inherentemente poseen.

De los metales que se encuentran presentes en la naturaleza, alrededor de 15 son esenciales para la vida, mientras que el resto pueden representar toxicidad o desequilibrio para los ciclos biogeoquímicos aun en niveles traza. La manera en que la naturaleza “regula” la cantidad de metales, o la biodisponibilidad de los mismos para ser adsorbidos (o no) por animales y plantas, es a través de sustancias o compuestos naturales que “atrapen” los metales, facilitando así su transporte hacia áreas de aprovechamiento, o en su defecto, formando especies insolubles que

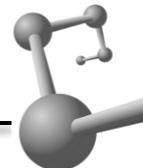


limiten su movilidad.^[17] En la naturaleza existen diversos *biopolímeros* que realizan dicha función (quitosano, quitina, almidón, celulosa, etc.), pero hablando específicamente de suelos, la función de retención la desempeñan las “sustancias húmicas”.^[18] Las sustancias húmicas (SH) son estructuras orgánicas, macromoleculares, heterogéneas, de alto peso molecular, y que poseen una alta densidad de grupos carboxilo, responsables de la quelación de metales,^[19] pero ante ambientes químicos agresivos sufren modificaciones estructurales y pierden capacidad de adsorción; sin embargo, gracias a la inclusión de grupos funcionales por técnicas de injertos inducidos por radiación gamma, por copolimerizaciones con entrecruzantes, o por modificaciones químicas que incorporen monómeros vinílicos en su cadena, es posible obtener materiales resistentes sin sacrificar capacidades de adsorción.

Inspirados en la estructura funcional de las SH; compuestas principalmente por anillos aromáticos policarboxílicos; se propuso desarrollar materiales de naturaleza polimérica, utilizando como material base el ácido piromelítico (ácido 1,2,4,5-bencentetracarboxílico), un análogo sintético de los ácidos fúlvicos (fase soluble y de menor peso molecular de las sustancias húmicas). El ácido piromelítico no es polimerizable *per se* (utilizando radiación gamma), sin embargo, es posible incorporar grupos polimerizables (grupos alílicos) gracias a reacciones de esterificación selectiva con alcohol alílico con el objetivo de formar materiales sólidos mucho más estables y aptos para su aplicación en la técnica de extracción en fase sólida. El alcohol polivinílico (PVA) es un candidato prometedor como un segundo monómero hidrofílico, ya que posee buena resistencia química y contribuye al mejoramiento de las propiedades mecánicas.^[20]

❖ Disminución de costos

De poco puede servir un material que requiera altos costos en su fabricación o aplicación. La industria química, como muchas otras, se rigen por cuestiones económicas, por lo tanto, se propuso utilizar una técnica que en principio puede



parecer costosa, pero haciendo un balance general se compensa con su simplicidad y rendimiento.

Dentro de las técnicas de polimerización existentes, se pueden mencionar: polimerizaciones catiónicas, aniónicas, por condensación, por radicales, por transferencia de cadena, por adición, etc.,^[21] cada una con características particulares y ventajas. Después de un análisis individual, se optó por utilizar la polimerización inducida o iniciada por radiación gamma debido a que evita el empleo de iniciadores químicos, permite llevar a cabo la reacción a temperatura ambiente, de manera uniforme, y con una inversión baja. Los costos disminuyen si se considera que se pueden procesar varas muestras al mismo tiempo, con tiempos de irradiación moderados y con procesos de purificación sencillos, aunque debe considerarse que se requieren de instalaciones y dispositivos especiales (irradiador gamma) que son de alto costo.

❖ Selectividad

En el rubro de selectividad, la técnica de impresión iónica fue la respuesta que se propuso. La impresión iónica representa una clase de materiales con una alta selectividad, gracias a técnicas de polimerización que propician la formación de sitios de unión específicos para el reconocimiento de un analito determinado. Al sintetizar polímeros contruidos específicamente para retener iones uranilo, se ofrece reconocimiento por tamaño, carga y geometría de complejación; por lo que es posible discriminar entre iones disueltos fisicoquímicamente similares, que por otras técnicas requerirían de procesos extra de purificación, y, por lo tanto, aumento en los costos.

Alcances y limitaciones

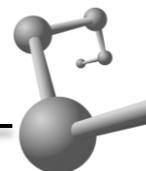
Dentro de los alcances del proyecto se planteó la obtención de los materiales y la evaluación de su capacidad de extracción, pero sin pretender aún ser un material final, sólo se sientan las bases para que en un futuro sea posible desarrollar materiales basados en ácidos fúlvicos provenientes de suelos, o posiblemente a



partir de la oxidación de azúcares. El objetivo final de la línea de investigación es obtener polímeros a partir de ácido fúlvicos naturales, así que el primer paso, fue la obtención de materiales a partir de análogos sintéticos de los ácidos fúlvicos, para después trasladar el procedimiento experimental al terreno natural. Los procedimientos empleados no solo podrán ser útiles para materiales con impresión para uranilos, sino que pueden ser aplicados para la extracción de otros iones metálicos similares. De acuerdo con la investigación bibliográfica realizada, no se encontraron trabajos referentes al desarrollo de materiales de extracción con las características presentadas, por lo que la información presentada es un esfuerzo inicial con muchas perspectivas de desarrollo a futuro.



Hipótesis

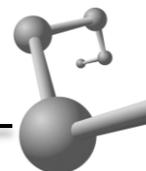


Los ácidos fúlvicos son compuestos de origen natural, con una alta capacidad de extracción, y que bajo modificaciones químicas apropiadas es posible desarrollar materiales poliméricos para la extracción de iones uranilo en solución acuosa. Resinas poliméricas impresas iónicamente utilizando ácido 4,6-bis((aliloxi)carbonil) isoftálico y ácido 2,5-bis((aliloxi)carbonil) tereftálico como materiales base, son capaces de extraer selectivamente iones uranilo en solución acuosa, debido a la alta densidad de grupos carboxílicos en su estructura.

Irradiando soluciones de ácido dialilpiromelítico (DAPY) con rayos gamma, se polimerizan materiales entrecruzados gracias a la presencia de dobles ligaduras en el monómero, por encima de procesos degradativos, ya que la presencia de anillos aromáticos disminuye las reacciones de descarboxilación del compuesto.



Objetivos



❖ Objetivo general

Obtener poliésteres aromáticos policarboxílicos impresos iónicamente utilizando la unidad básica de los ácidos fúlvicos (ácido dialilpiromelítico) para la retención de iones uranilo (UO_2^{2+}) en soluciones acuosas.

❖ Objetivos particulares

- Realizar un compendio de la información existente respecto a la química del uranio, situación mundial, técnicas de extracción y materiales desarrollados bajo la técnica de impresión molecular para retención de iones uranilo.
- Estudiar el impacto de la radiación gamma en el grado de descarboxilación del ácido piromelítico (PMA) en solución acuosa, para evaluar su viabilidad como monómero para reacciones de polimerización inducidas por radiación.
- Sintetizar ésteres de compuestos policarboxílicos aromáticos mono-, di- y tetra-sustituidos con alcohol alílico, para ser empleados como monómeros funcionales. Evaluar su capacidad de intercambio catiónico y caracterizarlos por FTIR y RMN-H.
- Desarrollar materiales por reacciones de polimerización inducidas por radiación gamma con impresión iónica (específicos para iones uranilo, UO_2^{2+}), con monómeros mono- y diesterificados, bajo distintas dosis de radiación absorbida.
- Evaluar la capacidad de extracción (Q) de las resinas modificando las características fisicoquímicas del medio, tales como, temperatura, tiempo de extracción y pH.
- Efectuar estudios de retención de iones UO_2^{2+} en solución acuosa con las resinas sintetizadas con/sin impresión iónica, evaluando el efecto de la impresión iónica en la capacidad de extracción.



- ❖ Efecto de la radiación gamma en soluciones de ácido piromelítico (PMA)
 - Dosis 0-100 kGy
 - 2 sistemas: PMA y complejos de piromelitato de uranilo (UO_2^{2+} -PMA)
- ❖ Síntesis de monómeros
 - Método de Fisher (alcoholisis ácida)
 - Ácido dialilpiromelítico (DAPY)
 - Ácido tetralilpiromelítico (TAPY)
 - Método de Paine III
 - Ácido Monoalilpiromelítico (MAPY)
 - Ácido Dialilpiromelítico (DAPY)
- ❖ Polimerización de resinas
 - Polimerización inducida por radiación gamma
 - Dosis 0-120 kGy
 - Polímeros sin impresión iónica (NIP) (MAPY y DAPY)
 - Polímeros con impresión iónica (IIP) (UO_2^{2+} -DAPY)
- ❖ Estudios de retención
 - Máxima capacidad de extracción (Q mg/g)
 - NIP
 - IIP
 - Temperatura (15-85 °C)
 - pH (3-9)
 - Ciclos de extracción (3 ciclos de adsorción/desorción)

Modificando las variables antes mencionadas, se buscó establecer relaciones de causalidad entre la dosis y condiciones de extracción, con la capacidad de extracción de uranio en solución acuosa.



En el mercado existe una amplia variedad de materiales de extracción, pero no existen materiales universales que trabajen para cualquier analito o bajo cualquier ambiente químico. Una resina que puede resultar útil y eficiente para retener un catión, puede no serlo para otro, y menos aún si la especie es aniónica. La estructura del adsorbente dependerá de la carga, tamaño, hidrofiliidad, electrofilicidad o nucleofilicidad del adsorbato, y con base en ello, los adsorbentes presentarán su máximo desempeño bajo condiciones de extracción específicas, por consiguiente, un conocimiento profundo de las principales características fisicoquímicas del analito que se desea retener y su especiación bajo las condiciones de extracción, aumentarán las probabilidades de éxito en el diseño de resinas para el analito en cuestión. En el siguiente apartado se presenta una breve reseña de las principales características del uranio, del ácido piromelítico, y los principales principios y conceptos que involucra la técnica de impresión iónica, así como la polimerización inducida por radiación gamma.

1.1. Uranio (U)

El uranio es el elemento más pesado de ocurrencia natural, fisionable y radiactivo. Descubierta por Klaproth en el año de 1789, pero aislado como un metal puro por Peligot en 1842.^[22] Es miembro de la serie de los actínidos, y a pesar de lo que pudiera creerse, no es tan raro o poco abundante. Entre los elementos radiactivos es el de mayor abundancia en el planeta,^[23] y en general, es el 48^{vo} elemento presente en la corteza terrestre ($7 \times 10^{-8}\%$); es más abundante que elementos como el mercurio, antimonio, oro, plata o cadmio. No solo es de ocurrencia natural, sino que además es omnipresente, es decir, se encuentra



Figura 1. *Torta amarilla (Yellowcake), el cual contiene alrededor de 80 % de U_3O_8 . (© 2017 Energy Fuels Inc., all rights reserved)*



en prácticamente todo (rocas, suelos, cuerpos de agua y hasta dentro de nosotros mismos) aunque en concentraciones bajas. Su abundancia promedio en la corteza terrestre es de 2.8 ppm (0.00027 %),⁵ aunque en poco más de 200 minerales, como la uraninita (UO_2), las concentraciones pueden alcanzar hasta 40 000 ppm. En regiones con alta concentración de fosfatos (depósitos utilizados para el desarrollo de fertilizantes) está presente en niveles que van de las 7 a 125 ppm,^[24] mientras que en cuerpos de agua superficiales (EUA) la concentración puede ir de 1-10 $\mu\text{g/L}$, y en aguas profundas de 1-120 $\mu\text{g/L}$.^[25]

Entre la población se le considera como un material sumamente peligroso y explosivo, aunque sin duda, la falta de información y el equivocado uso de la energía nuclear han fomentado dichas aseveraciones.

1.1.1. Propiedades físicas

Es un metal brillante, plateado, denso, fuertemente electropositivo, ligeramente paramagnético, dúctil, maleable y pobre conductor de la electricidad. Además de ser fluorescente, presenta triboluminiscencia, que es la propiedad de la materia donde se emite luz cuando es sometida a tensión o fuerza mecánica.

Aun sin conocimiento del poder de destrucción que era capaz de generar o de su radiactividad (véase sección 1.1.3), el metal era empleado para dar coloración o el efecto fluorescente a cerámicos y vidrios en el siglo XVIII, aunque sin duda la característica física principal por la cual el uranio era utilizado, es por su alta densidad. Con una densidad de 19.1 g/cm^3 , alrededor de 70% más denso que el plomo, es uno de los metales más densos que existe en la naturaleza, por lo que era ampliamente utilizado para la construcción de blindajes y cabezas de misiles⁶.

⁵ Concentración promedio en corteza terrestre. En agua de mar la concentración promedio es de 0.003 ppm. [<http://www.world-nuclear.org> (fecha de consulta: 6/1/17)].

⁶ El uranio era utilizado en las cabezas de misiles no solo por su densidad, sino por sus propiedades pirofóricas.



En la Tabla 1 se muestra un resumen de sus principales características físicas y químicas del metal.

Tabla 1.- Características físicas y químicas del uranio

Símbolo	U
Número atómico	92
Peso atómico	238.02891(3) ⁽⁷⁾
Punto de fusión	1132 °C (2070 °F) ⁽⁷⁾
Punto de ebullición	4131 °C (7467.8 °F) ⁽⁷⁾
Configuración electrónica (estado gaseoso)	[Rn] 5f ³ 6d ¹ 7s ²
Densidad	19.1 g/cm ³ ⁽⁸⁾
Estados de oxidación	2,3,4,5 y 6

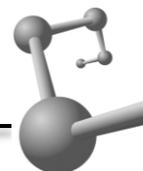
1.1.2. Propiedades químicas

El uranio es un elemento muy reactivo, se comporta como un ácido fuerte de Lewis y como un oxidante. Puede ser fácilmente disuelto, precipitado y transportado en cuerpos de agua. Con una configuración electrónica [Rn] 5f³ 6d¹ 7s² tiende a perder hasta 6 electrones de su capa de valencia para tomar estados de oxidación II, III, IV, V y VI, de los cuales, los estados IV y VI son de los que más compuestos estables se han logrado identificar.^[26]

Para los primeros elementos de la serie de los actínidos, los electrones de los orbitales 6d presentan energías menores a los orbitales 5f, razón por la que primero se ocupan los orbitales 6d antes que los 5f al avanzar en la serie. A diferencia de los lantánidos, los orbitales f no se encuentran protegidos por las capas 6s y 6p, y el gap de energía entre las configuraciones 5fⁿ 7s² y 5fⁿ⁻¹ 6d 7s² es menor a la que presentan los lantánidos correspondientes. La desprotección de los orbitales 5f facilita su disponibilidad para formar enlaces y tomar parte en la

⁷ M.E. Wieser, T.B. Coplen Pure Appl. Chem. 83, 359 (2011)

⁸ C.R. Hammond, CRC Handbook of Chemistry and Physics, 2nd edition (2011)



formación de compuestos con estados de oxidación más altos, aunque se cree que los orbitales involucrados en la formación de coordinaciones son los $6d$.^[27] En cualquier caso, ya sea por la participación de orbitales $6d$ o $5f$, el uranio tiene la capacidad de establecer enlaces de coordinación con ligantes electrodonadores (sulfatos, carbonatos, fosfatos, hidroxilos, etc.) en diferentes números y geometrías de coordinación.^[28]

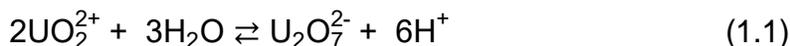
El uranio reacciona con casi todos los elementos no metálicos y con sus compuestos binarios. Se disuelve en HCl y HNO_3 , pero muy lentamente en ácidos no oxidantes como H_2SO_4 , H_2PO_4 o HF . El uranio metálico es inerte en relación con los álcalis, pero la adición de peróxido provoca la formación de peruranatos, los cuales son solubles en agua. El diagrama de fases para el sistema U-O es muy complicado, con algunas fases compuestas y no definidas. Forma distintas especies y mezclas de ellas que, con distintas variaciones en el medio, se intercambian con suma facilidad. Empezando por la especie más simple que es el monóxido de uranio (UO); el cual es un gas poco estable por debajo de $1800\text{ }^\circ\text{C}$ ($3270\text{ }^\circ\text{F}$); seguido por las especies UO_2 y UO_3 ; que muestran un diagrama de fases complejo, en el cual aún hoy en día existe controversia respecto a sus parámetros y límites; hasta compuestos con alto contenido de oxígeno como es el comúnmente llamado “torta amarilla” (U_3O_8) (Figura 1).

Para aplicaciones nucleares, los halogenuros constituyen el grupo de compuestos más importantes por su estabilidad y facilidad de preparación. En específico el hexafluoruro de uranio (UF_6); que en condiciones normales es muy volátil; se utiliza para la separación de isótopos ($^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$) y enriquecimiento de uranio para combustibles nucleares.

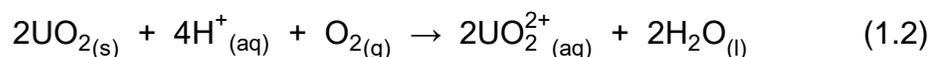
Hablando de especies presentes en solución acuosa, según el pH y el potencial del medio, el uranio presenta reacciones de hidrólisis para formar uranilos (UO_2^{2+}) en medios ácidos, óxidos en condiciones neutras (UO_2 o U_4O_9) y diuranatos ($\text{U}_2\text{O}_7^{2-}$) en medio básico.^[29] La reacción general del equilibrio que se establece en solución acuosa de acuerdo a la acidez del medio, se muestra en la ecuación (1.1).



En medios ácidos el equilibrio se encuentra desplazado a la formación de uranilo (UO_2^{2+}), mientras que en medios básicos, la especie principal serán los diuranatos ($\text{U}_2\text{O}_7^{2-}$).^[30]



En medios fuertemente reductores, el uranio se encuentra como uraninita (UO_2), pero en presencia de oxígeno y protones, se oxida para generar iones uranilo en solución.



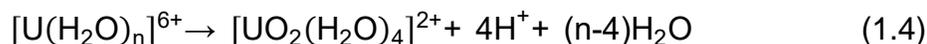
Mientras que, en medios fuertemente oxidantes y temperaturas elevadas, el nitrato de uranilo forma octóxido de triuranio.^[23]



Bajo condiciones ambientales, los iones uranilo son la especie preponderante del uranio, por lo que se profundizará en las características de dichos iones.

1.1.2.1. Uranilo (UO_2^{2+})

Bajo condiciones ambientales el uranio generalmente lo encontraremos como U(VI). La hexavalencia se produce por la pérdida de los 6 electrones de su capa de valencia, adoptando una configuración electrónica de [Rn]. Los orbitales vacíos disponibles por la pérdida de electrones son ocupados por coordinaciones con moléculas de agua del ambiente, que, a su vez, son hidrolizadas de acuerdo con la reacción siguiente:



La especie resultante es un dioxocación de uranio llamado uranilo, con alta estabilidad y de fórmula química UO_2^{2+} . El uranilo es un ion molecular lineal con enlaces U-O con longitudes que van de los 150 a los 208 pm, dependiendo del tipo



de ligante al que se encuentre coordinado (1.7 a 1.9 Å cuando se encuentra libre).^[12] Los enlaces en este intervalo de distancia corresponden a un carácter múltiple entre los átomos de uranio y oxígeno, con pares de electrones libres en la misma línea de la molécula, pero ubicados en orbitales orientados al exterior del metal central (Figura 2). En el ion UO_2^{2+} los oxígenos contribuyen con 12 electrones p que llenan los orbitales de enlace, dando como resultado un enlace triple.^[31]

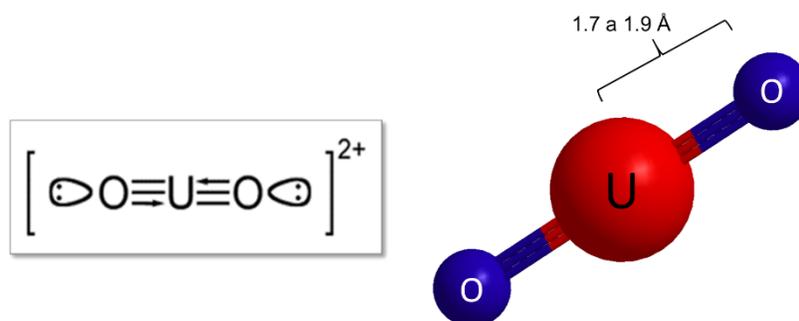
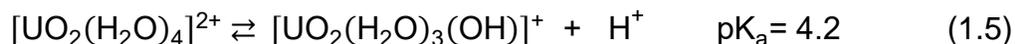


Figura 2. Estructura molecular del ion uranilo (UO_2^{2+})

La mayoría de los compuestos de U(VI) se encuentran como compuestos con uranilo (UO_2^{2+}), con excepción de algunos compuestos moleculares tales como UOF_4 , UF_6 , UCl_6 y algunos alcóxidos como $\text{U}(\text{OMe})_6$. Los iones UO_2^{2+} solvatados, se comportan como ácidos de Arrhenius, ya que son capaces de liberar protones al medio de acuerdo con el equilibrio mostrado en la ecuación 1.5, en donde moléculas de agua son reemplazadas por iones hidroxilo. Esto explica el carácter débilmente ácido que posee, a diferencia del uranio metálico que es un ácido fuerte de Lewis.



Además de ser una molécula cargada (ion molecular), el uranio central aun presenta disponibilidad de orbitales en el plano ecuatorial para alojar electrones de ligantes donadores. Si ubicáramos el ion en un plano de 3 ejes, con los átomos de oxígeno situados en el eje vertical, el uranio central es capaz de formar enlaces de coordinación en el plano ecuatorial con 4, 5 o 6 ligantes,^[27] siendo el número de



coordinación 5 el más común.^[32] El número de ligantes coordinados dependerá del tipo, tamaño y denticidad (monodentado o bidentado). Por ejemplo, el número de coordinación 4 se encuentra generalmente cuando el ion está complejado por ligantes con efecto estérico, mientras que el número de coordinación de 6 se presenta cuando los ligantes son multidentados de “mordida pequeña”, es decir, que la distancia entre los ligantes es pequeña, formando ángulos menores a 60°.^[12] Es gracias a dicha capacidad de formar coordinaciones con ligantes donadores de electrones, que se ha desarrollado investigación acerca de la interacción química del uranio con ligantes tanto orgánicos (O-donadores y N-donadores) como inorgánicos (óxidos, fluoruros, silicatos, fosfatos, carbonatos, etc.), especialmente en la industria de la extracción minera, tratamiento de residuos y reciclaje/separación de combustibles quemados.

1.1.3. Radiactividad

Se conocen 25 isótopos distintos del uranio, todos ellos radiactivos, aunque el uranio presente en la naturaleza se compone solo de una mezcla de tres isótopos con abundancias⁹ que van de 0.0053 % a 0.0057 % para ^{234}U , 0.7199 % a 0.7207% para ^{235}U y 99.2737 % a 99.2749 % para ^{238}U .^[33] Al ser un *elemento primordial*, sus isótopos son miembros de dos de las tres series de decaimiento natural que existen, el ^{238}U y ^{234}U pertenecen a la serie del Uranio (con el ^{238}U como cabeza de serie), mientras que el ^{235}U es cabeza de la serie del Actinio.

A pesar de ser un elemento radiactivo y ser catalogado como el ejemplo por antonomasia de radiactividad, su emisión es muy baja. Sus radioisótopos naturales son emisores alfa con energías entre los 4 y 5 MeV (Tabla 2), acompañados con gammas de baja energía. La vida media de sus isótopos naturales es de 2.455(6) $\times 10^5$ años para el ^{234}U , 7.04(1) $\times 10^8$ años para el ^{235}U , y de 4.468(3) $\times 10^9$ años para

⁹ Las abundancias isotópicas generalmente se reportan como valores promedios, ya que presentan ligeras variaciones de acuerdo con las condiciones fisicoquímicas de la zona de muestreo.

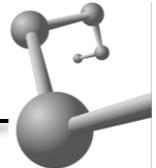


el isótopo más abundante que es el ^{238}U . El hecho de que tengan vidas medias tan largas significa que sus actividades o número de desintegraciones por segundo (dps) son muy bajas. Los valores de actividad específica para cada uno de los radioisótopos y para el uranio natural se muestran en la Tabla 3

Tabla 2. - Propiedades radiactivas de los componentes del uranio natural

	Abundancia	Tiempo de	Núcleo	Modo de	Energía α	Intensidad	
	(promedio) ^a	vida media ^a					hijo
	%	($t_{1/2}$)			MeV	%	
		años		%			
^{234}U	0.0054 (5)	$2.455(6) \times 10^5$	^{230}Th	α	100	4.7746(14)	71.38(16)
				FS	1.6×10^{-9}	4.7224(14)	28.42(9)
				Mg	1×10^{-11}	4.6035(15)	0.200(10)
				Ne	9×10^{-12}		
^{235}U	0.7204 (6)	$7.04(1) \times 10^8$	^{231}Th	α	100	4.3954(4)	57.73(24)
				FS	7.0×10^{-9}	4.3643(4)	18.92(14)
				^{28}Mg	8×10^{-10}	4.2158(5)	6.01(16)
				^{25}Ne	$\approx 8 \times 10^{-10}$	4.5974(4)	4.77(7)
			^{20}Ne	8×10^{-10}	4.5561(4)	3.82(6)	
^{238}U	99.2742 (10)	$4.468(3) \times 10^9$	^{234}Th	α	100	4.038(5)	0.078(12)
				FS	5.5×10^{-5}	4.151(5)	21 (3)
						4.198(3)	79 (3)

FS- Fisión espontánea. Incertidumbre en paréntesis. ^a Obtenidos de ^{238}U -Nuclear Data Sheets 108, 681 (2007); ^{235}U -Nuclear Data Sheets 114, 751 (2013); ^{234}U -Nuclear Data Sheets 113, 2113 (2012).^[34] Solo se muestran las energías de las principales α , ^{234}U (6 alfas) y ^{235}U (17 alfas).



De acuerdo a la composición isotópica promedio del uranio natural y su abundancia en la corteza terrestre, la *actividad específica* promedio en suelos es de aproximadamente 2 pCi o 74 mBq/g.^[35]

Tabla 3.- Composición elemental y radioquímica del uranio natural

	²³⁴ U	²³⁵ U	²³⁸ U	Total
% Atómico	0.0054	0.72	99.275	100 %
% Peso	0.0053	0.711	99.284	100 %
Actividad (%)	48.9	2.2	48.9	100 %
Actividad en 1 g de U natural	12356 Bq	586 Bq	12356 Bq	25280 Bq

1.1.4. Usos y Toxicidad

En la actualidad, la principal aplicación del uranio es como combustible nuclear, tanto para centrales nucleoelectricas, como para reactores de potencia en vehículos del sector naval. Diversos combustibles son utilizados en centrales nucleoelectricas (UOX, MOX, UN, TRIGA fuel, etc.), pero todos ellos requieren en mayor o menor medida de uranio o derivados del mismo. Una pequeño porcentaje de uranio es utilizado para reactores de baja potencia dedicados a la investigación científica o para generación de radionúclidos con aplicaciones diversas. En tecnología nuclear, el uranio agotado del isótopo fisible ²³⁵U, se ha empleado para la fabricación de contenedores para transporte y almacenamiento de material radiactivo.

Además de los usos históricamente conocidos para el uranio como combustible nuclear, como blindaje, y de las atroces aplicaciones en la industria militar, se están desarrollando nuevas aplicaciones interesantes y prometedoras.



Debido a sus características fotosensibles, el ion UO_2^{2+} es capaz de formar especies excitadas de vida larga con potenciales aplicaciones en la fotoconversión y almacenaje de luz solar,^[36] para el desarrollo de láseres, y como catalizador químico debido a su alto número de coordinación (entre 8-10).^[37]

A pesar de ser un metal tóxico, no se encuentra en la naturaleza en cantidades apreciables (véase sección 1.1), sin embargo, si los niveles del metal aumentan, puede generar graves afectaciones en la salud de organismos vivos, aun en niveles traza. El uranio presenta toxicidad química y radiológica, de las cuales la toxicidad química es la más importante.

Al ser un ácido de Lewis fuerte y un agente oxidante, múltiples reacciones se pueden llevar a cabo afectando procesos metabólicos y biológicos del organismo, pero principalmente causa el mal funcionamiento de pulmones, páncreas e hígado.

En el apartado radiológico, aun no se han encontrado evidencias concluyentes respecto a afectaciones a la salud por la exposición externa a la radiación del uranio. El poder de penetración de las partículas alfa es muy bajo, debido a su tamaño y carga (núcleos de He) solo son capaces de penetrar unas cuantas micras de tejido, por lo que la capa externa de células muertas que cubre la piel (estrato córneo) es más que suficiente para detenerlas, razón para no considerar la dosis externa como un riesgo considerable. Por otro lado, la dosis interna o la ingesta de uranio (oral o por vías respiratorias) sí puede representar un riesgo para la salud, no obstante, que el mayor porcentaje del uranio ingerido es eliminado vía urinaria o por heces (alrededor del 90 %), el resto se deposita en diversos órganos o en hueso. Una vez que el radionúclido es incorporado al organismo, el tejido interno absorbe la totalidad de la radiación durante toda la vida biológica del metal. Es por ello que la Organización Mundial de la Salud (OMS) y la Agencia de protección ambiental en los Estados Unidos (United States Environmental Protection Agency, USEPA) han establecido estrictas regulaciones respecto a la cantidad máxima de uranio en agua para beber en 0.030 mg/L.^[25] y un límite para considerar a una superficie



contaminada de 1000 dpm/100 cm² para material removible y de hasta 5000 dpm/100 cm² fijos.^[24]

A pesar de que el uranio presenta reacciones de fisión espontánea (Tabla 2), soluciones acuosas homogéneas de uranio natural no presentan reacciones nucleares en cadena, independientemente de la concentración. Para que una solución de uranio natural pueda alcanzar criticidad, se requiere un grado de enriquecimiento de alrededor de 1 % de ²³⁵U. Los átomos de hidrógeno del agua funcionan como moderador de los neutrones emitidos por procesos de fisión del ²³⁵U, por lo que la relación entre átomos físi les/ átomos moderadores sería muy baja y no se alcanzaría nunca la criticidad.

No obstante que es un emisor alfa de baja toxicidad radiológica por exposición externa, se tomaron las medidas de seguridad requeridas para el manejo de material radiactivo y tratamiento de residuos, de acuerdo con la normatividad y dosis que exige la CNSNS.

1.1.5. Producción mundial

Se conocen un par de cientos de minerales donde el uranio se encuentra en mayores niveles que la concentración promedio (2.8 ppm), pero solo en unos cuantos como son la uraninita, pechblenda, carnotita, autunita, torbenita, schoepita, uranofano y coffinita, poseen la cantidad suficiente de uranio para ser de interés pecuniario.

La Figura 3 muestra las proyecciones para los centros de producción respecto a las fuentes existentes y comprometidas (columnas azules); y las fuentes existentes, comprometidas, planeadas y estimadas en centros de producción (columnas grises); para la categoría de menos de US\$ 130 /kgU hasta el año 2035. Para poder satisfacer un escenario de alta demanda en los próximos años simplemente por fuentes primarias, se deberá echar mano de la producción total (incluyendo la existente, planificada y pronosticada), lo que difícilmente se puede realizar ya que



generalmente la capacidad de extracción se ubica en un 85 % del total, además de que deberán de concretarse los proyectos planeados y las perspectivas a futuro para la explotación de nuevas minas.

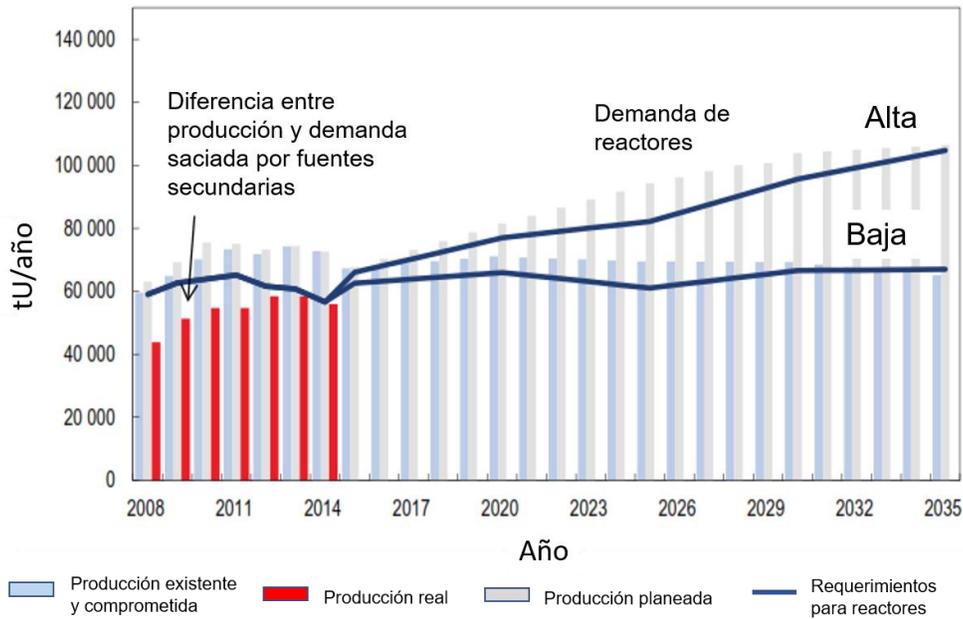


Figura 3. Producción de uranio con proyecciones hasta el año 2035 contrastada bajo escenarios de alta y baja demanda ^[10]

De acuerdo a información del OIEA, se estima que los recursos de uranio convencionales en el planeta (conocidos y estimados) se ubican en las 14.4 millones de toneladas, mientras que la cantidad proveniente de fuentes no convencionales puede estar en las 434.2 millones de toneladas.^[38] Las fuentes convencionales incluyen depósitos minerales en territorio continental (minas), depósitos o menas de otros metales donde el uranio sea obtenido como un subproducto o coproducto de la extracción minera, y fuentes de extracción secundarias como son las reservas y algunas otras industrias de menor concentración. Del lado de las fuentes de extracción no-convencionales encontramos la extracción de arcillas y del más importante reservorio de uranio en el planeta, el agua de mar.

Los depósitos o menas se clasifican de acuerdo con la concentración media en el mineral. Depósitos de grado medio tienen concentraciones entre 1,000-5,000

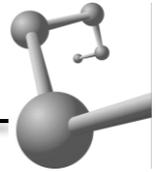


ppm de U, y menos de alto grado poseen entre 10,000 y 40,000 ppm. Pero la concentración no es el único factor por considerar para clasificar un depósito como “económicamente viable”, la forma química en la que se encuentre el uranio es determinante en el costo final de extracción. Para que un depósito de uranio sea considerado como explotable debe contener uranio en concentraciones mayores a 1,000 ppm, o en concentraciones menores pero en una especie química que sea fácilmente extraíble por métodos comunes (extracción en soluciones de H_2SO_4 o $CaCO_3$).^[39] En algunas partes del planeta existen depósitos minerales con una elevada concentración del metal, pero debido al precio del uranio y a la forma química en la que se encuentra ocluido el metal, se vuelve inviable su explotación.

La concentración y la especiación del uranio obligaron a desarrollar un sistema de clasificación o categorización basado en el costo de extracción, donde el límite para considerar a un depósito como económicamente viable¹⁰ son los US\$ 130 /kgU. Existen depósitos donde un tratamiento ácido ligero es suficiente para extraer el uranio con un costo aproximado de US\$ 40 /kgU, pero también existen depósitos donde el costo se eleva a los US\$260 /kgU o más. Por debajo de los US\$ 130 /kgU se estima que existen en el planeta alrededor de 5.7 Mt, si lo comparamos con el total (14.4 Mt) no representa ni la mitad de los depósitos.

Hablando de la demanda mundial de uranio, de acuerdo a información publicada en el “red book” realizado por la OIEA, el cual es un almanaque generado anualmente informando a la comunidad internacional acerca del mercado del uranio, se alcanzó un consumo de 63,000 ton para el año 2016,^[7] que incluye la cantidad de uranio consumida para reabastecer reactores nucleares (tanto de generación de potencia como de investigación), así como lo utilizado en el sector naval. Comparando la demanda con la producción mundial para el mismo año

¹⁰ La viabilidad económica es variable y está fuertemente ligada a las condiciones del mercado. El sistema de clasificación tiene las categorías de < USD 45 /kgU, < USD 80 /kgU, < USD 130 /kgU y < USD 260 /kgU. En la actualidad se ha fijado el “piso” en los USD 130 kg/U, pero sin duda esto puede cambiar.



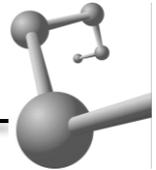
(55,975 tU), observamos un déficit que fue cumplimentado gracias a fuentes de extracción secundarias.

Debido al aumento sostenido en la demanda de uranio por la construcción de más reactores nucleares, y la necesidad de fuentes de producción de energía eléctrica “limpia”, la inversión para la exploración y desarrollo de minas se ha visto incrementada desde 1945 a la fecha, alcanzando los US\$ 16 billones (10^9) para el periodo 2004-2013, y sólo para el año 2015, se gastaron US\$ 2.9 billones. A pesar de que representó una disminución del 10 % con respecto a lo gastado en el 2013 (particularmente en este periodo, los precios del uranio eran muy bajos y por lo tanto la inversión en explotación se vio castigada), aun así, la búsqueda de nuevos depósitos es un tema prioritario en la industria nuclear mundial.

Específicamente en nuestro país, la extracción histórica de uranio en México no rebasa las 49 toneladas hasta el año 2014. No somos un país especialmente “nuclear”, pero si existiera un mayor apoyo para la industria nuclear y para desarrollar proyectos científicos referentes a técnicas de extracción de uranio que no necesariamente involucren depósitos minerales de uranio, la situación podría cambiar.

1.1.6. Técnicas de extracción

En la actualidad, se cuenta con una nutrida baraja de alternativas en lo que a métodos de recuperación de uranio se refiere, p. ej., precipitación o coprecipitación química, reducción química, extracción con solventes, ultrafiltración micelar, intercambio iónico orgánico o inorgánico, procesos de adsorción, extracción por técnicas biotecnológicas (microorganismos), ultrafiltración por medio de membranas, hidrogeles, extracción por nanotubos de carbono, materiales



magnéticos (óxidos de hierro en grafeno), cromatografía de exclusión, separación química multietapas y flotación.^[11,40–43]

Un método muy socorrido es a través de la formación de complejos con TBP (tributilfosfato) del tipo $[UO_2(NO_3)_2(tbp)_2]$, los cuales son insolubles en fase acuosa. Solo se requieren extracciones sucesivas en una solución de TBP/queroseno (el queroseno disminuye la viscosidad del TBP) para obtener buenos rendimientos y pocas interferencias.^[41] Es evidente que el principal problema del método es la importante generación de residuos tóxicos al ambiente, un área de oportunidad que se debe explotar en investigaciones futuras.

En la industria minera se utilizan solo unos cuantos métodos, escalados y optimizados para minimizar costos (Figura 4). El “lixiviado in situ” es el principal con un 51 % de la producción total; minería subterránea (27%); la minería a cielo abierto (14%); la recuperación de coproductos y subproductos de las operaciones de cobre y oro (7%), lixiviación en masa (heap leaching) (<1%) y otros métodos (<1%).

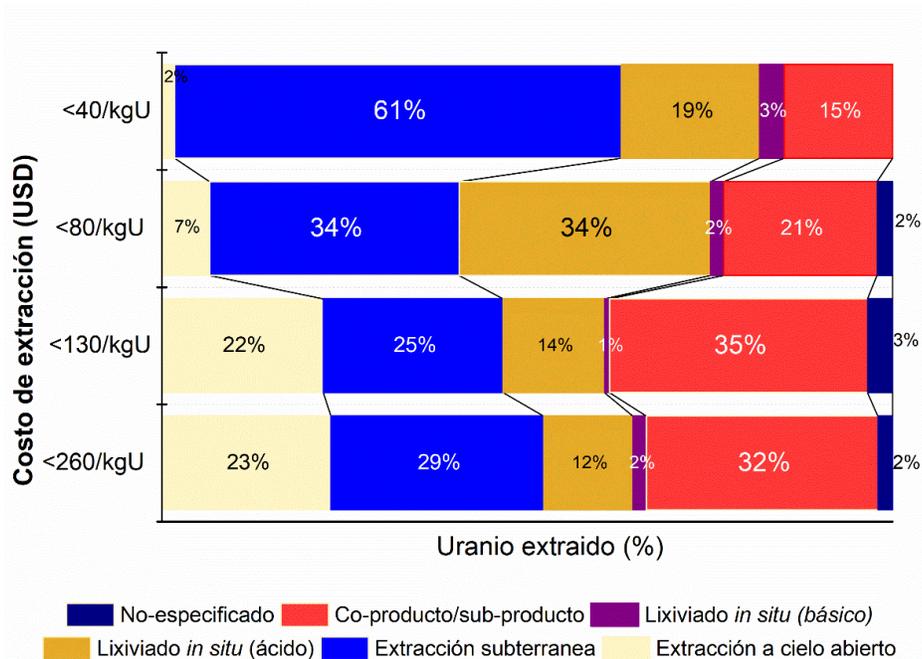


Figura 4. Distribución de las técnicas de producción de uranio empleadas en la actualidad para fuentes “razonablemente aseguradas”.^[10]



Analizando el porcentaje que representan los procesos de extracción de uranio como coproducto o producto secundario, podemos apreciar que el grueso de la técnica se presenta en las categorías de mayor costo (entre US\$ 130 /kgU y US\$ 260 /kgU). Cuando el uranio se extrae como un subproducto o coproducto, se encuentra en solución con una mezcla de iones que generan interferencias en los subsecuentes procesos de extracción, elevando los costos, aun así, la extracción de uranio como subproducto se ubica en la segunda posición, solo por debajo de la extracción subterránea, la cual, por mucho, es la más utilizada. Los costos se amortiguan un poco gracias a la explotación de la materia prima principal de la mena, aunque sería deseable el desarrollo de mejores métodos con mayor selectividad. Además de que todos los métodos que involucran procesos de lixiviado utilizan extracción por solventes o procesos de intercambio iónico (resinas o cristales) para el aislamiento del metal, es aquí donde radica la importancia del desarrollo de materiales para extracción en fase sólida que sean más eficientes y eficaces.

1.1.7. Técnicas de detección de uranio

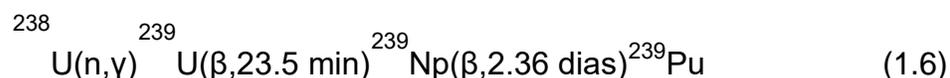
La concentración de uranio no solo se puede realizar midiendo sus propiedades físicas o químicas, sino que existen métodos radiométricos con una alta sensibilidad y precisión. Es posible determinar la concentración de uranio por métodos gravimétricos, volumétricos, colorimétricos, fluorimétricos, radioquímicos y espectroscópicos. La selección del método apropiado dependerá de diversos parámetros, tales como; el propósito del análisis; naturaleza del analito; concentración de uranio; la presencia y concentración de otras especies en la matriz; la metodología e instrumental disponible; rapidez, sensibilidad y precisión requerida.

Ya que el uranio es un elemento radiactivo, las técnicas radiométricas suenan como una excelente alternativa para su determinación. Medir de manera directa la



radiación del uranio puede resultar complicado debido a la baja energía de las gamas emitidas y su largo tiempo de vida media, sin embargo, es posible detectar la radiación de alguno de sus hijos (espectrometría alfa, beta o gamma) y por ecuaciones de equilibrio, calcular la concentración de uranio. Con un sistema bien ajustado y con detectores de NaI(Tl) es posible alcanzar límites de detección de 20 ppm.^[44]

El análisis por activación neutrónica sobresale por su sensibilidad, aunque con el inconveniente que requiere de un reactor nuclear para alcanzar los flujos de neutrones requeridos.¹¹ El radionúclido de mayor abundancia (^{238}U) experimenta captura neutrónica para generar ^{239}U , el cual decae por emisión beta que es fácilmente detectable, o por la emisión beta del ^{239}Np .

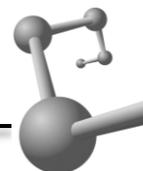


Otra alternativa es el análisis por fluorescencia de rayos X, la cual es una técnica multielemental, rápida y con una buena sensibilidad.¹² En una sola medición se pueden analizar las concentraciones de varios metales, gracias a la detección de rayos X característicos producto de transiciones electrónicas en los átomos del material.^[45] Con instrumentos modernos se alcanzan límites de detección comparables a las técnicas radiométricas, pero con la desventaja de la autoabsorción.

Una de las técnicas analíticas más antiguas para medir uranio es por espectrofluorimetría. Cuando una molécula es excitada, un electrón absorbe energía para pasar a un nivel de energía mayor. Las moléculas en estado excitado pueden pasar por diversos estados vibracionales o rotacionales debido al exceso de energía, pero en algún momento las moléculas regresaran al estado basal, ya

¹¹ Debido a la baja concentración de uranio en muestras naturales, se requieren de flujos de neutrones muy altos para conseguir una estadística confiable en los conteos ^[96]

¹² Dependiendo de la fuente de rayos X o gamma, equipo y el arreglo experimental, la técnica puede alcanzar límites de detección de sub ppm hasta 100% de muestra, en tiempos de conteo de segundos hasta 30 min ^[45].



sea por la emisión de energía o por medio de transiciones no-radiactivas. La sensibilidad de la técnica permite determinar concentraciones en ppm.^[46] Existen distintas variaciones a la técnica, pero la mayoría de los métodos involucran mezclar la muestra con uranio con carbonatos y fluoruros.

Las técnicas espectrofotométricas se destacan por ser baratas, rápidas y accesibles a cualquier laboratorio de análisis. Con una sensibilidad que va de unas cuantas partes por millón hasta miles de ppm, sigue siendo utilizadas para el análisis en muestras simples tanto sólidas como líquidas. La condición requerida es formar especies químicas de uranio con un alto coeficiente de extinción molar, por ejemplo, el tratamiento de muestras con peróxido de hidrógeno genera peróxidos de uranilo (absortividad molar por encima de 2000) o complejos con tiocianatos (absortividad cercana a los 4000). Otra forma muy recurrida para cuantificar uranio es formando compuestos coloridos con absortividad medible. En esta categoría entra la formación de complejos coloridos con dibenzoilmetano (DBM) en solución acuosa, o en presencia de piridina que hace las funciones de solvente y de amortiguador. El complejo formado entre el DBM- UO_2^{2+} , presenta un coeficiente de absortividad 10 veces mayor (20000) al formado con peróxidos, aunque es útil cualquier reactivo con coeficientes de absortividad molar en el mismo rango que el DBM. En métodos modernos se utiliza reactivos mucho más sensibles como es el arsenazo III para U(VI) con un coeficiente de absortividad de 100000, clorofosfonazo II con 73000 y bromo-PADAP con 74000. La principal dificultad con las técnicas espectrofotométricas son los fenómenos de autoabsorción, los cuales pueden ser minimizados por eliminación de interferencias.

Los métodos gravimétricos y volumétricos se encuentran entre los de mayor exactitud, pero requieren de altas concentraciones de uranio y un tratamiento de muestra previo que elimine cualquier elemento que genere interferencias en la medición. La mayoría de los métodos gravimétricos requieren la oxidación del uranio a U_3O_8 , que es la forma oxidada más estable. El uranio puede ser precipitado con:



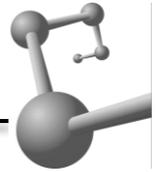
amoniaco libre de carbonatos, peróxido de hidrógeno, ácido oxálico, cupferron, 8-hidroxiquinolina, etc.

En lo que a métodos volumétricos se refiere, se utilizan titulaciones potenciométricas que oxiden U(IV) a U(VI) o que realicen el proceso inverso, titulaciones complejométricas que formen complejos con EDTA y titulaciones por precipitación con cupferron o ferrocianatos. De todas las técnicas mencionadas se destaca la titulación oxidimétrica de U(IV) a U(VI) con dicromato de potasio ($K_2Cr_2O_7$) como titulante.

Tabla 4.- Características y sensibilidad de las principales técnicas de determinación de uranio.

	Costo mínimo (US\$) ^a	Límite de detección	Aplicación
Fluorimetría	25000	0-1 ppm sólido 1 ppb en agua	Aplicable en polvos y soluciones, precisión y exactitud de moderada a pobre
Fluorimetría láser	25000	ppb	Análisis de aguas con uranio en ppb. Lixiviados de rocas y suelos Método rápido y mínima preparación de muestra
Espectrometría gamma	30000	ppm	Se asume el equilibrio secular de especies, generalmente aplicable en suelos y rocas, se requiere entrenamiento. Se reporta uranio total
Fluorescencia de rayos X	80000	10 ppm	Para su uso en concentraciones a nivel mena. Posibilidad de automatización. Fácil preparación de muestras; uranio total.
Colorimetría	10000	0.01 %	Para muestras con 0.1 % de uranio en sólidos
Volumetría	Muy bajo	0.1 %	Limitado para concentraciones en menas. No se aplica para exploración. Generalmente como técnica de confirmación
Conteo de neutrones retardados^b	500000	ppb en agua ppm en sólidos	Amplia aplicación para suelos y rocas. Se requiere abundancia isotópica ($^{235}U/^{238}U$). Posibilidad de automatizar. Debe establecerse condiciones para eliminar interferencias por Th. Muestra uranio total.
Fission Track counting^b	15000	ppb	Uso general en análisis de cuerpos de agua natural. Capacidad de analizar muestras en sub-ppb. Requiere de entrenamiento especial. Es la técnica más sensible.

^aCosto estimado considerando costo del equipo, insumos y operación (año).^[44] ^bSe asume que se cuenta con un reactor nuclear.



1.2. Sustancias húmicas (SH)

La naturaleza regula la cantidad de metales biodisponibles gracias a compuestos orgánicos con una alta capacidad de intercambio catiónico (CIC) tales como la celulosa, el almidón, el quitosano, la quitina o las sustancias húmicas; o por fases minerales como las arenas, montmorillonitas, arcillas o limos. (Tabla 5)

Tabla 5.- Capacidad de intercambio catiónico de diversos tipos de suelos

Suelo	CEC meq/100 g	Suelo	CEC meq/100 g
Arenas	1-5	Halloisita	10-40 ^a
Franco arenoso fino	5-10	illita	10-50 ^a
Lodos limosos	5-15	Clorita	10-50 ^a
Arcillas limosas	13-30	Montmorillonita	60-100
Arcillas	>30	Vermiculita	80-150
Sesquióxidos	0-3	Sustancias húmicas	100-300

^a EPA 2015.^[47]

Las sustancias húmicas son materia orgánica que ha perdido todo vestigio de organización biológica debido a la degradación microbiana,^[48] constituyendo un material polimérico, amorfo, complejo, heterogéneo y macromolecular (Figura 5).^[49] Cuando organismos vivos (animales o plantas) mueren, depositan sus restos sobre la corteza terrestre, entonces la variedad de microorganismos presentes metabolizan la materia orgánica (humificación), hasta el punto en que no son capaces de degradarla más, dejando un residuo que se denomina “sustancias húmicas” o simplemente *humus*.

La complejidad inherente a su origen las vuelve difícil de caracterizar, pero se han logrado identificar grupos funcionales como son: hidroxilos, aminas, éteres,



cadena alifáticas, anillos aromáticos y una importante abundancia de grupos carboxílicos.

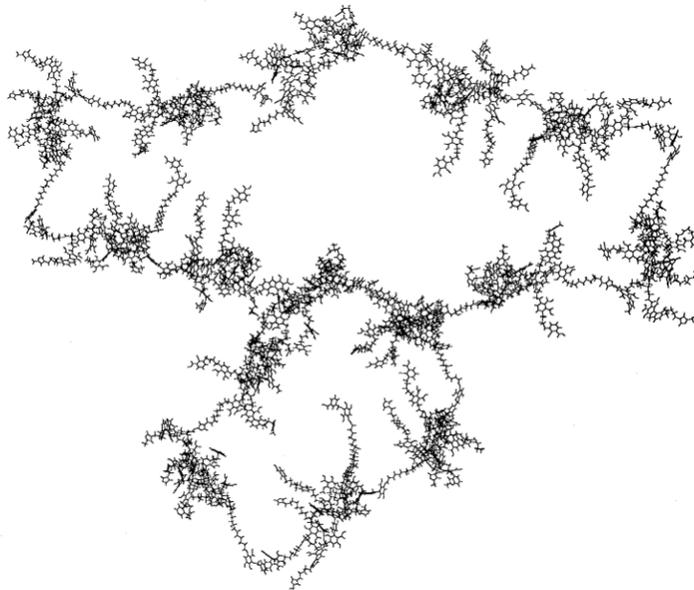


Figura 5. Ácidos húmicos- Estructura molecular propuesta para una macromolécula presente en las sustancias húmicas de suelos (3 dimensiones).^[50]

Debido a la variabilidad de la materia orgánica depositada en la superficie terrestre, así como a las condiciones ambientales (pH, temperatura, óxido-reducción, microorganismos presentes, porcentaje de humedad, etc.), las SH no presentan una estructura o peso molecular definido. Kononova propuso clasificar a las SH por el tamaño de sus macromoléculas dentro del humus, dando lugar a 3 categorías: ácidos húmicos, ácidos fúlvicos y huminas.^[51] Si ordenáramos las fracciones de menor a mayor peso molecular serían ácidos fúlvicos < ácidos húmicos < huminas.

Las huminas son la fracción de mayor peso molecular y basicidad, son insolubles a cualquier pH y constituyen el grueso de las partículas suspendidas en cuerpos de agua; los ácidos húmicos son la fracción que le sigue, tienen una mayor acidez y son solubles en el rango de pH de 4 a 14; y los ácidos fúlvicos son la fracción de



menor peso molecular (500-5000 Da), solubles a cualquier pH y presentan la mayor capacidad de intercambio catiónico (CIC) gracias a la alta densidad de grupos carboxílicos por molécula. De las distintas fracciones que componen las SH, los ácidos fúlvicos (AF) se presentan como una excelente alternativa para el desarrollo de materiales para la extracción de metales, debido a su solubilidad, estabilidad y alta CIC.

1.2.1. Ácidos fúlvicos (AF)

Al igual que las SH, los AF no presentan una estructura bien definida, pero se han propuesto estructuras moleculares comunes independientemente de su origen. En la figura 6 se muestran algunas estructuras propuestas para los AF, parecen ser disímiles, pero coinciden en la presencia de unidades constituidas por grupos aromáticos y ácidos carboxílicos. La abundancia de grupos ácido le confiere solubilidad a la molécula a cualquier pH, una condición necesaria para la síntesis de polímeros impresos iónicamente como se revisará más adelante.

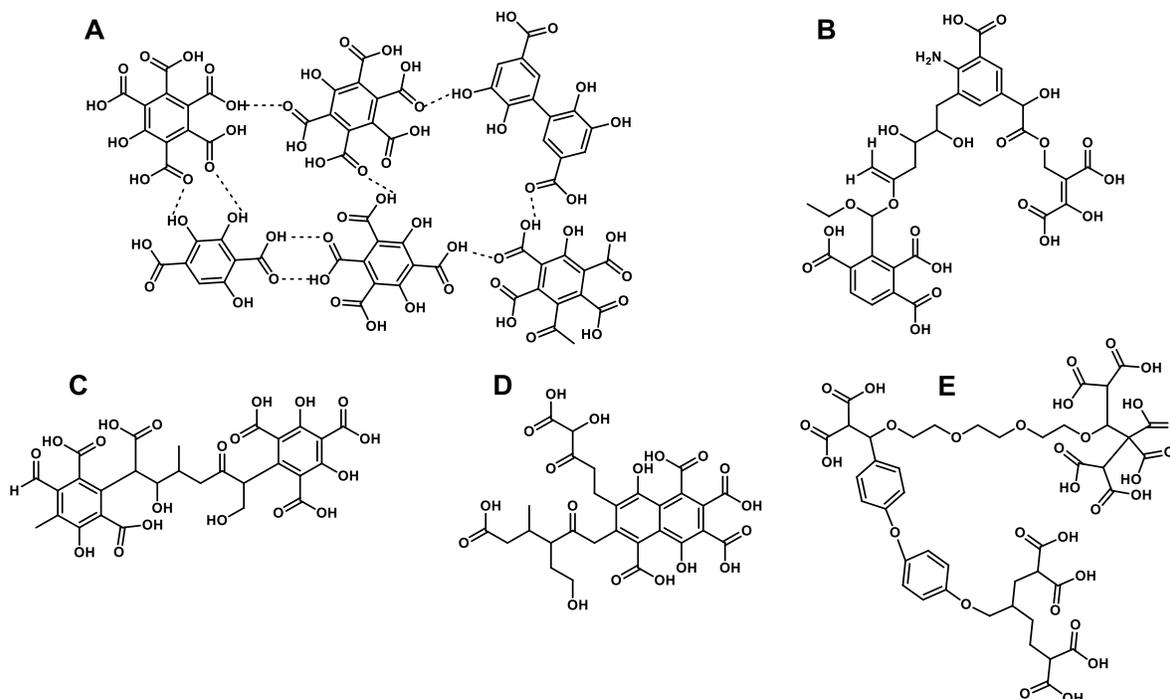
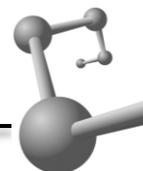


Figura 6. Ácidos fúlvicos. Estructuras propuestas por a) Schnitzer y Khan, b) Bersbo, c) Manahan, d) Buffle, e) Bergmann.^[52]



Inspirados por las estructuras de los ácidos fúlvicos en la naturaleza, se propuso desarrollar materiales poliméricos con unidades de anillos aromáticos policarboxílicos con la finalidad de retener uranio en solución acuosa. El compuesto sintético más simple con características similares a los AF es el ácido piromelítico, por lo tanto, se revisarán algunas características del reactivo.

1.3. Ácido piromelítico (PMA)

El ácido piromelítico (PMA) o ácido 1,2,4,5-bencentetracarboxílico (H_4BTEC) asemeja la configuración estructural de grupos carboxílicos en los ácidos fúlvicos, además de que ha sido utilizado como compuesto modelo para la unión de metales pesados a ácidos húmicos.^[53] El PMA es un agente quelante aromático multidentado que debido a sus cuatro grupos carboxilo (Figura 7), puede funcionar como un enlazador en materiales orgánicos o híbridos por sus diferentes modos de coordinación.^[54] En su forma de sal (piromelitados) son utilizados para la síntesis de poliimidas gracias a su baja toxicidad y reactividad.^[55] En la literatura se puede encontrar información sobre compuestos de coordinación del PMA con diferentes metales y metales de transición,^[54,56,57] pero en el caso de complejos de coordinación UO_2^{2+} -PMA la información es limitada

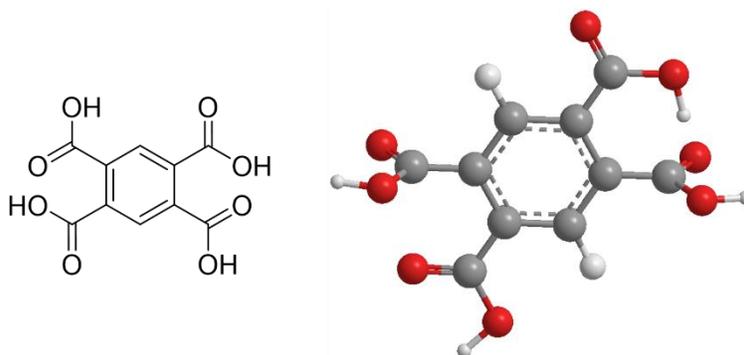
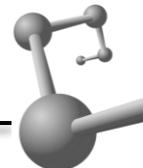


Figura 7. Ácido piromelítico- Estructura química y 3D del ácido piromelítico.



Cousson en 1986, realizó un análisis estructural de diversos complejos de uranilo con ligantes carboxilados. Para el caso específico del PMA, los sólidos cristalinos presentaron una estructura polimérica de tipo $[\text{UO}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{COO})_2(\text{COOH})_2]\cdot(\text{H}_2\text{O})_2$, la cual consiste en largas cadenas de bipirámides hexagonales en las que los oxígenos ecuatoriales provienen de dos grupos carboxilato coordinados de manera bidentada y dos moléculas de agua en las posiciones vacantes, además de dos oxígenos axiales para un número de coordinación total de ocho. También informó que el complejo guarda una relación de 1:1 entre PMA y UO_2^{2+} , sin observarse interacciones catión-catión. Ya que dos de los cuatro grupos carboxílicos del PMA se encuentran coordinados al uranilo, los dos restantes se encuentran libres, desempeñando la función de unir las cadenas poliméricas por enlaces de hidrógeno, con las moléculas de agua coordinadas al uranio central. Dicha disposición estructural forma estructuras laminares constituidas por largas cadenas de polímeros de coordinación unidos por enlaces de hidrógeno, las cuales contribuyen a la estabilidad general del complejo.^[58]

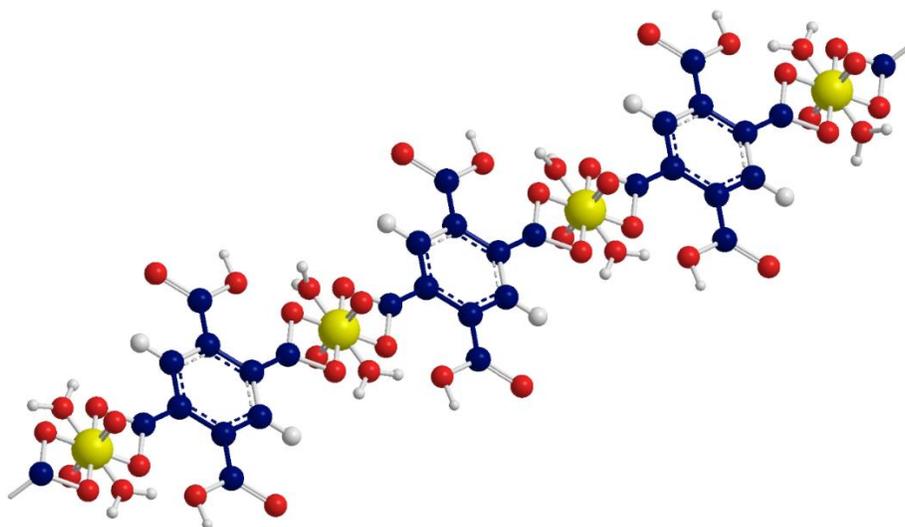


Figura 8. Estructuras lineales híbridas del ácido piromelítico con iones uranilo $\text{UO}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{COO})_2(\text{COOH})_2(\text{H}_2\text{O})_2$ ^[1]



1.4. Polímeros impresos iónicamente (IIP)

La impresión molecular genera materiales con cavidades para el reconocimiento específico de un analito llamado “plantilla” ya sea por tamaño, carga o geometría de complejación.^[59] Los sitios de unión no solo pueden ubicarse al interior del material, pueden ser injertados en la superficie de un adsorbente o construidos alrededor de la plantilla en suspensión.

La técnica de impresión molecular no es nueva, pero ha ido evolucionando y perfeccionándose con el avance de la tecnología y el entendimiento de las interacciones entre distintos tipos de moléculas y una amplia variedad de monómeros funcionales. En un principio, la técnica surgió como un esfuerzo por imitar la función de reconocimiento molecular que desempeñan las enzimas en ambientes naturales, pero con el uso de materiales sintéticos.^[60] Hoy en día, se aplica para el reconocimiento y captación de proteínas, fármacos, moléculas con actividad biológica^[61,62] y hasta metales.^[43,63–65] La técnica generalmente es conocida como “impresión molecular”, ya que inicialmente se utilizó para el reconocimiento de moléculas, pero los mismos principios y características se aplican para el caso de iones (impresión iónica).

Los polímeros con impresión molecular tienen interesantes características frente a otros materiales adsorbentes tales como:

- Alto número de sitios de unión
- Elevada área superficial y porosidad
- Rápida cinética de retención y liberación del analito
- Afinidad selectiva
- Estabilidad ante cambios térmicos/químicos/mecánicos.^[43]

Los IIP se pueden clasificar de acuerdo al tipo de interacción entre monómero-plantilla como: a) covalente,^[66] b) no-covalente,^[67] c) semi-covalente y d) interacción metal-quelato.^[68]



La impresión no-covalente involucra autoensamblaje por interacciones físicas de la molécula plantilla y el monómero funcional tales como: puentes de hidrógeno, interacciones hidrofóbicas, fuerzas electrostáticas y fuerzas de van der Waals. La ventaja que ofrece la impresión no-covalente es la amplia gama de posibles monómeros funcionales utilizables. Si bien las interacciones son de naturaleza débil



Figura 9. Principales componentes de un polímero impreso molecularmente

con respecto a la covalente, tienen a su favor la simplicidad en el proceso, fácil remoción de la plantilla y gran cantidad de posibles interacciones con moléculas orgánicas.^[69] Por otro lado, en la impresión covalente se producen enlaces covalentes por la interacción monómero-plantilla, generando sitios de unión bien definidos que aumentan la

selectividad. La debilidad del método radica en la construcción de cuellos de botella en determinadas regiones del polímero por la mayor fuerza de los enlaces covalentes, que impiden la migración del analito hacia la totalidad de los sitios de unión.^[70]

Para el caso específico de la investigación que nos atañe, la impresión metal-quelante es la que mejor se ajusta a las características de los reactivos y del problema que se buscó resolver. En estos polímeros, el analito plantilla es un metal o ion central, con la capacidad de formar enlaces de coordinación con un monómero funcional (ligante) para la construcción de los sitios de unión.

Los principales elementos que conforman un IIP son (Figura 9): plantilla (analito a retener, UO_2^{2+}), monómero funcional (ligante que establece coordinaciones con la plantilla, PMA), porógeno o disolvente (acetona), iniciador



(radiación γ) y entrecruzante (en nuestro caso el PMA esterificado hace las funciones de entrecruzante por ser bifuncional).

La síntesis de un MIP o IIP se compone de tres procesos principales:

- i. En solución se hacen interaccionar al monómero funcional con el analito plantilla. El monómero funcional se ensambla a la plantilla formando un compuesto prepolimérico. El monómero funcional contiene estructuras químicas específicas diseñadas para interactuar con la plantilla, ya sea por interacciones covalentes, no-covalentes, o las dos.
- ii. Polimerización por radicales libres en presencia de un agente entrecruzante y un solvente apropiado.
- iii. Remoción de la molécula o ion plantilla del polímero final, dejando atrás una estructura de matriz porosa con elementos de reconocimiento específicos para la plantilla.^[71]

Generalmente los polímeros impresos iónicamente se polimerizan por la adición de un iniciador químico y por la acción de la temperatura. En nuestro caso decidimos utilizar como método la polimerización inducida con radiación gamma, la cual revisaremos a continuación.

1.5. Polimerización inducida con radiación gamma

De las diversas técnicas de polimerización que existen, utilizar radiación gamma para iniciar reacciones por radicales libres es una de las que más atención ha recibido en los últimos años. Involucra la formación de especies excitadas y principalmente “radicales libres” en compuestos orgánicos, seguido de reacciones de crecimiento de cadena, aumentando el peso molecular de los materiales, para finalizar con reacciones de terminación (Figura 10). La reacción es posible modularla gracias a un estricto control de la energía absorbida por la materia; lo parámetros importantes son la rapidez de dosis y el tiempo de irradiación.

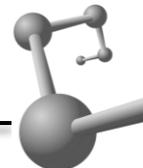


Una de las ventajas que presenta el uso de radiación gamma con respecto a la polimerización térmica (Tabla 6) es que evita el uso de iniciadores químicos. En una polimerización térmica común se deben retirar los restos del iniciador después de realizada la reacción, ya que pueden significar contaminación y cambios no deseados en las propiedades finales del material. En algunos casos la remoción es sencilla, pero en otros; como las técnicas de impresión iónica, donde se forman cuellos de botella al interior del material; puede resultar un proceso complicado o tardado.

Otra de las ventajas radica en la posibilidad de realizar reacciones de polimerización a temperatura ambiente. En ocasiones los complejos prepoliméricos formados entre la plantilla y el/los monómeros funcionales son demasiado lábiles, y las corrientes de convección internas provocadas por un aumento de temperatura son lo suficiente intensas para “romper” las coordinaciones con el metal, lo cual no sucede con la radiación gamma.

Tabla 6. Características de la polimerización térmica y polimerización por radiación gamma.

	Polimerización con radiación gamma	Polimerización térmica
Temperatura	Cualquier temperatura	Requiere aumento de temperatura
Estado de los reactivos	Sólidos, líquidos o gases	Generalmente en líquidos
Uso de iniciadores químicos	No	Si
Equipo	Requiere irradiador gamma	Equipo común de laboratorio
Costo	7 cent/g	\$10 pesos/g



Por otro lado, uno de los principales desafíos a superar en el diseño de materiales para retener isótopos radiactivos no es solo la capacidad de extracción de metal, sino también la resistencia y estabilidad ante la exposición a radiación ionizante. Desarrollar materiales con la inclusión de radioisótopos inherentemente presenta la posibilidad de que la radiación emitida por los átomos radiactivos genere daños o alteraciones en la estructura del material, ya sea por calentamiento de la disolución o formación de defectos o dislocaciones para el caso del estado sólido (cristales),^[27] todo esto en detrimento de la capacidad de extracción del material resultante.

Una alternativa interesante es la inclusión de compuestos aromáticos como elementos estructurales en la matriz polimérica; la resonancia de los anillos permite la disipación de energía, ya sea por colisiones o por procesos resonantes no-radiativos, que no significan necesariamente la ruptura de enlaces. Esta es una de las razones por las que se decidió utilizar ácido piromelítico como material base para la construcción de polímeros

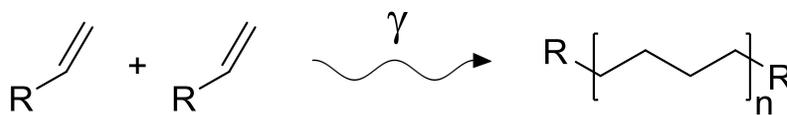


Figura 10. Polimerización inducida con radiación gamma sobre monómeros vinílicos.

Ya que se revisaron los principales conceptos teóricos necesarios para el entendimiento de la investigación realizada, se presentan las principales investigaciones que fundamentan la metodología experimental.



1.6. Estado del arte

Desde el establecimiento del proyecto Manhattan (1939), se han logrado importantes avances en el entendimiento de la química de coordinación del uranio, especialmente en las interacciones con ligantes tanto orgánicos (O-donadores y N-donadores) como inorgánicos (óxidos, fluoruros, silicatos, fosfatos y carbonatos).^[1]

Enfocándonos en ligandos naturales, Szalay (1952) fue el primero que publicó evidencia acerca de las capacidades de retención de uranio por la materia orgánica (MO) presente en suelos. No menciona las características de dicha interacción, pero supuso que debido a la naturaleza de la materia orgánica, el intercambio catiónico entre las sustancias húmicas y el uranio era lo más viable.^[49] No fue hasta 1986 cuando Idiz *et al.* demostró que las interacciones se deben; mayoritariamente; a complejaciones entre los grupos carboxilo y iones uranilo.^[72]

A partir de dichos descubrimientos se comenzó a desarrollar investigación enfocada a la síntesis de compuestos (naturales o sintéticos) con grupos carboxilo.¹³ Dentro de sus principales características podemos mencionar su capacidad para formar coordinaciones con cationes metálicos, su facilidad de síntesis, estabilidad bajo condiciones ambientales y la posibilidad de coordinar iones uranilo de manera monodentada o bidentada.

Si bien se han desarrollado materiales para extracción de uranio con grupos carboxilo en su estructura, no se han desarrollado materiales con compuestos aromáticos policarboxílicos con estructura similar a los ácidos fúlvicos. Stefano *et al.* (2011),^[73] realizó estudios sobre la capacidad de retención de iones uranilo en solución acuosa con sistemas de poliacrilatos y con ácidos fúlvicos naturales en un intervalo de pH = 2 a 6. Encontraron que ambos polielectrolitos son buenos agentes quelantes, pero las capacidades de retención del sistema de ácidos poliacrílicos son mayores que las de los ácidos fúlvicos, en parte por la mayor densidad de grupos

¹³ En la base de datos CSD (The Cambridge Structural Database) se encuentran reportados alrededor de 400 compuestos distintos para carboxilatos de uranilo.

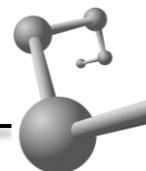


carboxílicos, aunque con la dificultad del tratamiento de residuos que significa el uso de resinas acrílicas.

En el apartado de fuentes de extracción no-convencionales, la idea de extraer uranio a partir de agua de mar no es algo nuevo. Desde los años 70's surgieron las primeras investigaciones en las que utilizaban materiales inorgánicos adsorbentes. Japón fue uno de los iniciadores desarrollando programas y plantas experimentales para la extracción de uranio marino con TiO_2 . No obstante, fue hasta que se empezaron a utilizar resinas orgánicas, que el número de investigaciones, y la seriedad de estas, se vieron potenciadas. Las resinas orgánicas, o materiales basados en compuestos orgánicos, no eran tomadas en consideración debido a su labilidad ante fenómenos de meteorización tales como corrientes marinas, cambios de temperatura, pH, y ambientes fuertemente oxidantes. Sin embargo, gracias al uso de técnicas de modificación o funcionalización de superficies utilizando radiación ionizante, ha sido posible mejorar las propiedades mecánicas y resistencia de materiales que hasta entonces eran considerados inviables.

En los 90's se comenzaron a realizar pruebas con fibras funcionalizadas con amidoximas que probaron ser hasta 10 veces más efectivas que los adsorbentes de TiO_2 , alcanzando tazas de extracción de alrededor de 0.5 g de U/kg de adsorbente.^[5] En el año 2012, investigadores del Laboratorio Nacional Oak Ridge (Departamento de Energía de USA) y el Laboratorio Nacional Pacific Northwest publicaron novedosos resultados utilizando fibras plásticas con un área superficial 10 veces mayor. Esto significa una reducción directa en el costo de extracción de US\$1232 /kgU a US\$600 /kgU.

Investigaciones realizadas por el Japan Atomic Energy Research Institute (JAERI), sugieren el empleo de materiales poliméricos basados en amidoximas que logran extraer uranio a un costo aproximado de US\$300 /kg, el cual es menor a los US\$610 /kg que se requerirían si se utilizaran resinas de intercambio comunes,^[39] pero aún lejos de los US\$80-130 /kg que costaría extraer uranio por métodos convencionales a partir de fuentes "recuperables".

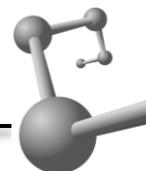


2.1. Reactivos

Se utilizó nitrato de uranilo hexahidratado ($\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) previamente secado y recristalizado para asegurar su pureza. Soluciones de Nitrato de uranilo se prepararon a partir de una disolución stock de 1000 ppm. Anhídrido acético (Ac_2O) (Sigma-Aldrich, CAS 108-24-7), ácido acético (HOAc) (Baker 9507, CAS 64-19-7) e isobutilmetilcetona (MIBC) (Sigma-Aldrich, CAS 108-10-1) fueron utilizados directamente del envase. La trietilamina (Et_3N) (Sigma-Aldrich, CAS 121-44-8) y el alcohol alílico (AllylOH) (Sigma-Aldrich, CAS 107-18-6) fueron destilados a presión reducida previo a su uso. El dianhídrido piromelítico (PMDA) (Sigma-Aldrich, CAS 89-32-7) fue secado a 60 °C por 48 h previo a su uso. El ácido piromelítico (PMA) (Sigma-Aldrich, CAS 89-05-4) fue recristalizado en agua con cambios de temperatura. Disolventes utilizados fueron empleados sin purificación previa, directamente del contenedor. En todas las soluciones se utilizó agua bidestilada previamente llevada a ebullición para eliminar el exceso de carbonatos que puedan generar interferencias con los iones uranilo. El manejo de sustancias radiactivas siempre fue realizado a dosis de 0.19 $\mu\text{Sv/h}$ en promedio.

2.2. Instrumentación

Equipo de espectrometría FTIR Perkin Elmer Spectrum 100 acoplado a Universal ATR sampling. Equipo Dean-Stark fabricado por el laboratorio de Macromoléculas del ICN. Equipo de espectrofotometría UV-Vis modelo Specord® 200 plus de doble haz (Analytik Jena). Las irradiaciones fueron realizadas con un irradiador γ de almacenamiento húmedo (piscina) Gammabeam-651PT (*pilot type*) del Instituto de Ciencias Nucleares de la UNAM, el cual cuenta con 18 lápices de ^{60}Co de 45 cm y una actividad máxima de 2.5 PBq (2.5×10^{15} Bq). Valoraciones potenciométricas fueron realizadas con electrodo combinado acoplado a un pHmetro modelo HANNA HI4212. La evaluación de la dosis recibida fue realizada con equipo Polimaster survey meter PM1405.



Instrumental de vidrio y tolerancias asociadas.

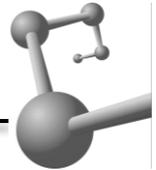
- Buretas de vidrio de 50 mL clase A (tolerancia ± 0.05 mL).
- Pipetas volumétricas de vidrio de 10 mL clase A (tolerancia ± 0.01 mL).
- Pipetas graduadas de vidrio de 10 mL clase A (tolerancia ± 0.05 mL).
- Matraces volumétricos de 1 L (tolerancia ± 0.3 mL).
- Matraces volumétricos de 50 mL (tolerancia ± 0.05 mL).
- Matraces volumétricos de 100 mL (tolerancia ± 0.08 mL).

2.3. Interacción de la radiación gamma con el ácido piromelítico

Como se mencionó en la sección 1.5, algunas de las ventajas de la polimerización con radiación gamma son: la posibilidad de realizar reacciones de polimerización a temperatura ambiente, supresión de iniciadores químicos de polimerización, y debido al elevado poder de penetración de la radiación gamma, la posibilidad de irradiar muestras en cualquier estado físico (sólido, líquido o gas). Sin embargo, al utilizar radiación ionizante corremos el riesgo de que los reactivos se degraden, comprometiendo su estructura, y, por ende, su funcionalidad.

La radiólisis de compuestos orgánicos (y mezclas de estos) se encuentra en un estado avanzado,^[74,75] pero aún no existen estudios relacionados con los efectos de la radiación ionizante en la estructura y la integridad del PMA ligado a uranilos.

Ya que se pretendía utilizar el ácido piromelítico como material base para el desarrollo de materiales poliméricos con potenciales aplicaciones en el campo de extracción de uranio, el primer paso consistió en determinar el efecto que puede tener el compuesto ante la exposición a los principales productos de radiólisis del agua.



2.3.1. Diagrama de proceso

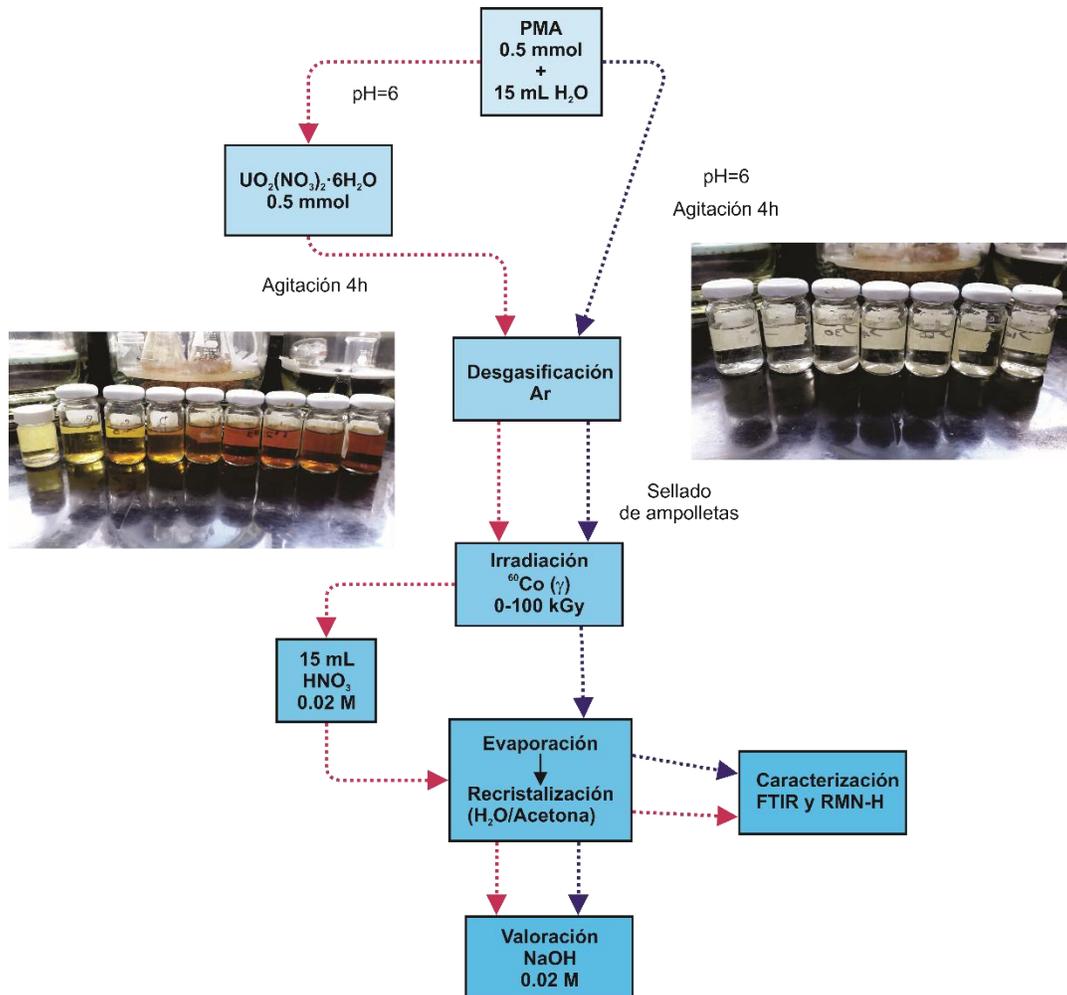
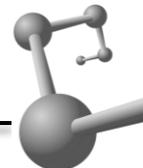


Figura 11. Diagrama de proceso para evaluar el efecto de la radiación gamma en el PMA.
 —→ (PMA); —→ (UO₂²⁺-PMA).

2.3.2. Procedimiento experimental

Se agitaron cantidades equimolares (0.5 mmol) de PMA y UO₂(NO₃)₂·6H₂O en 15 mL de agua a 40 °C durante 4 horas, fijando el pH = 6 para ionizar los grupos carboxilo. Paralelamente, se prepararon soluciones sin la presencia de U (VI) con el fin de evaluar el efecto de la radiación gamma en soluciones de PMA no-complejado. Pasado el periodo de agitación, se colocaron las soluciones en ampolletas de vidrio Pyrex®, fueron desgasificadas con argón (20 min) y selladas.



Se realizaron irradiaciones hasta dosis absorbidas de 100 kGy con rapidez de dosis de 11.55 kGy/h (23/junio/2015) (TPN). El arreglo experimental consistió en un soporte de plomo colocado a 8 cm de la fuente de ^{60}Co (Figura 12).

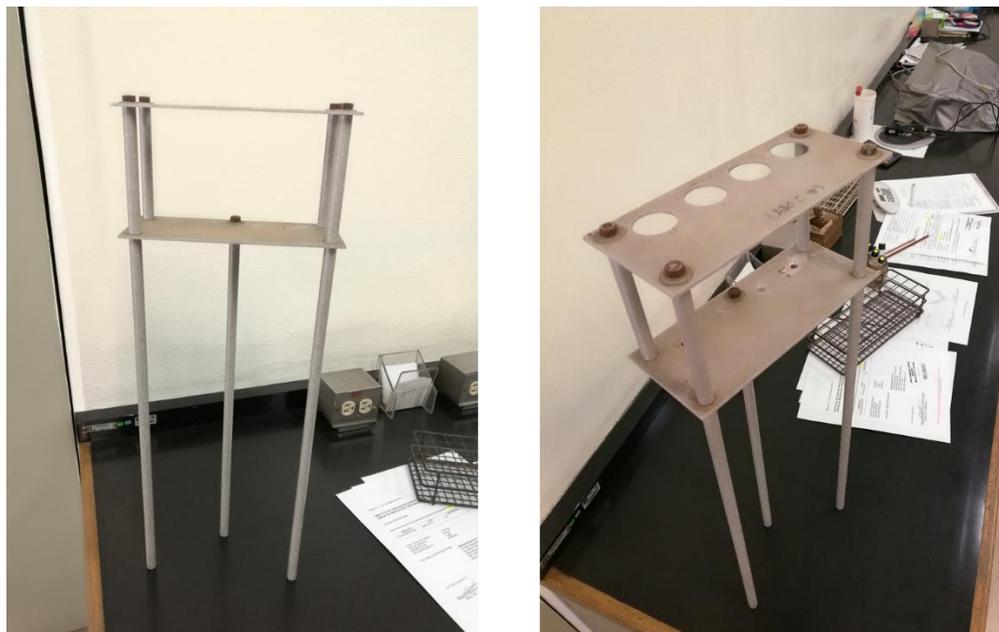
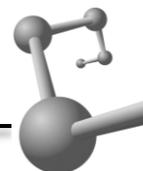


Figura 12. Soporte metálico utilizado para la irradiación de ampollas.

Gracias a estudios de dosimetría previamente realizados por el personal del irradiador, se determinó la rapidez de dosis para cada posición, con dichos valores se calcularon los tiempos de irradiación requeridos para alcanzar las distintas dosis absorbidas en la experimentación.

Después del proceso de irradiación se añadieron 15 mL de HNO_3 (0.02 M) para hidrolizar el complejo UO_2^{2+} -PMA ($\text{UO}_2[(\text{H}_2\text{O})_2(\text{Pyr})_2]$) y asegurar la protonación de los grupos carboxilo presentes (ver Figura 11). Las soluciones fueron evaporadas lentamente (aprox. 20 °C/h) para promover la formación de cristales y evitar la degradación de los reactivos. Los sólidos fueron filtrados y lavados con H_2O /acetona en distintos porcentajes, se secaron (60 °C) durante una noche, y se almacenaron para su caracterización (FTIR-ATR y RMN-H).



Para evaluar el número de protones aun presentes en el producto, se disolvieron en agua bidestilada y fueron valorados potenciométricamente con NaOH (0,0016 M-0,0022 M) por triplicado. Mediante espectroscopía FTIR-ATR y NMR-H, se monitoreó la estructura del compuesto y su integridad después de la irradiación.

2.4. Síntesis de monómeros

Ya que se analizó el efecto de la radiación gamma en soluciones de ácido piromelítico, se realizó la modificación química del PMA para llevar a cabo reacciones de polimerización inducidas por irradiación. Una de las características que deben cumplir los monómeros para producir reacciones de polimerización inducidas por radiación gamma es la presencia de insaturaciones o dobles ligaduras en su estructura. Debido a la presencia de grupos carboxilo en la estructura del ácido piromelítico, se decidió que la incorporación de grupos alílicos por reacciones de esterificación era la modificación química más conveniente, barata y eficaz. El candidato ideal por su solubilidad, alto punto de ebullición, costo, y presencia de grupos tanto alílico (para las posteriores reacciones de polimerización) como hidroxilo (para las reacciones de esterificación), fue el alcohol alílico. Se probaron 2 métodos para la síntesis de ésteres de piromelitato, alcoholisis ácida^[76] y el método de Paine III.^[77]

2.4.1. Alcoholisis ácida del PMA

Existen diversos métodos reportados en la literatura para esterificación de grupos carboxílicos. Para esterificar piromelitados más allá de la diesterificación generalmente se requieren condiciones severas (reflujos prolongados de soluciones alcohólicas con ácidos minerales o acilaciones con H₂SO₄ con subsecuente reacción con alcoholes), reactivos no-deseables, tales como diazometano o dimetil sulfato, o poco prácticos: sales de plata o yoduros de alquilo. Se buscó esterificar el



compuesto por alcoholisis ácida para lograr dos esterificaciones de los cuatro grupos carboxilo disponibles. El procedimiento seguido fue similar al propuesto por Herrera y colaboradores mostrado en la figura 18.^[78]

2.4.1.1. Diagrama de proceso

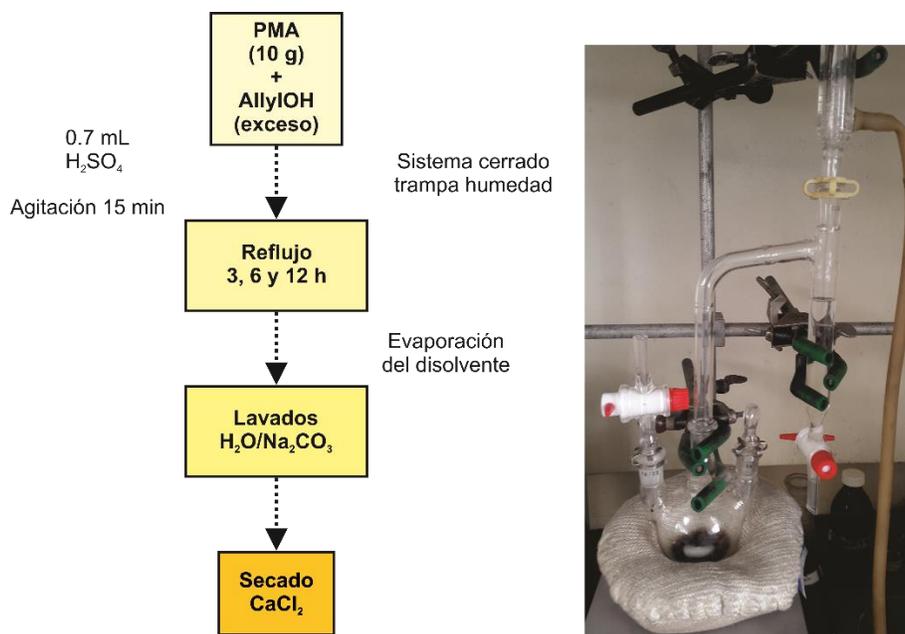
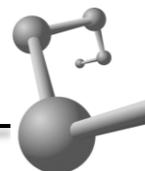


Figura 13. Diagrama de proceso para la síntesis de ésteres de piromelitados por alcoholisis ácida

2.4.1.2. Procedimiento experimental

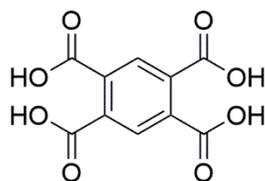
Se colocaron 10 g (39.3 mmol) de PMA seco con 70 mL (1.02 mol) de alcohol alílico en un matraz de 3 bocas de 250 mL acoplado a un dispositivo Dean-Stark para retirar el agua que se forma por la reacción de condensación. La solución fue agitada por un periodo de 15 min y se agregaron aproximadamente 0.7 mL de H₂SO₄ concentrado como catalizador. En la parte superior se colocó un tubo refrigerante con su correspondiente trampa, para evitar el ingreso de humedad. El sistema fue cerrado y llevado a condiciones de reflujo (≈ 120 °C) por periodos de 3,



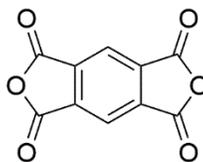
6 y 12 h. Terminado el periodo de reacción, el matraz fue calentado por un periodo extra a presión reducida para garantizar la eliminación de alcohol alílico sin reaccionar. El producto obtenido fue lavado con Na_2CO_3 para neutralizar el ácido utilizado como catalizador, y el producto final fue secado con CaCl_2 . Los productos fueron secados y caracterizados.

2.4.2. Método de esterificación de Paine III

El método reportado por Paine III ^[77] utiliza condiciones de experimentación más suaves, ya que no requiere tiempos de reflujo largos o temperaturas extremas, además, la eliminación de agua del medio de reacción no es un problema, ya que no se realiza a partir de ácidos carboxílicos, en su lugar, se parte de anhídridos (Figura 14). La reacción de esterificación de anhídridos es una alternativa viable cuando no se pueden realizar esterificaciones sobre ácidos carboxílicos y alcoholes (alcoholólisis) con buenos rendimientos o especificidad, ya que los anhídridos tienen una mayor reactividad debido a la tensión del anillo, es decir, no se necesita “activar” el grupo funcional (proceso requerido en la alcoholólisis ácida) para una eventual ataque nucleofílico del oxígeno del alcohol sobre uno de los grupos carbonilos del anhídrido.^[29] Como catalizadores de reacción se pueden utilizar ácido sulfúrico, ácido perclórico, ácido trifluoroacético, pentóxido de fósforo, cloruro de zinc, cloruro férrico, acetato de sodio y aminas terciarias (4-dimetilamino piridina).^[79]



Ácido piromelítico
(PMA)



Dianhídrido piromelítico
(PMDA)

Figura 14. Compuestos base empleados para la síntesis de monómeros, PMA (alcoholólisis ácida) y PMDA (Método de Paine III)



En la investigación se plantea el utilizar ácido piromelítico, el cual es un análogo sintético de las unidades estructurales más pequeñas presentes en ácidos fúlvicos de suelos y cuerpos de agua, por lo que el primer proceso realizado fue la deshidratación del ácido piromelítico para formar el dianhídrido piromelítico (PMDA).

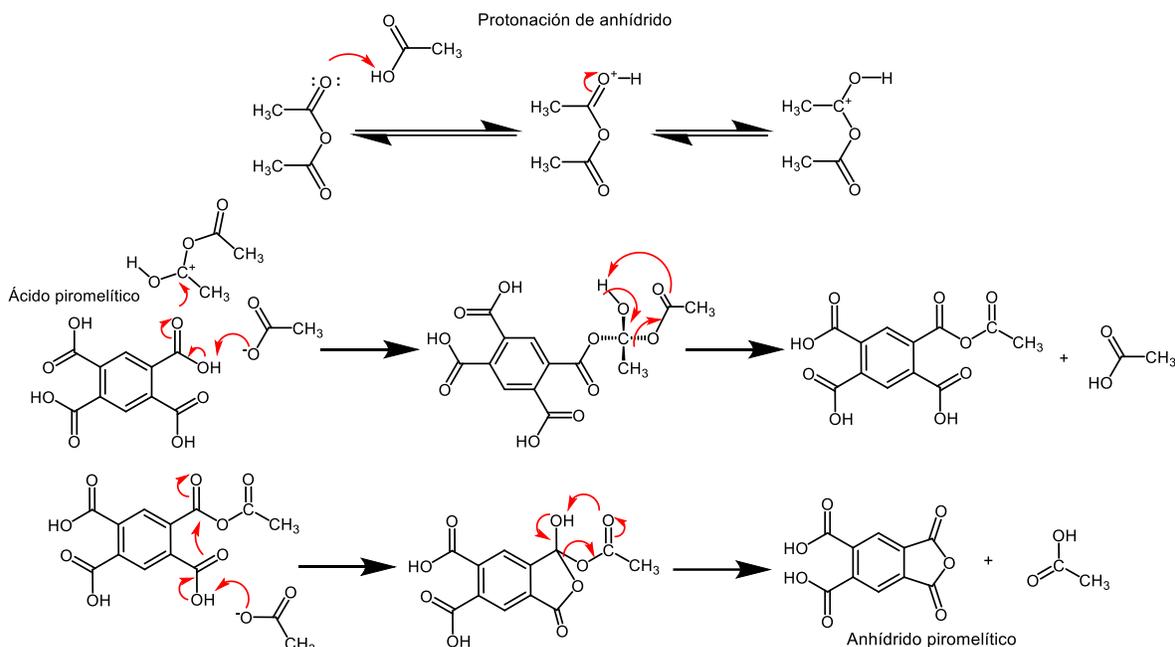


Figura 15. Mecanismo propuesto para la formación de anhídrido piromelítico a partir de ácido piromelítico por reacción de deshidratación en presencia de anhídrido acético.

2.4.2.1. Deshidratación de PMA

Se pesaron aproximadamente 5 g (19.6 mmol) de PMA y fueron transferidos a un matraz de 125 mL con 30 mL de HOAc glacial (99.87%). La solución fue agitada y calentada hasta alcanzar una ebullición controlada, entonces se agregaron 20 mL de anhídrido acético (98%) continuando con la agitación. La mezcla al principio se mostró heterogénea pero después de 7 min se vuelve homogénea. Se suspendió el calentamiento y se filtró la solución para eliminar impurezas. Se enfrió el producto, y los sólidos precipitados fueron filtrados al vacío y lavados con acetato de etilo puro, después, mezcla de acetato de etilo/hexano y al final hexano puro.



2.4.2.2. Diagrama de proceso

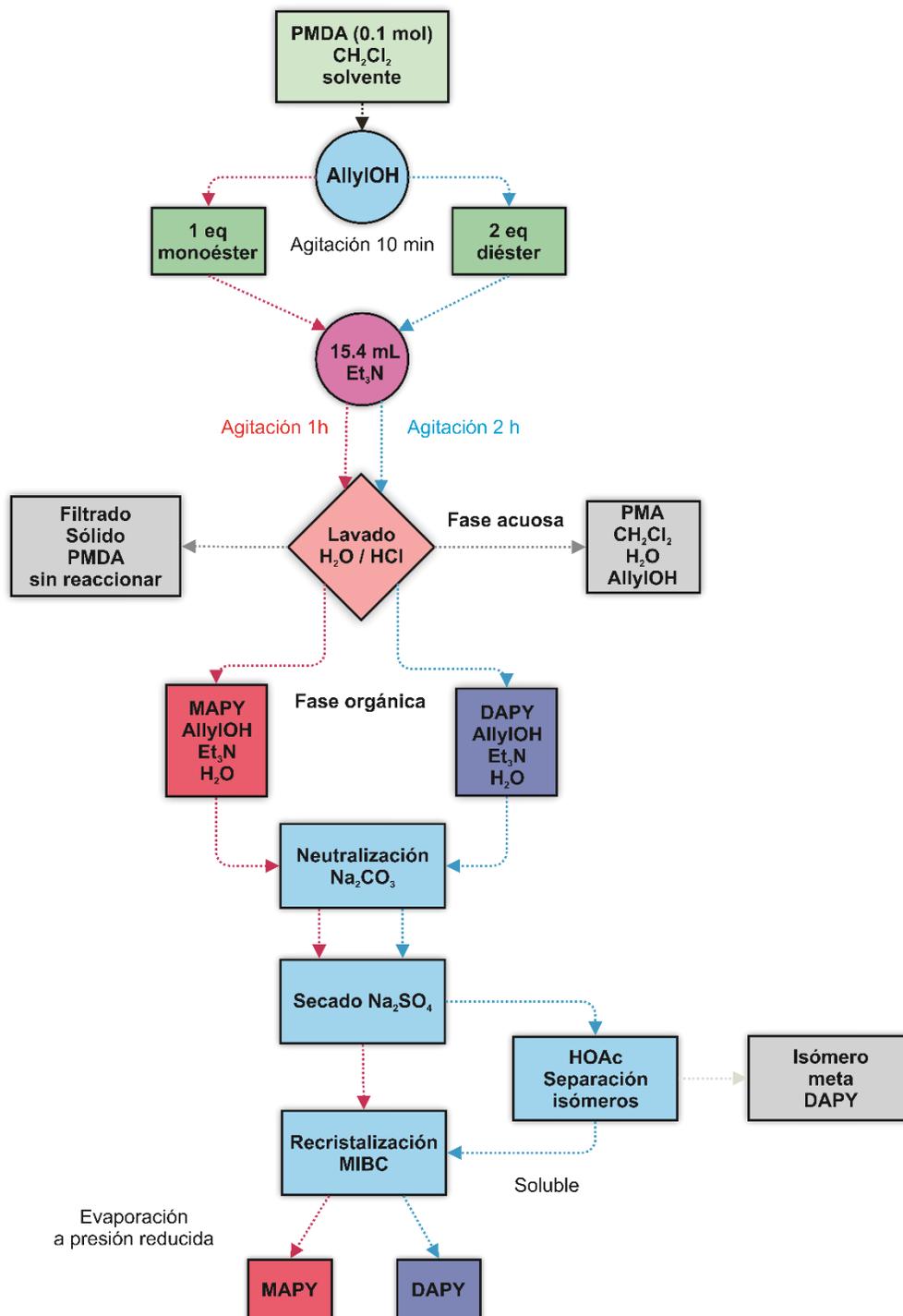


Figura 16. Diagrama de proceso seguido para la síntesis de ácido monoalilpiromelítico y ácido dialilpiromelítico. $\color{red}\rightarrow$ MAPY; $\color{blue}\rightarrow$ DAPY



2.4.2.3. Monoésteres

Una vez deshidratado el PMA se procedió a la síntesis de monómeros. La síntesis de monoésteres de piromelitato se obtiene gracias a un estricto control de la cantidad de alcohol alílico. Con la adición de sólo 1 equivalente de alcohol se disminuyen las probabilidades de obtener el producto diesterificado.

El alcohol alílico es miscible en CH_2Cl_2 , pero el PMDA es casi insoluble en dicho disolvente o en mezclas de AllylOH/ CH_2Cl_2 , por lo que se suspendió 0.1 mol de PMDA en 77.5 mL de CH_2Cl_2 conteniendo 0.12 mol de alcohol alílico en un matraz balón de 3 bocas (250 mL). La mezcla fue agitada por 10 min y gota a gota se agregaron 15.4 mL de trietilamina (Et_3N) en un periodo de aproximadamente 3 min. La Et_3N funciona como catalizador de reacción al formar la sal de amonio (Et_3N^+) del anhídrido del piromelitato monoesterificado (Figura 17). Al finalizar la adición de la base, se solubiliza el PMDA, pero se mantuvo la agitación por un periodo de 1 h más para completar la reacción.

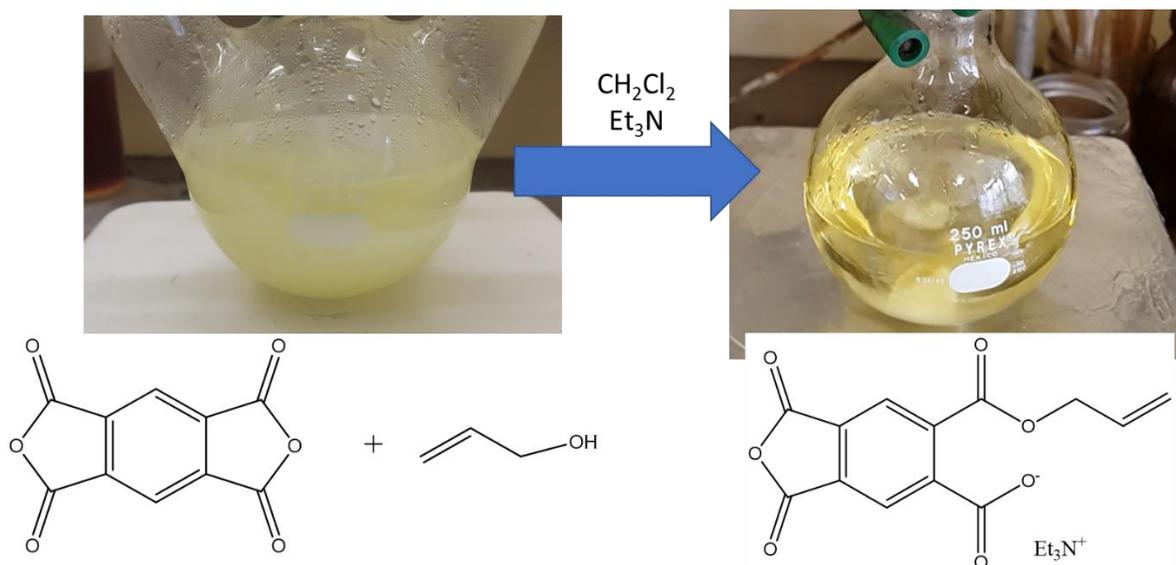


Figura 17. Síntesis de Monoalilpiromelitato por el método de Paine III.



Terminado el periodo de agitación, se adicionaron 30 mL de H₂O y 5 mL de HCl_{conc} agitando por solo 2 min. La solución es inmediatamente filtrada, antes de que empiece a cristalizar el producto en la fase acuosa. El equipo fue lavado con CH₂Cl₂ y, tanto la disolución filtrada como los lavados, fueron separados con un embudo de separación. Se neutralizó la disolución con Na₂CO₃ y se eliminó la humedad con 0.6 g de Na₂SO₄. El líquido viscoso resultante fue disuelto en 60 mL de 4-metil-2-pentanona (MIBK) para eliminar reactivos sin reaccionar, y después evaporado a presión reducida. El producto final fue un sólido blanco el cual fue secado a 60 °C por una noche y almacenado para posteriores polimerizaciones. Se caracterizaron los productos por espectrometría FTIR y RMN-H.

2.4.2.4. Diésteres

La formación de diésteres de piromelitato utiliza el mismo método que la monoesterificación propuesto por Paine III (Figura 16), con la diferencia de que la cantidad inicial de alcohol alílico debe guardar una relación 2:1 con respecto al PMDA. Otra diferencia es que la ebullición de la mezcla permanece por un periodo de tiempo mayor, debido a la menor reactividad del 2do anillo aromático, y en la parte final se realizó un proceso extra de separación con ácido acético.

En un matraz bola de 250 mL se disolvieron 0.1 mol de PMDA (26.6103 ±0.0002 g) y 0.2 mol de alcohol alílico (13.62 mL) en 112 mL de CH₂Cl₂. Se mantuvo en agitación por 10 min y gota a gota se agregaron 27.8 mL de Et₃N en un periodo de 4 min. La mezcla comenzó a ebullicir y se mantuvo en agitación por 2 h más. Terminado el tiempo de agitación, la solución fue filtrada y lavada con una mezcla de H₂O/HCl (80/20). La fase orgánica fue neutralizada con Na₂CO₃ y secada con 1 g de Na₂SO₄ para eliminar coloración. Se removieron los sólidos por filtración y a la solución filtrada se le agregaron 60 mL de HOAc glacial para solubilizar el isómero *para* del DAPY y de nuevo se filtró. La fase líquida se evaporó a presión reducida para eliminar el ácido acético y obtener el monómero diesterificado conteniendo un



mayor porcentaje del isómero *para*. El sólido fue recristalizado lentamente en MIBK para eliminar reactivos sin reaccionar. El producto obtenido fue almacenado en un desecador con sílica para su empleo posterior en las reacciones de polimerización.

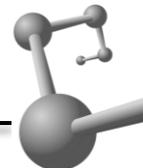
2.4.3. Capacidad de intercambio iónico de los monómeros

Para determinar el número de grupos ácido aun presentes en los piromelitados después de las reacciones de esterificación con alcohol alílico, se realizaron titulaciones potenciométricas utilizando soluciones valoradas de NaOH (0.002 M), para el monómero monoesterificado y diesterificado.

- Ácido piromelítico- 0.0135 g de PMA (0.05 mmol) fueron pesados y disueltos en 100 mL de H₂O. Alícuotas de 10 mL fueron valoradas con NaOH (0.00265 M).
- Ácido monoalilpiromelítico- 0.0313 g (0.011mmol) disueltos en 100 mL y se titularon 10 mL con NaOH (0.00265 M)
- Ácido dialilpiromelítico- 0.0264 g (0.079 mmol) se disolvieron a 100 mL. De esta solución se tomaron 10 mL y se agregaron otros 15 mL para aumentar el volumen. Se valoró con solución de NaOH (0.00265 M).

2.5. Polimerizaciones inducidas con irradiación gamma

Después de la modificación química realizada sobre el ácido piromelítico para incluir grupos alílicos en la molécula, se determinó el rendimiento de polimerización de los compuestos. Los monómeros alílicos tienen la capacidad de presentar reacciones de polimerización inducidas con irradiación gamma por la presencia de dobles ligaduras en su estructura. Aproximadamente 0.300 g de cada monómero fueron disueltos en 4 mL de acetona (grado reactivo) y agitados por 30 min. Las soluciones fueron introducidas en ampolletas de vidrio (Pyrex®) y desgasificadas en línea de vacío (debido a que el oxígeno es un biradical, puede funcionar como



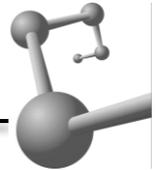
un inhibidor de reacciones de polimerización) por 7 ciclos de congelación/descongelación utilizando nitrógeno líquido. Las ampollas selladas a presión reducida se irradiaron hasta alcanzar dosis absorbidas de 20, 40, 60, 80, 100 y 120 kGy, utilizando un irradiador de ^{60}Co con una rapidez de dosis de 10.69 kGy/h (22/Enero/2016). Se irradiaron tres ampollas para cada dosis en un periodo de 3 días. Al término del proceso de irradiación, las ampollas fueron abiertas y la solución fue filtrada (en el caso de la formación de polímero) o evaporada (si el polímero se encuentra suspendido). Los polímeros fueron secados a 60 °C en estufa durante una noche y pesados para determinar su rendimiento.

2.6. Polímeros impresos iónicamente

Las etapas que conforman el proceso de impresión iónica son: formación del complejo prepolimérico, polimerización, y, finalmente, remoción de la plantilla. Por lo tanto, el primer paso consistió en la obtención de la especie enlazada del monómero funcional con el analito plantilla, en la presente investigación fue un complejo de coordinación entre los iones uranilo y los grupos carboxilo del monómero funcional (DAPY).

2.6.1. Formación del complejo prepolimérico

Se prepararon disoluciones conteniendo 0.05 moles de $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ previamente seco y 0.05 moles de ácido monoalilpiromelítico (MAPY), en 10 mL de agua desionizada y hervida para eliminar carbonatos disueltos. La solución fue agitada por un periodo de 2 horas y se ajustó el pH con adición de HNO_3 diluido hasta alcanzar valores de 6. Alcanzando dicho valor de pH se ionizan los grupos carboxilo presentes en el monómero, pero sin alcanzar la concentración de OH^- suficiente para que se formen complejos hidroxilados de uranilo, que impidan la formación del complejo prepolimérico. Después del periodo de agitación, las



soluciones fueron evaporadas hasta 1/3 de su volumen original y enfriadas a temperatura ambiente para promover la cristalización del producto. Los sólidos fueron filtrados y secados para su posterior irradiación. El mismo proceso fue realizado para la formación de complejos con el ácido dialilpiromelítico (Figura 18).

2.6.2. Diagrama de proceso

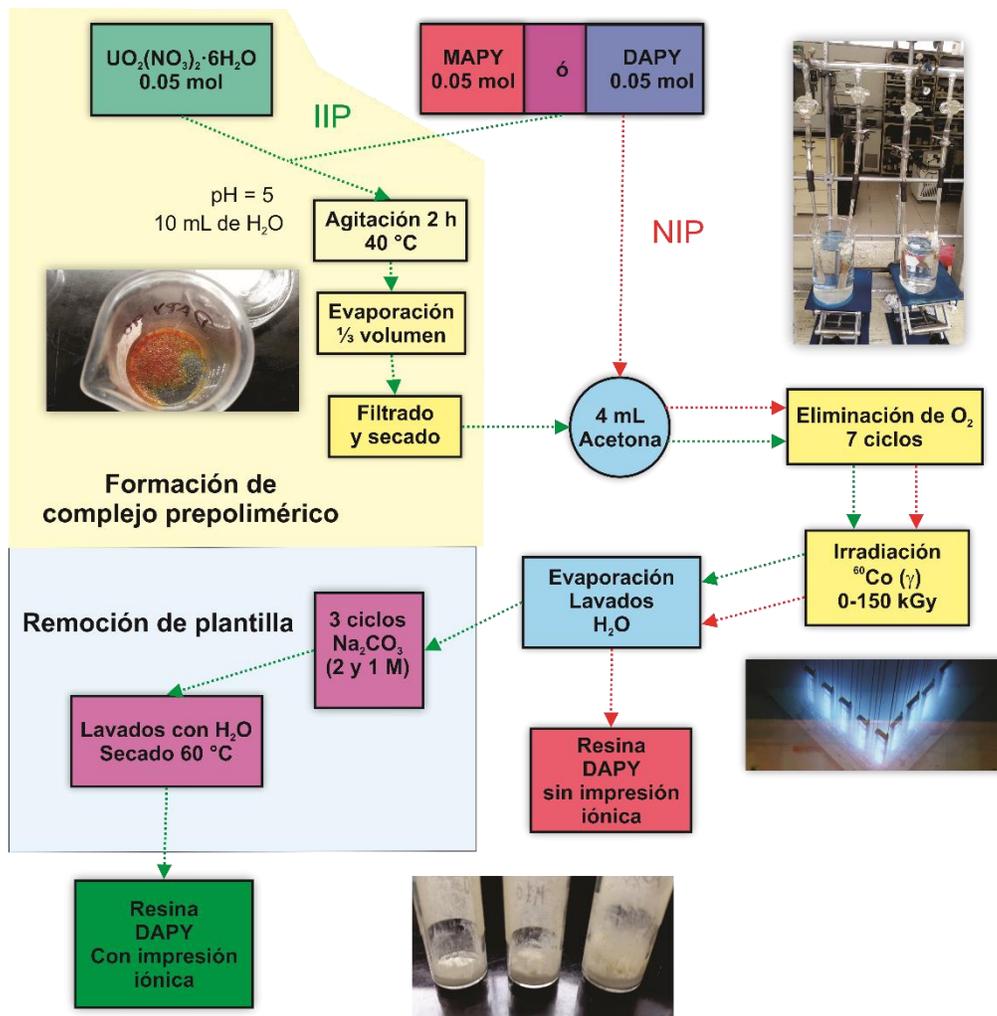
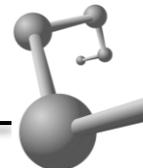


Figura 18. Diagrama de proceso para la síntesis de polímeros impresos iónicamente (IIP) y polímeros sin impresión iónica (NIP) a base de ácido dialilpiromelítico (DAPY).



2.6.3. Polimerización de resinas

Se pesaron 0.1 g de complejo prepolimérico en 5 ensayos distintos para el monómero monoesterificado y diesterificado. Se disolvieron en 3 mL de acetona y fueron agitados por un periodo de 30 min. Las soluciones se colocaron en ampolletas de vidrio Pyrex® y fueron desgasificadas en línea de vacío a través de 7 ciclos de congelación/descongelación utilizando nitrógeno líquido; se sellaron; y se irradiaron hasta alcanzar dosis absorbidas de 30, 60, 90, 120 y 150 kGy (rapidez de dosis 10.38 kGy/h al 12/Abril/2016). De la misma manera y con el mismo tratamiento se prepararon soluciones con monómeros funcionales en acetona, pero sin la adición del analito plantilla ($\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), para comparar los efectos de la impresión iónica. Terminada la irradiación de muestras, las soluciones fueron refrigeradas hasta su apertura. Las muestras se evaporaron lentamente con una rampa de calentamiento de aproximadamente 10 °C/h para eliminar la acetona, obteniendo un polvo blanco para el caso de las resinas sin impresión iónica, y una resina entre amarillo y marrón, para el caso de las resinas impresas. Los polímeros fueron lavados con H_2O para eliminar reactivos sin reaccionar y secados en la estufa a 60 °C durante una noche. Se almacenaron las muestras en desecador con gel de sílice para evitar hidratación. Se realizaron análisis de FTIR y rendimiento para cada muestra.

2.6.4. Remoción de plantilla

Se realizó el proceso de remoción del analito plantilla en diversos medios de desorción que incluyeron HCl, NaOH, NaCl y HNO_3 , por periodos de 2 h en concentraciones 0.1 M; sin embargo, los análisis de FTIR para las resinas después de la desorción mostraron que la estructura del polímero se veía seriamente afectada por la fuerza de los ácidos fuertes, y en el caso de las sales y base, no se logró extraer el analito en un alto porcentaje (12 a 46 %), por lo que se prefirió realizar el procedimiento con Na_2CO_3 . Los iones carbonato forman especies carbonatadas



estables con el uranio sin degradar la estructura de los polímeros formados. Este método de desorción logró remover los iones uranio del polímero en un alto porcentaje (85 a 91%) y sin comprometer la funcionalidad y, por lo tanto, la vida útil del material. Las resinas impresas se sometieron a 1 ciclo de agitación en Na_2CO_3 (2 M) y 2 ciclos en concentración 1 M por un periodo de 2 h para garantizar la máxima remoción de uranio en las resinas. Al terminar el periodo de agitación, las resinas fueron filtradas y secadas en una estufa a 60 °C durante una noche. Por medio de espectroscopía FTIR y espectrometría UV-Vis, se monitoreo la eliminación de uranilos en los sólidos.

2.7. Determinación de uranio

Existen diversas técnicas para determinar la cantidad de uranio en solución acuosa o en solventes orgánicos a través de la formación de complejos (sección 1.1.7). De acuerdo con los materiales, reactivos y equipos a disposición para la realización de la presente investigación, se eligió la técnica de determinación espectrofotométrica con dibenzoilmetano.^[80] La técnica colorimétrica de dibenzoilmetano (1,3-difenil-1,3-propandiona) generalmente es empleada cuando la concentración de uranio no rebasa las 500 ppm. Debe considerarse también, que pueden generarse interferencias cuando la concentración de torio es 10 veces más que la concentración de uranio.

Se prepararon curvas de calibración relacionando la absorbancia con la concentración de uranio disuelto. Para la curva de calibración se prepararon soluciones con concentraciones de 2 a 10 ppm de uranio a partir de una solución stock de 1000 ppm. Se determinó la absorbancia que presentaba cada solución a 400 nm (característica para el complejo UO_2^{2+} -DBM).

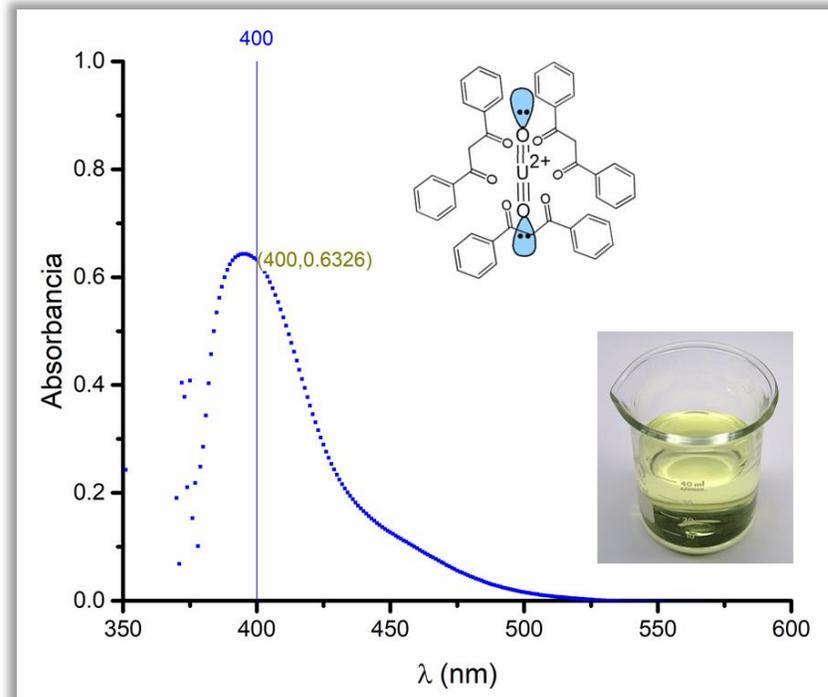


Figura 19. Espectro de UV-Vis para solución de complejos de UO_2^{2+} -DBM (9 ppm).

Para determinar la concentración de uranio en cada uno de los lixiviados resultantes de los ensayos de extracción, se tomaron 15 mL del lixiviado, se agregaron 20 mL de alcohol etílico al 95 % y se diluyeron hasta 45 mL. Se ajustó el valor de pH a valores entre 5 y 5.5 con solución amortiguadora de acetatos, y se adicionó 1 mL de DBM al 1 %. El paso final es un nuevo ajuste de pH ≈ 7.5 para promover la formación del complejo colorido. La solución es llevada a un volumen final de 50 mL con agua desionizada y se determinó el espectro de UV-Vis para cada solución en celdas de cuarzo de 1 cm con un espectrofotómetro con lámpara de tungsteno.

2.8. Estudios de retención - Capacidad de extracción (Q)

Se preparó una solución de 1,000 ppm de $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ a partir de la cual se realizaron las diluciones correspondientes para cada ensayo. Las



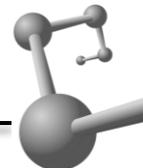
extracciones se realizaron por triplicado para obtener una estadística confiable. Se pesaron 100 mg de cada resina y fueron agitadas en 100 mL de una solución de $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ a 200 ppm de U(VI). El pH fue ajustado adicionando NaOH (0.1 M) hasta alcanzar valores entre 5 y 5.5, y se sometió a agitación (200 rpm) por un periodo de 60 min a temperatura ambiente ($\approx 23^\circ\text{C}$). Terminado el tiempo de extracción, los sólidos fueron filtrados con embudo de vidrio sinterizado y el lixiviado fue reservado para determinar la cantidad de uranio en solución. Por diferencia se determinó la cantidad retenida en el material.

La desorción del analito se realizó en 10 mL de Na_2CO_3 (2 M) por un periodo de 1 h a 300 rpm. Se filtraron y se repitió el ciclo 2 veces más, pero en solución de Na_2CO_3 con menor concentración (1M) por 1 h. Al final, las resinas fueron filtradas, secadas en una estufa a 60°C durante una noche y almacenadas para su análisis por FTIR para evaluar si se modificó la estructura después de los 3 ciclos de adsorción/desorción. El mismo procedimiento fue realizado para las resinas sin impresión iónica.

El uranio en solución acuosa fue recuperado utilizando soluciones al 25 % de TBP/queroseno, agitando alrededor de 5 min en un embudo de separación en cantidades equivolumétricas de solución TBP/queroseno y fase acuosa. La fase orgánica conteniendo el uranio, fue agitada en una solución de HNO_3 para recuperar el nitrato de uranilo.

2.9. Rendimiento de extracción. Ciclos de adsorción/desorción

La regeneración de materiales adsorbentes es una característica primordial que tomar en cuenta en aras de la viabilidad económica de un material. Se realizaron 3 ciclos de adsorción/desorción evaluando la capacidad de extracción de los materiales con impresión iónica y sin impresión iónica. Se pesaron 0.1 g de



polímero y fueron suspendidos en 100 mL de una solución de $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (200 ppm). Se agitaron por 60 min y se filtraron. Los lixiviados se evaluaron por la técnica de DBM presentada en la sección 2.7 para determinar la concentración de uranio aun presente en solución. Las resinas filtradas se agitaron en una solución de Na_2CO_3 (2 M) por 1 hora, de nuevo fueron filtradas y lavadas con agua para eliminar los restos de uranio que pudieron permanecer adsorbidos en la resina. Se secaron los sólidos una noche en una estufa a 60 °C y fueron pesados. De nuevo se suspendieron en 100 mL de una nueva solución de $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (200 ppm) para determinar de nuevo la capacidad de extracción. Se agitó por 60 min, se filtró el sólido y se determinó la concentración de uranio en solución por el método de DBM. El procedimiento completo se repitió una tercera vez y se registraron los resultados.

2.10. Optimización de parámetros de extracción

Un correcto estudio del comportamiento de los materiales variando parámetros como son el pH, temperatura, tiempo de adsorción y vida útil, es fundamental. De esta manera podemos conocer las posibles aplicaciones y limitaciones del material bajo condiciones específicas de experimentación. Se realizaron estudios de adsorción para las resinas con/sin impresión iónica, modificando las condiciones del medio.

2.10.1. pH

La capacidad de adsorción de las resinas que contienen grupos carboxílicos en su estructura es sumamente dependiente del pH del medio, ya que, de acuerdo con el pKa de las especies ácidas, estas se encontrarán protonadas o no. Se realizaron experimentos para evaluar la capacidad de extracción de las resinas variando el pH del medio de 2 a 9, empleando concentraciones iniciales de 200 mg/L



de $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ con 0.1 g de polímero en solución acuosa. No se evaluó la capacidad de extracción a valores de pH por encima de 9, debido a que los complejos hidroxilados de uranilo afectan la evaluación de la capacidad de extracción, además de que valores tan básicos son poco comunes en cuerpos de agua naturales.

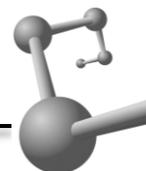
El pH de las soluciones fue fijado adicionando HNO_3 (0.1 M) o NaOH (0.00320 M) hasta alcanzar el valor requerido. Las extracciones se realizaron a temperatura promedio de 23.5 ± 2 °C y presión atmosférica. El procedimiento de extracción seguido fue el mismo que el expuesto en la sección 2.8.

2.10.2. Tiempo de extracción

Se evaluó la cantidad máxima de uranio que el material retenía a distintos tiempos de contacto; los cuales fueron 5, 10, 15, 30, 60 y 90 min en condiciones de $\text{pH} = 5$ y temperatura de 24 °C (promedio), con una cantidad inicial de polímero de 0.1 g en una solución de $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ preparada con 13 mg de uranio (27 mg de nitrato de uranilo) en 100 mL de agua, bajo agitación de 300 rpm. La información obtenida nos sirvió para evaluar a que tiempo se alcanza la máxima capacidad de absorción o la saturación del material. Terminado el periodo de contacto entre resina-analito, se siguió el procedimiento para determinación de uranio y tratado de resinas expuesto en la sección 2.8.

2.10.3. Temperatura

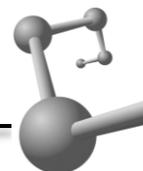
Se realizaron análisis de extracción a distintas temperaturas. Cada temperatura fue fijada utilizando un baño de agua y bajo agitación constante durante la extracción. Los valores de temperatura evaluados fueron: 15, 20, 25, 35, 45, 55, 65, 75 y 85 °C. El tiempo de extracción establecido fue de 60 min y bajo las condiciones establecidas en la sección 2.8.



3.1 Interacción de la radiación gamma sobre el ácido piromelítico (PMA)

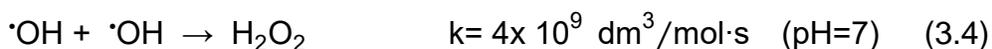
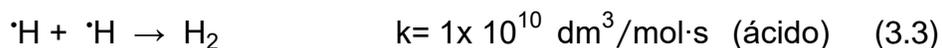
La elección del ácido piromelítico como material base para el desarrollo de materiales de extracción, se debió en primer lugar, a la similitud que tienen en estructura con los ácidos fúlvicos de la naturaleza; los cuales tienen excelentes capacidades de retención de metales (por la alta densidad de grupos carboxílicos en su estructura); y, en segundo lugar, por la presencia de un anillo aromático. Se sabe que las estructuras aromáticas presentan una alta resistencia ante la radiación ionizante, y la explicación se encuentra en la resonancia.^[74] Los anillos aromáticos son capaces de pasar por diversos estados vibracionales o transferencias resonantes de energía, sin que necesariamente se produzcan rupturas de enlaces, y como consecuencia, la apertura del anillo.^[75] La energía absorbida puede ser disipada ya sea por colisiones con moléculas circundantes o por vibraciones. LaVerne y colaboradores investigaron la influencia de la radiación ionizante en compuestos aromáticos, alifáticos y mezclas de éstos. Confirmó que los grupos aromáticos tienen la capacidad de resistir dosis de radiación mayores sin degradarse, pero, además, precisó que esta especie de “protección” ante la radiación se ejerce también en grupos o cadenas unidas al anillo aromático. Lo mismo ocurre en mezclas de compuestos aromáticos y alifáticos, pero en este caso, la relación de protección se ejerce de manera intermolecular, es decir, de los grupos aromáticos a los grupos alifáticos.

Cuando irradiamos disoluciones la situación es diferente y el efecto protector no lo es tanto. En disoluciones, casi toda (por no decir toda) la energía entregada por la radiación gamma es absorbida por moléculas del disolvente, para después ser “transferida” a los solutos presentes. Los compuestos inorgánicos serán oxidados o reducidos y la materia orgánica presente se degradará.^[81]



Trasladando la información a nuestra investigación, el ácido piromelítico tiene una probabilidad muy baja de absorber energía directamente por la interacción con gammas. En su lugar, la radiación gamma excitará o ionizará moléculas de agua formando especies activadas (transientes o intermediarias), las cuales tienen el suficiente tiempo de vida para reaccionar o transmitir su excedente de energía en un segundo ciclo de procesos a las moléculas de ácido piromelítico y piromelitados de uranilo ($\text{UO}_2[\text{H}_2\text{O}]_2(\text{Pyr})_2$), produciendo reacciones de descarboxilación y degradación en el compuesto. Estrictamente hablando, no toda la energía absorbida es transferida a los solutos, parte de ella es disipada al medio por colisiones o vibraciones que no alcanzan la energía de activación para generar cambios químicos.

Las especies activadas que mencionamos (llamadas productos de radiólisis del agua) incluyen intermediarios radicales y productos moleculares. Los principales radicales formados son átomos de hidrógeno ($\cdot\text{H}$), electrones solvatados (e_{aq}^-) y radicales hidroxilo ($\cdot\text{OH}$) (eq. 3.1 y 3.2), mientras que los productos moleculares, formados por reacciones de combinación, son hidrógeno (H_2) y peróxido de hidrógeno (H_2O_2) (eq. 3.3 y 3.4). A pesar de que otros radicales son formados en la radiólisis del agua, se considera que solo las mencionadas son las determinantes en los cambios químicos producidos en solutos disueltos. Por sus características químicas, actúan como reductores $\cdot\text{H}$, e_{aq}^- y H_2 , mientras que las especies oxidantes son los radicales $\cdot\text{OH}$ y el H_2O_2 .





La radiación gamma tiene una baja transferencia lineal de energía (LET), esto es, que las especies radicalarias formadas se distribuyen de manera uniforme a lo largo de la trayectoria del rayo gamma. Al no existir regiones con una alta densidad de radicales (*hot spots*), se disminuye la probabilidad de ocurrencia de reacciones de combinación ($\cdot\text{H} + \cdot\text{H}$ y $\cdot\text{OH} + \cdot\text{OH}$) para producir H_2 y H_2O_2 (eq 3.3 y 3.4), además, la presencia del PMA en concentraciones superiores a 10^{-6} M en la disolución, reduce aún más la probabilidad de que 2 productos radicales del agua reaccionen (la reacción con el soluto compite con las reacciones de combinación de radicales).

De acuerdo con las condiciones de experimentación (concentración de reactivos) y el tipo de radiación utilizada, los valores G^{14} reportados para las especies moleculares en agua pura son bajos ($G_{\text{H}_2} = 0.40$ y $G_{\text{H}_2\text{O}_2} = 0.80$ a $\text{pH} = 0.5$). Y si consideramos que el hidrógeno es un gas que escapa del medio de reacción, su efecto como reductor disminuye aún más. Por lo tanto, se consideró que las especies responsables de la degradación del PMA en el experimento son los radicales $\cdot\text{H}$ ($G_{\cdot\text{H}} = 3.70$ y $G_{\cdot\text{OH}} = 2.90$ a $\text{pH} = 0.5$).^[82]

Analizaremos cada caso por separado para poder explicar las reacciones que se presentaron en el experimento. En valores de pH básicos, el electrón solvatado e_{aq}^- es la especie reductora predominante (eq 3.6), sin embargo, en soluciones ácidas, los electrones solvatados reaccionan inmediatamente con los protones en disolución (equilibrio de disociación del PMA) para producir átomos de hidrógeno (eq 3.5).



¹⁴ Rendimiento radioquímico (G), se define como el número de cambios químicos o de moléculas cambiadas (producción o desaparición) por cada 100 eV de energía absorbida.



Al final de cuentas, también son especies reductoras, pero es importante hacer la aclaración ya que como átomos de hidrógeno pueden participar en otras reacciones como son la abstracción de hidrógeno de cadenas alifáticas o adición en anillos aromáticos o dobles ligaduras. Aunque bajo ciertas condiciones ($[H^+] \leq 10^{-3} \text{ M}$) se considera que los e_{aq}^- adquieren importancia como especies reductoras.^[85]

No existe información específica sobre la rapidez de reacción de las especies transientes del agua sobre el ácido piromelítico, pero podemos comparar la rapidez de reacción con especies como el ácido benzoico, el benceno o el ácido ftálico. Estudios realizados con equipos de radiólisis por pulsos electrónicos sobre ácido benzoico,^[84] han mostrado que las reacciones predominantes a un pH entre 3 y 4 son:

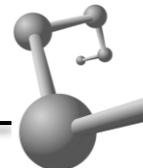


El cociente entre ambas reacciones (k_2/k_1) es menor a 0.1, lo que indica que la reacción favorecida es la producción de iones hidroxilo sobre la formación de iones benzoato. La reacción de e_{aq}^- con el ácido ftálico es muy rápida ($k = 4.8 \times 10^9 \text{ dm}^3/\text{mol}\cdot\text{s}$) y mostrando el mismo comportamiento que el ácido benzoico

Hablando de los átomos de hidrógeno formados ($\cdot H$), los cuales van a ser la principal especie transiente reductora en medio ácido (eq 3.5), no presentan la misma reacción sobre el ácido benzoico que los electrones solvatados, ya que se adicionan al anillo aromático con una rapidez de reacción elevada.



La reacción de abstracción de hidrógeno se presenta generalmente en cadenas alifáticas y sobre carbonos cercanos a átomos con poder atractor, lo cual no se presenta en el PMA por la aromaticidad. En su lugar, la configuración planar del anillo ofrece una mayor área de aproximación para una eventual adición de



hidrógeno. En la figura 20 se presenta un mecanismo propuesto para la adición de hidrógeno al anillo. Se puede observar que en el proceso se consumen dos $\cdot\text{H}$ (producto de la reacción 3.5) por cada molécula de PMA, resultando en la emisión de H_2 y CO_2 .

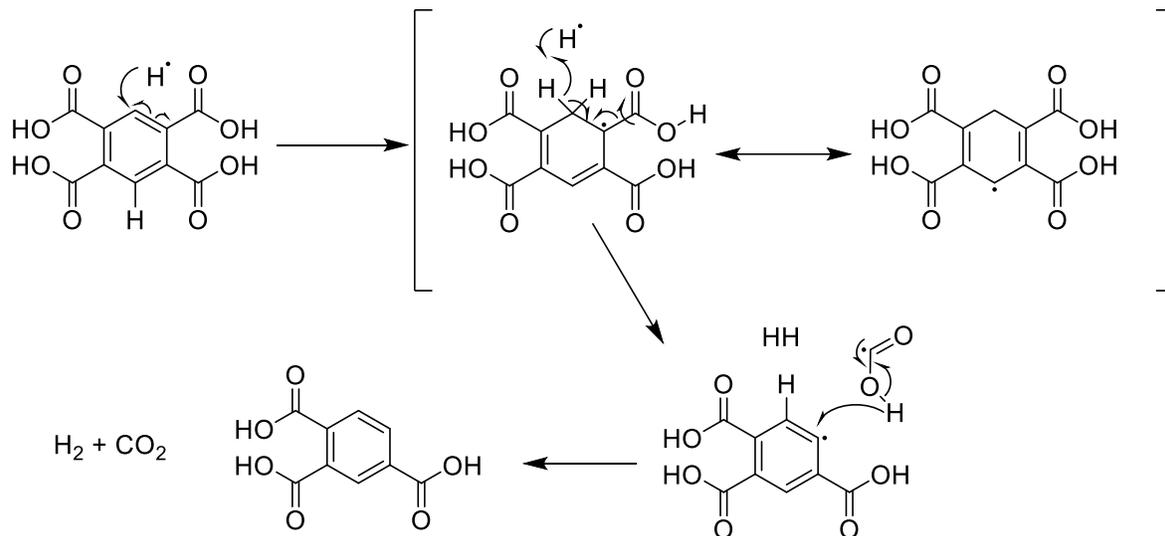
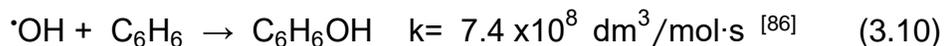
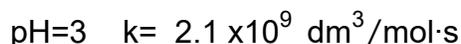
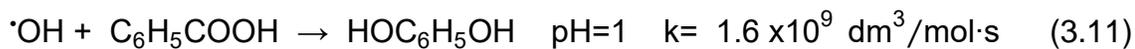


Figura 20. Mecanismo propuesto para la adición de $\cdot\text{H}$ al anillo aromático del PMA.

La tercera especie que considerar, son los radicales hidroxilo $\cdot\text{OH}$, que producen reacciones de oxidación en compuestos orgánicos mayoritariamente por adición a insaturaciones. De nuevo se hace notar, que, en nuestro conocimiento, no existen datos reportados sobre las constantes de velocidad para el PMA, pero la reacción sobre benceno a un $\text{pH}=1$ produce la siguiente reacción:



Sobre ácido benzoico el comportamiento es similar, la adición se presenta con una constante elevada



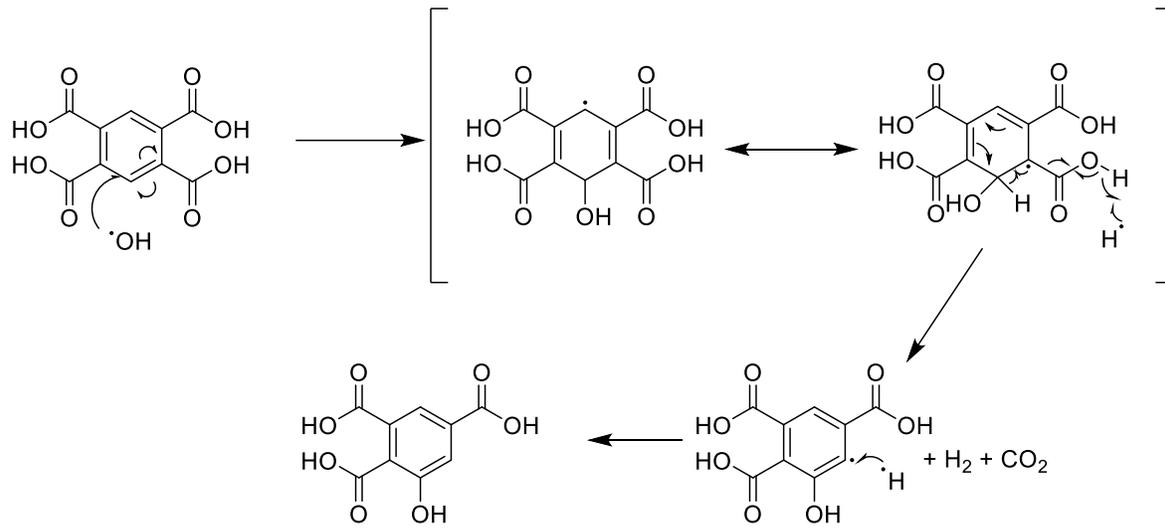
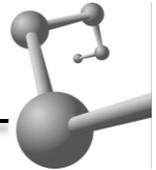
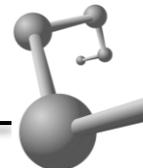


Figura 21. Mecanismo propuesto para la reacción de descarboxilación por adición de radicales $\cdot\text{OH}$

El mecanismo que se esperaría para la hidroxilación se muestra en la Figura 21, de nuevo se consumen dos radicales $\cdot\text{H}$ y un radical $\cdot\text{OH}$, y como productos se liberan H_2 y CO_2 , de manera análoga a la adición de $\cdot\text{H}$. El área o el espacio de aproximación para una eventual reacción de adición sobre los orbitales π del anillo aromático es mayor que el área de aproximación o el área efectiva para una reacción de abstracción de hidrógeno, por lo que se esperaría que la reacción mayoritaria fuera la adición de $\cdot\text{H}$ o de $\cdot\text{OH}$ a una insaturación, seguida de la formación de radicales terciarios estabilizados por resonancia y en algún momento que los requerimientos energéticos se cumplan, se eliminará CO_2 de la molécula (Figura 20 y Figura 21). Comparando las constantes para las reacciones de adición $\frac{k_{\cdot\text{H}}}{k_{\cdot\text{OH}}} = 0.625$ ($\text{pH} = 1$) nos indica que la adición de hidroxilo se ve favorecida a pH ácidos, sin embargo, la evidencia experimental mostró lo contrario.

Los análisis de FTIR y RMN-H sin duda muestran la existencia de ambas reacciones (Figura 29 y Figura 31), pero la presencia de grupos hidroxilo no es tan clara, lo que indica una predominancia (constante de reacción mayor) para la adición de hidrógeno.



Evaluando las técnicas de experimentación disponibles y que la reacción principal que puede presentarse por la irradiación gamma afectando directamente la estructura y la capacidad de complejación del PMA es la descarboxilación, determinamos que la mejor alternativa era el análisis químico por titulaciones potenciométricas, es decir, evaluar indirectamente la densidad de grupos carboxílicos en las muestras a través de valoraciones ácido-base.

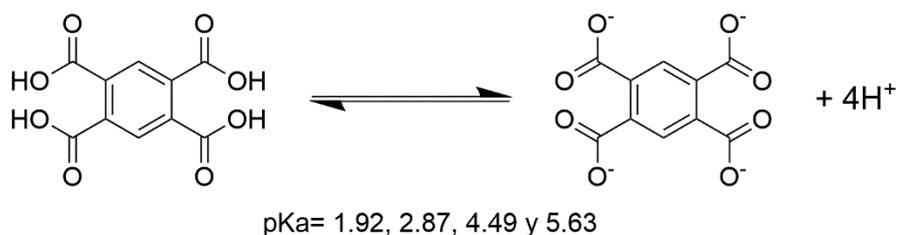


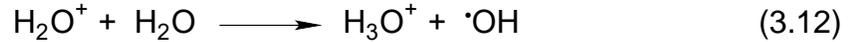
Figura 22. Reacción de disociación para el PMA.

El PMA es un ácido poliprótico débil con valores pka de 1.92, 2.87, 4.49 y 5.63 (@ 25 °C) para las cuatro posibles ionizaciones (Figura 22).^[87] Por lo tanto, realizando titulaciones con una base fuerte antes y después de irradiar, fue posible determinar el número de protones ácidos libres, así como los protones débilmente ácidos unidos a la molécula de PMA. Los hidrógenos ácidos del PMA son equivalentes ante la primera ionización, pero a medida que se van retirando protones de la molécula, la acidez de los subsecuentes es menor. Para los propósitos de la investigación no resultaba de interés evaluar las ionizaciones individualmente, sino el total de los protones en solución, por lo que las diferencias no representaron un problema.

Una de las reacciones secundarias que se pueden presentar en la irradiación de agua, de acuerdo con la dosis y a los compuestos en disolución, es la producción de protones (H^+). Si bien existe un equilibrio entre la formación/eliminación de H^+ en irradiación de agua pura, cuando se trata de disoluciones con compuestos orgánicos



o inorgánicos, el equilibrio se ve afectado. Derivado de reacciones de ionización primarias (eq. 3.1), se generan moléculas de agua cargadas positivamente.



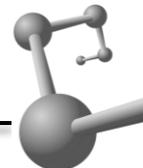
La interacción de H_2O^+ con moléculas neutras del medio genera iones hidronio y radicales hidroxilo (eq. 3.12). La reacción anterior, es la que más contribuye al aumento en el número de protones en el medio que no involucran al ácido piromelítico en solución, y sobre todo a rapidez de dosis elevada. Este aumento en la concentración de protones debe ser considerado en la evaluación de la acidez de las soluciones de PMA y UO_2^{2+} -PMA.

Debido a que todas las soluciones problema fueron irradiadas y preparadas bajo las mismas condiciones, se asume que la formación de protones por la interacción de la radiación con el disolvente fue similar, por lo tanto, si comparamos las concentraciones de H^+ antes y después de irradiar, obtendremos información exclusivamente de procesos de degradación y/o descarboxilación del PMA.

Ya que no se encontró evidencia concluyente respecto a reacciones de hidroxilación en el PMA, es probable que los radicales hidroxilo reaccionaran con nitratos en solución (debe recordarse que el uranio utilizado para la formación de complejos se añadió en forma de nitratos), aunque no podemos asegurar lo anterior, ya que rebasa los objetivos y alcances de la presente investigación. En soluciones alcalinas y en presencia de nitratos, las reacciones principales que desencadenan la liberación de iones hidroxilo al medio son:



En solución tenemos una mezcla de ácidos fuertes y ácidos débiles, por lo que las curvas de titulación tienen 2 puntos de inflexión (Figura 23). En la primera parte de la curva se titulan los protones libres del HNO_3 (añadido para lograr la hidrólisis del complejo); los protones generados por la hidrólisis de los UO_2^{2+} en



solución, y la pequeña fracción de protones que están en equilibrio por la disociación de la PMA. En la segunda región de las curvas, se titulan los protones del ácido débil (PMA) junto con los protones de la hidrólisis del uranilo que se producen al aumentar el pH de acuerdo con el diagrama de especiación.^[27] La hidrólisis de iones uranilo tiene lugar porque se comienzan a generar complejos hidroxilados en disolución más allá de $\text{pH} = 4$.^[3]

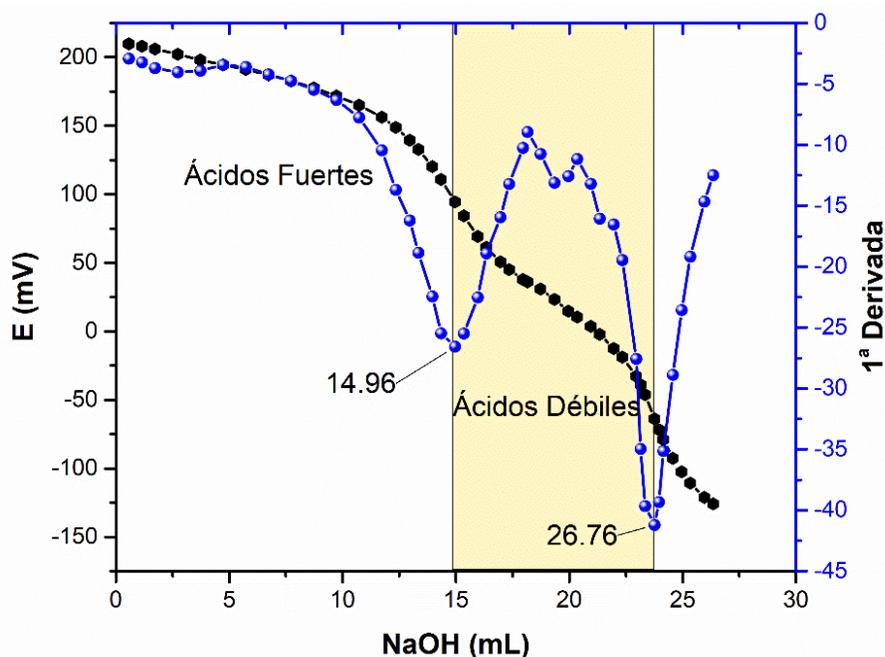
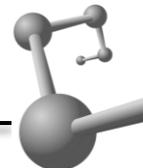


Figura 23. Curva de titulación de la mezcla problema de ácido fuerte (HNO_3) con PMA después de la irradiación gamma. La zona intermedia corresponde a los protones del PMA.

La interacción entre los iones UO_2^{2+} y NO_3^- es débil. Existen valores informados para la constante de equilibrio aparente de formación de complejos de coordinación de nitratos de uranilo (k_f) que van de 0.04 a 0.65 (25 °C),^[88] pero al aumentar la temperatura y la concentración del ligante, la constante puede variar de $\log_{10} \beta_1 = -0.19 \pm 0.02$ (298 K) a 0.78 ± 0.04 (423 K), razón por la cual no se consideran especies nitradas en el análisis de la descarboxilación o los posibles protones generados por las mismas.



En cualquier caso, al ser las mismas condiciones experimentales para los sistemas medidos, no representa un factor que afecte la producción de H^+ efectiva, ya que al final se determinan las diferencias (ΔH^+). Se informan el número de equivalentes ($[H^+]$ (*meq*)) para los dos puntos de equivalencia y la diferencia que presentaron con respecto a las condiciones iniciales. En el caso de disminuciones en el número de H^+ titulados, se asume que es debido a descarboxilaciones del PMA por la interacción con productos de radiólisis de agua.

En la Figura 24 se muestran las curvas obtenidas para los 2 sistemas (PMA y UO_2^{2+} -PMA). Líneas continuas representan las correspondientes a las soluciones de PMA irradiadas, mientras que las líneas discontinuas representan las soluciones de piromelitados de uranilo, ambas después de dosis absorbidas en el intervalo de 0-100 kGy. Las zonas de inflexión son evidentes debido a la presencia de 2 puntos de equivalencia correspondientes a los ácidos fuertes y a los ácidos débiles.

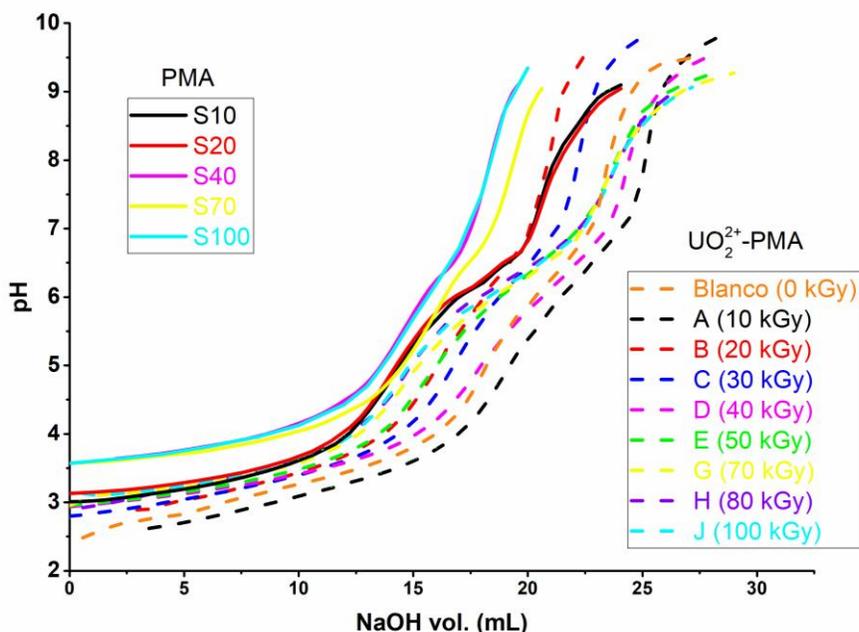
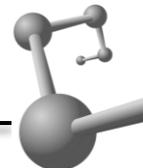


Figura 24. Curvas de titulación para soluciones de PMA y UO_2^{2+} -PMA irradiadas hasta 100 kGy (dosis absorbida).



De manera general podemos decir, que las curvas para soluciones de UO_2^{2+} -PMA comparadas con las soluciones de PMA sin complejar, requirieron de un mayor volumen de NaOH para alcanzar neutralidad. Si analizamos cada sistema individualmente, observamos que, a una mayor dosis absorbida, el número de H^+ es menor. Analizando solo la región correspondiente a protones de ácidos débiles (grupos ácidos del PMA) (Figura 23), vemos que para el sistema UO_2^{2+} -PMA, a medida que aumenta la dosis de radiación, la pendiente de la curva disminuye, es decir, se requirió una mayor cantidad de meq de NaOH para neutralizar, lo que confirma la mayor densidad de grupos carboxilo en solución, y por lo tanto, una mayor protección contra las reacciones de descarboxilación ejercidas por coordinaciones en el compuesto. Para soluciones de ácido piromelítico sin uranilo, las descarboxilaciones no son muy claras hasta dosis de 40 kGy, pero a dosis más altas (50-100 kGy) disminuye la zona intermedia correspondiente a los protones débilmente ácidos del PMA.

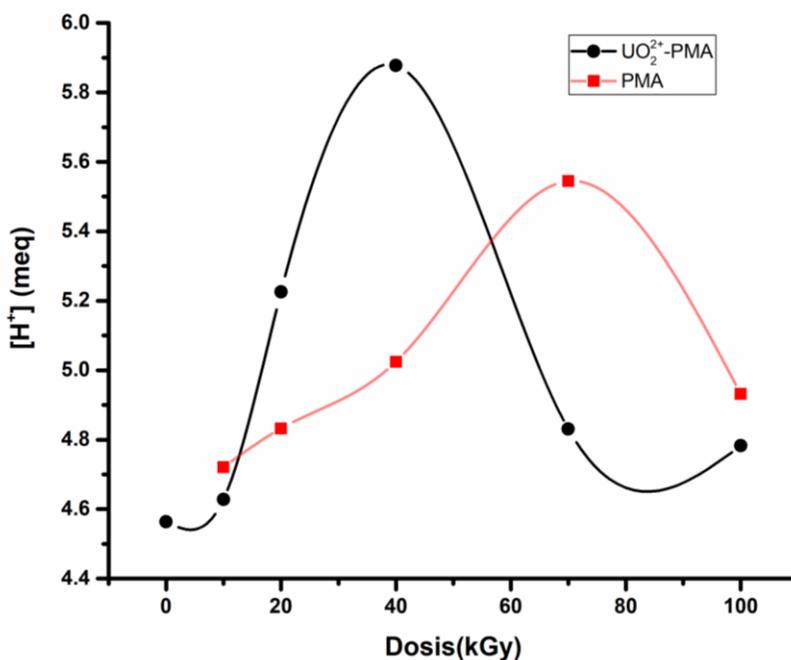
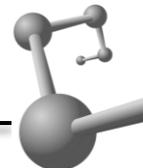


Figura 25. Concentración total de protones en solución para los sistemas PMA y UO_2^{2+} -PMA sometidos a dosis absorbidas de hasta 100 kGy.



La concentración total de meq de H^+ en solución, mostró máximos en 40 kGy para el sistema UO_2^{2+} -PMA y en 70 kGy para soluciones con sólo PMA (Figura 25). Este valor es importante ya que, para fines de síntesis de materiales poliméricos, el factor de acidez del medio es determinante para poder iniciar la polimerización y las subsecuentes reacciones de propagación por radicales libres. A dosis más altas, el número total de H^+ disminuye a valores mínimos para el sistema UO_2^{2+} -PMA, presumiblemente al aumento de iones hidroxilo de acuerdo con las reacciones 3.13, 3.14 y 3.15, donde los electrones solvatados termalizados superan en concentración a los protones en el medio, y son absorbidos por moléculas de agua neutra, para formar moléculas negativas inestables, las cuales se disocian para producir átomos de hidrógeno y iones hidroxilo, aunado a las reacciones con nitratos que producen más iones hidroxilo en el medio.



El hecho de que la concentración más alta de protones se presentó a una dosis absorbida más baja para el caso del sistema UO_2^{2+} -PMA probablemente se deba a la presencia de NO_3^- en solución. La reducción de NO_3^- de acuerdo con la eq. 3.16 y 3.17 a NO_2 genera 2 protones (relación estequiométrica $2NO_2: 2H^+$), lo que significa otra fuente de protones alterna a los generados por la radiólisis del agua.



La eq. 3.16 también muestra que gracias a la presencia de NO_3^- se generan iones hidroxilo (OH^-), los cuales reaccionan por reacciones ácido-base con los H^+ del medio y explica su menor concentración a mayores dosis. Dicho efecto no se presenta en las soluciones que solo contienen PMA, donde la máxima concentración se presentó a 70 kGy, para luego disminuir a dosis absorbidas mayores por la degradación o apertura del anillo aromático.



3.1.1. Ácido piromelítico (PMA)

Las soluciones de ácido piromelítico irradiado presentaron un comportamiento diferente para las 2 regiones de valoración. La producción ΔH^+ se calculó restando el número de protones iniciales en solución (protones teóricos del PMA y HNO_3) al número o la concentración de protones finales detectados por las valoraciones potenciométricas.

$$\Delta H^+ (meq) = [H_i^+] (meq) - [H_f^+] (meq) \quad (3.18)$$

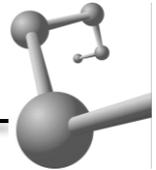
$$\Delta H^+ (\%) = \frac{[H_i^+] (meq) - [H_f^+] (meq)}{[H_i^+] (meq)} \times 100 \quad (3.19)$$

La cantidad de protones totales libres aumenta debido a dos fuentes principales. Por un lado, las descarboxilaciones podrían liberar protones en el medio (el equilibrio de disociación del PMA cambia); y, por otro lado, las reacciones de apertura del anillo aromático generan ácidos orgánicos fuertes como el ácido oxálico.

Tabla 7. Valores para las titulaciones potenciométricas de los sistemas acuosos de PMA

Dosis	Total H ⁺		Producción de protones (H ⁺)			
	Ácidos fuertes	Ácidos débiles	Ácidos fuertes		Ácidos débiles	
(kGy)	(meq)	(meq)	(meq)	%	(meq)	%
10	4.721 94	2.106 42	0.342 17	7.8 4	0.107 5	5.3 3
20	4.832 97	2.028 41	0.454 23	10.4 5	0.030 1	1.5 1
40	5.024 100	1.264 25	0.646 32	14.7 7	-0.740 37	-36.9 18
60	5.594 112	1.061 21	1.215 61	27.7 14	-0.935 47	-46.8 23
70	5.545 111	1.142 23	1.166 58	26.6 13	-0.858 43	-42.9 21
100	4.931 99	1.421 28	0.553 28	12.6 6	-0.580 29	-29 1

Incertidumbre en itálicas



En la región de los ácidos débiles, ocurre lo contrario, primero, hay una disminución en el número de H^+ (valor mínimo a 60 kGy), para luego aumentar ligeramente a dosis más altas (70 y 100 kGy). Este comportamiento puede explicarse por reacciones de apertura del anillo del PMA con productos de radiólisis del agua que producen ácidos orgánicos débiles como el malónico o succínico ($pka = 2.83, 5.69$ para malónico y $pka = 4.2, 5.6$ para succínico) que aumentan la concentración de H^+ en el región intermedia de la curva.^[89]

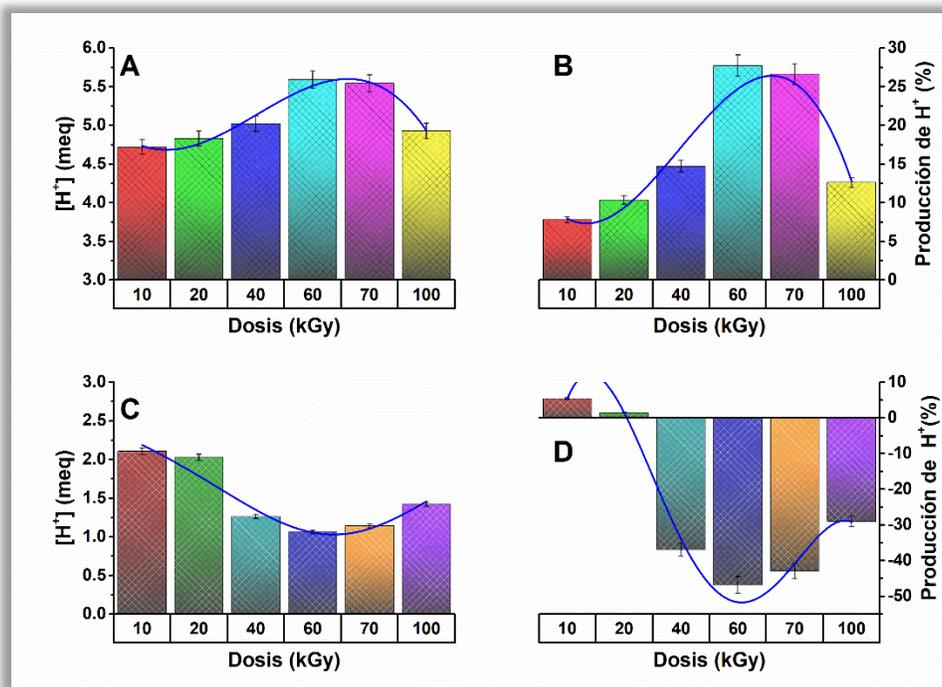
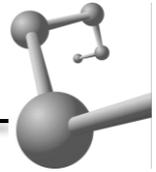


Figura 26. Estudio de la acidez para el sistema PMA a diferentes dosis absorbidas. Producción de protones de ácidos fuertes (A) miliequivalentes y (B) porcentaje de producción de protones. Producción de protones de ácidos débiles (C) miliequivalentes y (D) porcentaje de protones producidos.

En la región correspondiente a los ácidos fuertes (Figura 26 A y Figura 26 B), se observa un comportamiento similar a una distribución normal con sesgo negativo. Concentración máxima a 60 kGy ($5.594 \pm 112 meq$) que representa un aumento del 27.7% con respecto al número de protones iniciales en solución (Tabla 7). Para dosis superiores a 70 kGy, la cantidad de protones disminuye en un 14% (100 kGy)



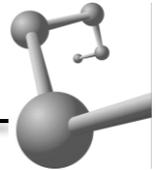
cuando la producción de iones de hidroxilo en la solución se vuelve importante. En la región de los ácidos débiles (Figura 26 C y Figura 26 D), que son los correspondientes a los protones de PMA, se observa un mínimo que alcanza 1.061 ± 21 meq a 60 kGy, es decir, 46.8% menos que la concentración inicial, que concuerda con los resultados de la región de ácido fuerte.

3.1.2. Piromelitados de uranilo (UO_2^{2+} -PMA)

La técnica de impresión iónica requiere la construcción de polímeros en los cuales el monómero se encuentre unido al analito plantilla (en este caso, uranilos UO_2^{2+}), entonces no solo evaluamos el efecto de la radiación gamma en el PMA, sino en el PMA complejando iones uranilo. Con esto nos podemos dar una idea del efecto de la coordinación de grupos carboxilo en la descarboxilación de la molécula. En la Tabla 8 se muestran los valores obtenidos para el sistema con las concentraciones de H^+ para la región tanto de ácidos fuertes, como de ácidos débiles.

Tabla 8. Protones producidos en disolución por la acción de la radiación gamma para el sistema UO_2^{2+} -PMA. Los valores se informan en miliequivalentes y porcentaje de producción o reducción

Dosis	H ⁺ Totales		Producción de protones (H ⁺)			
	Ácidos fuertes	Ácidos débiles	Ácidos fuertes		Ácidos débiles	
(kGy)	(meq)	(meq)	(meq)	%	(meq)	%
0	4.563 91	1.943 39	0.185 9	4.2 1	-0.056 3	-2.8 1
10	4.628 93	1.786 36	0.250 12	5.7 2	-0.213 11	-10.7 3
20	5.225 105	1.659 33	0.847 42	19.3 6	-0.340 17	-17 1
30	5.553 111	1.845 37	1.174 59	26.7 8	-0.154 8	-7.7 2
40	5.677 114	2.170 43	1.299 65	34.3 10	0.171 9	8.6 3



50	5.140 <i>103</i>	2.692 <i>54</i>	0.762 <i>38</i>	17.4 <i>5</i>	0.693 <i>35</i>	34.7 <i>10</i>
70	4.831 <i>97</i>	2.961 <i>59</i>	0.452 <i>23</i>	10.3 <i>3</i>	0.955 <i>48</i>	47.6 <i>14</i>
80	4.840 <i>97</i>	3.019 <i>60</i>	0.462 <i>23</i>	10.3 <i>3</i>	1.017 <i>51</i>	47.9 <i>14</i>
100	4.783 <i>96</i>	3.027 <i>61</i>	0.404 <i>20</i>	9.2 <i>3</i>	1.027 <i>51</i>	51.5 <i>15</i>

Incertidumbre en itálicas

A diferencia del PMA, el valor máximo de acidez para el sistema UO_2^{2+} -PMA ocurre a una dosis más baja. El valor máximo fue a 40 kGy (5.677 ± 114 meq), lo que representa un 34.3% más que el valor inicial. A partir de 50 kGy la acidez disminuye para mantener valores de entre 9-10% de producción de protones de 70 a 100 kGy (Figura 27 B).

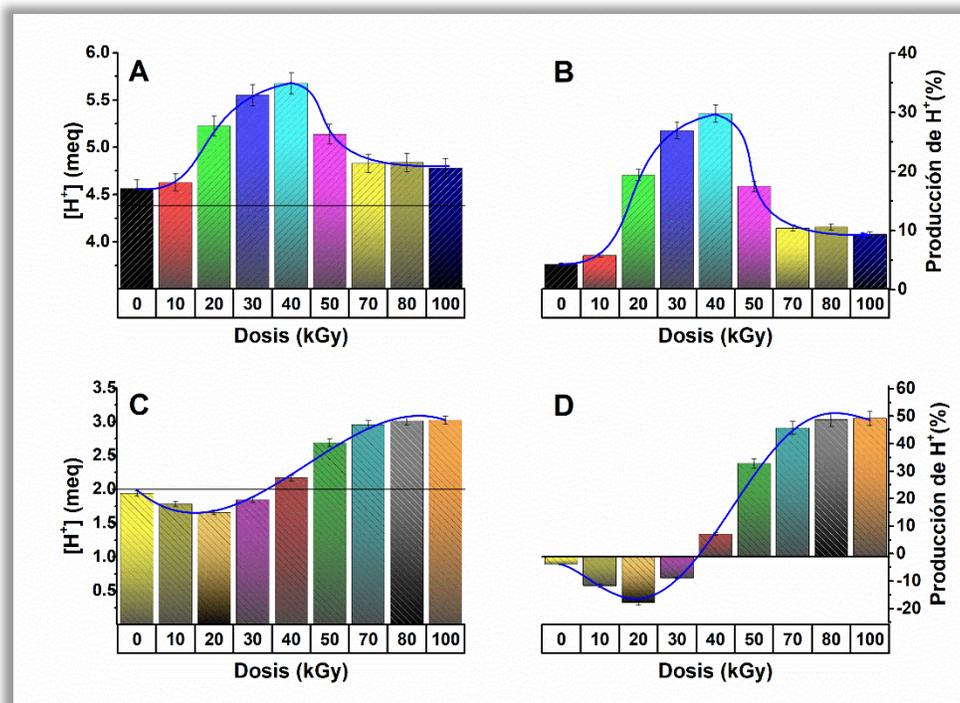


Figura 27. Estudio de acidez para el sistema UO_2^{2+} -PMA a diferentes dosis absorbidas. Producción de protones de ácidos fuertes (A) miliequivalentes y (B) porcentaje de producción de protones. Producción de protones de ácidos débiles (C) miliequivalentes y (D) porcentaje de protones producidos.



Analizando los protones libres en la región de ácidos fuertes para el sistema UO_2^{2+} -PMA (Figura 27 A y Figura 27 B), podemos ver que en todos los casos hubo un aumento en la concentración de protones con respecto a la concentración inicial teórica. En esta región se vuelve importante la reducción de nitratos mostrada en la eq. 3.17 que da como resultado la producción de H^+ .

En la zona correspondiente a los grupos carboxílicos del PMA el comportamiento fue muy interesante. Las soluciones de PMA libre presentaron concentraciones de protones menores a las iniciales en todos los casos, mientras que en el sistema UO_2^{2+} -PMA la concentración de protones solo es menor hasta dosis de 40 kGy, para más adelante seguir el aumento lógico de la acidez que presenta la radiólisis del agua. Los datos indican que el PMA complejado no se descarboxiló tanto como el sistema de soluciones PMA (Figura 26 C y Figura 26 D).

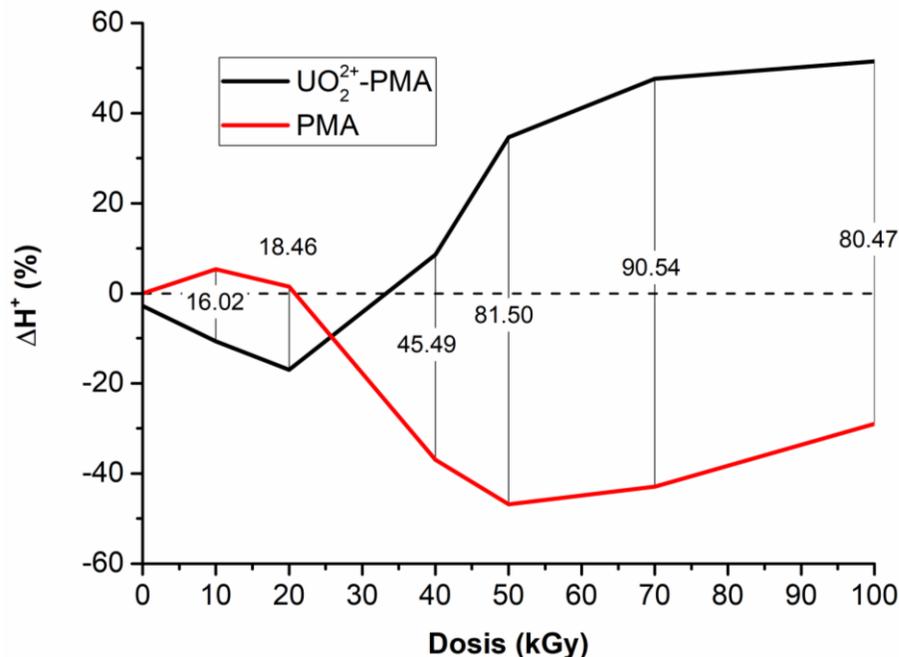
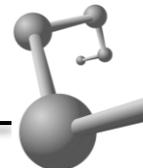


Figura 28. Diferencia de porcentajes de concentración de protones con respecto a la concentración inicial para los sistemas PMA y UO_2^{2+} -PMA.



Realizando una comparación de concentraciones finales en las soluciones (Figura 28), podemos observar que la presencia del UO_2^{2+} en la irradiación disminuye el grado de descarboxilación en 45.5% con respecto al compuesto sin complejar para 40 kGy. Para dosis absorbidas mayores, la diferencia entre los porcentajes se hace más amplia, pero se mantiene entre 80 y 90%.

En ambos casos, observamos la similitud de pendientes en las curvas a partir de 50 kGy, lo que nos indica la pérdida sostenida CO_2 del ácido piromelítico, y el aumento proporcional de H^+ al aumentar la dosis. En PMA puro, cualquiera de los cuatro grupos carboxilo tienen la misma probabilidad de sufrir la primera eliminación, pero en el caso de los piromelitados de uranilo, hay solo 2 grupos carboxilo libres, ya que 2 grupos están enlazados con los uranilos. De acuerdo con los resultados, se observa que las coordinaciones formadas con el uranilo evitan o disminuyen la eliminación de CO_2 de la molécula al no ser más un buen grupo saliente de la especie intermediaria.

3.1.3. Caracterización de los sistemas PMA y UO_2^{2+} -PMA

En la Figura 29 se comparan los espectros para las regiones de mayor y menor número de onda en el intervalo de 650 a 4000 cm^{-1} para las soluciones de PMA. La región intermedia se omite por no tener relevancia. Los espectros infrarrojos obtenidos para cada solución muestran claramente en todos los casos la banda de absorción característica para el estiramiento del carbonilo ($\text{C}=\text{O}$) (1700 cm^{-1}). A dosis absorbidas menores a 60 kGy, la señal del carbonilo es más ancha debido a las conjugaciones que se generan entre grupos carboxilo por la formación de enlaces de hidrógeno, pero a dosis mayores a 70 kGy la señal se vuelve más aguda por la pérdida de estas interacciones por la descarboxilación de las moléculas. Además, existe un desplazamiento de la señal hacia un mayor número de onda (de 1693 cm^{-1} (0 kGy) a 1703 cm^{-1} (100 kGy)).



En la región comprendida entre 2500 y 3200 cm^{-1} se observa una señal ancha correspondiente a los grupos O-H conjugados de grupos carboxílicos de distintas moléculas, lo que a dosis mayores a 70 kGy de nuevo va disminuyendo en intensidad. En 1505 y 1406 cm^{-1} se observa que la señal de absorción característica del estiramiento aromático (C=C) disminuye a medida que aumenta la dosis absorbida. Esto se vuelve más evidente en dosis superiores a 70 kGy, indicativo de que comienza la pérdida de aromaticidad (apertura de anillo).

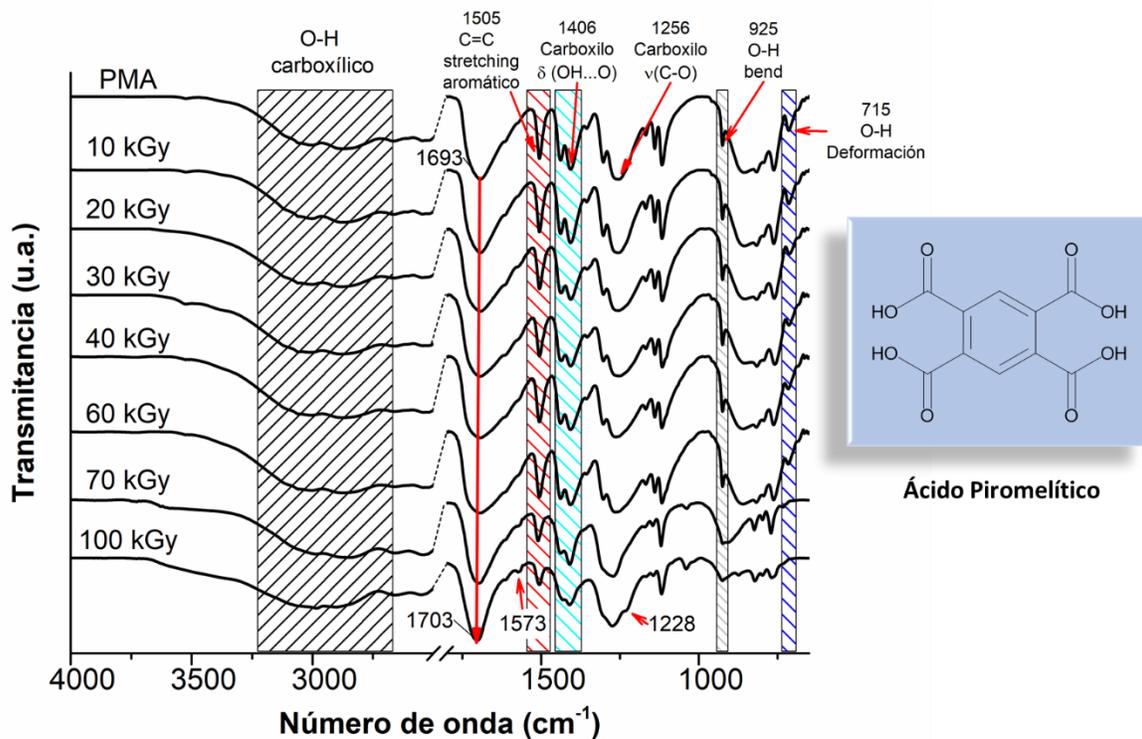


Figura 29. Espectros de FTIR-ATR para soluciones irradiadas de PMA hasta dosis absorbidas de 100 kGy

En el espectro de 100 kGy de la Figura 29, se observa que en la región de 690-850 cm^{-1} , se encontraron múltiples señales características de los enlaces *m*- y *p*-aromáticos (C-H), lo que apoya la teoría de que la descarboxilación del compuesto se llevó a cabo. La evidencia del aumento en el grado de descarboxilación se confirma por la desaparición de las señales características de los grupos O-H en 925 cm^{-1} (*bending*) y 715 cm^{-1} (deformación), nuevamente en



dosis superiores a 70 kGy. Lo mismo se aplica a la señal a 1406 cm^{-1} que se genera por los enlaces de hidrógeno de los grupos carboxilo contiguos. Dicha señal se deforma a medida que aumenta la dosis absorbida. La señal aguda en 1303 cm^{-1} y la señal amplia en 1256 cm^{-1} del espectro, corresponden a $\delta(\text{CH})$ del benceno y a la vibración $\nu(\text{C-O})$ del carboxilo respectivamente. En los espectros de 70 y 100 kGy, las conjugaciones disminuyen, lo que provoca una señal de carbonilos más delgada y que aparezca la señal de enlace $\text{C}=\text{C}$ (1228 cm^{-1}) de compuestos aromáticos, que a dosis menores no era visible. Además, es probable que la señal a 1303 cm^{-1} no sea tan clara debido a reacciones de apertura de anillo inducidas por reacciones radicales con $\cdot\text{H}$ y $\cdot\text{OH}$.

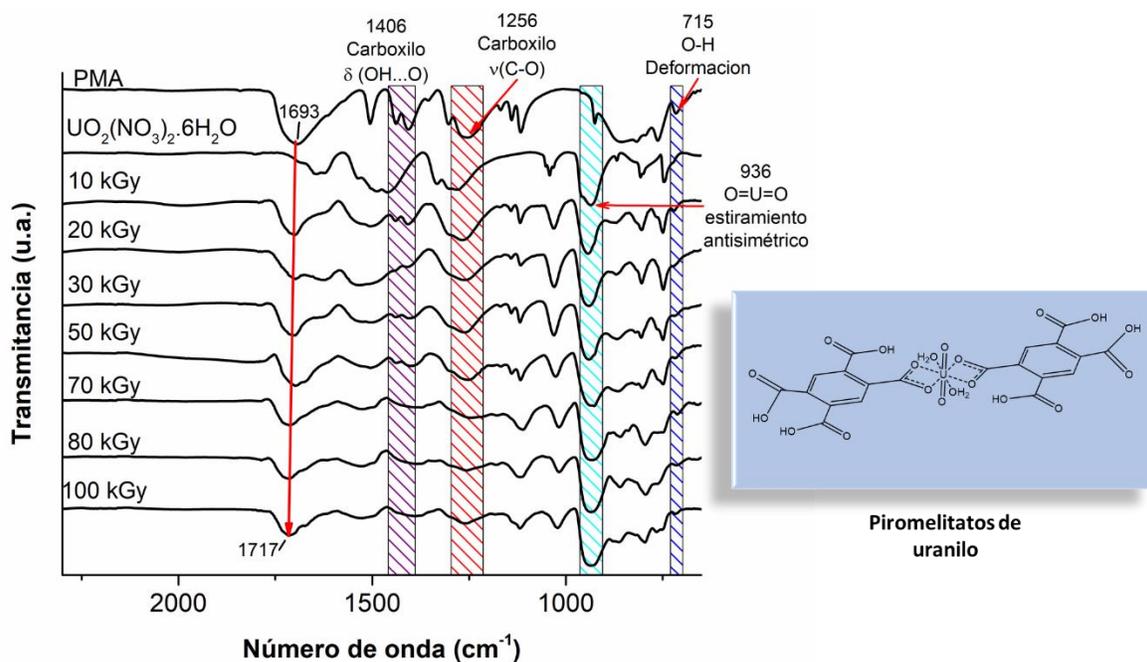


Figura 30. Espectros de FTIR-ATR para soluciones irradiadas de UO_2^{2+} -PMA hasta dosis absorbidas de 100 kGy

En la Figura 30 se muestran los espectros correspondientes a los complejos de piromelitato de uranilo ($\text{UO}_2[(\text{H}_2\text{O})_2(\text{Pyr})_2]$) irradiados a dosis absorbidas de 10 y 100 kGy. Las bandas de absorción características para la complejación de U-O-CO (936 cm^{-1}) muestran la presencia del complejo para todas las muestras. La



formación de complejos se confirma por la desaparición de la señal en 1406 cm^{-1} debido a los enlaces de hidrógeno entre los carboxilos adyacentes y la desaparición de la señal en 1643 cm^{-1} presente en el espectro de $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ correspondiente a los hidratos coordinados con el ion uranilo; aunado a la desaparición de la señal en 715 cm^{-1} por la deformación en el enlace O-H de los grupos carboxilo. La señal de carboxilo en 1256 cm^{-1} se encuentra bien definida hasta una dosis de 50 kGy, pero a partir de 70 kGy aumenta la descarboxilación y la señal disminuye. Al igual que el sistema PMA, la señal de carbonilo en 1693 cm^{-1} muestra un desplazamiento hacia un número de onda mayor, pero en este caso debido a la coordinación de uranilos con los grupos carboxilo del ácido piromelítico. Sin duda, al aumentar la dosis de radiación absorbida los productos de radiólisis del agua generan degradación en el ácido piromelítico, pero aun a dosis de 100 kGy encontramos las estructuras características del compuesto original.

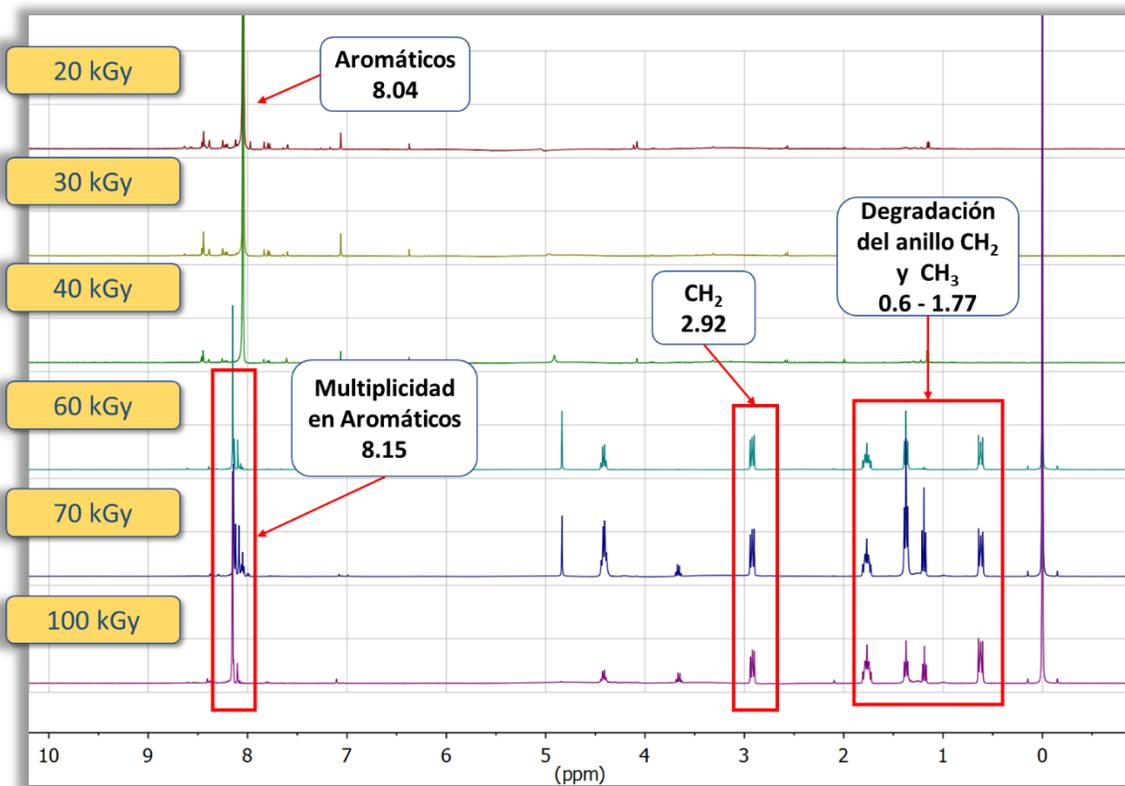


Figura 31. Espectros de Resonancia Magnética Nuclear Protónica (NMR-H) para soluciones de PMA irradiados hasta 100 kGy (400 MHz, D_2O). Irradiaciones de 20-40 kGy en MeOD.



Los espectros de resonancia magnética nuclear protónica muestran las señales características de los protones aromáticos del ácido piromelítico en un desplazamiento químico de entre 8.06 - 8.15 (Figura 31). A medida que se aumenta la dosis absorbida, la multiplicidad de las señales aumenta, lo que indica el acoplamiento con protones en el anillo, y, por lo tanto, la pérdida de grupos carboxilo en el proceso. También se observa que a dosis menores a 40 kGy las únicas señales son las correspondientes a protones aromáticos, pero a 60, 70 y 80 kGy aparecen señales de metilos y metilenos, además de hidroxilaciones en el anillo aromático, especialmente a una dosis absorbida de 100 kGy.

3.2. Síntesis de monómeros – Alcohólisis ácida

Las técnicas de esterificación comunes involucran la condensación de alcoholes con ácidos carboxílicos en presencia de catalizador ácido o básico (alcohólisis), pero al ser una reacción reversible es necesario eliminar el agua del medio, además de que requiere tiempos de reacción largos y temperaturas elevadas, lo que vuelve complicado un control adecuado respecto al número de esterificaciones que se llevan a cabo (especialmente en compuestos policarboxílicos). La reacción consiste en la activación de grupos carbonilo por protonación, para la posterior adición nucleofílica del oxígeno del alcohol en el carbocatión formado (en este caso, alcohol alílico), para terminar con la eliminación de agua y la formación del éster del ácido piromelítico (Figura 32).

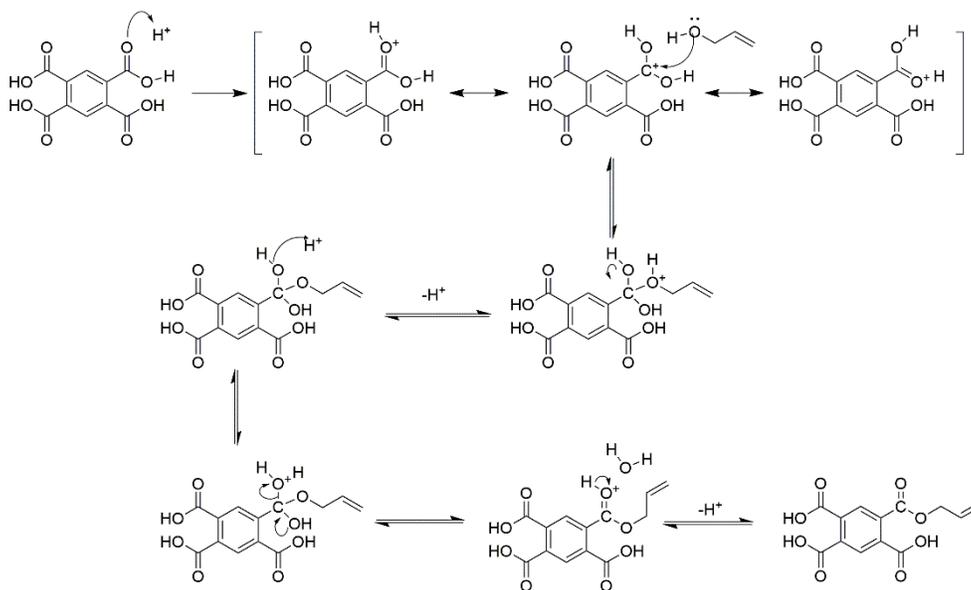


Figura 32. Mecanismo de reacción propuesto para la alcoholisis del PMA en presencia de catalizador ácido

Por la naturaleza propia de la reacción y del PMA, los 4 grupos carboxilo puede recibir el ataque nucleofílico, pero después de la primera reacción de esterificación, la reacción puede continuar en cualquier otro de los grupos carboxílicos restantes (Figura 33). Lo único que se requiere para continuar es un mayor tiempo de calentamiento; ya que la reacción se lleva a cabo en un exceso de alcohol que al mismo tiempo funciona como disolvente.

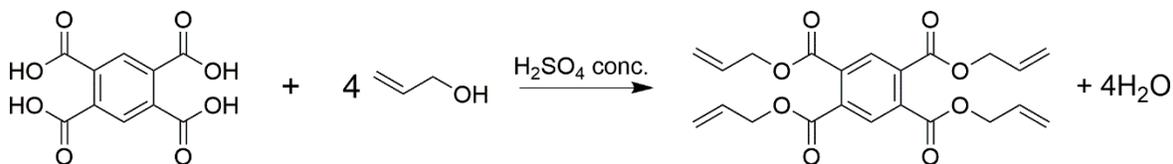


Figura 33. Reacción de esterificación del PMA catalizada por ácido fuerte

Utilizando el método de alcoholisis ácida se obtuvieron ésteres de piromelitados mono-, di- y tetra esterificados. Los rendimientos obtenidos para cada caso se presentan en la Tabla 9. La reacción de alcoholisis catalizada con H₂SO₄



en un reflujo de 12 h fue la que mejor rendimiento entregó (77.1 %), pero la obtención del compuesto monoesterificado y diesterificado, además de requerir procesos extra de purificación, fueron las de menor rendimiento. En lo que a selectividad respecta, el método no fue particularmente eficiente. Si partimos del ácido piromelítico, todos los grupos carboxílicos son propensos de reaccionar, por lo que los productos *orto*-, *meta*- y *para*-esterificados fueron obtenidos. El compuesto monoesterificado fue el que menor rendimiento presentó ($\approx 25\%$), debido a que fue complicado detener la reacción en el momento adecuado para evitar esterificaciones subsecuentes, y la di-esterificación disminuye en un 40 % (peso) con respecto a la reacción completa (tetra-esterificación).

En todos los casos los espectros de FTIR confirmaron la presencia de grupos carbonilos en $1730\text{-}1750\text{ cm}^{-1}$ característicos de los ésteres, y se mantuvieron las señales características de anillos aromáticos. En la Figura 34 se muestra el espectro de FTIR que presentó el compuesto tetraesterificado. La desaparición de la señal ancha entre los $2500\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$ correspondiente al estiramiento O-H, aunado a la desaparición de la señal en 930 cm^{-1} nos indica que los grupos ácidos ya no están presentes en el producto. La esterificación se confirma por la señal delgada en 1726 cm^{-1} debida al estiramiento C=O; a diferencia de la señal característica de un ácido que se presenta a menor número de onda, aprox. 1690 cm^{-1} , y las 2 señales que indican la inclusión de grupos alílicos (=C-H) en la molécula a 924 cm^{-1} . La evaluación del número de grupos carboxilo aún presentes en las moléculas se presentará en la sección 3.4.

Analizando el producto tetraesterificado (Figura 33) podemos percatarnos que al tener 4 grupos alilo disponibles para reacciones de polimerización, sería viable para la síntesis de materiales por radiación gamma (como un monómero tetrafuncional), pero al no existir grupos carboxilo libres para formar coordinaciones con los iones uranilo, se descarta como un monómero viable para materiales de extracción selectiva, por lo tanto, el método se descartó a pesar del buen rendimiento obtenido.

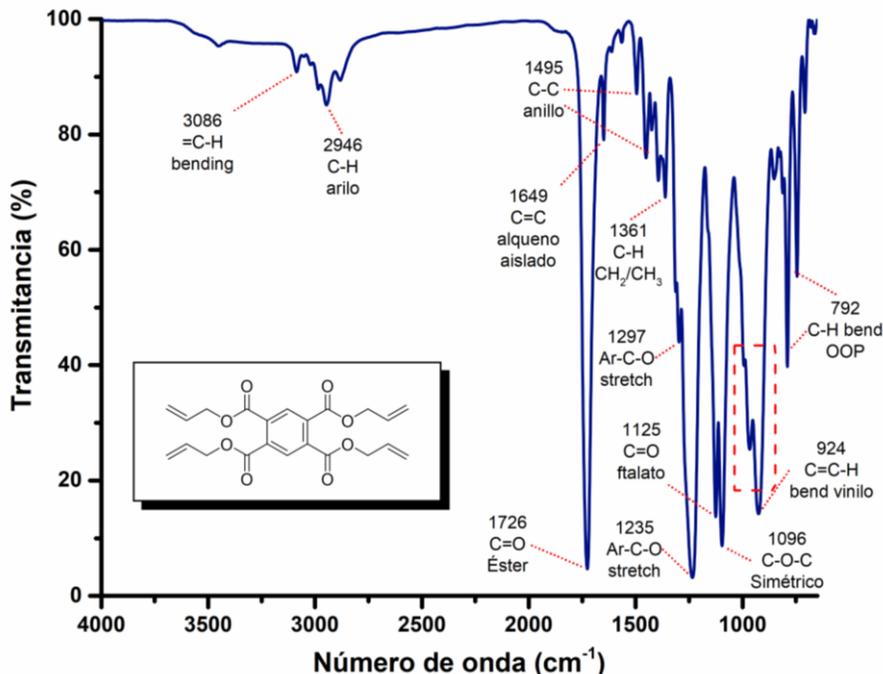
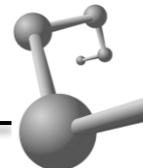


Figura 34. Espectro de FTIR para el monómero tetraesterificado por el método de alcoholisis ácida

El adelgazamiento de la señal correspondiente a los carbonilos permite ver la señal de alquenos aislados no-aromáticos (1649 cm^{-1}) de los 4 grupos alilo de la molécula confirmados por la señal en 3086 cm^{-1} del estiramiento $=\text{C-H}$.

3.3. Síntesis de monómeros - Método de Paine III

No obstante que los rendimientos obtenidos para la síntesis catalizada con trietilamina son menores en 10-12 % con respecto al método de alcoholisis ácida (Tabla 9), se requiere mucho menor tiempo de reacción y la selectividad de los productos es mayor debido a la diferencia de reactividad de los anillos en el dianhídrido piromelítico (para el caso de los monómeros diesterificados). Además, con la adición de cantidades estequiométricas del alcohol alílico, fue posible obtener



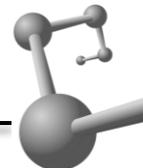
casi exclusivamente producto monoesterificado y diesterificado por separado gracias al tratamiento extra con HOAc.

Tabla 9. Rendimientos en peso para la síntesis de monómeros con los 2 métodos empleados (esterificación por catálisis ácida y esterificación por método de Paine III)

Monómero	Reactivo Base	Método de Síntesis	Tiempo de reacción	Rendimiento
Monoéster	Ácido Piromelítico	Alcoholisis ácida	3 horas	25.7 ± 0.9 %
		H ₂ SO ₄ /AllylOH		
Diéster	Ácido Piromelítico	Alcoholisis ácida	6 horas	37.8 ± 0.7%
		H ₂ SO ₄ /AllylOH		
Tetraéster	Ácido Piromelítico	Alcoholisis ácida	12 horas	77.1 ± 0.7%
		H ₂ SO ₄ /AllylOH		
Monoéster	Dianhídrido Piromelítico	Método de Paine III	1 hora	63.5 ± 0.5 %
		Et ₃ N/CH ₂ Cl ₂		
Diéster	Dianhídrido Piromelítico	Método de Paine III	2 horas	66.7 ± 0.6 %
		Et ₃ N/CH ₂ Cl ₂		

3.3.1. Ácido monoalilpiromelítico (MAPY)

El mecanismo comienza con el ataque nucleofílico del oxígeno del alcohol en uno de los carbonilos de ciclo del anhídrido, el cual se rompe para terminar formando un ácido carboxílico y el éster del alcohol correspondiente (Figura 35). La reacción podría ocurrir entre otra molécula de alcohol y el segundo ciclo del anhídrido opuesto al de la primera reacción; sin embargo, estudios cinéticos previos indican que la reactividad del 2^{do} anillo anhídrido presenta una menor reactividad que el primero (alrededor de 20 veces más lento que el primer anillo), por lo que se requieren mayores tiempos de reacción y mayor concentración del alcohol.^[90] Es así que, con la adición de cantidades estequiométricas de alcohol alílico se logró



controlar la selectividad del producto obtenido, a diferencia de la falta de control que presenta la técnica de alcoholólisis ácida.

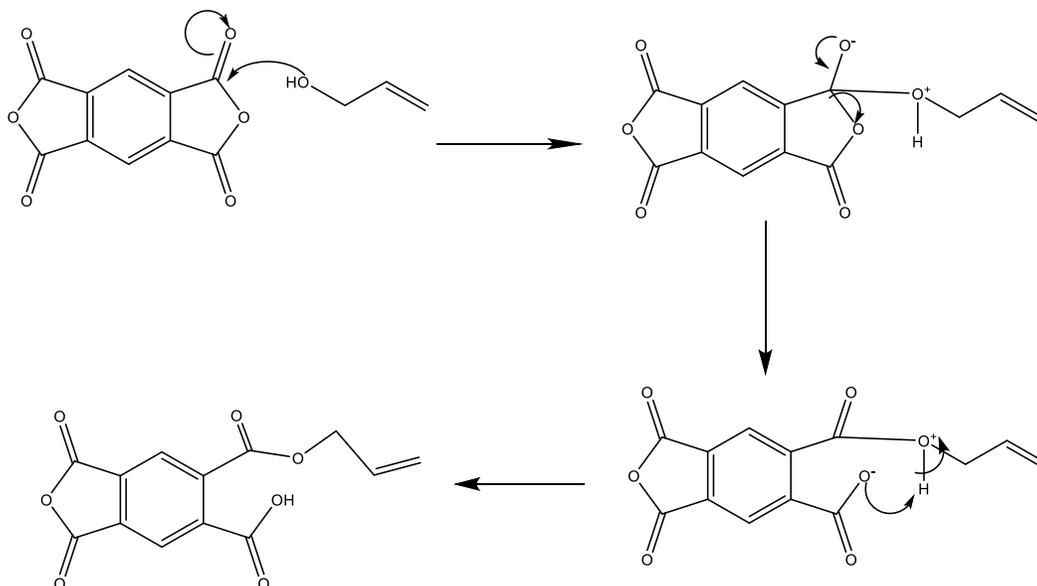
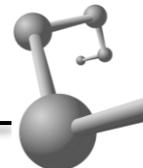


Figura 35. Mecanismo de reacción para la esterificación del anhídrido piroméltico para la mono esterificación con alcohol alílico.

Por medio de espectroscopía FTIR se comprobó la obtención de los monómeros mono y diesterificados por el método de Paine III. El espectro de FTIR para el compuesto monoesterificado (Figura 36) muestra las mismas señales características para anillos aromáticos sustituidos y grupos carboxílicos del PMA, pero se aprecian los cambios esperados debido a la inclusión de grupos alilo. La señal correspondiente a grupos carbonilo ($C=O$) que se muestra más ancha y a 1693 cm^{-1} para el PMA (Figura 36B); en el MAPY (Figura 36C) se desplaza a 1718 cm^{-1} y se adelgaza por la disminución en las conjugaciones de grupos ácido-contiguos. En la región de $2500\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$, el PMA presenta una señal de absorción ancha debido a dímeros que se forman por puentes de hidrógeno entre grupos carboxílicos intermoleculares; señal que disminuye de manera importante para el espectro del MAPY. En lo que a la presencia de grupos funcionales alílicos se refiere, en 2987 cm^{-1} está presente la señal del *stretching* del hidrógeno alílico ($=C-$



H) y en 930 / 991 cm^{-1} se encuentran las 2 señales características del movimiento de *bending* del mismo enlace.

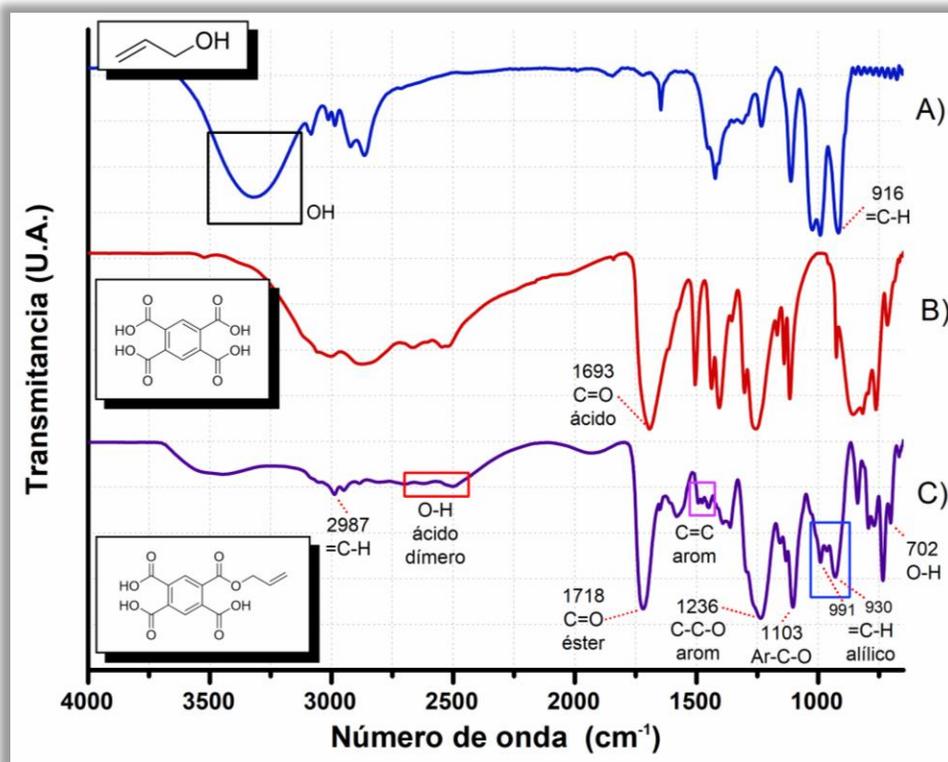
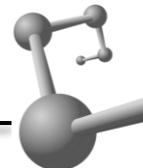


Figura 36. Espectros de FTIR para: A) Alcohol alílico, B) Ácido piromelítico (PMA) y C) Ácido monoalilpiromelítico (MAPY)

El espectro de resonancia magnética nuclear protónica (Figura 37) muestra protones aromáticos a un desplazamiento de $\delta=8.10$ y los protones alílicos en $\delta=4.92, 5.42$ y 6.05 . La región correspondiente a los protones del ácido carboxílico no se muestra, ya que la inclusión de grupos alílicos es la que se desea corroborar. Se esperaría que las señales correspondientes a protones aromáticos fueran 2 singuletes en posición *para* del anillo, en cambio, se observa un multiplete complejo que integra para 2 protones (morado). La señal correspondiente al protón alfa al oxígeno (verde) del éster, se encuentra traslapada con la señal del solvente (D_2O) ($\delta \approx 4.98$), pero en un análisis detallado con software especializado para el tratado



de espectros de Resonancia Magnética Protónica fue posible identificarlo (MestReNova[®] 2017). En 6.05 ppm se encuentra el multiplete por el hidrógeno β (azul) al éster que integra para 1 y que se encuentra acoplado con los protones vecinos. Por último, la señal de 5.4 ppm (doble doblete) corresponde a los protones terminales del doble enlace (rojo) que integra para 2 protones.

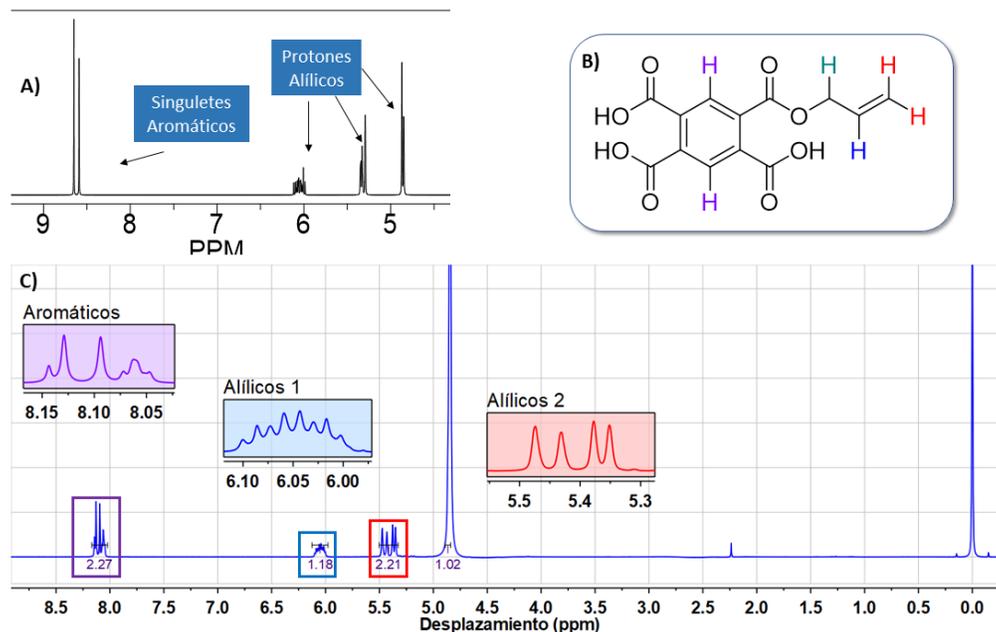


Figura 37. Espectro de RMN obtenido para el ácido monoalilpiromélico en D_2O . Se presenta también el espectro teórico obtenido con ChemDraw[®]

La integración de señales concuerda con la estructura mostrada en la Figura 37B, en donde las señales correspondientes a protones aromáticos integran para 2 protones, la señal de los protones alílicos integran para 2 más y la señal del protón β al éster integra para 1 solo protón. La única discrepancia con la estructura propuesta radica en la señal que integra para 1 protón a un desplazamiento químico de 4.92, ya que, de acuerdo con la estructura esperada, debió presentar una integración para 2 protones. A partir de la confirmación de la estructura alílica en el monómero policarboxílico aromático, se continuó con las reacciones de polimerización del compuesto.



3.3.2. Ácido dialilpiromelítico (DAPY)

El compuesto diesterificado presentó un mejor rendimiento que el monoesterificado en poco más de 3 % (tabla 9). La reacción requirió mayor tiempo de reacción, pero aún menor que el requerido por la alcoholisis ácida (aprox. 6 h para el diesterificado). Al igual que en la monoesterificación, el primer paso de la reacción es el ataque nucleofílico del oxígeno del alcohol sobre el carbonilo de uno de los ciclos del anhídrido generando la ruptura de este (Figura 35). El grupo carboxilo que queda libre se ve imposibilitado de generar otra esterificación ya que el carboxilo forma una sal con la trietilamina protonada. La cinética de la reacción es tan elevada que el compuesto orto no se presenta, en su lugar, la siguiente reacción que se presenta es la esterificación del segundo anillo del anhídrido, para dar como resultado los compuesto *meta* y *para*.

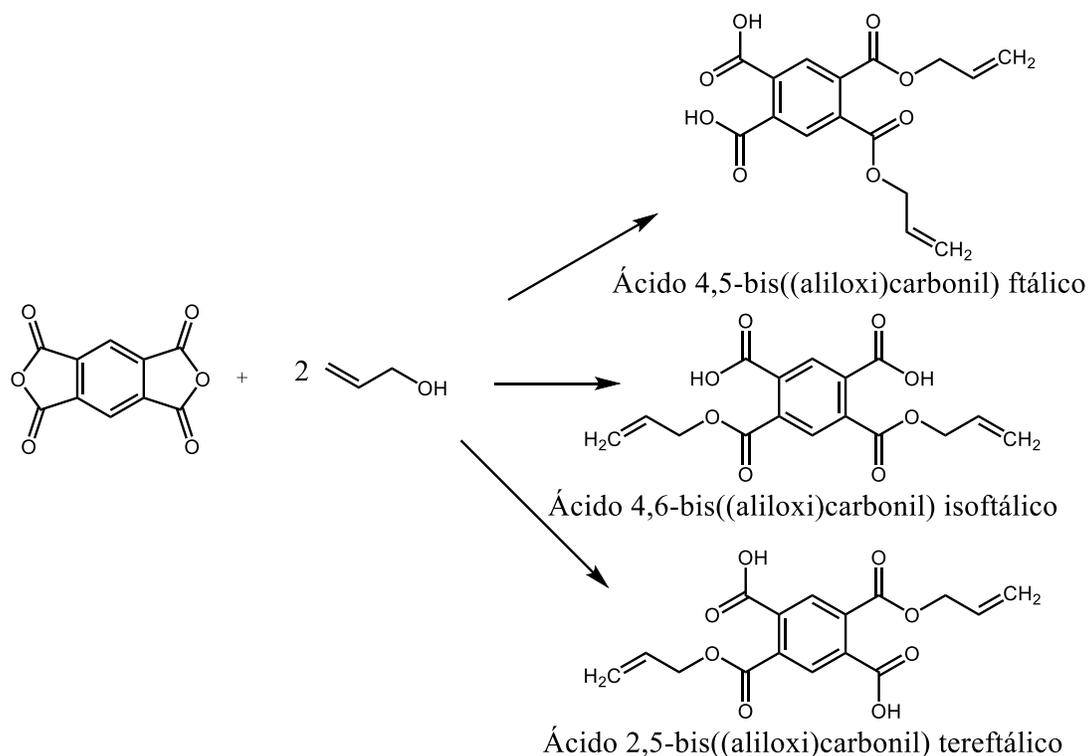
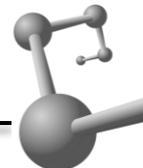


Figura 38. Reacción de esterificación de PMDA con 2 equivalentes de alcohol alílico. Diferentes tipos de monómeros posibles orto-, meta- y para-.



El rendimiento de cada uno de estos varía en el intervalo de 60-40 a 40-60 entre los isómeros *meta* y *para*. No existe aún una explicación del comportamiento de los rendimientos, pero para los fines de la presente investigación, no se buscó desarrollar materiales a partir de uno solo de los isómeros, sino de la mezcla de ambos (Figura 38).

El análisis de espectroscopia infrarroja para el compuesto dialílico nos muestra una señal dividida para el enlace C=O (Figura 39). En 1694 cm^{-1} se presenta la señal característica para los grupos carbonilo de ácidos carboxílicos, pero en el espectro se observa un hombro a 1725 cm^{-1} , que corresponde a carbonilos de ésteres.

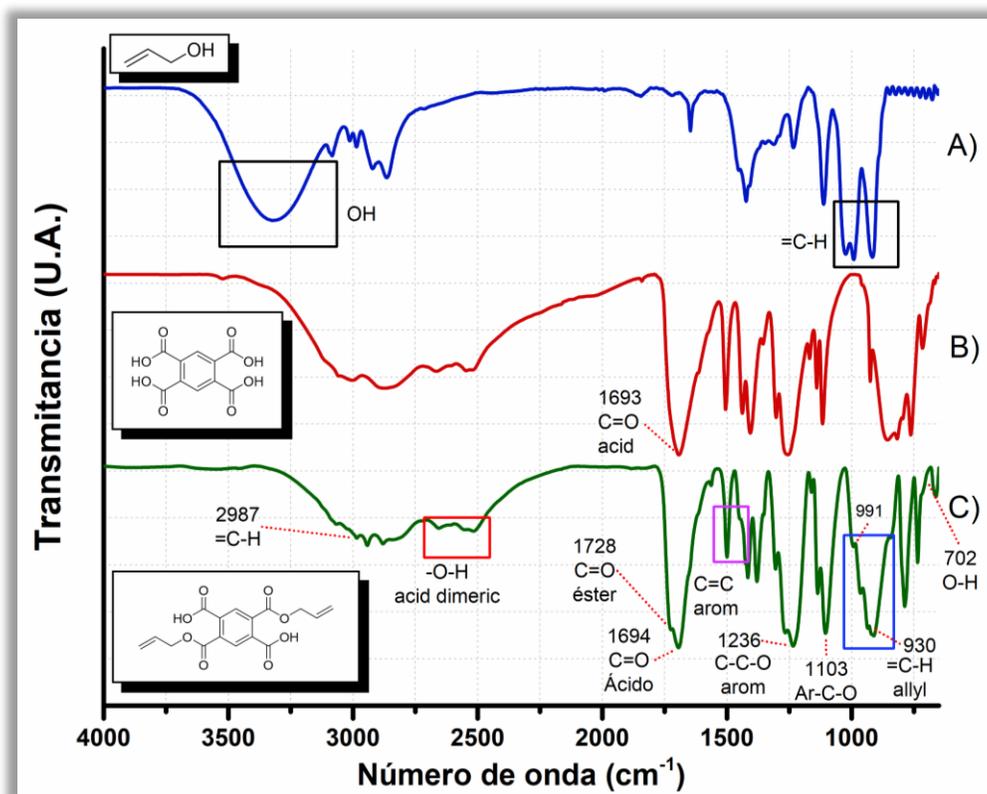
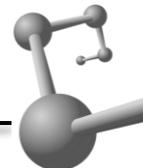


Figura 39. Espectro de FTIR para: A) alcohol alílico, B) ácido piromelítico (PMA) y C) ácido dialilpiromelítico (DAPY)



En 911 cm^{-1} y 993 cm^{-1} se observan las señales correspondientes al movimiento de *bending* de los hidrógenos en el enlace $=\text{C-H}$ de grupos alilo y en 2987 cm^{-1} el *stretching*. Se conservan las señales del anillo aromático ($\text{C}=\text{C}$ 1500 cm^{-1}), los sobretonos entre $700\text{-}800\text{ cm}^{-1}$ y la conjugación de grupos carboxilo por puentes de hidrógeno entre 2500 y 300 cm^{-1} disminuye.

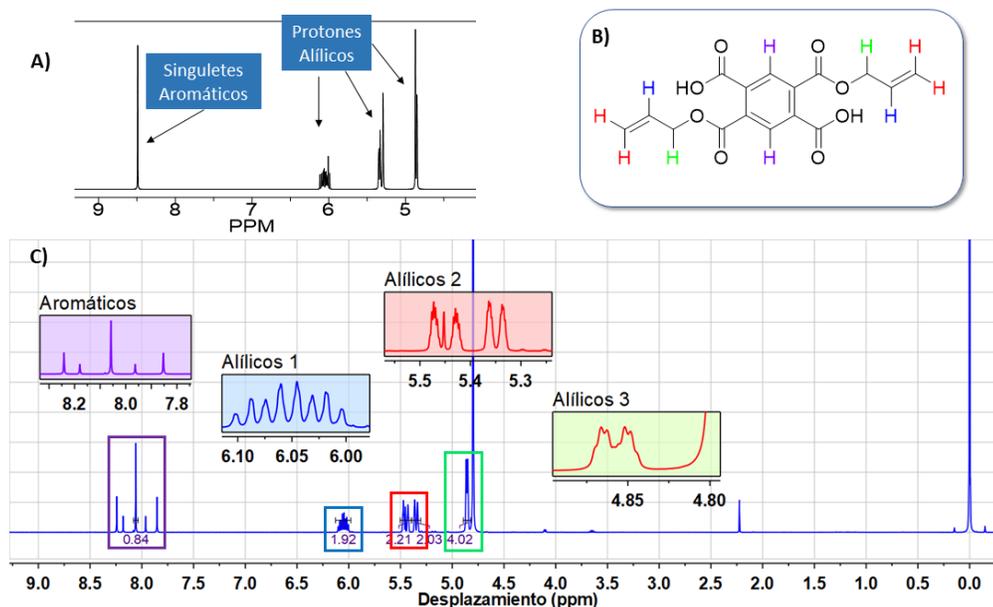


Figura 40. Espectro de RMN para el ácido dialilpiromelítico (DAPY)

El espectro de resonancia magnética nuclear protónica (Figura 40) mostró señales para 4 tipos distintos de protones. Las señales en desplazamientos químicos de 6.05 (azul), 5.4 (rojo) y 4.86 (verde) corresponden a los protones alílicos. A diferencia del espectro del compuesto monoesterificado (Figura 37), los multipletes son más complejos, en especial para los protones aromáticos. En la Figura 40A se muestra el espectro teórico para el compuesto, y se aprecia que los protones aromáticos deberían de presentar un singulete debido a la simetría de la molécula, pero en el espectro experimental se observaron singuletes con distintos desplazamientos. Las constantes de acoplamiento (J) no corresponden a un multiplete, por lo que estamos hablando de distintos tipos de protones. La



explicación probable es por la presencia de no solo el isómero *para*, sino también el *meta* del ácido dialilpiromelítico. Al final, lo que interesa para el desarrollo de polímeros impresos iónicamente, es la presencia de grupos carboxilos libres capaces de formar coordinaciones con los iones uranilo, así como grupos alilo capaces de polimerizar con la irradiación gamma, por lo que el hecho de que se obtuviera la mezcla de monómeros no representa un problema para los fines de la investigación. En un futuro sería interesante hacer la diferenciación entre materiales obtenidos con un isómero en específico, pero se desarrollará en proyectos futuros.

3.3.3. Solubilidad

Se realizaron pruebas de solubilidad para los compuestos obtenidos pesando 0.1 g de compuesto y disolviéndolos bajo agitación constante en distintos solventes (tanto polares como no-polares) para determinar el mejor medio de reacción para las subsecuentes reacciones de polimerización. Se recuerda que es condición necesaria para la realización de la técnica de impresión iónica, que los reactivos sean solubles en el porógeno pero que el polímero sea insoluble. Cada solvente utilizado fue purificado o calidad reactivo.

Tabla 10.- Solubilidad del ácido piromelítico (PMA) a 25 °C (0.1 g de monómero)

Disolvente	Solubilidad (0.1 g)		
	PMA	MAPY	DAPY
H ₂ O	10 mL	1 mL	1 mL
Etanol	1 mL	1 mL	2 mL
Metanol	1 mL	2 mL	3 mL
CH ₂ Cl ₂	No soluble	Soluble en caliente	Soluble en caliente (45°C)
Alcohol isopropílico	2 mL	Soluble	Soluble
Acetona	1 mL	Soluble	Soluble

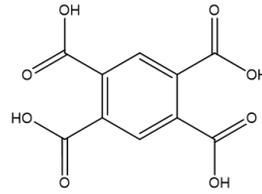
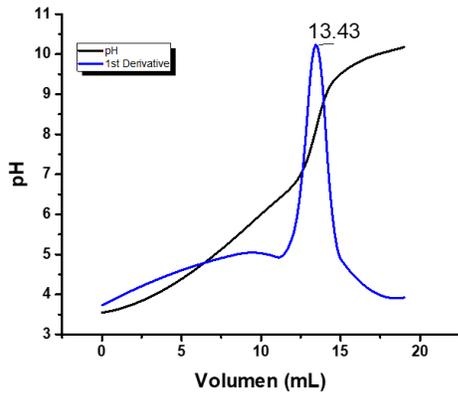
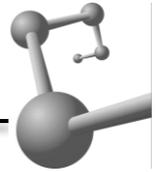


Tolueno	No soluble	No soluble	No soluble
Hexano	No soluble	No soluble	No soluble
Éter etílico	No soluble	No soluble	No soluble

Se realizaron síntesis de monómeros en diferentes disolventes como son tolueno, benceno, diclorometano y 1,2-dicloroetano; de los cuales, los mejores resultados se obtuvieron en diclorometano (CH_2Cl_2). Si bien el anhídrido piromelítico no es soluble en diclorometano a temperatura ambiente, el compuesto esterificado si lo es; lo que facilita la separación de producto final. Se evitó el uso de diclorometano en la polimerización debido a la presencia del cloro que interfiere con las reacciones por radicales de la polimerización, por lo tanto, se decidió realizar las polimerizaciones en acetona después de probar con distintos solventes sin resultados positivos.

3.4. Capacidad de intercambio catiónico

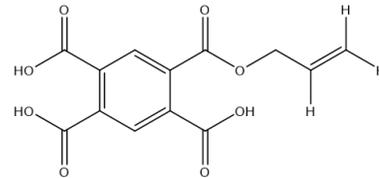
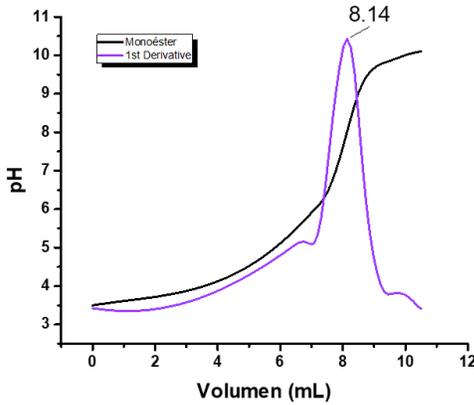
El siguiente paso para comprobar la funcionalidad del monómero como posible material para extracción, fue evaluar la capacidad de intercambio catiónico. Debido a que los compuestos son solubles en agua y a la presencia de grupos carboxílicos en la estructura, se realizaron valoraciones potenciométricas de los monómeros. Se disolvió una cantidad determinada de cada monómero en agua desionizada, y se ajustó el pH hasta 2 para garantizar que todos los grupos se encuentren protonados (la cantidad de ácido adicionada fue sustraída al final de la valoración para solo obtener los protones correspondientes al compuesto medido). Para las valoraciones se utilizó solución de $[\text{NaOH}] = 0.002 \text{ M}$ con electrodo combinado acoplado a un pHmetro calibrado. Los mililitros gastados y el número de equivalentes por gramo de cada material se reportan a continuación.



$$13.43 \text{ mL} \left(\frac{0.00265 \text{ eq}}{1000 \text{ mL}} \right) = 3.5589 \times 10^{-5} \text{ eq de NaOH}$$

$$\frac{3.5589 \times 10^{-5} \text{ eq de H}^+}{0.0135 \text{ gx}10/100} = 0.02636 \frac{\text{eq}}{\text{g}} = 26.36 \frac{\text{meq}}{\text{g}}$$

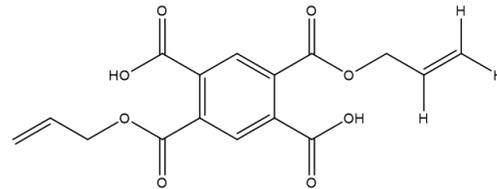
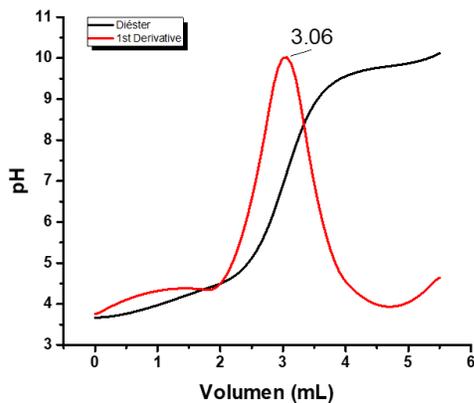
Figura 41. Capacidad de intercambio catiónico para el PMA en solución acuosa



$$8.14 \text{ mL} \left(\frac{0.00265 \text{ eq}}{1000 \text{ mL}} \right) = 2.1571 \times 10^{-5} \text{ eq de NaOH}$$

$$\frac{2.1571 \times 10^{-5} \text{ eq de H}^+}{0.0313 \text{ gx}10/100} = 0.00689 \frac{\text{eq}}{\text{g}} = 6.89 \frac{\text{meq}}{\text{g}}$$

Figura 42. Capacidad de intercambio catiónico para el ácido monoalilpiromelítico (MAPY) en solución acuosa



$$3.06 \text{ mL} \left(\frac{0.00265 \text{ eq}}{1000 \text{ mL}} \right) = 8.109 \times 10^{-6} \text{ eq de NaOH}$$

$$\frac{8.109 \times 10^{-6} \text{ eq de H}^+}{0.0264 \text{ gx}10/100} = 0.003071 \frac{\text{eq}}{\text{g}} = 3.071 \frac{\text{meq}}{\text{g}}$$

Figura 43. Capacidad de intercambio catiónico para el ácido dialilpiromelítico (DAPY) en solución acuosa



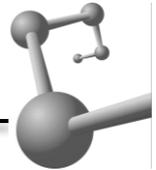
Los resultados obtenidos muestran que el compuesto sin modificación química tiene una capacidad de intercambio de 23.36 meq/g de compuesto, mientras que el compuesto monoesterificado su capacidad disminuyó hasta 6.89 meq/g y el diesterificado 3.071 meq/g. Los resultados son lógicos, ya que, por cada esterificación, se disminuye el número de grupos carboxílicos a neutralizar y que representan un sitio de unión para los iones uranilo. Por un lado, sacrificamos la densidad de grupos carboxílicos la realizar la diesterificación del compuesto, pero por otro, la incorporación de 2 grupos alílicos en la molécula nos permite construir redes poliméricas ya que, al ser bifuncional, se comporta como un entrecruzante.

3.5. Determinación de uranio con dibenzoilmetano (DBM)

El estado basal del ion uranilo tiene una configuración de capa cerrada electrónica (orbitales moleculares doblemente ocupados) que presenta una absorción característica alrededor de 25000 cm^{-1} (400 nm) que es la responsable del color amarillo de los compuestos de uranio. Utilizando un ligante con un coeficiente de extinción molar elevado como es el caso del dibenzoilmetano (DBM) (alrededor de 20,000), es posible generar especies que absorban a 400 nm y que guarden una relación directa entre la concentración de uranio en disolución y la absorción de luz a una longitud de onda determinada. Los complejos de uranio con DBM siguen la ley de Lambert-Beer para el rango de concentraciones de 2-10 ppm en solución acuosa. Con las absorbancias reportadas por el espectrofotómetro a dicha longitud de onda se construyó la recta para el cálculo de concentraciones. En la Figura 44 se muestran las curvas de absorción obtenidas para las soluciones de concentración conocida desde 2 a 10 ppm de U(VI).

A partir de la ecuación obtenida por la curva de la Figura 45 se calcularon las concentraciones de uranio en lixiviados para las extracciones subsecuentes.

$$X_{ppm} = \frac{A + 0.02587}{0.07243} \quad (3.20)$$



Donde: X_{ppm} es la concentración de iones uranio en solución en ppm y A es la absorbancia a una longitud de onda de 400 nm.

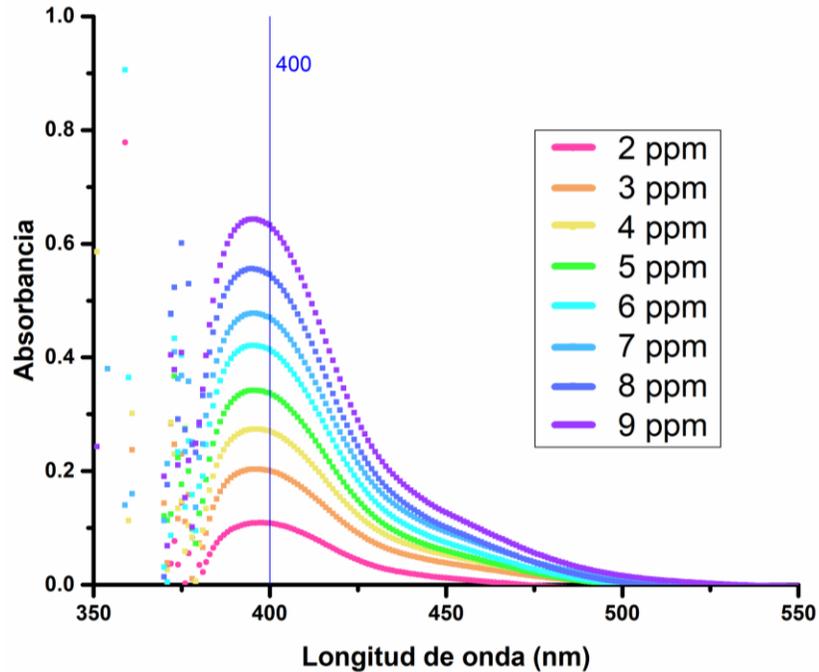


Figura 44. Espectros de absorción para el sistema DBM- UO_2^{2+} en el rango UV-Vis para concentraciones de 2-9 ppm

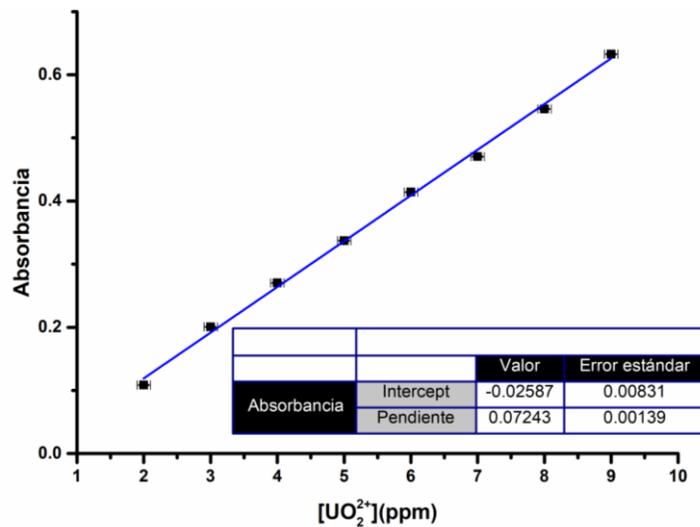
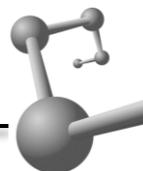


Figura 45. Curva de calibración para evaluar la concentración de uranio en solución.



3.6. Polimerizaciones inducidas con radiación gamma (mono/diesterificado)

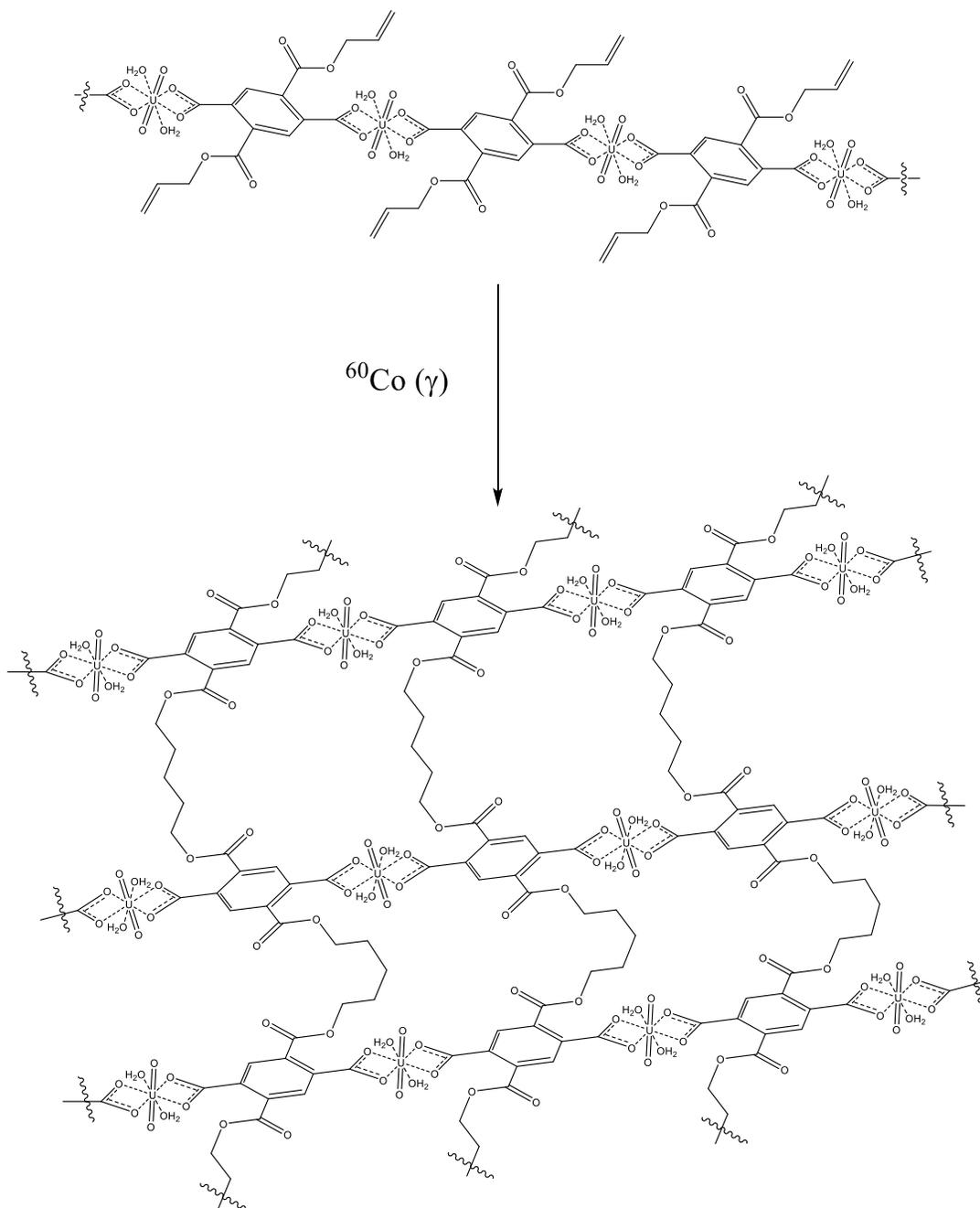
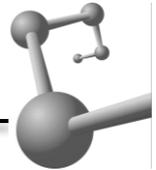


Figura 46. Reacción de polimerización inducida por radiación gamma propuesta para la síntesis de resinas con impresión iónica de ácido dialilpiromelítico



La polimerización de ambos monómeros a pesar de que fue realizada bajo las mismas condiciones entregó resultados disímiles. En la Figura 47 se presenta una comparación de ambos sistemas irradiados de 0-120 kGy. Se observa que para ambos monómeros la polimerización no pudo ser determinada para dosis menores a 20 kGy. El ácido monoalilpiromelítico (MAPY) continuó sin presentar polimerización apreciable aun a dosis absorbidas de 60 kGy, pero el diesterificado comenzó a polimerizar a partir de los 40 kGy (12.6 ± 0.6 % peso).

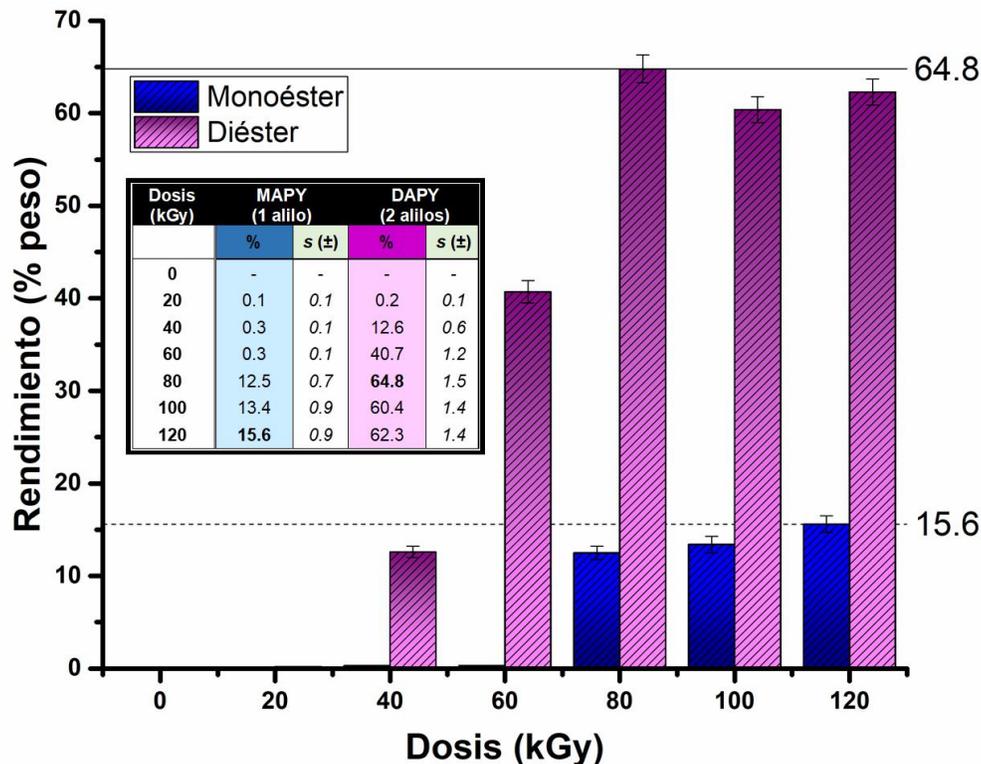
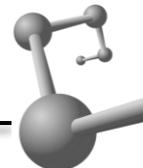


Figura 47. Rendimiento de polimerización para los monómeros monoesterificado (MAPY) y diesterificado (DAPY) a dosis absorbidas de 0-120 kGy.

El monómero diesterificado mostró un rendimiento de polimerización ascendente hasta alcanzar un máximo a 80 kGy (64.8 ± 1.5) para disminuir aproximadamente 3 % a dosis mayores, mostrando degradación del monómero o la formación de productos secundarios. Por otro lado, el sistema monoesterificado solo



alcanzó un máximo de 15.6 ± 0.9 % y a la máxima dosis de experimentación (120 kGy); probablemente porque empieza a existir en un mayor grado la competencia entre reacciones de degradación y entrecruzamiento de las cadenas poliméricas.

Con los rendimientos obtenidos para la polimerización de ambos monómeros, se continuó con el desarrollo de polímeros impresos iónicamente sólo con el monómero dialílico (DAPY), ya que se requiere que la reacción de polimerización sea lo más cuantitativa posible.

3.7. Polímeros impresos iónicamente

La inclusión del analito plantilla (UO_2^{2+}) en la reacción de polimerización sin duda modificó los rendimientos. En todos los casos las resinas impresas mostraron rendimientos en peso menores que sus contrapartes no-impresas. La diferencia aumenta al incrementar la dosis de radiación absorbida, hasta alcanzar un máximo a 120 kGy de 11.7 % (Figura 49). Para que las reacciones de crecimiento de cadena sucedan, los monómeros deben de acercarse en la posición adecuada y con la energía suficiente para rebasar la energía de activación. La disminución en rendimiento es probable que se deba a que las resinas sin impresión se polimerizan sin restricción conformacional alguna, es decir, los monómeros se mueven libremente en el medio y solo se requiere que las dobles ligaduras interaccionen para continuar con el crecimiento de cadenas; mientras que en el sistema impreso, los monómeros se encuentran coordinados a los iones uranilo, lo que limita su movimiento, y por lo tanto, su probabilidad de reaccionar con radicales de otras cadenas. Esta parece ser la explicación más factible para la diferencia de rendimientos en los sistemas. El máximo rendimiento para las resinas impresas se obtuvo a dosis de

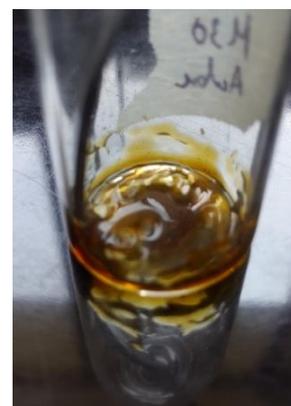
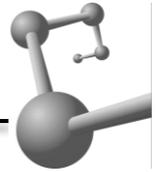


Figura 48. Resina impresa iónicamente. La coloración marrón indica la presencia del uranilo en su estructura



80 kGy (60.2 ± 1.4 %) para disminuir a dosis mayores consistentemente. Al igual que las resinas sin impresión, no se observó polimerización a dosis menores a 20 kGy. Rebasando los 80 kGy la polimerización disminuye para los sistemas impresos. No se cuenta con información suficiente para explicar dicho comportamiento, pero la presencia de iones uranilo en solución sin duda provoca un menor rendimiento a dosis altas.

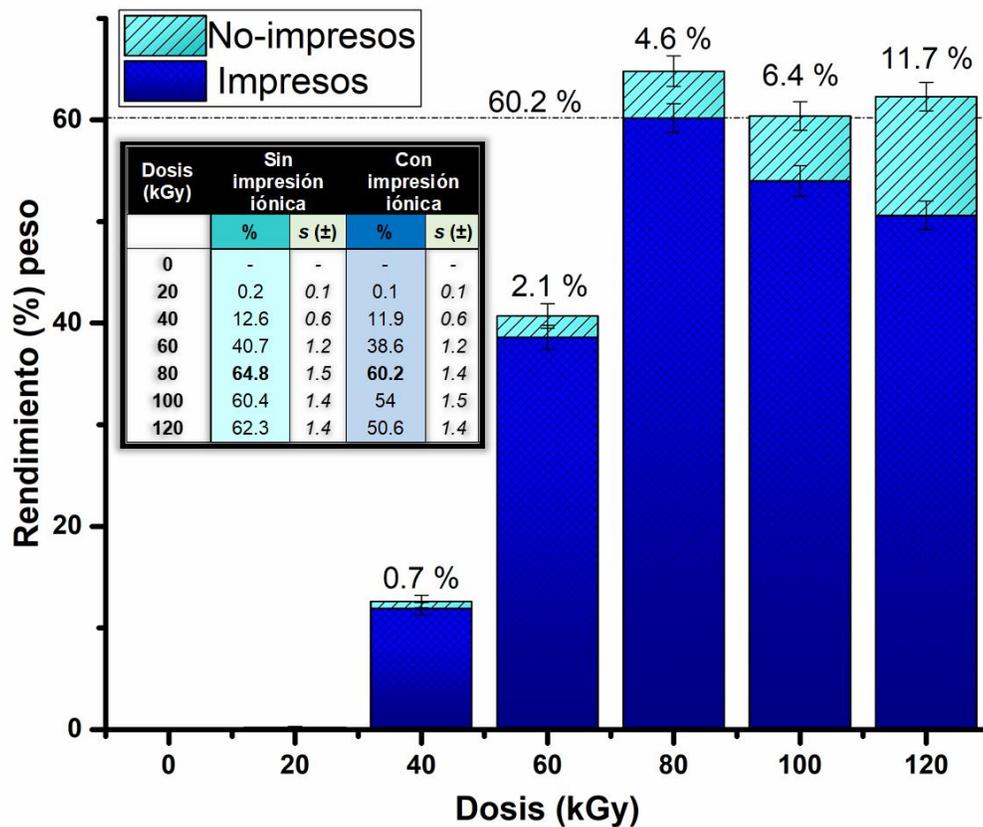
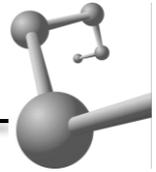


Figura 49. Rendimiento de polimerización para polímeros impresos iónicamente con iones uranilo (IIP) y polímeros sin impresión iónica (NIP)

Por espectroscopía infrarroja monitoreamos el cambio en los materiales por la acción de la radiación gamma. En la Figura 50 se muestra la comparación de espectros para el polímero impreso obtenido a dosis absorbida de 150 kGy y el monómero original. Se observa que la señal correspondiente a carbonilos cambia



a una señal ancha en el polímero, ya que la presencia de carbonilos de ésteres y de ácidos carboxílicos se encuentran traslapadas.

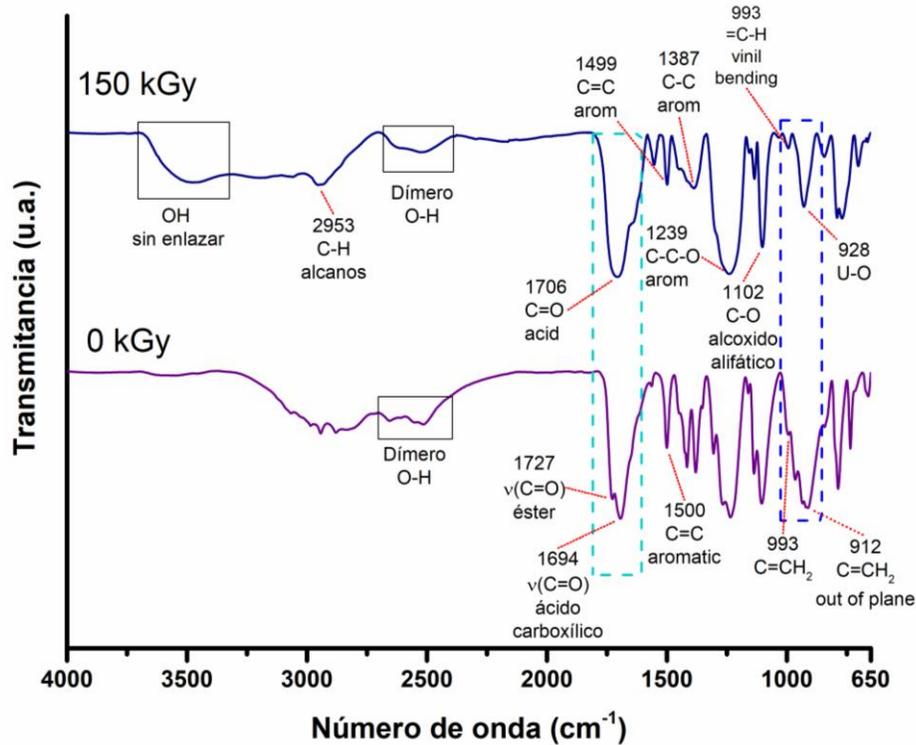


Figura 50. Espectros de FTIR para la resina polimerizada a 150 kGy y el monómero sin polimerizar.

Aun se observan las señales características para anillos aromáticos 1500 cm^{-1} y 1616 cm^{-1} pero no tan intensas ni definidas, ya que se empiezan a presentar reacciones de apertura del anillo a dosis altas. La señal en 1239 cm^{-1} (correspondiente a C-O) se vuelve ancha por la coordinación con iones uranilo en la resina impresa. La mejor evidencia de la polimerización del monómero se observa en la región de $900\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$, donde aparecen las señales del estiramiento $=\text{C-H}$ de grupos alílicos. En el espectro a 0 kGy se observan bien diferenciadas las señales dentro de una banda ancha reforzada por la presencia de grupos $-\text{OH}$ en la molécula; en el espectro del polímero la señal se presenta delgada presumiblemente solo por el estiramiento U-O de los iones uranilo coordinados. Esto



nos muestra que los grupos alílicos fueron polimerizados para formar cadenas alquílicas en el entrecruzamiento del material.

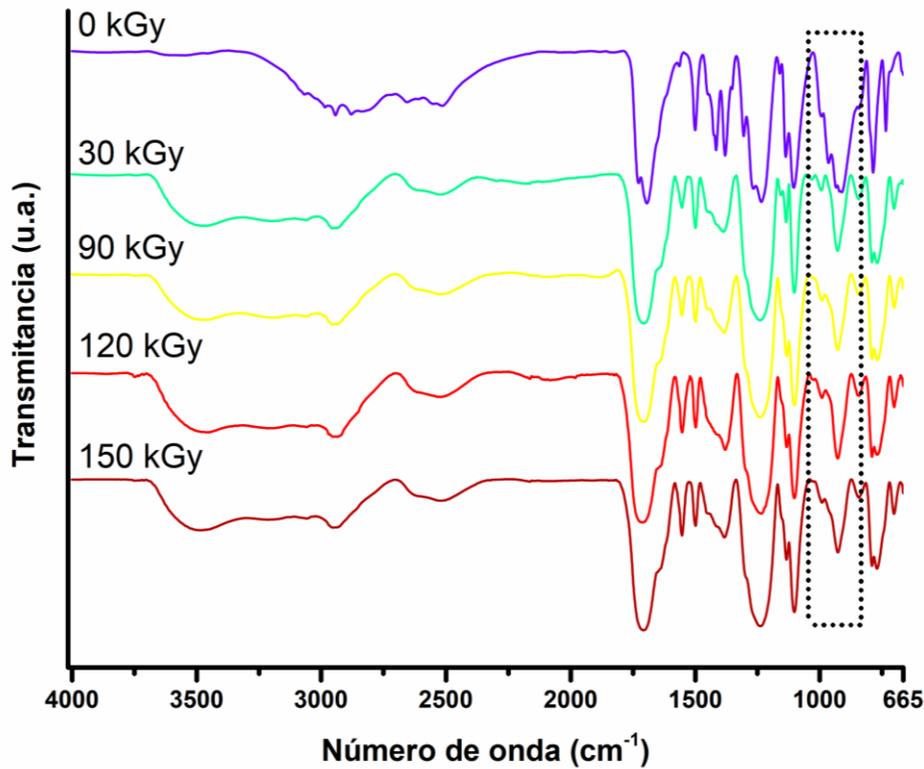


Figura 51. Espectros de FTIR para polímeros irradiados de 0-150 kGy con impresión iónica (IIP)

Las resinas impresas mostraron pocos cambios en su estructura de acuerdo con que nos indica la Figura 51. Se presentan los espectros para los polímeros impresos con iones uranilo irradiados de 0-150 kGy. En todos los casos presentan las mismas señales correspondientes a carbonilos, enlaces C-O y anillos aromáticos. En la región encerrada en un rectángulo, se aprecia que la desaparición de las señales características de los grupos alílicos, así que la polimerización se llevó a cabo por dichos grupos.

También podemos apreciar la estabilidad que presenta en su estructura el polímero, aun a dosis elevadas. Esto no necesariamente quiere decir que la



capacidad de extracción o las propiedades sean las mismas para todos los casos, debe recordarse que la técnica de espectroscopía infrarroja es un análisis superficial que nos indica los grupos funcionales o estructuras químicas presentes, pero no tiene que ver con la estructura tridimensional de los materiales o su capacidad de extracción.

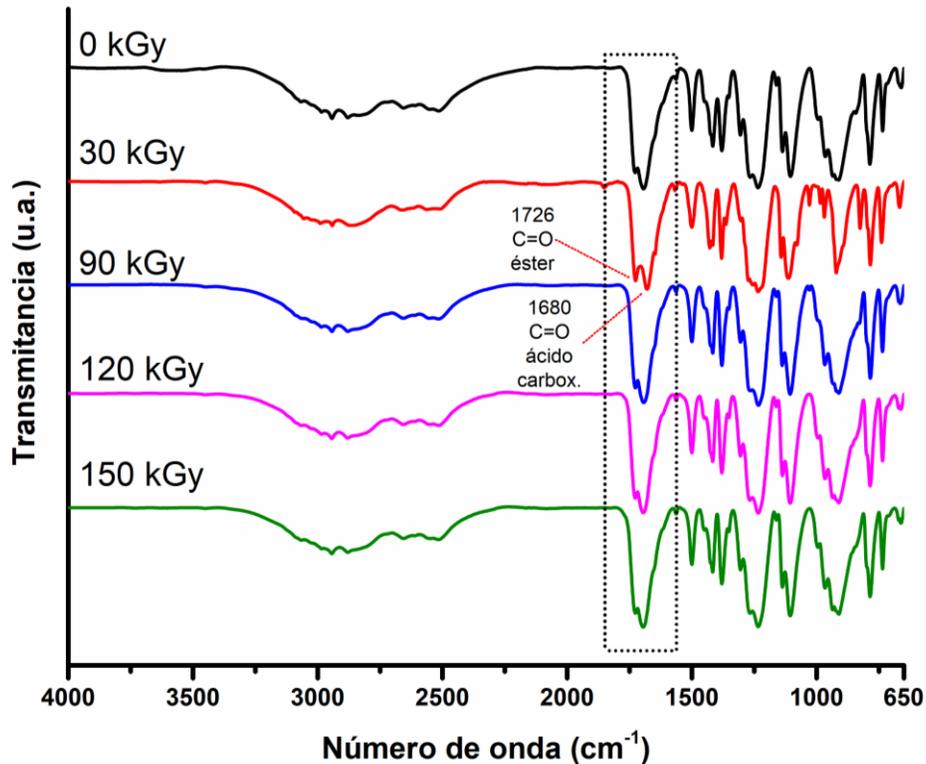


Figura 52. Espectros de FTIR para los polímeros sin impresión iónica (NIP) irradiados de 0-150 kGy

El análisis por espectroscopía infrarroja para los polímeros sin impresión iónica (Figura 52) muestran la señal dividida para los grupos carbonilo (C=O) de grupos carboxílicos y de ésteres en 1726 cm⁻¹ y 1680 cm⁻¹. Esta señal no se ve afectada por la radiación o por complejaciones con el uranilo como es el caso de las resinas impresas. Para dosis de 120 y 150 kGy la intensidad de las señales disminuye, lo que indica que la descarboxilación de la molécula es mayor. Sin embargo, a dosis altas, a pesar de que el DAPY se encuentra en solución y expuesto



a los productos de radiólisis de la acetona, no se observa una degradación importante, como se presentaba en la irradiación de PMA puro en el estudio realizado en la sección 3.1. La estructura más rígida de los polímeros y la presencia de anillos aromáticos disminuye la degradación del monómero funcional.

3.8. Capacidad de extracción (Q)

La cantidad de uranio retenido se calculó por medio de un balance de masa con la ecuación:

$$Q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (3.21)$$

Donde C_0 y C_e corresponden a las concentraciones iniciales y al equilibrio de U(VI) (mg/L), m es la masa de resina (g) y V es el volumen de la solución (L).

Para resinas polimerizadas a dosis absorbidas de 40, 60 y 80 kGy, su capacidad de extracción fue mayor que las resinas impresas, pero la situación se revirtió para resinas polimerizadas a mayores dosis (Figura 53). La máxima extracción de todos los polímeros sintetizados fue de $123.5 \pm 3.1 \frac{\text{mg}}{\text{g}}$ con la resina sin impresión iónica irradiada a 80 kGy, seguida por las resinas impresas con $118 \pm 3.2 \frac{\text{mg}}{\text{g}}$. Las resinas sin impresión iónica mostraron una disminución importante a dosis mayores a 80 kGy, esto debido a un mayor grado de entrecruzamiento que impide la difusión de los iones hacia el interior de la resina y por lo tanto la capacidad disminuye. Para el caso de las resinas con impresión no se presenta dicho fenómeno, ya que las cavidades son controladas por el tamaño de los iones uranio de la impresión iónica. Aun así, la capacidad disminuye por el entrecruzamiento que limita la migración de iones a los sitios de unión. Probablemente las resinas sin impresión presenten una mayor capacidad de extracción por gramo de material, pero si se castiga la selectividad o el número de ciclos útiles, se contrarresta la disminución en extracción. En estudios posteriores más profundos se buscará



evaluar la selectividad de las resinas sintetizadas para concluir si son viables para su empleo.

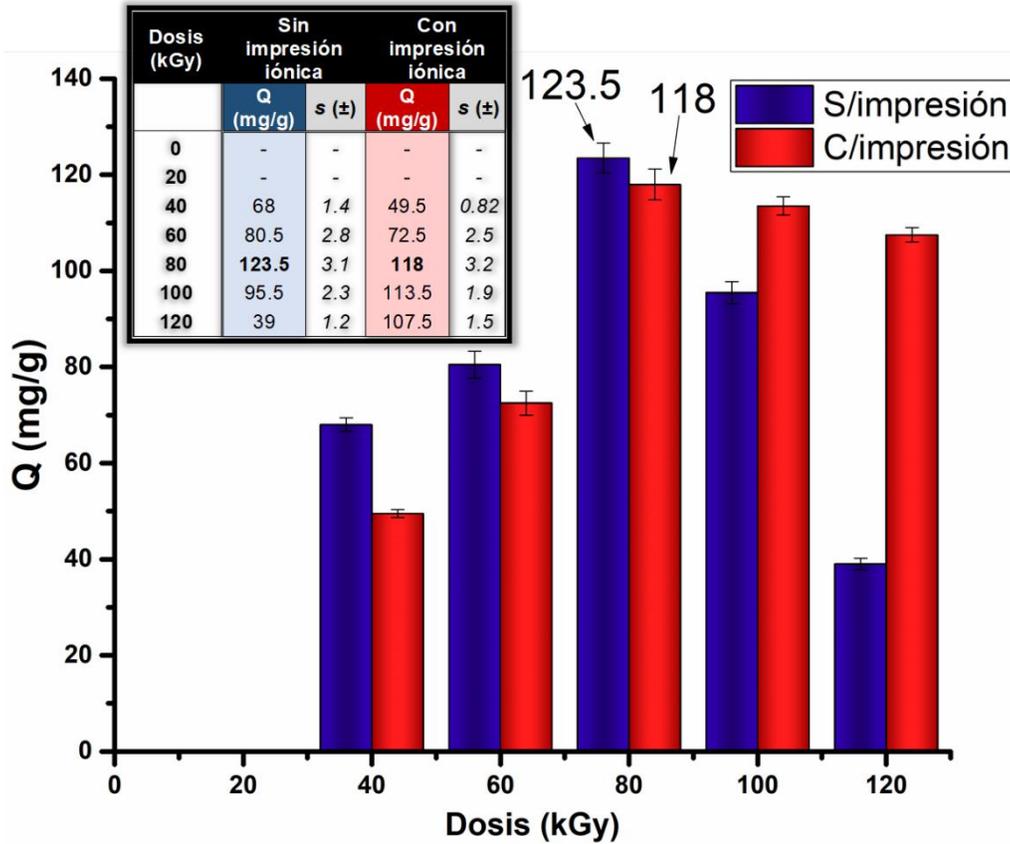


Figura 53. Capacidad de extracción (Q) para polímeros impresos iónicamente (IIP) y polímeros sin impresión (NIP)

3.9. Ciclos de adsorción/desorción

Todo material para adsorción que pretenda tener aplicaciones prácticas a futuro requiere de un balance entre la capacidad de extracción y su número de ciclos útiles. Dentro de los principales desafíos a superar en el diseño de materiales para retener isótopos radiactivos no es solo se encuentra la capacidad de extracción de metal, sino también la resistencia y estabilidad contra la radiación ionizante. Desarrollar materiales con la inclusión de radioisótopos, inherentemente representa la posibilidad de que la radiación emitida por los radioisótopos genere daños o



alteraciones en las estructuras químicas presentes en la disolución, o defectos y dislocaciones para el caso de los cristales en estado sólido, todo esto en detrimento de la capacidad de extracción del material resultante.^[27] Además, es normal que todos los materiales presenten disminución en sus capacidades de extracción por el desgaste y envejecimiento.

El uranio natural tiene una actividad baja, aproximadamente 25 280 Bq/g, esto es aproximadamente 1 átomo por cada 10 mil billones (10^{17}) decae en un segundo. Sin duda existen dislocaciones al interior del material, pero no son las suficientes como para tener un impacto en la estructura interna, y por lo consiguiente, en la capacidad de extracción.

En lo que a ciclos de uso se refiere, se realizaron extracciones sucesivas con la misma muestra de resina en 3 procesos completos. El proceso de adsorción es un equilibrio que se establece entre la concentración adsorbida y la que se encuentra en solución. Por lo que la capacidad de adsorción (y en especial la velocidad) es dependiente de la concentración del analito en el medio.

Cada ciclo se agitó con una disolución de uranio nueva con concentración un poco por encima del valor de saturación. De acuerdo con los resultados obtenidos (Tabla 11), se comprobó que las resinas sin impresión (NIP) mostraron una mayor degradación después de cada ciclo de adsorción/desorción. Después del primer ciclo, el rendimiento disminuyó un 4 %, y para el segundo ciclo un 19.3 % con respecto a la extracción inicial. Las resinas con impresión mostraron un desgaste menor en los sitios de unión. Después del primer ciclo la resina fue capaz de extraer 3.9 % menos que la primera vez, y para el segundo ciclo la disminución fue de 13.1 % con respecto a la extracción inicial. En estudios posteriores se probarán las capacidades en un número mayor de ciclos. De acuerdo con los resultados mostrados, la radiación interna emitida por los uranilos complejados no afecta significativamente la funcionalidad del PMA. Cada una de las determinaciones potenciométricas se llevó a cabo por triplicado y los ensayos se repitieron con una diferencia de 1 semana (3 semanas). Los análisis estadísticos



realizados sobre los resultados mostraron que las variaciones se deben a la aleatoriedad, por lo que la presencia de uranio en solución no debería de afectar significativamente la capacidad de coordinación.

Tabla 11. Extracción total (%) para resinas IIP y NIP obtenida después de 3 ciclos de adsorción/desorción.

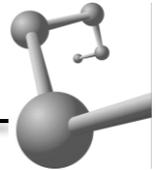
Ciclo	NIP		IIP	
	Extracción (%)	S (±%)	Extracción (%)	S (±%)
1	92.5	1.4	93.4	1.2
2	88.4	2.2	89.5	1.7
3	73.2	1.6	80.3	2.1

3.10. Optimización de parámetros de extracción

Obtenidas las mejores condiciones de síntesis, se evaluó el efecto que tenían diversas variables en la capacidad de extracción de las resinas. Los mejores resultados se obtuvieron a 80 kGy de dosis absorbida de radiación gamma, utilizando el monómero diesterificado y bajo concentraciones equimolares de reactivos (DAPY-UO₂²⁺) en acetona. Se presentan los resultados variando la temperatura, pH y tiempo de extracción para los sistemas NIP y IIP.

3.10.1. Temperatura

El intervalo de temperatura evaluado fue de 15 hasta 85 °C, ya que en condiciones normales son las temperaturas de los cuerpos de agua naturales. A temperaturas menores disminuye la cinética de reacción, y la migración (y



adsorción) de iones uranilo a los sitios de unión no es tan rápida, esto se traduce en una menor porcentaje de extracción para temperaturas por debajo de la ambiental.

Debido a que el proceso de adsorción es un proceso endotérmico, la capacidad de adsorción también aumenta con la temperatura. En la Figura 54 se observa que los máximos de extracción se presentaron entre 25-55 °C con variaciones que pueden ser atribuidas a la aleatoriedad de la medición (comprobado por análisis de ANOVA, $\alpha=0.05$). A mayores temperaturas la extracción disminuyó por debajo de los 80 mg/g. Conforme aumenta la temperatura, la energía cinética de las moléculas es mucho mayor y las interacciones entre adsorbente y adsorbato sufren rupturas por lo que es lógico que la capacidad de extracción disminuya, o por lo menos nos habla de un equilibrio mucho más dinámico.

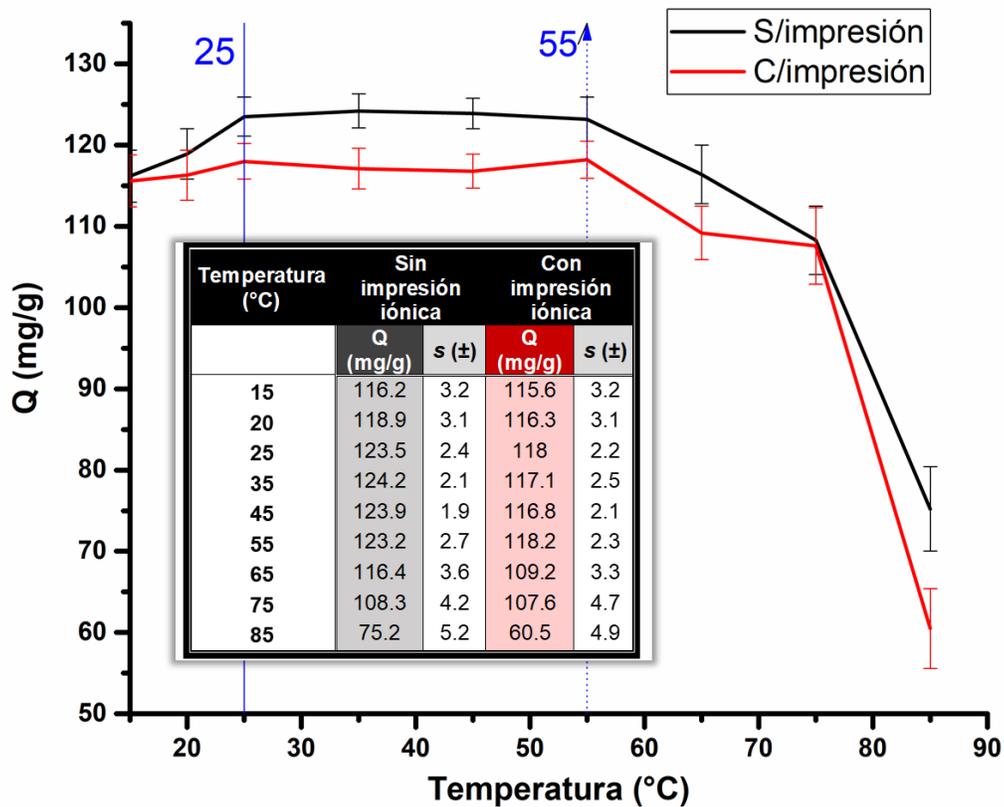
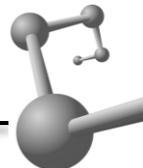


Figura 54. Efecto de la temperatura en la capacidad de extracción para resinas basadas en ácido dialilpiromelítico polimerizadas a dosis absorbidas de 80 kGy.

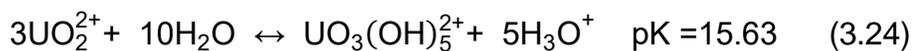
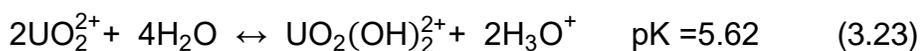
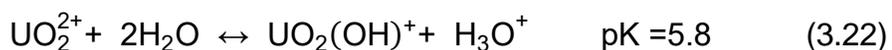


La diferencia entre resinas impresas y sin impresión iónica se mantuvo a lo largo del intervalo de evaluación. En todos los casos, las resinas sin impresión mostraron capacidades de extracción mayores, con excepción del ensayo realizado a 75 °C, donde el porcentaje de extracción se igualó para los dos sistemas. De nuevo se hace patente que la especificidad de los sitios de unión dificulta el acceso del analito a los ligantes, comparado con los sitios de unión más accesibles de las resinas sin impresión.

Las resinas se comportaron de una manera consistente bajo temperaturas que normalmente se encuentran en cuerpos de agua naturales. Se recuerda que una de las motivaciones de la investigación es la de desarrollar materiales para extracción de uranio a partir de cuerpos de agua naturales, como, por ejemplo, el agua de mar. Es importante recalcar que no se realizaron ensayos con muestras naturales de agua dulce o de mar, pero en futuras investigaciones se buscará probar los materiales en condiciones mucho más complejas. Esta es una primera aproximación y bajo condiciones controladas de laboratorio.

3.10.2. pH

En soluciones con una alta concentración de H⁺ la capacidad de absorción disminuye debido a la competencia que existe entre los iones hidronio (H₃O⁺) y los cationes uranilo (UO₂²⁺) por los sitios de unión. Los equilibrios que se establecen de acuerdo con los diversos valores de pK_a son los siguientes.



Variando la acidez del medio nos percatamos que las dos resinas se comportan de una manera similar. A valores de pH menores a 4.5, la capacidad de extracción se



ubica por debajo de los 80 mg/g con un 21 % más de extracción de las resinas no-impresas (NIP) con respecto de las resinas impresas (IIP) (Figura 55). Conforme aumentamos el pH, la diferencia entre las capacidades de extracción de los polímeros disminuye (entre 3-4.5 %), alcanzando máximos de 120-123.6 mg/g para las NIP y de 116.2-118 mg/g para los IIP en el intervalo de pH de 5 a 6.5.

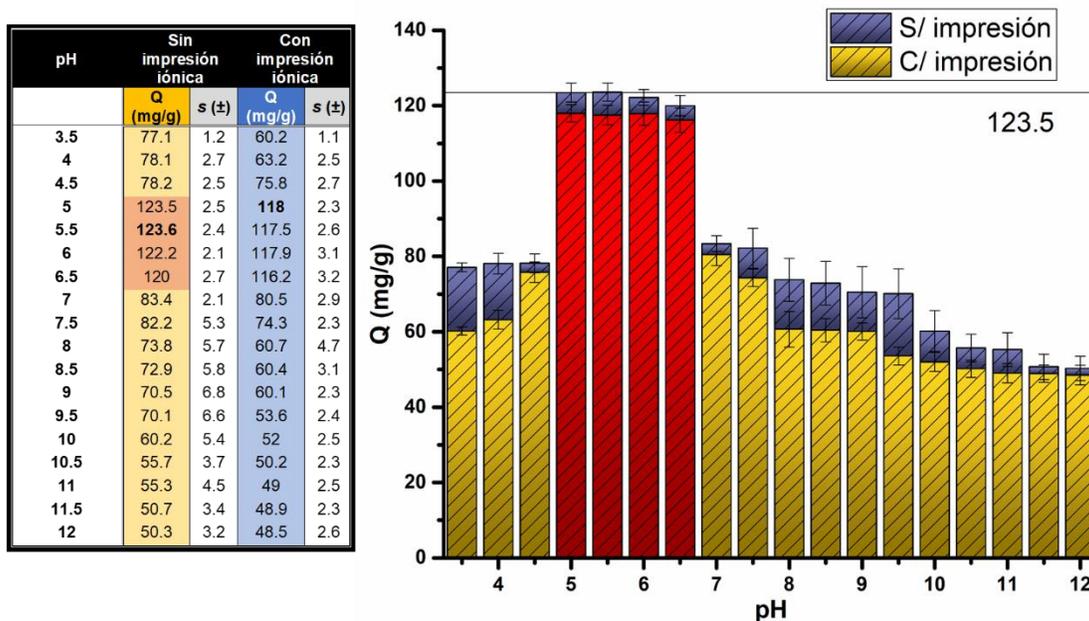
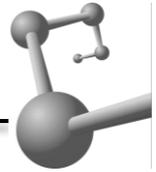


Figura 55. Efecto del pH en la capacidad de extracción para resinas basadas en ácido dialilpiromelítico polimerizadas a dosis absorbidas de 80 kGy

Al rebasar la neutralidad de la solución, iones hidroxilo empiezan a encontrarse disponibles, y especies hidroxiladas de uranilo se comienzan a formar. A partir de valores de pH > 6, los UO_2^{2+} en solución precipitarán por la formación de especies neutras ($UO_2(OH)_2$) y especies aniónicas hidroxiladas (p. ej., $UO_2(OH)_2^-$).^[91] Este hecho es evidente al analizar las capacidades de extracción para pH > 7, en donde los valores caen de nuevo a los 80 mg/g y menores. Cuando el sistema es netamente básico (pH de 11 a 12) la respuesta de los polímeros es muy similar, a pesar de que los polímeros aun logran extraer uranio (alrededor de 50 mg/g), su rendimiento cae al nivel más bajo de todo el espectro de pH



experimentado. En condiciones básicas la incertidumbre de ambos sistemas se traslapa y no podemos concluir que existan diferencias significativas entre los valores obtenidos.

3.10.3. Tiempo de extracción

Otro de los parámetros importantes para una caracterización correcta de materiales, es el tiempo que requiere el material para alcanzar la máxima adsorción de analito. En la Figura 56 se muestran los porcentajes de extracción obtenidos. Se fijó la concentración inicial de U(VI) por encima de la concentración de saturación de la resina (≈ 130 mg/g de resina); recordemos que la concentración inicial del analito es determinante en la velocidad y porcentaje de adsorción.^[92] La adsorción inicial es rápida, debido a una baja resistencia a la transferencia de masa y a una mayor densidad de sitios de unión por área superficial.

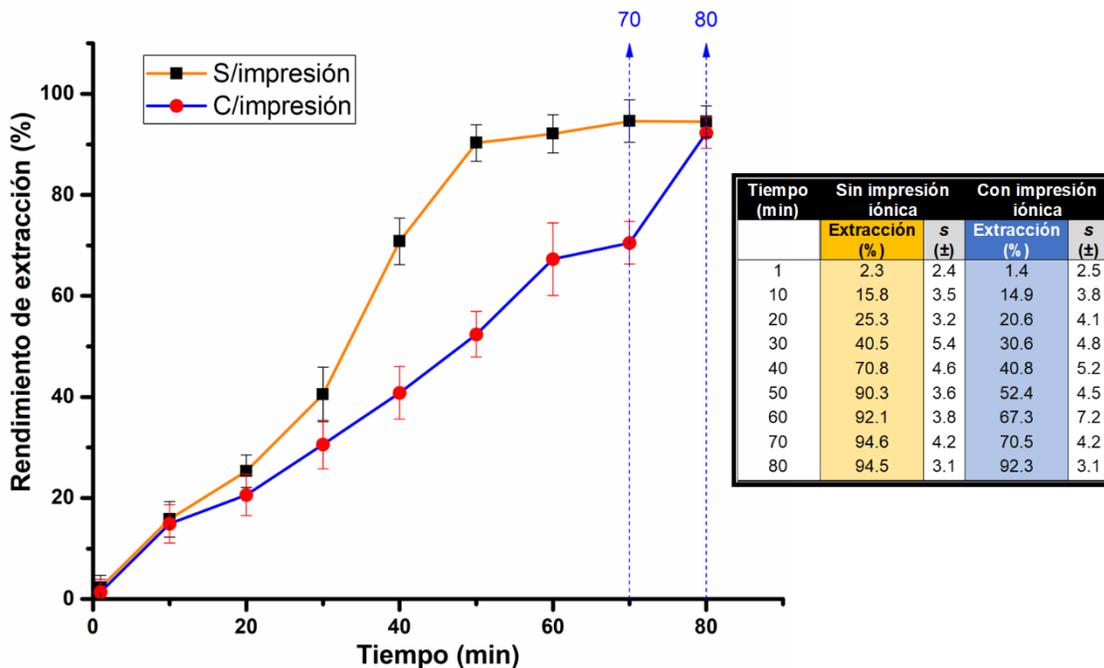


Figura 56. Efecto del tiempo de contacto en la capacidad de extracción (Q) para resinas poly-DAPY (80 kGy)



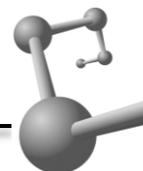
Las fuertes interacciones entre monómero funcional y la plantilla no limitan la adsorción, solo será determinada por la difusión del adsorbato en el medio. Se observó una adsorción máxima después de periodos de 70 min (para NIP), por lo que se presume la saturación del polímero. Por otro lado, las resinas con impresión iónica (IIP) alcanzaron la saturación después de un tiempo de 80 min.

A las resinas con impresión les toma un mayor tiempo (10 min) en alcanzar la concentración máxima de equilibrio. La impresión iónica produce cavidades específicas para retener U por tamaño, carga y geometría de complejación; sin embargo, la consecuencia directa del aumento en selectividad de los sitios de reconocimiento es la producción de cuellos de botella que limitan la velocidad de difusión de los iones uranilo a los grupos carboxilo en el interior del material. Las resinas sin impresión iónica no presentan dicho efecto, o al menos no de manera tan determinante, ya que los sitios de unión se construyen sin restricción conformacional y por procesos que maximizan el área superficial (tamaño de poro).

3.11. Materiales de extracción en el mercado

Dimensionar los resultados obtenidos en un contexto apropiado siempre brinda validez e importancia a las investigaciones. En el mercado existen diversos materiales para extraer uranio a partir de cuerpos de agua (Tabla 12). Uno de los más populares, gracias a su bajo costo, estabilidad y facilidad de síntesis, son las resinas estirénicas. Presentan una baja capacidad de extracción (3.6 mg/g), y baja selectividad ante iones similares, aunque dichas falencias se contrarrestan con su bajo costo. Materiales naturales a base de quitosano han presentado altas capacidades de extracción que van de los 72.46 a 239.9 mg/g, y algunos polímeros con impresión iónica en el rango de 30.1 a 98.5 mg/g.

Las resinas obtenidas en la presente investigación se ubican en la media de las existentes en el mercado, pero como un primer esfuerzo en el campo de los ácidos fúlvicos y las resinas aromáticas policarboxílicas polimerizadas con radiación



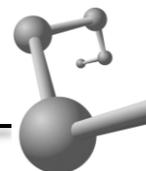
gamma, nos parece un avance considerable e interesante. Aún queda mucho por hacer; variar las condiciones de reacción, diferentes alternativas de síntesis, elección de reactivos y optimización de parámetros.

Tabla 12. Ejemplos de materiales para extracción de uranio en fase sólida

Adsorbente	Capacidad de extracción (Q) mg/g	pH inicial	Referencia
Amberlite XAD-2000	3.6	3.0	Ghasemi y Zolfonoun, 2010
Semillas de dátiles	10	5.5 – 6.5	Saad et al., 2008
IIP	30.1	6.0	Gladis y Rao, 2003
IIP	38.58	6.0	Sadeghi y Mofrad, 2007
Carbón activado	82	4.5	Zhao et al., 2010
IIP	98.5	3.5 - 5	Preetha et al., 2006
IIP (DAPY)	118.1	5.5 - 6	Presente investigación
NIP (DAPY)	123.5	5.5 - 6	Presente investigación
Sílica activada	153	4	Lee et al., 2010
Quitosano entrecruzado	239.9	5	Sureshkumar et al., 2010



Conclusiones



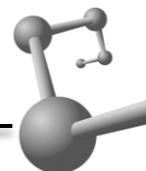
La investigación desarrollada consistió en el desarrollo de materiales con impresión iónica para extracción de iones uranilo en solución acuosa, utilizando radiación gamma como iniciador de polimerización. El uso de materiales análogos a los ácidos fúlvicos presentes en la naturaleza supone innovación en el desarrollo de polímeros impresos iónicamente, con características de selectividad, bajo costo, y presumiblemente, amigables con el ambiente.

Las conclusiones de la investigación son las siguientes:

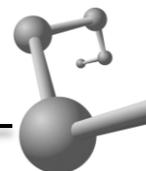
- I. Aunque la irradiación de soluciones de ácido piromelítico (PMA) presenta altos grados de descarboxilación a dosis absorbidas superiores a 40 kGy (> 39% de grupos carboxílicos menos), cuando se irradian soluciones de PMA complejado con iones de uranilo, la degradación disminuye en más del 80% (50 kGy), por lo que el ácido piromelítico podría ser una alternativa viable para la síntesis de polímeros con impresión iónica para la extracción selectiva de uranilos en matrices acuosas.
- II. La complejación de grupos carboxílicos genera un efecto de “protección” ante reacciones de descarboxilación producidas por la irradiación gamma de ^{60}Co de hasta en un 80 % menos para dosis de 50 kGy en solución acuosa.
- III. La irradiación interna producida por iones uranilo no afecta significativamente la estructura del PMA en un período de 3 semanas.
- IV. Comparando los tiempos de reacción que se requirieron para los 2 métodos, el uso de anhídridos significa un proceso mucho más rápido, debido a que la tensión de los ciclos anhídrido los vuelva más reactivos ante reacciones de esterificación con alcohol alílico sobre ácido piromelítico.
- V. El ácido dialilpiromelítico presenta mayor reactividad ante reacciones de polimerización inducidas por radiación gamma que el ácido monoalilpiromelítico, hasta en un 49.2 % más.



- VI. Resinas polimerizadas a dosis absorbida de 80 kGy, presentaron la mayor capacidad de extracción ($Q = 123.5 \text{ mg/g}$) para resinas sin impresión iónica y de 118 mg/g para resinas con impresión iónica.
- VII. Resinas de ácido dialilpiromelítico, presentan estabilidad en su estructura hasta dosis de radiación absorbida de 150 kGy debido a la presencia de estructuras aromáticas.
- VIII. El ácido dialilpiromelítico presenta una alta solubilidad en solventes polares y baja solubilidad en solventes no-polares.
- IX. La capacidad de intercambio catiónico del DAPY es de 3.071 meq/g .
- X. Reacciones de polimerización inducidas por radiación gamma sobre ácido dialilpiromelítico presentó un rendimiento máximo a 80 kGy de 60.4% para IIP y de 64.8 para NIP, utilizando nitrato de uranilo como plantilla.
- XI. Resinas con impresión iónica presentaron una disminución en su capacidad de extracción de iones uranilo en solución acuosa de 13.1% después de 3 ciclos de adsorción/desorción.
- XII. Resinas sin impresión iónica presentaron una disminución en su capacidad de extracción de iones uranilo en solución acuosa de 19.3% después de 3 ciclos de adsorción/desorción.
- XIII. El mayor rendimiento en la capacidad de extracción de las resinas desarrolladas se obtuvo en el rango de temperatura de 25 a $55 \text{ }^\circ\text{C}$.
- XIV. El mejor rango de desempeño de las resinas fue bajo concentraciones de H^+ entre 10^{-6} a $10^{-5.5} \text{ M}$.
- XV. El tiempo mínimo para lograr la máxima extracción de uranilo en solución acuosa fue de 80 min bajo agitación constante de 200 rpm para resinas impresas iónicamente y de 70 min para resinas sin impresión iónica.



- [1] J. Leciejewicz, N. Alcock, T. Kemp, *Coord. Chem.* **1995**, 82, 44.
- [2] P. D. Bhalara, D. Punetha, K. Balasubramanian, *J. Environ. Chem. Eng.* **2014**, 2, 1621.
- [3] X. Gao, C. Wang, Z.-F. Shi, J. Song, F.-Y. Bai, J.-X. Wang, Y.-H. Xing, *Dalt. Trans.* **2015**, 44, 11562.
- [4] H. Bem, D. E. Ryan, *Anal. Chim. Acta* **1984**, 158, 119.
- [5] T. Kawai, K. Saito, K. Sugita, A. Katakai, N. Seko, T. Sugo, J. Kanno, T. Kawakami, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2000**, 39, 2910.
- [6] C. W. Abney, R. T. Mayes, T. Saito, S. Dai, *Chem. Rev.* **2017**, 117, 13935.
- [7] OECD- IAEA, *Uranium 2016: Resources, Production and Demand*, París, Francia, **2016**.
- [8] L. de J. Ramos-Gutierrez, M. Montenegro-Fragoso, *La generación de energía eléctrica en México*, Mexico City, **2012**.
- [9] R. Linfeng, "Recent International R&D Activities in the Extraction of Uranium from Seawater", **2011**.
- [10] OECD- IAEA, *Uranium 2016 : Resources , Production and Demand*, **2017**.
- [11] Y. Liu, X. Cao, R. Hua, Y. Wang, Y. Liu, C. Pang, Y. Wang, *Hydrometallurgy* **2010**, 104, 150.
- [12] G. Meinrath, *Freib. On-line Geosci.* **1998**, 1, 101.
- [13] Q. Zuo, X. Gao, J. Yang, P. Zhang, G. Chen, Y. Li, K. Shi, W. Wu, *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* **2017**, 80, 754.
- [14] V. Stucker, J. Ranville, M. Newman, A. Peacock, J. Cho, K. Hatfield, *Water Res.* **2011**, 45, 4866.
- [15] M. Farahani, M. C. Clochard, I. Gifford, A. Barkatt, M. Al-Sheikhly, *Radiat. Phys. Chem.* **2014**, 105, 39.
- [16] L. Dolatyari, M. R. Yaftian, S. Rostamnia, *J. Environ. Manage.* **2016**, 169, 8.
- [17] K. Furukawa, Y. Takahashi, *Chemosphere* **2008**, 73, 1272.
- [18] M. A. Rashid, L. H. King, *Geochim. Cosmochim. Acta* **1970**, 34, 193.
- [19] B. Zhu, D. K. Ryan, *J. Environ. Radioact.* **2016**, 153, 97.
- [20] S. M. M. Quintero, R. V. Ponce F, M. Cremona, A. L. C. Triques, A. R. d'Almeida, A. M. B. Braga, *Polymer (Guildf)*. **2010**, 51, 953.
- [21] C. J. Carraher, *Seymour/Carraher's Polymer Chemistry*, Marcel Dekker, Inc., New Yor, USA, **2003**.
- [22] H. Brearley, *The Analytical Chemistry of Uranium*, Longmans, Green, And Co., London, **1903**.
- [23] E. Rosenberg, G. Pinson, R. Tsosie, H. Tutu, E. Cukrowska, *Johnson Matthey Technol. Rev.* **2016**, 60, 59.
- [24] H. Cember, T. E. Johnson, *Introduction to Health physics*, **2012**.
- [25] USEPA, "Guidelines for Drinking Water Quality", can be found under <https://safewater.zendesk.com/hc/en-us/articles/212075307-4-What-are-EPA-s-drinking->



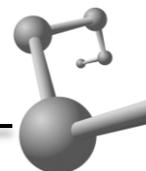
- water-regulations-for-radionuclides-like-uranium-, **2017**.
- [26] M. Ephritikhine, *Dalton Trans.* **2006**, 2501.
- [27] S. Cotton, *Lanthanide and Actinide Chemistry*, John Wiley & Sons, Ltd, Great Britain, **2006**.
- [28] I. Mihalcea, N. Henry, C. Volkringer, T. Loiseau, *Cryst. Growth Des.* **2012**, 12, 526.
- [29] B. Furniss, A. Hannaford, P. Smith, A. Tatchell, *Vogel's Textbook of Practical Organic Chemistry*, Longman Scientific & Technical, London, **1989**.
- [30] A. I. Vogel, *Vogel's Textbook of Macro and semimicro Qualitative Inorganic Analysis*, Longman Group Limited London, New Yor, USA, **1979**.
- [31] J. Qiu, P. C. Burns, *Chem. Rev.* **2013**, 113, 1097.
- [32] H. T. Evans, *Science (80-)*. **1963**, 141, 154.
- [33] S. Buerger, S. F. Boulyga, J. A. Cunningham, A. Koepf, J. Poths, "The range of variation of uranium isotope ratios in natural uranium samples and potential application ...", **2010**.
- [34] NNDC, *Nuclear Wallet Cards*, New York, **2011**.
- [35] H. Cember, T. E. Johnson, *Introduction to Health physics*, McGraw-Hill, USA, **2012**.
- [36] T. Rosenfeld-Grunwald, M. Brandeis, J. Rabani, *J. Phys. Chem.* **1982**, 86, 4745.
- [37] R. A. Roberts, G. R. Choppin, J. F. Wild, *Radiochemistry of Uranium, Neptunium and Plutonium - An Updating*, The National Academies Press, Washington, DC, **1986**.
- [38] J. R. Ortiz-Magaña, *Contacto Nucl.* **2006**, 19, 4.
- [39] "World Nuclear Association", **2016**.
- [40] T. S. Anirudhan, J. Nima, P. L. Divya, *J. Environ. Chem. Eng.* **2015**, 3, 1267.
- [41] A. H. Orabi, *J. Radiat. Res. Appl. Sci.* **2013**, 6, 1.
- [42] M. C. Duff, C. Amrhein, *J. Chromatogr. A* **1996**, 743, 335.
- [43] T. P. Rao, R. Kala, S. Daniel, *Anal. Chim. Acta* **2006**, 578, 105.
- [44] IAEA, *Analytical Techniques in Uranium Exploration and Ore Processing*, Vienna, Austria, **1992**.
- [45] P. Brouwer, *Theory of XRF. Getting acquainted with the principles*, PANalytical B.V., Almelo, Netherlands, **2010**.
- [46] J. Singh, L. Singh, S. Kher, *Radiat. Meas.* **2003**, 36, 517.
- [47] E. García, M. Suárez, **2017**, 25.
- [48] P. M. Shanbhag, G. R. Choppin, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1981**, 43, 3369.
- [49] A. Szalay, *Geochim. Cosmochim. Acta* **1964**, 28, 1605.
- [50] H.-R. Schulten, P. Leinweber, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **1996**, 38, 1.
- [51] M. M. Kononova, *Soil organic matter: its nature, its role in soil formation and in soil fertility*, Pergamon Press, **1966**.
- [52] L. Melo López, Análisis y caracterización de ácidos fúlvicos y su interacción con algunos metales pesados, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, **2006**.
- [53] A. Barkleit, S. Tsushima, O. Savchuk, J. Philipp, K. Heim, M. Acker, S. Taut, K. Fahmy,



- Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 5451.
- [54] S. Zhang, X. Shu, Y. Zhou, L. Huang, D. Hua, *Chem. Eng. J.* **2014**, *253*, 55.
- [55] G. Odian, *Principles of Polymerization*, John Wiley & Sons, Ltd, USA, **2004**.
- [56] S.-H. Lo, H.-K. Liu, J.-X. Zhan, W.-C. Lin, C.-C. Kao, C.-H. Lin, V. Zima, *Inorg. Chem. Commun.* **2011**, *14*, 1602.
- [57] M. Mazaj, C. Volkringer, T. Loiseau, V. Kaučič, G. Férey, *Solid State Sci.* **2011**, *13*, 1488.
- [58] A. Cousson, B. Stout, P. Nectoux, M. Pages, M. Gasperin, *J. Less-Common Met.* **1986**, *125*, 111.
- [59] P. A. G. Cormack, A. Z. Elorza, *J. Chromatogr. B* **2004**, *804*, 173.
- [60] M. Polyakov, *Zhur, Fiz. Khim.* **1931**, *2*, 799.
- [61] C. Baggiani, F. Biagioli, L. Anfossi, C. Giovannoli, C. Passini, G. Giraudi, *React. Funct. Polym.* **2013**, *73*, 833.
- [62] W. Zhang, H. Zhang, Q. Zhang, Y. Cui, Z. Wu, R. Zheng, L. Liu, *Sep. Purif. Technol.* **2011**, *81*, 411.
- [63] S.-H. Jo, S.-Y. Lee, K.-M. Park, S. C. Yi, D. Kim, S. Mun, *J. Chromatogr. A* **2010**, *1217*, 7100.
- [64] K. Severin, *Curr. Opin. Chem. Biol.* **2000**, *4*, 710.
- [65] J. Wang, R. Peng, J. Yang, Y. Liu, X. Hu, *Carbohydr. Polym.* **2011**, *84*, 1169.
- [66] G. Wulff, A. Sarhan, *Angew. Chemie* **1972**, *84*, 364.
- [67] R. Arshady, K. Mosbach, *Die Makromol. Chemie* **1981**, *182*, 687.
- [68] P. Metilda, J. Mary Gladis, T. Prasada Rao, *Anal. Chim. Acta* **2004**, *512*, 63.
- [69] A. Beltran, F. Borrull, R. M. Marcé, P. A. G. Cormack, *TrAC Trends Anal. Chem.* **2010**, *29*, 1363.
- [70] D. A. Spivak, *Adv. Drug Deliv. Rev.* **2005**, *57*, 1779.
- [71] M. C. Cela-Pérez, A. Lasagabáster-Latorre, M. J. Abad-López, J. M. López-Vilariño, M. V. González-Rodríguez, *Vib. Spectrosc.* **2013**, *65*, 74.
- [72] E. F. Idiz, D. Carlisle, I. R. Kaplan, R. Kaplan, *Appl. Geochemistry* **1986**, *1*, 573.
- [73] C. Stefano, A. Gianguzza, A. Pettignano, D. Piazzese, S. Sammartano, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **2011**, *289*, 689.
- [74] S. Fairgrieve, *Degradation and Stabilisation of Aromatic Polyesters*, ISmithers, United Kingdom, **2009**.
- [75] J. A. LaVerne, J. Dowling-Medley, *J. Phys. Chem. A* **2015**, *119*, 10125.
- [76] W. M. Alvino, L. E. Edelman, *J. Appl. Polym. Sci.* **1978**, *22*, 1983.
- [77] J. B. Paine III, *J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 4939.
- [78] D. Lopez-V, A. M. Herrera-G, S. Castillo-Rojas, *Radiat. Phys. Chem.* **2011**, *80*, 481.
- [79] Kirk-Othmer, *Esterification*, Wiley Blackwell, **2004**.
- [80] H. Yoe, W. Fitz, R. Black, *Anal. Chem* **1953**, *25*, 1200.



Literatura citada



- [81] A. O. Allen, *J. Phys. Colloid Chem.* **1948**, 52, 479.
- [82] J. W. T. Spinks, R. J. Woods, **1976**, 504.
- [83] M. Anbar, M. Bambenek, A. B. Ross, *Selected Specific Rates of Reactions of Transients From Water in Aqueous Solution. 1. Hydrated Electron*, **1973**.
- [84] M. Anbar, A. B. Ross, *Selected Specific Rates of Reactions of Transients From Water in Aqueous Solution. II. Hydrogen Atom*, **1975**.
- [85] M. E. Dzaugis, A. J. Spivack, S. D'Hondt, *Radiat. Phys. Chem.* **2015**, 115, 127.
- [86] F. Ross, A. B. Farhataziz and Ross, *Selected Specific Rates of Reactions of Transients from Water in Aqueous Solution. III. Hydroxyl Radical and Perhydroxyl Radical and Their Radical Ions*, **1977**.
- [87] E. A. (Ernest A. Braude, F. C. (Frederick C. . Nachod, *Determination of organic structures by physical methods*, Academic Press, **1955**.
- [88] O. M. Suleimenov, T. M. Seward, J. K. Hovey, *J. Solution Chem.* **2007**, 36, 1093.
- [89] A. Assabane, Y. Ait Ichou, H. Tahiri, C. Guillard, J.-M. Herrmann, *Appl. Catal. B Environ.* **2000**, 24, 71.
- [90] J. A. Kreuz, R. J. Angelo, W. E. Barth, *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **1967**, 5, 2961.
- [91] Z. Zhang, D. A. Clifford, *J. / Am. Water Work. Assoc.* **1994**, 86, 228.
- [92] T. S. Anirudhan, S. Rijith, *J. Environ. Radioact.* **2012**, 106, 8.
- [93] E. T. Romero Guzmán, M. Solache Ríos, J. L. Iturbe García, E. Ordoñez Regil, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **1995**, 189, 301.
- [94] S. J. Ahmadi, O. Noori-Kalkhoran, S. Shirvani-Arani, *J. Hazard. Mater.* **2010**, 175, 193.
- [95] M. Wei, J. Liao, N. Liu, D. Zhang, H. Kang, Y. Yang, J. Jin, *Nucl. Sci. Tech.* **2007**, 18, 287.
- [96] G. R. Keepin, T. F. Wimett, R. K. Zeigler, *Phys. Rev.* **1957**, 107, 1044.



Glosario

Actividad. Característica de la materia radiactiva de emitir partículas subnucleares o radiación electromagnética característica. Se puede medir en desintegraciones por segundo (dps), Bequerel (Bq) o Curíes (Ci).

Anisotropía. La anisotropía (opuesta de isotropía) es la propiedad general de la materia según la cual, cualidades como: elasticidad, temperatura, conductividad, velocidad de propagación de la luz, etc. varían de acuerdo a la dirección en que son medidas.

Antirad. Especies químicas con grupos o estructuras funcionales capaces de disminuir los efectos degradativos provocados por la radiación ionizante.

Biopolímeros. Material polimérico constituido por monómeros naturales o sintéticos que no producen reacciones adversas al estar en contacto con el cuerpo humano.

Coproducto. Se dice que el uranio es extraído como un “coproducto” cuando la materia prima principal de la mina es otra especie (p. ej., Ag, Au, fosfatos, etc.).

Elementos radiactivos primordiales. Elementos químicos radiactivos que se crearon desde la formación del planeta. Debido a su tiempo de vida media largo, aún se encuentran presentes en nuestros días.

Fuentes de uranio convencionales. Fuentes con una producción histórica establecida, en donde el uranio es un producto primario, un coproducto, o un subproducto importante (minas de cobre y oro). Las fuentes convencionales se pueden categorizar de acuerdo con el nivel de confianza de ocurrencia.

Fuentes de uranio no-convencionales. Fuentes o reservas donde el uranio se encuentre en una baja concentración, o que sea recuperable como un subproducto menor (p. ej., depósitos de rocas fosfatadas y agua de mar).

Hot spots. Zonas o regiones con una alta densidad de radicales libres producidos por la interacción de la radiación ionizante en la materia.



Humus. Materia orgánica presente en suelos y cuerpos de agua que ha perdido todo vestigio de organización biológica por degradación microbiana.

Mena. Depósito mineral con concentraciones explotables (interés pecuniario) de un metal o compuesto inorgánico.

Montmorillonita. Mineral del grupo de los silicatos, subgrupo filosilicatos y familia de las arcillas. Generalmente formado por hidroxisilicatos de Mg y Al, con la inclusión de otros posibles elementos.

Piroforicidad. Capacidad de algunos metales de inflamarse espontáneamente en presencia de aire.

Química de radiaciones. Estudio de los efectos químicos producidos en un sistema por la absorción de *radiación ionizante*.

Radiación ionizante. La radiación proveniente de núcleos radiactivos (α , β y rayos γ), partículas cargadas de alta energía (electrones, protones, deuterones, etc.), y radiación electromagnética de corta longitud de onda (rayos X con longitud de onda menor a 250 Å, es decir, $E > 50$ eV).^[82]

Recursos Razonablemente Asegurados (RRA)/ Reasonably Assured Resources. Uranio presente en depósitos minerales conocidos bien delimitados en lo que a tamaño, grado, y configuración se refiere; de manera que se pueden especificar las cantidades disponibles con un cierto grado de certidumbre dentro de los rangos de costos de producción dados, con la tecnología de minería y procesamiento actualmente probada.

Recursos Adicionales Estimados Categoría I (RAE-I) / Inferred Resources (IR). Se refiere al uranio adicional informado en los RAR, cuya existencia es inferida a partir de la evidencia geológica directa con que se cuenta. Se encuentra en extensiones de depósitos geológicos bien explorados, o cuya continuidad geológica ha sido establecida. Para este tipo de depósitos, no se puede asegurar o delimitar características tales como dimensiones, grado o tonelaje



disponible. Simplemente se puede estimar dicha información por muestreos realizados en algunas ubicaciones o con base en depósitos similares.^[7]

Recursos Adicionales Estimados Categoría II (RAE-II) / Pronosticated Resources (PR). Uranio que se espera o se estima que existe en depósitos para los cuales la evidencia es principalmente indirecta y que se cree que existen siguiendo “tendencias” geológicas o áreas de mineralización de depósitos bien conocidos. Estimaciones de tonelaje, grado y costos de descubrimiento y recuperación, están dados por conocimiento y comparación de las características de depósitos bien conocidos dentro de las áreas de tendencia mencionadas y gracias a pruebas, muestreos geológicos, geofísicos y geoquímicos disponibles.

Recursos Especulativos / Speculative Resources (SR). - Recursos de uranio que se piensa que existen por evidencia indirecta y extrapolaciones geológicas, además de que pueden ser descubiertos por las técnicas de exploración con las que se cuenta en la actualidad. La ubicación de dichos depósitos solo se puede especificar por ocurrencia dentro de regiones o tendencias geológicas. Cómo su propio nombre lo indica, solo se puede especular acerca de su tamaño, grado y tonelaje.

Capturadores (scavengers). Especies químicas que debido a su naturaleza reaccionan con radicales libres en solución, formando compuestos estables.

Subproducto. Se considera a una materia prima como un subproducto cuando se extrae como un producto secundario a procesos de extracción principales.

Territorio económico. Territorio que incluye todas las áreas bajo control económico efectivo de un solo gobierno. El concepto de territorio económico tiene una doble dimensión y hace referencia tanto a la ubicación física como a la jurisdicción legal. El territorio económico incluye el suelo, espacio aéreo, aguas territoriales y la plataforma continental bajo aguas internacionales sobre la que el país disfruta de derechos o tiene jurisdicción en lo relativo a derechos de pesca y de explotación de hidrocarburos o de minerales.



Uranyl-Organic Frameworks. Materiales híbridos formados por ligantes orgánicos y uranio, los cuales son de naturaleza polimérica y presentan unidades mínimas repetidas. Generalmente tienen aplicaciones en el desarrollo de dispositivos electrónicos.

Zeolita. Minerales formados por aluminosilicatos microporosos; destacan por su capacidad de hidratarse y deshidratarse de un modo reversible.



Unidades



Dosis absorbida (D)

$$1 \text{ Gy} = \frac{1 \text{ Joule}}{1 \text{ kg}}$$
$$1 \text{ Gy} = 100 \text{ rad}$$
$$1 \text{ rad} = 1 \text{ centiGray (cGy)}$$

Dosis Equivalente (H)

$$1 \text{ Sv} = \frac{1 \text{ Joule}}{1 \text{ kg}} \times w_r \quad ;$$

w_r = factor de ponderación de acuerdo al tipo de radiación

Concentración

$$\text{Molaridad (M)} = \frac{\# \text{ de moles}}{\text{L de solución}}$$
$$\text{Partes por millón (ppm)} = \frac{\text{mg}}{\text{kg}} \text{ ó } \frac{\mu\text{g}}{\text{g}} \text{ ó } \frac{\text{mg}}{\text{L}}$$

Exposición (unidades radiométricas)

$$\text{Roentgen (R)} = \frac{1 \text{ statCoulomb}}{\text{cm}^3}$$
$$1 \text{ R} = 0.877 \text{ rad (en aire)}$$

Actividad

$$1 \text{ Bequerel (Bq)} = 1 \text{ dps ó tps}$$
$$1 \text{ Curie (Ci)} = 3.7 \times 10^{10} \text{ Bq}$$

Número de onda

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} \text{ (cm}^{-1}\text{)}$$

Actividad específica

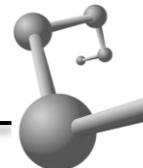
$$SA = \lambda N = \frac{\lambda \times 6.022 \times 10^{23}}{A} \left(\frac{\text{Bq}}{\text{g}} \right)$$

Capacidad de absorción

$$Q = \frac{\text{mg de analito absorbido}}{\text{g de resina}}$$

Rendimiento radioquímico

$$G(X) = \frac{\# \text{ de moléculas (X) cambiadas}}{100 \text{ eV de energía absorbida}}$$



Alcohol alílico

Presenta una señal en 3084 cm^{-1} correspondiente al estiramiento del enlace C-H vinílico. Estiramiento del grupo O-H en 3324 cm^{-1} con señal ancha característica de formación de puentes de hidrógeno debido a la alta concentración. En 3013 cm^{-1} se encuentra la señal del enlace C-H del carbono central. En 1647 cm^{-1} está la señal correspondiente al estiramiento de alquenos (C=C) aislados, es decir, que no forman parte de conjugaciones. En 1112 cm^{-1} se presenta la señal de estiramiento de los alcóxidos (C-O). En 916 y 991 cm^{-1} se presentan las señales de bending para los hidrógenos OOP (fuera del plano) del grupo vinílico.

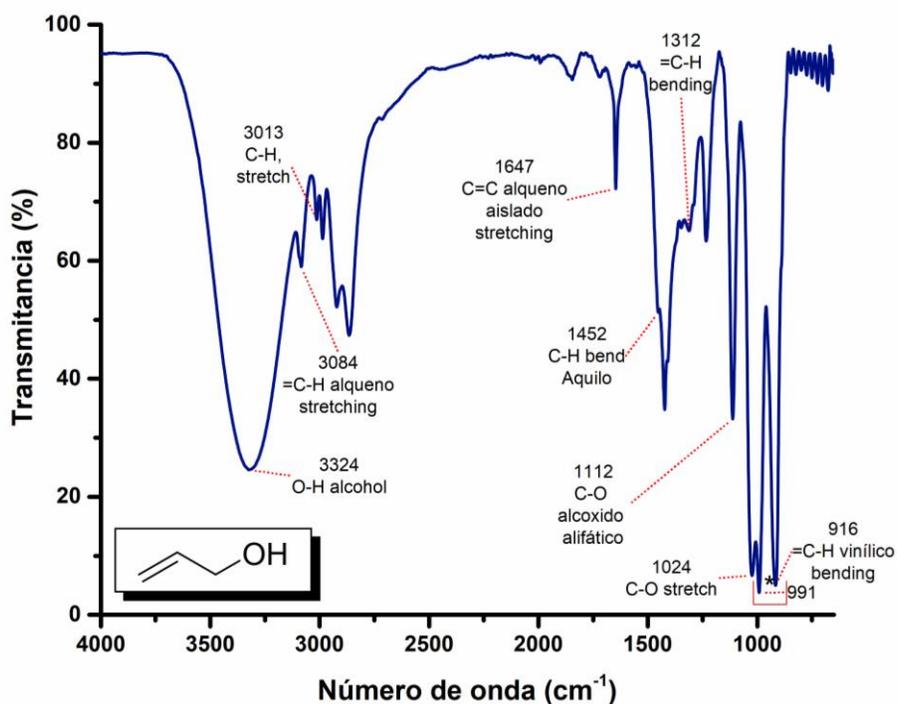


Figura 57. Espectro de FTIR para el alcohol alílico



Ácido Piromelítico (PMA)

Señal ancha en 3122 cm^{-1} por el estiramiento O-H de los grupos ácido. En 2550 y 2666 cm^{-1} , presenta dos señales amplias e intensas características de puentes de hidrógeno o dimerizaciones por la cercanía de los grupos O-H de los grupos carboxilo. Por encima de los 3000 cm^{-1} se encuentra la señal del estiramiento C-H de los carbonos en las posiciones 3 y 6 del anillo aromático. La señal característica de los grupos carbonilo en ácidos carboxílicos, se encuentra desplazada a una menor energía (1693 cm^{-1}), esto debido a la conjugación del grupo carbonilo con el anillo aromático. El corrimiento a una menor energía es tal, que se sobrepone con la señal del estiramiento C=C del anillo aromático (que se presenta en 1616 cm^{-1}). La confirmación de los grupos OH se da por las señales en 925 y 715 cm^{-1} . Las señales que confirman el esqueleto Aromático-C-O se encuentran en 1256 y 1117 cm^{-1} . Además de las señales características de los aromáticos en 1406 y 1505 cm^{-1} .

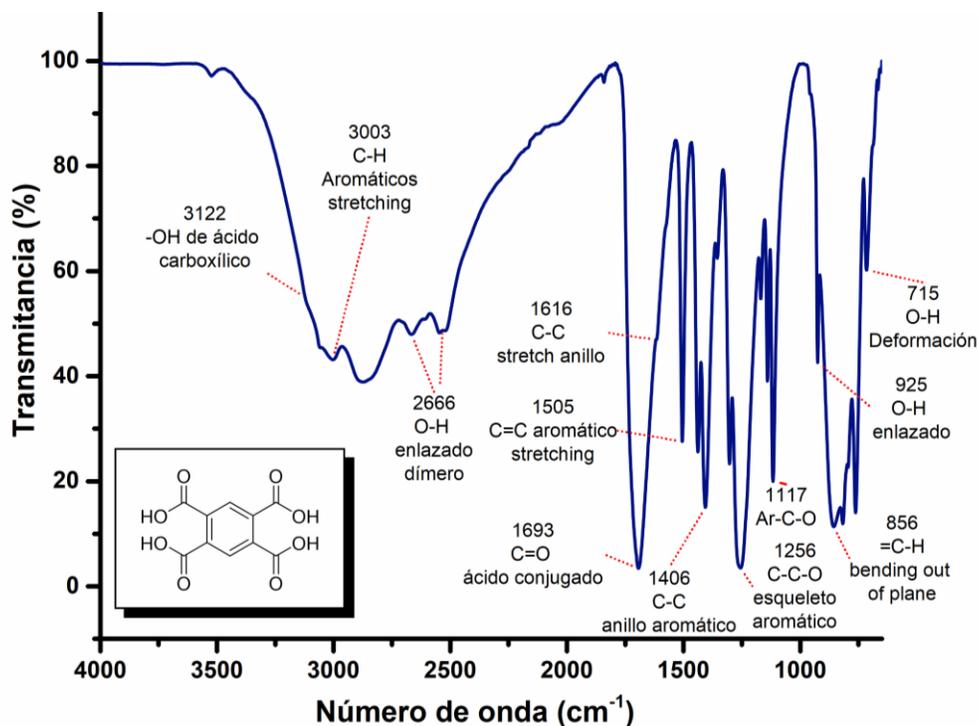


Figura 58. Espectro de FTIR del ácido piromelítico (PMA)



Dianhídrido Piromelítico (PMDA)

Dentro de las señales características de un anhídrido podemos identificar la absorción correspondiente a los grupos carbonilo con desdoblamiento de la señal. Los grupos carbonilo (que generalmente muestran señales en los 1700 cm^{-1}) aparecen desplazados a una mayor energía (alrededor de 1761 cm^{-1}) con una señal ancha y con desdoblamiento debido a la presencia de 2 grupos carbonilo distintos. En 1212 cm^{-1} aparece otra de las señales características de los grupos anhídricos cíclicos, correspondiente al estiramiento C-O-C. En 901 cm^{-1} se muestra claramente la señal de la vibración de C-O-C de un anhídrido conjugado, lo que concuerda con la estructura aromática del anhídrido piromelítico. La ausencia de las señales características de los grupos O-H de los ácidos carboxílicos en la estructura del ácido piromelítico confirman que se realizó la formación de loa anhídridos cíclicos.

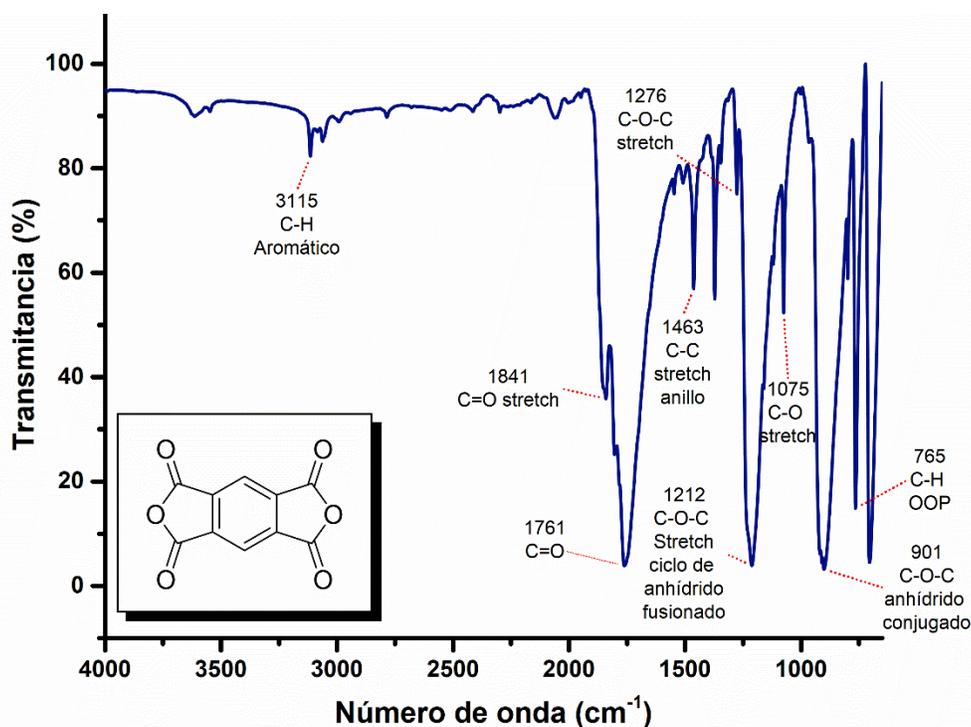
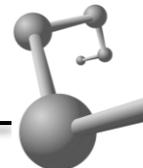


Figura 59. Espectro de FTIR para el Dianhídrido piromelítico (PMDA)



Ácido dialilpiromelítico (DAPY)

El espectro muestra la señal doble en 1695 y 1725 cm^{-1} correspondiente a grupos carbonilo distintos (éster y ácido carboxílico). Se conservan las señales de los aromáticos en 1500 cm^{-1} y el hombro en 1653 cm^{-1} . Las señales de los grupos alílicos incorporados en la molécula se muestran en 964 y 911 cm^{-1} .

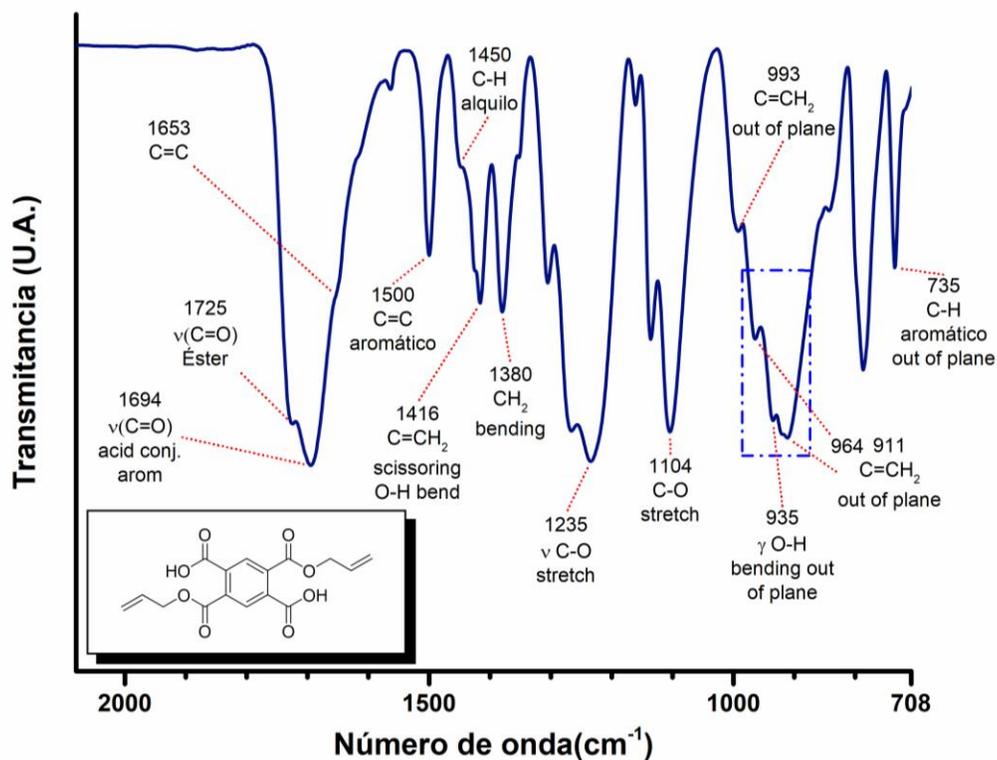


Figura 60. Espectro de FTIR para DAPY sintetizado por método de Paine III

Development of ionic-imprinted polyesters of diallyl dicarboxylic acids (DAPY) for uranyl ion extraction (UO_2^{2+})

Alejandro Ramos-Ballesteros and **Emilio Buclo**, Departamento de Química de Radiaciones y Radioquímica, Instituto de Ciencias Nucleares, Universidad Nacional Autónoma de México, Circuito Exterior, Ciudad Universitaria, CDMX 04510, Mexico

Address all correspondence to Alejandro Ramos-Ballesteros at alejandro.ramos@correo.nucleares.unam.mx

(Received 31 October 2018; accepted 4 December 2018)

Abstract

Non-conventional uranium extraction sources are not the most used mainly due to high extraction costs associated with low concentrations and chemical forms that require extra purification processes. Therefore, efforts should focus on cheaper processes and develop more effective extraction materials. In this investigation, ionic-imprinted polymers were synthesized for the selective extraction of uranyl ions in aqueous solution, using polyesters of 2,5-bis(allyloxy)carbonylterephthalic acid and 4,6-bis(allyloxy)carbonylisophthalic acid as base materials and polymerized by gamma radiation. The extraction capacity (Q) of the resins was evaluated by varying parameters such as pH, temperature, extraction time, and ionic strength.

Introduction

In coming decades, energy generation from nuclear reactors will invariably increase, which means that the demand for uranium-based fuels will become a matter of priority energy security.^[1] Until now, the demand has been totally satisfied with terrestrial deposits (mines),^[2] however, according to the current extraction dynamics, and without spending more than 30% of known reserves in the category of <USD 130/kg U, it is only possible to guarantee the supply until 2035, and total existing deposits would only last for 80–120 years.^[3] On the other hand, if we start to develop research focused on the extraction from uranium non-conventional sources (sources or reserves where uranium is in low concentration or recoverable as a secondary by-product, for example, phosphate rocks, black shale deposits, carbonatite, non-ferrous ores, lignite, and seawater), in a relatively short time it would be possible to access the 4.5 billion tons estimated to be in equilibrium distributed along the oceans and seas of the planet,^[1] and ensure supply of fuels for thousands of years.

Among disadvantages for non-conventional sources are high extraction costs, associated with low concentrations, and chemical forms that require extra purification processes.^[4] With 3.3 ppb uranium average, tons of water are required to obtain only 100 g of the metal (approximately 30 tons), besides, diversity of existing species complicates extraction and diminish selectivity.

Therefore, efforts should focus on cheapening extraction processes, developing more and better solid phase extraction materials and highlighting the environmental benefits represented by the extraction of uranium from phosphate rocks and bodies of water.^[5]

Several functionalized extraction resins are in the market (cationic, anionic, hydrophobic, complexing, porous, polymeric, etc.), that goes from modified chitosan, through quinolines or styrene resins, to the latest polymers based on amidoxime,^[6] to name a few, each one with useful characteristics under specific conditions and analytes. Although some have high efficiency and ease of synthesis, they still show flaws in selectivity; prolonged extraction times; use and generation of dangerous substances; technical complexity and, therefore, poor-viability.^[7]

Some natural biopolymers can retain metals (chitosan, chitin, starch, cellulose, etc.), but in harsh chemical environments or weathering phenomena, they undergo structural modifications and losing adsorption capacity. But with the inclusion of functional groups by gamma radiation-induced grafting,^[8] by crosslinking polymerizations,^[9] or by chemical modifications, it is possible to develop more resistant materials without sacrificing adsorption capacities.

In this investigation, materials inspired by the chemical structure of fulvic acids were developed. Fulvic acids are macromolecular natural organic compounds, soluble in water, heterogeneous and with a high density of carboxylic groups.^[10,11] Fulvic substances function as a vehicle to concentrate and transport metals in the environment, to be available for several metabolic processes and chemical equilibria.^[12] Looking for a chemical compound analogous to the minimum functional unit present in natural fulvic acids, which present polycarboxylic aromatic rings,^[13] we chose pyromellitic acid (PMA) (benzene 1,2,4,5-tetracarboxylic acid) due to its solubility, stability to gamma radiation^[14] and low cost.

PMA is not polymerizable *per se*, however, the 4 carboxylic groups attached to the ring give us the possibility to carry out esterification reactions in two of the four available groups (to incorporate polymerizable allylic groups into the molecule), leaving two free carboxylic groups to act as ligands or binding sites of uranyl ions (UO_2^{2+}) in solid phase extraction resins.^[15]

With modified Paine III method,^[16] esterification were performed by alcoholysis under mild conditions adding stoichiometric equivalents of allyl alcohol. Allyl alcohol is a promising candidate as a second hydrophilic monomer since it has good chemical resistance and provide improved mechanical properties to the final polymer.^[17] To increase selectivity and decrease costs, they were polymerized under ionic imprinting technique and using gamma radiation as the polymerization initiator of 2,5-bis(allyloxy)carbonylterephthalic acid and 4,6-bis(allyloxy)carbonylisophthalic acid. Polymerization yields and extraction capacity were determined, and the extraction parameters were optimized (temperature, extraction time, and pH).

Polymerization induced by gamma-radiation was made because chemical initiators are avoided, reaction takes place at room temperature and uniformly.^[18] In addition, when synthesizing materials by ionic imprinting techniques, monomers are linked to UO_2^{2+} ions and polymerized; then template is removed from the polymer to obtain materials with specific cavities in terms of charge, size, and complexation geometry for UO_2^{2+} .^[19]

Materials and methods

Reagents and instrumental

Uranyl nitrate hexahydrate ($\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) solutions were prepared from a stock solution of 1000 ppm as required. PMA (CAS 89-05-4) (Sigma-Aldrich) was used at 96% reactive grade without any treatment. Allyl alcohol ($\text{CH}_2 = \text{CHCH}_2\text{OH}$) (CAS 107-18-6) was distilled under reduced pressure prior to use. The irradiations were performed using a Gammabeam 651PT ^{60}Co equipment at a dose rate of 10.52 kGy/h. The rest of the reagents and solvents were used without further purification, directly from the container. In all the solutions, bidistilled water previously boiled was used to eliminate the excess of carbonates that could generate interferences with uranyl ions.

Fourier transform infrared (FTIR) spectrometry analysis was performed with a Perkin Elmer Spectrum 100 device coupled to Universal ATR sampling. Uranium measurement was made by spectrophotometric determination of the UO_2^{2+} -dibenzoylmethane complex that presents absorbance proportional to the concentration at 400 nm.^[20] Potentiometric titrations were made with a combined electrode coupled to a HANNA HI4212pH meter.

Monomer synthesis (DAPY)

One of the characteristics that monomers must comply for gamma radiation-induced polymerizations is the presence of

unsaturation in their structure. Due to the polycarboxylic structure of PMA, allylic groups were incorporated by esterification reactions under mild conditions using the modified Paine III method.^[21]

The first step was the dehydration of PMA to pyromellitic dianhydride (PMDA), since the esterification reaction from anhydrides is presented as a viable alternative when esterification cannot be carried out on carboxylic acids and alcohols (alcoholysis) with good yields or specificity. Anhydrides are more reactive than carboxylic acids due to the tension of the ring in its structure, that is, it is not necessary to activate the functional group (process required in the acid-catalyzed alcoholysis) for an eventual nucleophilic attack that would carry out the oxygen of the alcohol on one of the carbonyl groups of the anhydride [Fig. 1(a)].^[22] Dehydration was made by heating dry PMA in glacial acetic acid (98.87%) to boiling and adding acetic anhydride to complete the water removal. The solid was cooled and washed with ethyl acetate/hexane mixtures. The PMDA was dried and reserved for esterification reactions.

Synthesis of diesters of terephthalic acid and isophthalic acid were obtained by controlling the amount of allyl alcohol. With the addition of only 2 equivalents of allylic alcohol (per equivalent of PMDA) almost exclusively the di-esterified product is obtained. First esterification is fast but the reaction with another alcohol molecule and the second anhydride cycle is about 20 times slower, so longer reaction times are required.^[23]

In a flask, 0.1 mol of PMDA (26.61 g) and 0.2 mol of allylic alcohol (13.6 mL) were dissolved in 112 mL of CH_2Cl_2 . The mixture was stirred for 10 min and, dropwise, 27.8 mL of Et_3N were added in a period of 4 min. The solution began to boil and was kept in agitation for 2 h more. Et_3N functions as a catalyzer by forming ammonium salt (Et_3N^+) of the esterified anhydride. Then, the solution was filtered, to remove solid impurities, and washed with a mixture of $\text{H}_2\text{O}/\text{HCl}$ (80/20). The organic phase was neutralized with Na_2CO_3 and dried with 1 g of Na_2SO_4 to eliminate color. Sixty milliliters of concentrated HOAc are added and evaporated under reduced pressure to obtain the compound. White solid was solubilized in 4-methyl-2-pentanone and recrystallized for further polymerization.

Prepolymer complex ($\text{UO}_2^{2+}[(\text{DAPY})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$)

The first step for ionic-imprinted polymer (IIP) synthesis is to form coordination compounds in which bonds are established between the uranyl ions and the carboxyl groups of the functional monomer (DAPY). Equimolar amounts of dry $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and DAPY were dissolved in 10 mL of deionized water. It was stirred for 2 h by adjusting the pH to 5 with diluted HNO_3 , to guarantee the ionization of the carboxylic groups of the monomer, but without reaching enough concentration of OH^- to form hydroxylated uranyl complexes. After agitation, solutions were evaporated to 1/3 of their original volume and cooled to room temperature to

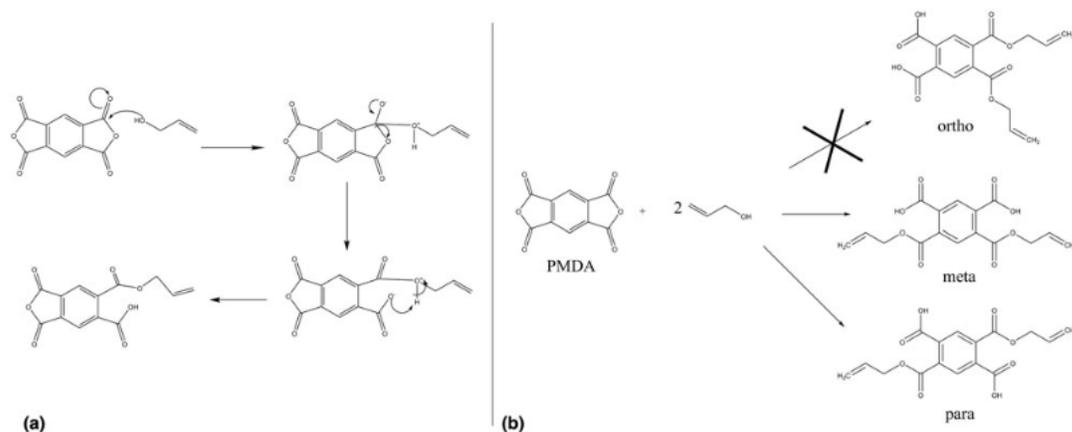


Figure 1. (a) PMDA esterification mechanism with allyl alcohol and (b) PMDA esterification reaction with 2 equivalents of allyl alcohol. Rate of reaction for the opening of the anhydride ring does not allow obtaining *ortho* isomer (4,5-bis((allyloxy)carbonyl)phthalic acid); instead, only *meta* (4,6-bis((allyloxy)carbonyl)isophthalic acid) and *para* (2,5-bis((allyloxy)carbonyl)terephthalic acid) isomers were obtained in 40–60 to 60–40% yields.

promote product crystallization. Solids were filtered and dried for subsequent irradiation.

Radiation-induced polymerization

Approximately 0.300 g (± 0.010) of pre-polymer complex were dissolved in 4 mL of acetone (reactive grade) and stirred for 30 min. Solutions were poured into glass ampoules (Pyrex) and degassed using liquid nitrogen (freezing/melting cycles) connected to a vacuum line. Ampoules were sealed under reduced pressure and irradiated at absorbed doses of 30, 60, 90, 120, and 150 kGy with an irradiator of ^{60}Co . At the end of the irradiation process, solutions were filtered (in the case of polymer formation) or evaporated (if the polymer is suspended). Polymers were washed with water and dried at 60 °C in an oven overnight and weighed to determine yield.

Analogously, solutions with DAPY in acetone were prepared, but without the addition of the analyte template $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, to compare the effects of ionic imprinting.

Template removal

Uranyl ion removal with different desorption solutions was tested (HCl, NaOH, NaCl, and HNO_3) for periods of 2 h (0.1 M). However, FTIR spectra for the resins after desorption showed that polymer structure is seriously affected by strong acids; and for salts and basic solutions, the analyte is not extracted in a high percentage; so, desorption was carried out with Na_2CO_3 . Carbonate ions form stable carbonated species with uranyl, without degrading the structure under mild conditions. Imprinted resins were undergone to one cycle of agitation in Na_2CO_3 (2 M) and two cycles in 1 M concentration for 2 h to ensure the complete uranium removal. After, resins were filtered and dried in an oven at 60 °C overnight.

Uranium elimination was monitored by FTIR and UV-VIS spectroscopy.

Extraction assays

For maximum extraction capacity (Q ; mg/g), 100 mg of each resin was weighed and agitated in 100 mL of $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ solution [200 ppm of U(VI)]. The pH was adjusted with NaOH (0.1 M) to 5–5.5; and stirred (200 rpm) for 60 min at room temperature (≈ 23 °C). After the extraction time, the solids were filtered and uranium concentration in the leachate was determined. The amount retained in the material was obtained by difference. Extractions were performed by triplicate to improve certainty.

A complete study of the behavior of materials under different conditions of pH, temperature, adsorption time, and yield, is essential. In this way, we can know its possible applications and limitations in specific environments. Adsorption studies were carried out for resins with/without ionic imprinting and by triplicate.

The effect of pH (2–9) on the extraction capacity of the resins was evaluated (Q ; mg/g). It was not evaluated at pH values above 9 because hydroxylated complexes of uranyl compete for extraction, in addition, such basic values are not common in natural bodies of water. The pH of the solutions was modulated by adding HNO_3 (0.001 M) or NaOH (0.00320 M) until reaching the required value. To evaluate the minimum time in which maximum adsorption can be achieved, 0.1 g of each polymer was suspended in solutions prepared with 13 mg of U(VI) (27 mg of $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) in 100 mL of water for periods of 5–90 min, under constant stirring. Temperature effect on the extraction capacity of the resins obtained in the range of 15–85 °C for periods of 60 min in solutions with 200 ppm of U(VI) was also evaluated.

Results and discussion

Monomer synthesis

Kinetics of the reaction on the first anhydride ring is so high that the *ortho* compound (4,5-bis((allyloxy)carbonyl)phthalic acid) does not occur, instead, the esterification of the second ring of the anhydride happens, to result in the *meta* and *para* compounds. Previous investigations have reported that reaction yields vary in the range of 60–40 to 40–60% between the *meta* and *para* isomers.^[24] There is not yet an explanation for such behavior, but for the purposes of the present investigation, it was not sought to develop materials from only one of the isomers, but from the mixture of both [Fig. 1(b)].

Infrared spectroscopy analysis for the diallylic compound shows a double signal for the C=O bond [Fig. 2(a)]. At 1694/cm the characteristic signal for carbonyl groups of carboxylic acids is present, but in the spectrum, a shoulder is observed at 1725/cm, which corresponds to ester carbonyls. At 911 and 993/cm, the signals corresponding to the *bending* movement of the hydrogens in the bond =C–H of allylic groups and in 2987/cm of the *stretching* are observed. Absorptions for the aromatic ring (C=C 1500/cm) and overtones between 700 and 800/cm are preserved, and the conjugation of carboxyl groups by hydrogen bonds between 2500 and 3000/cm decreases.

NMR spectra [Fig. 2(b)] showed signals for four different types of protons. Signals in chemical shifts of 6.05 (blue), 5.4 (red), and 4.86 (green) correspond to the allylic protons. Theoretical spectrum for DAPY presents a singlet due to the symmetry of the molecule (*para* isomer), but in the experimental spectrum singlets with different displacements were observed. The coupling constants (*J*) do not correspond to a multiplet, so we are talking about different types of protons. Aromatic proton multiplet is complex due to the presence of two isomers (*meta* and *para*).

Bottom line, what matters is the presence of free carboxyl groups capable of coordinating uranyl ions, as well as ally groups able to polymerize by the interaction of gamma radiation, so monomer mixture does not represent a problem for the purposes of the investigation. In subsequent investigations, the impact on the extraction capacity of materials with a single type of isomer will be evaluated.

Polymerization yield

The presence of uranyl ions in the polymerization undoubtedly modified the yields (Fig. S1). In all cases, the imprinted resins showed lower yields (w/w) than their non-imprinted counterparts, reaching a maximum of 120 kGy (11.7%). Lower yields are probably to the fact that non-imprinted resins polymerize without any spatial restriction, i.e., monomers freely move in the medium and only double bond interaction is required to continue the chain growth; while in imprinted polymers, monomers are coordinated to uranyl ions which limits their movement, and therefore, their likelihood of radical interaction from other chains. For chain-growth reactions happen,

monomers must approach in the proper position and with enough energy to overcome the activation energy. Resins were not detected at doses lower than 20 kGy, and the maximum yield for imprinted resins was obtained at doses of 80 kGy (60.2 ± 1.4%) to decrease at higher doses consistently.

Infrared spectra for irradiated polymers (Fig. S2) no longer show the characteristic bands for the allylic bonds (=C–H) of DAPY in the 900–1000/cm region, where the stretching signals appear. At 0 kGy, allylic bands overlap with the –OH characteristic broad band; but at 150 kGy a sharp band appears may be due to the U–O stretching of the coordinated uranyl ions, hence, the allylic groups were polymerized to form alkyl chains by crosslinking polymer chains.

Extraction capacity (Q)

The amount of uranium retained was calculated through mass balance with the equation:

$$Q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (1)$$

where C_0 and C_e correspond to the initial and equilibrium concentration of U(VI) (mg/L); m is the polymer mass (g), and V stands for the volume solution (L).

The extraction capacity did not behave consistently for all absorbed doses. Non-imprinted resins polymerized below 80 kGy showed greater capacity than their imprinted counterpart, but at higher doses the trend is reversed (Fig. 3). Maximum extraction of all the synthesized polymers was 123.5 ± 3.1 (mg/g) obtained with non-imprinted resins irradiated at 80 kGy, followed very closely by imprinted resins with 118 ± 3.2 (mg/g). The reversal of the trend in extraction capacity at higher doses may be due to the higher crosslinking of the non-imprinted resins, which hinders ion migration or ion diffusion to the binding sites inside the material. In imprinted resins, the effect is not so important, since cavities are controlled by the size of the coordinated uranyl ions, however, the extraction decreases by crosslinking at higher doses, but not as dramatically as the non-imprinted resins.

Parameter optimization

Since the conditions of maximum extraction capacity were determined, the parameters of pH, temperature, and extraction time were optimized for polymers irradiated at 80 kGy.

Temperature

The temperature evaluated was from 15 to 85 °C, since under normal conditions is the range presented by natural bodies of water. At lower temperatures, ion diffusion rate is lower, and it is likely that under the experimental conditions the system is not yet in adsorption equilibrium. The adsorption process is endothermic, then adsorption capacity increases with temperature, nevertheless, as kinetic energy of the system increases, the adsorption decreases. Dynamic equilibrium is established, but generally, the extraction capacity decreases. Fig. 4(a)

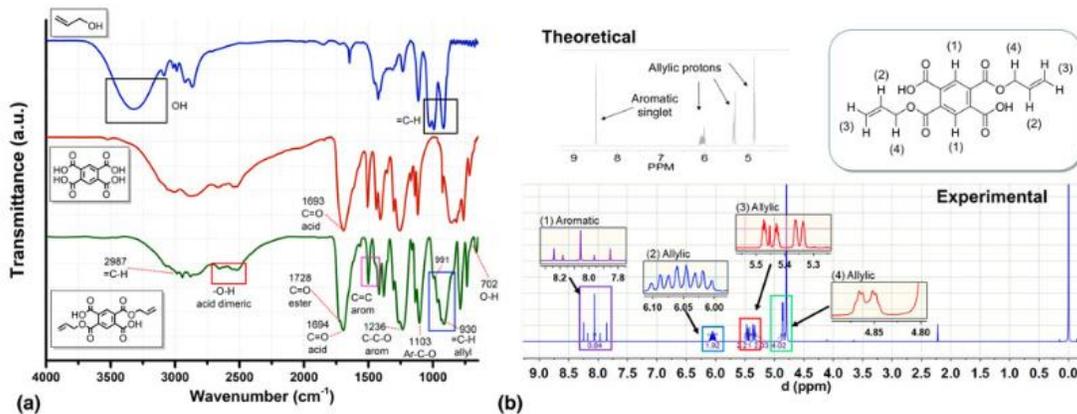


Figure 2. (a) FTIR spectrum for allylic alcohol, PMA, and DAPY (top to bottom) and (b) H-NMR spectrum for DAPY synthesized by the Paine III method.

depicts maxima extraction between 25 and 55 °C with variations that can be attributed to normal randomness (verified by analysis of variance analysis, $\alpha = 0.05$). At temperatures above 55 °C extraction decreased to less than 80 mg/g. The gap between IIP and non-imprinted polymers (NIPs) maintains along the experimental curve, in all cases, non-imprinted resins showed better extraction capacities, except for the test conducted at 75 °C, where the extraction of the two systems was equal. It is again apparent that the structural specificity of the binding sites hinders the access of the analyte compared to the more accessible binding sites of the non-imprinted resins.

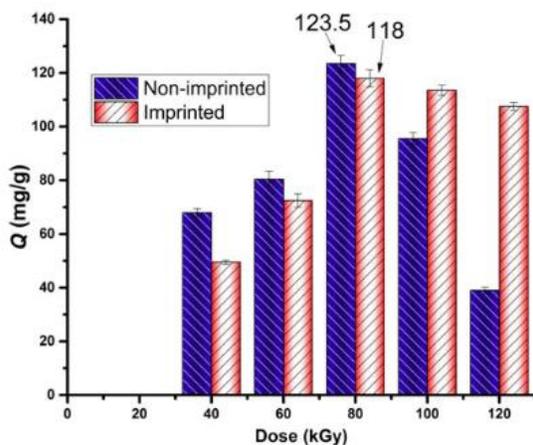
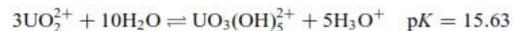


Figure 3. Uranium extraction capacity (Q) for IIPs and NIPs from 0 to 150 kGy of absorbed dose.

pH

Adsorption of resins containing carboxylic groups in their structure is highly dependent on the pH of the medium, since, according to the pK_a of the acidic species, these will be found protonated or not. It should be remembered that for the maximum generation of coordination bonds between the carboxyl groups ($-\text{COOH}$) and uranyl ions UO_2^{2+} , deprotonated carboxyl groups ($-\text{COO}^-$) are required.

In solutions with a high H^+ concentration, the adsorption capacity decreases due to the competition between the hydronium ions (H_3O^+) and the uranyl cations (UO_2^{2+}) for the binding sites. The equilibria that are established according to the pK_a s are the following:



Changing the acidity of the medium we realize that the two resins behave in a similar way [Fig. 4(b)]. At pH values lower than 4.5, extraction capacity is below 80 mg/g, with 21% more extraction for non-imprinted resins (NIP) with respect to imprinted resins (IIP). As we increase the pH, the difference between the extraction capacities decreases (between 3 and 4.5%), reaching maxima of 120–123.6 mg/g for the NIP and of 116.2–118 mg/g for the IIP in the pH range of 5–6.5.

Upon exceeding the neutrality of the solution, OH^- ions begin to be available, and hydroxylated uranyl species are formed. That is why extraction capacities for $\text{pH} > 7$ fall to 80 mg/g and lower. When the system is purely basic (pH 11–12) polymers response is very similar, although the polymers still

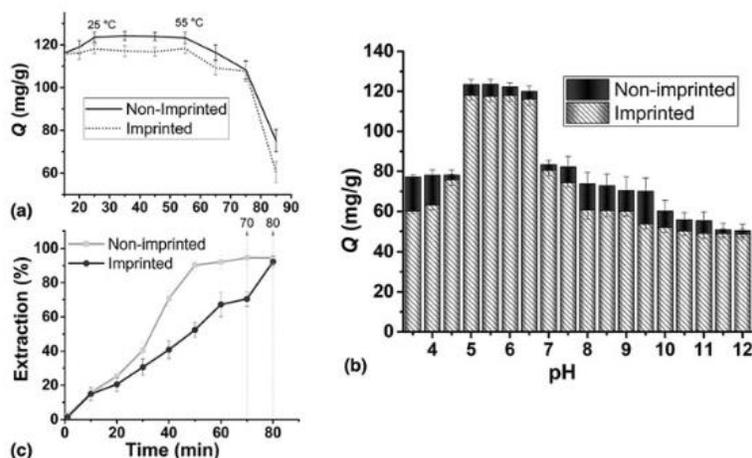


Figure 4. Effect of several parameters on the extraction capacity for IIP and NIP based on DAPY isomers polymerized at 80 kGy of absorbed dose: (a) temperature, (b) pH, and (c) extraction time.

manage to extract uranium (around 50 mg/g), its performance falls to the lowest level of all the pH range tested. As far as ionic imprinting is concerned, the uncertainty of both values overlaps, and it is not possible to conclude that there are significant differences under basic conditions.

Extraction time

Finally, the time required for the material, under constant agitation, to reach the maximum analyte adsorption was determined [Fig. 4(c)]. The rapid initial adsorption is due to a low resistance to mass transfer, a higher density of binding sites and to the fact that the reaction only depends on the diffusion rate of the adsorbate in the medium. Maximum adsorption was observed after periods of 70 min for the NIP (polymer saturation), while imprinted resins took 10 min longer to reach saturation. IIPs take a longer time to reach the equilibrium concentration, because of the bottlenecks formed when using the ionic imprinting technique. The cavities are specific for size, charge, and complexation geometry to retain uranium, hence ion adsorption takes longer time, unlike the NIP where binding sites are more accessible, although it does not necessarily mean that the selectivity is greater.

According to the results, it would not be required a longer contact time to obtain maximum extraction for the conditions used. No doubt later adsorption studies will characterize the materials in depth.

Uranium extraction materials

In the market, there are a wide variety of materials available to uranium extraction from bodies of water. Dimensioning the results obtained in an appropriate context always gives validity and importance to the investigations. Resins based on modified

styrene reaches extractions of 3.6 mg/g, it may seem little, but the resin is one of the most popular and cheap substances on the market, although without much selectivity. Natural materials based on chitosan showed excellent extraction capacities ranging from 72.46 to 239.9 mg/g, and some IIPs in the range of 30.1–98.5 mg/g.^[25] The resins obtained in the current investigation are in the average of those, but as a first effort in the field of fulvic acids and aromatic polycarboxylic resins polymerized by gamma radiation, we think it is a considerable and interesting advance. Selectivity studies for synthesized resins are currently underway, which will be presented in future work.

Conclusions

The highest polymerization yield was obtained at absorbed doses of 80 kGy with a maximum extraction capacity of $Q = 123.5$ mg/g for NIP and 118 mg/g for IIP. FTIR studies showed no appreciable degradation up to a dose of 150 kGy for imprinted resins, while non-imprinted resins degrade more easily. Maximum weight yields were 60.4% for the IIP and 64.8% for NIP. The resins maintained maximum levels of extraction in solutions with a pH of 5–6.5 and temperatures of 25–55 °C. The minimum time to achieve maximum extraction of uranyl in aqueous solution was 80 min under constant agitation of 200 rpm for ionic imprinted resins and 70 min for NIP.

Probably the NIPs presented greater extraction capacity per gram of material, but if selectivity or useful cycles is low, diminish its benefits. In next studies, the selectivity of the synthesized resins will be evaluated to determine its viability. Polymers behaved in a consistent manner under temperatures normally found in natural bodies of water. It is recalled that one of the motivations of the research is to develop materials

for the extraction of uranium from natural bodies of water, such as for example, seawater. Should be noted that there were no tests with natural samples of freshwater or seawater, but in future investigations, the materials will be tested in much more complex conditions. This is the first approximation and under controlled laboratory conditions.

Supplementary material

The supplementary material for this article can be found at <https://doi.org/10.1557/mrc.2018.230>.

Acknowledgments

The authors thank Conacyt (CVU: 490913 A. Ramos Ballesteros, No. Scholarship holder: 274234). This work was supported by Dirección General de Asuntos del Personal Académico, Universidad Nacional Autónoma de México under Grant IN201617 (Mexico). The authors thank B. Leal from ICN-UNAM and G. Cedillo from IIM-UNAM, all for their technical assistance.

References

- C.W. Abney, R.T. Mayes, T. Saito, and S. Dai: Materials for the recovery of uranium from seawater. *Chem. Rev.* **117**, 13935 (2017).
- IAEA: *Analytical Techniques in Uranium Exploration and Ore Processing* (International Atomic Energy Agency, Vienna, Austria, 1992).
- OECD- IAEA: *Uranium 2016: Resources, Production and Demand*. A Joint Report by the Nuclear Energy Agency and the International Atomic Energy Agency. NEA No. 7301 (Paris, Francia, 2016).
- R. Linfeng: *Recent International R&D Activities in the Extraction of Uranium from Seawater* (Lawrence Berkeley National Laboratory, 2011). <http://escholarship.org/uc/item/12h981cf>
- E.T. Romero Guzmán, M. Solache Ríos, J.L. Iturbe García, and E. Ordoñez Regil: Uranium in phosphate rock and derivatives. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **189**, 301 (1995).
- L. Dolatyari, M.R. Yafian, and S. Rostamnia: Removal of uranium(VI) ions from aqueous solutions using Schiff base functionalized SBA-15 mesoporous silica materials. *J. Environ. Manage.* **169**, 8 (2016).
- Y. Liu, X. Cao, R. Hua, Y. Wang, Y. Liu, C. Pang, and Y. Wang: Removal of uranium(VI) ions from aqueous solutions using Schiff base functionalized SBA-15 mesoporous silica materials. *Hydrometallurgy* **104**, 150 (2010).
- E. Bucio, G. Cedillo, G. Burillo, and T. Ogawa: Radiation-induced grafting of functional acrylic monomers onto polyethylene and polypropylene films using acryloyl chloride. *Polym. Bull.* **46**, 115 (2001).
- S. Rimdusit, K. Somsaeng, P. Kewsuwan, C. Jubsilp, and S. Tiptipakorn: Comparison of gamma radiation crosslinking and chemical crosslinking on properties of methyl cellulose hydrogel. *Eng. J.* **16**, 15 (2012).
- M. Wei, J. Liao, N. Liu, D. Zhang, H. Kang, Y. Yang, and J. Jin: Interaction between uranium and humic acid (I): Adsorption behaviors of U(VI) in soil humic acids. *Nucl. Sci. Technol.* **18**, 287 (2007).
- M.A. Rashid and L.H. King: Major oxygen-containing functional groups present in humic and fulvic acid fractions isolated from contrasting marine environments. *Geochim. Cosmochim. Acta* **34**, 193 (1970).
- P.M. Shanbhag and G.R. Choppin: Binding of uranyl by humic acid. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **43**, 3369 (1981).
- B. Zhu and D.K. Ryan: Characterizing the interaction between uranyl ion and fulvic acid using regional integration analysis (RIA) and fluorescence quenching. *J. Environ. Radioact.* **153**, 97 (2016).
- A. Barkleit, S. Tsushima, O. Savchuk, J. Philipp, K. Heim, M. Acker, S. Taut, and K. Fahmy: Eu^{3+} -mediated polymerization of benzenetetracarboxylic acid studied by spectroscopy, temperature-dependent calorimetry, and density functional theory. *Inorg. Chem.* **50**, 5451 (2011).
- A. Cousson, B. Stout, P. Nectoux, M. Pages, and M. Gasperin: Crystal structure of uranyl benzene 1,2,4,5-tetracarboxylate dihydrate: $\text{UO}_2\text{C}_{10}\text{O}_8\text{H}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. *J. Less-Common Met.* **125**, 111 (1986).
- J.B. Paine III: Esters of pyromellitic acid. Part I. Esters of achiral alcohols: regioselective synthesis of partial and mixed pyromellitate esters, mechanism of transesterification in the quantitative esterification of the pyromellitate system using orthoformate esters, and a facile synthesis of the *ortho* pyromellitate diester substitution pattern. *J. Org. Chem.* **73**, 4929 (2008).
- S.M.M. Quintero, R.V. Ponce, F.M. Cremona, A.L.C. Triques, A. R. d'Almeida, and A.M.B. Braga: Swelling and morphological properties of poly(vinyl alcohol) (PVA) and poly(acrylic acid) (PAA) hydrogels in solution with high salt concentration. *Polymer* **51**, 953 (2010).
- D. Lopez, P. Plata, G. Burillo, and C. Medina: Synthesis and radiation polymerization of 1-benzoate-2,3-diallylcarbonate glycerol. *Radiat. Phys. Chem.* **50**, 171 (1997).
- P.A.G. Cormack and A.Z. Elorza: Molecularly imprinted polymers: synthesis and characterisation. *J. Chromatogr. B* **804**, 173 (2004).
- H. Yoe, W. Fitz, and R. Black: Colorimetric determination of uranium with dibenzoylmethane. *Anal. Chem.* **25**, 1200 (1953).
- J.B. Paine III: Esters of pyromellitic acid. Part II. Esters of chiral alcohols: *para* pyromellitate diesters as a novel class of resolving agents and use of pyromellitides as duplicands for chiral purification. *J. Org. Chem.* **73**, 4939 (2008).
- B. Furniss, A. Hannaford, P. Smith, and A. Tatchell: *Vogel's Textbook of Practical Organic Chemistry* (Longman Scientific & Technical, London, 1989).
- J.A. Kreuz, R.J. Angelo, and W.E. Barth: Hydrolysis of some aromatic cyclic anhydrides. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **5**, 2961 (1967).
- K. Ohtsuka, A. Matsumoto, and H. Kimura: Preparation and cured properties of diallyl phthalate resin modified with epoxy resin and allyl ester compound having carboxylic acid. *J. Appl. Polym. Sci.* **116**, 913 (2010).
- V.E. Pakade: *Development and Application of Imprinted Polymers for Selective Adsorption of Metal Ions and Flavonols in Complex Samples* (University of the Witwatersrand, Johannesburg, 2012).



40 YEARS
of collaboration,
innovation and
education.



IMRP2016

VANCOUVER
BC, CANADA

Effect of gamma radiation on pyromellitic acid- Uranyl ions complexes

A. Ramos-Ballesteros*, E. Bucio

Departamento de Química de Radiaciones y Radioquímica, Instituto de Ciencias Nucleares, Universidad Nacional Autónoma de México, Circuito Exterior, Ciudad Universitaria, México DF 04510, México.

Abstract

Metal ions (radioactive or not) present in the environment either natural or anthropogenic, are of environmental importance because of its potential negative effects on organisms associated with radioactivity and / or toxicity even at trace levels. Because uranium is a radioactive substance, its effects on health and ecosystem have been thoroughly investigated. Taking this into account, research involving the implementation of polycarboxylic aromatic compounds for the synthesis of metal-chelating resins for wastewater treatment has been developed.

In this research, studies of the effects of gamma irradiation of 1,2,4,5-benzenetetracarboxylic acid (H₄BTEC) with uranyl ions were developed, to evaluate its possible use as base material in the manufacture of resins for water bodies polluted with uranium. Hexavalent uranium-H₄BTEC complexes were synthesized in aqueous solutions and irradiated at different doses from 0-100 kGy. Studies of percentage of decarboxylation, FTIR-ATR, NMR-H and UV-Vis spectrometry were made, in order to evaluate the protection against radiation provided by aromatic groups and coordination effect on decarboxylation degree.

* Corresponding author. e-mail adress: alejandro.ramos@correo.nucleares.unam.mx ;
Tel. +52 (55) 56224674 ext. 3382 (A. Ramos-Ballesteros).

ICIP 2018

**2nd International Conference on Ionizing Processes
July 22 – 27, 2018, Annapolis, Maryland**

Ionic-imprinted polyesters of pyromellitate-allyl alcohol polymerized by gamma radiation for selective extraction of uranyl ions (UO₂²⁺)

A. Ramos-Ballesteros*, E. Bucio

Departamento de Química de Radiaciones y Radioquímica, Instituto de Ciencias Nucleares, Universidad Nacional Autónoma de México, Circuito Exterior, Ciudad Universitaria, CDMX 04510, México.

Abstract

Among the main reasons why non-conventional uranium extraction sources are not the most used, is due to the high extraction costs associated with low concentrations and chemical forms that require extra purification processes ^[93]. Therefore, efforts should focus on cheaper extraction processes, develop more and better solid phase extraction materials and highlight the environmental benefits represented by the extraction of uranium from phosphate rocks and bodies of water. The main characteristics that must be met by materials designed for the extraction of uranium in water bodies are high extraction capacity, reversible interactions with the analyte, selectivity, resistance to environmental conditions and stability against ionizing radiation ^[94].

Taking humic acids as an example; which are aromatic compounds of natural occurrence with a high density of carboxyl groups ^[95]; ionic-imprinted resins were synthesized for the selective extraction of uranyl ions in aqueous solution, using polyesters of pyromellitic acid-allyl alcohol polymerized by gamma radiation as based material. On the one hand, Pyromellitic acid (benzen-1,2,4,5-tetracarboxylic acid) has the characteristic extraction capacities of humic compounds thanks to the presence of carboxyl groups ^[53], and, on the other hand, the existence of an aromatic ring in its structure confers resistance against gamma radiation, which extends to chains attached to the ring and even to different molecules present in the solution ^[75].

Esters were synthesized from pyromellitic acid and allyl alcohol by condensation reactions to generate 2,5-bis((allyloxy)carbonyl)terephthalic acid; 4,6-bis((allyloxy)carbonyl)isophthalic acid and 4,5-bis((allyloxy)carbonyl)phthalic acid monomers. Then, resins were polymerized under different irradiation doses and the effect of ionic imprinting on the selectivity of uranium was compared. The extraction capacity (Q) of the resins obtained was evaluated by varying parameters such as pH, temperature, extraction time and ionic strength. Final materials were characterized by FTIR, NMR-H, UV-Vis, SEM and TGA.

* Corresponding Author Tel. +52 (55) 56224674

e-mail address: alejandro.ramos@correo.nucleares.unam.mx (A. Ramos-Ballesteros)