

CAPÍTULO 3. MÉTODOS Y TÉCNICAS ANALÍTICAS.

3.1. Determinación de la concentración de U(VI) en solución	57
3.1.1. Análisis mediante fluorescencia láser	57
3.1.2. Análisis mediante ICP-MS	58
3.2. Determinación del área superficial específica	59
3.3. Determinación de la concentración de peróxido de hidrógeno	60
3.3.1. Análisis volumétrico de la concentración de peróxido de hidrógeno.	60
3.3.2. Análisis mediante quimioluminiscencia de la concentración de peróxido de hidrógeno.	61
3.4. Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS)	64
3.4.1. Fundamento de la técnica	64
3.4.2. Análisis del espectro de XPS.	65
3.5. Microscopias de Barrido por Sonda (SPM)	66
3.5.1. Fundamento de la técnica SPM	66
3.5.2. Microscopio de fuerza (SFM)	67
3.5.3. Análisis de las imágenes obtenidas mediante SFM en la presente tesis	70
3.6. Referencias	73

En este capítulo se describen brevemente las técnicas y métodos analíticos empleados en la presente tesis.

3.1. Determinación de la concentración de U(VI) en solución

La concentración de uranio en solución se ha analizado bien mediante fluorescencia láser o bien mediante ICP-MS (Inductive Coupled Plasma- acoplado a un detector de Masas.)

Ambos métodos han sido ampliamente utilizados en la bibliografía encontrándose resultados equiparables tanto en cuanto a precisión como a sensibilidad, ya que el límite de detección mediante ambas técnicas es parecido, del orden de las decenas de ppt.

El cambio de método fue debido a causas técnicas relacionadas con el equipo de fluorescencia.

3.1.1. Análisis mediante fluorescencia láser

Para realizar este análisis se ha utilizado un equipo Uranium Analyzer-3 de la casa Scintrex, que mediante la adición de un agente complejante inorgánico comercial (FLURAN), basado en fosfatos, convierte a las diferentes especies de uranio presentes en la muestra en una única forma que tenga un elevado rendimiento de fluorescencia.

Este equipo utiliza la radiación ultravioleta de un láser de nitrógeno para provocar la excitación de los iones de uranio la cual provoca que las sales de uranio emitan una luminiscencia verde que puede ser cuantitativamente determinada con un fotodetector adecuado.

El límite inferior de detección de este equipo es de 0.05 ppb de uranio con una precisión en la medida de $\pm 15\%$ a niveles de 1 ppb [Serrano, 2000].

Las interferencias asociadas a esta técnica son debidas a dos procesos distintos:

- Filtros internos: son especies que absorben a una longitud de onda de 337 nm, por lo que la excitación del uranio y por lo tanto su fluorescencia es menor. En este grupo encontramos el hierro y las sustancias húmicas.
- Elementos que acortan el período de tiempo durante el cual la muestra emite la fluorescencia. Los principales iones causantes de este efecto son el torio, plata, manganeso, calcio, magnesio, estroncio, aluminio y cloruro.

Considerando que las soluciones analizadas corresponden a disolución preparadas a partir de reactivos analíticos de elevada pureza, no ha sido necesario considerar la presencia de agentes que interfirieran en la determinación.

3.1.2. Análisis mediante ICP-MS

La ionización mediante plasma de acoplamiento inductivo se utiliza normalmente para el análisis elemental de metales en soluciones acuosas. Este plasma se consigue sometiendo un flujo de un gas, generalmente argón, a la acción de un campo magnético oscilante, el cual es inducido por una corriente de alta frecuencia.

El sistema de inyección de la muestra consta de 3 tubos concéntricos, mostrado en la Figura 3.1, generalmente de cuarzo, abiertos por un extremo al exterior. Por el tubo interior, denominado propiamente inyector, se introduce la muestra en forma de aerosol, la cual llegará directamente al interior de la zona donde se encuentra el plasma. A través de los dos tubos exteriores se transporta el flujo de argón que alimentará dicho plasma. Este sistema de tubos se encuentra rodeado por una bobina de inducción, que es la que genera la corriente de radiofrecuencia que a su vez genera un campo magnético oscilante.

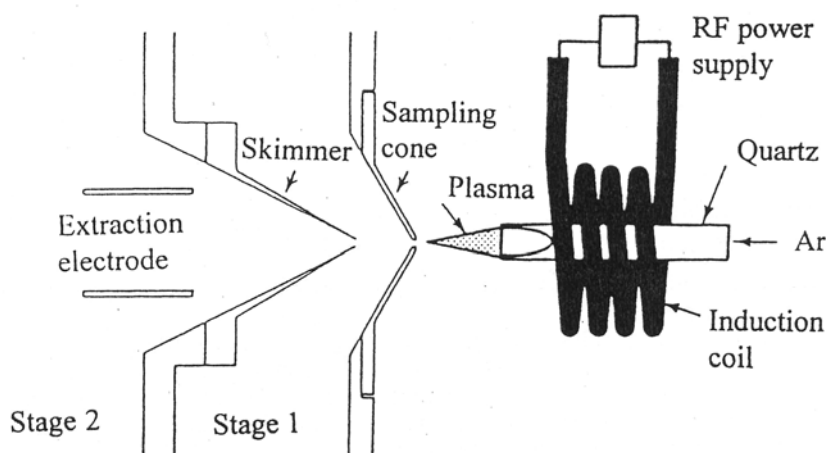


Figura 3.1. Esquema del sistema de inyección del ICP-MS. Esquema reproducido de Cooks et al., (1997).

La presión existente en la zona 1 de la Figura 3.1 es de 1 a 3 Torr, mientras que en la zona 2 la presión baja hasta 10^{-3} – 10^{-4} Torr. La temperatura del plasma en la zona de análisis es cercana a los 6000 K.

Al entrar en contacto con el plasma las moléculas de la muestra se excitan o se ionizan, formándose los iones que saldrán de la fuente ICP y se dirigirán al analizador de masas, normalmente de cuadrupolo, por efecto del gradiente de vacío que se genera dentro de él.

Esta técnica permite trabajar con límites de detección muy bajos, del orden de ppt, y también ofrece una excelente cuantificación y un amplio rango de linealidad.

En esta tesis se ha utilizado un equipo Perkin-Elmer modelo Elan 6000, realizando las medidas en el rango entre 1 y 40 ppb de U(VI) en solución.

Una de las posibles interferencias que sufre esta técnica es que la ionización de la muestra depende de la fuerza iónica de la muestra. Así, al aumentar la carga iónica las gotas formadas en la ionización son más grandes, y para una misma concentración de analito llegan en menor número al detector.

Para evitar este efecto de la fuerza iónica, cuando ha sido necesario, se ha realizado el análisis utilizando Rh como patrón interno, determinando la concentración de uranio a partir de la relación entre la intensidad de ambos compuestos.

En cuanto a la detección, no se contemplan interferencias en la detección de la masa del uranio a 230.8.

3.2. Determinación del área superficial específica

Es necesario determinar el valor del área superficial específica para las distintas fases sólidas utilizadas porque normalmente las velocidades de disolución o de precipitación se indican en función del área superficial en contacto con la disolución para poder comparar los valores obtenidos en los distintos trabajos.

Antes de determinar el área superficial, las distintas fracciones del sólido han sido tratadas mediante una serie de lavados en medio acetona en un baño de ultrasonidos para eliminar los posibles finos adheridos a la superficie a consecuencia del proceso de molienda. Una vez limpiadas las fracciones se volvieron a tamizar.

En la presente tesis se ha determinado el área superficial específica de las muestras molturadas de UO_2 y de U_3O_8 mediante la adsorción de nitrógeno según el método de BET (Brunauer, Emmett y Teller, 1938).

El método de adsorción de BET es el método más comúnmente utilizado para la determinación del área superficial de materiales porosos. La isoterma de adsorción BET se indica en la ecuación 3.1.

$$(Ec. 3.1.) \quad \left[\frac{P}{P^0 - P} \right] = \frac{1}{(n_m c)} + \left[\frac{c-1}{n_m c} \right] \times \frac{P}{P^0}$$

donde n : es la cantidad de gas adsorbido a la presión de trabajo P

P^0 : presión de saturación o presión de vapor del gas licuado a la temperatura de adsorción

n_m : cantidad adsorbida cuando una monocapa cubre toda la superficie.

c : constante relacionada exponencialmente con la energía de adsorción de la capa adsorbida.

Normalmente, para determinar el área superficial se trabaja en el rango en que se cumple la linealidad de la ecuación 3.1. en función de la relación P/P^0 , que suele corresponder al rango de P/P^0 entre 0.05 y 0.3.

En la presente tesis se ha utilizado un equipo Flowsorb II de la casa Micromeritics, utilizando la adsorción del N_2 de una mezcla del 70-30 en He y N_2 respectivamente. El equipo comercial detecta la conductividad del N_2 que fluye de manera continua.

Uno de los inconvenientes de este método es que se produzca la separación de ambos componentes durante la adsorción. Para minimizar este efecto se ha utilizado un portamuestras en forma de U con un pequeño bulbo.

El procedimiento para determinar el área superficial se basa en determinar el valor del área superficial correspondiente a la medida por adsorción sea idéntica a la de desorción.

Una vez se tiene este valor se divide por el peso de muestra para determinar el área superficial específica. El valor utilizado para la determinación de la velocidad corresponde a la media del área superficial específica a partir de distintas cantidades iniciales de sólido

3.3. Determinación de la concentración de peróxido de hidrógeno

Dependiendo del rango de concentración de peróxido de hidrógeno a analizar se han utilizado dos métodos de análisis distintos.

Para determinar concentraciones superiores a 10^{-3} mol·dm⁻³ se ha utilizado un método volumétrico, mientras que para concentraciones más pequeñas, entre 10^{-7} y 10^{-3} mol·dm⁻³ se ha escogido un método de detección mediante Quimioluminiscencia.

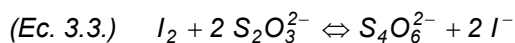
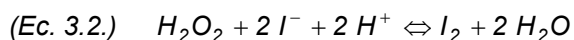
3.3.1. Análisis volumétrico de la concentración de peróxido de hidrógeno.

El análisis volumétrico del peróxido de hidrógeno se haya descrito en los manuales sobre análisis químico como el Vogel, [Jeffery et al., 1989]. Son tres los métodos descritos, el primero se basa en la reacción de esta especie con permanganato, el segundo se basa en la reacción con Ce(IV) mientras que el último está basado en un método yodimétrico.

Se han descartado los dos primeros métodos citados. El método del permanganato porque en el mismo libro se manifiesta que el permanganato es una especie capaz de oxidar los estabilizantes utilizados en las soluciones comerciales de peróxido de hidrógeno, introduciendo un error en la determinación, mientras que el del Ce se ha descartado por motivos prácticos.

Por ello se ha utilizado la yodimetría para analizar las concentraciones elevadas de peróxido y para estandarizar la solución madre utilizada para preparar tanto las disoluciones de los experimentos como los patrones para el análisis mediante quimioluminiscencia.

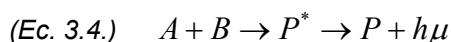
Este método está basado en la generación de I_2 a partir de la reacción del H_2O_2 con un exceso de ión yoduro en medio ácido, y su posterior valoración con tiosulfato de acuerdo a las siguientes reacciones.



La única consideración especial a tener en cuenta es que la reacción del peróxido con el yoduro es lenta, por lo que se deja reaccionar el sistema durante 30 minutos, cerrado herméticamente para evitar la pérdida de yodo por sublimación y evitando la incidencia de la luz para evitar la fotodescomposición tanto del peróxido inicial como del yodo que se va generando.

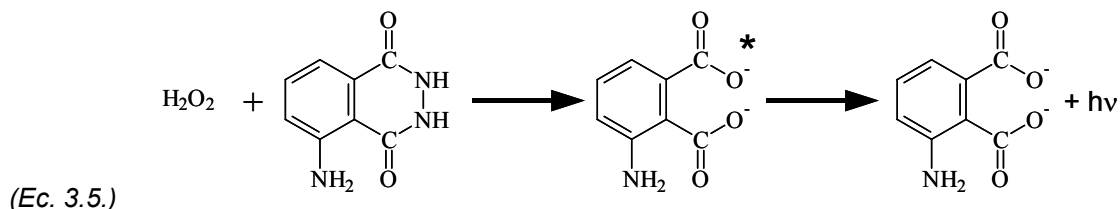
3.3.2. Análisis mediante quimioluminiscencia de la concentración de peróxido de hidrógeno.

Una reacción quimioluminiscente es aquella en la cual, al reaccionar dos especies, se forma un intermedio en estado excitado que posteriormente se relaja emitiendo un fotón, según el esquema:



Entre las ventajas de estos métodos destacan el bajo límite de detección, el bajo coste del análisis, la elevada sensibilidad y la elevada velocidad de respuesta.[Price et al., 1994]

En nuestro caso se ha utilizado la reacción que se produce entre el H_2O_2 y el luminol (5-amino-2,3-dihidro-1,4-ftalatozinediona), ecuación 3.5. El peróxido de hidrógeno oxida al luminol a su estado excitado (3-aminofalato) el cual, al relajarse, emite una luz azul ($\lambda=425nm$) que presenta el máximo de intensidad a los 2 segundos posteriores a la formación del producto excitado. La intensidad de esta emisión es directamente proporcional a la concentración de los analitos, por lo que permite la determinación cuantitativa de estas especies.



Esta reacción ha de estar catalizada por algún ión metálico de transición, y es óptima a pH básico, entre 8 y 11 según el catalizador utilizado.

En nuestro caso el catalizador utilizado ha sido una sal de cobalto.

El análisis se realiza en un sistema del tipo FIA, del inglés Flow Injection Analysis, en el cual los reactivos son transportados de forma continua hacia la celda del detector, donde son mezclados y en la que se produce la reacción quimioluminiscente. En la Figura 3.2 se muestra un esquema del sistema.

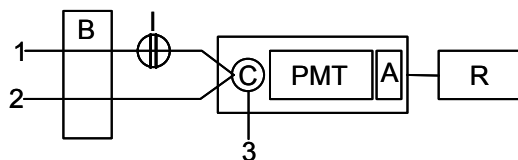


Figura 3.2. Esquema del sistema FIA utilizado en la detección del peróxido de hidrógeno.

1: canal del luminol. 2: canal del cobalto. 3: canal de salida. B: bomba peristáltica. I: inyector de la muestra. C: celda del detector. PMT: tubo fotomultiplicador. A: amplificador. R: registrador.

Los principales factores que se pueden optimizar para maximizar la emisión quimioluminiscente son las dimensiones de la celda de mezcla, el flujo de los reactivos, el pH, la temperatura y la concentración de reactivos. [Bowie et al., 1996]

En nuestro caso, se ha utilizado la celda comercial del detector y, por motivos prácticos, se ha trabajado a temperatura ambiente, por lo que se han optimizado el resto de parámetros a partir del trabajo de Price et al., (1994), cuyos resultados se muestran en la Tabla 3.1

Tabla 3.1. Parámetros óptimos para la detección quimioluminiscente (CL) del H_2O_2 según el trabajo de Price et al., (1994)

Q ($\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$)	0.17
pH	ajustado mediante la adición de $[\text{Na}_2\text{CO}_3] = 0.5 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$
[luminol]	$4\cdot 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$
$[\text{Co}^{2+}]$ (catalizador)	$5\cdot 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$

Estas condiciones se mostraron adecuadas para nuestros estudios exceptuando que, si en lugar de preparar las dos soluciones en medio carbonato éste sólo se añadía a la solución de luminol, los resultados obtenidos eran más reproducibles. Esta diferencia probablemente es debida a que en el trabajo de Price analizaban muestras de aguas marinas con unos efectos de matriz más importantes.

Se ha estudiado la estabilidad de las soluciones de reactivos, de luminol y de cobalto, encontrándose que las disoluciones madre son estables durante más de dos meses, mientras que las disoluciones diluidas son estables alrededor de 10 días, con la particularidad que la señal quimioluminiscente detectada es más elevada cuanto más envejecida está la solución de luminol, por lo que no es aconsejable analizar con una disolución de luminol recién preparada.

Concretamente se ha utilizado un detector de quimioluminiscencia de la casa Camspec, modelo CL-1, que dispone de una celda de cuarzo con 12 cm de recorrido y 120 μl de capacidad. Para maximizar la señal la celda dispone de un espejo en una cara, que permite duplicar el camino óptico que se recoge en dos fotomultiplicadores que cubren la totalidad de la cara opuesta de la celda.

En la Figura 3.3 se muestra un esquema del recorrido de los tres canales en la celda del detector, mientras que en la Figura 3.4 se muestra todo el instrumental necesario para realizar el análisis, que incluye el detector de quimioluminiscencia, sensible a la longitud de onda de la luz entre los 320 y los 1000 nm, un registrador de la casa Shimadzu, la bomba peristáltica, Gilson modelo Minipuls-3 de 2 canales, y una válvula de inyección manual, de la casa Omnifit, con un bucle de 10 μl para la inyección manual de muestra dentro del canal del luminol.

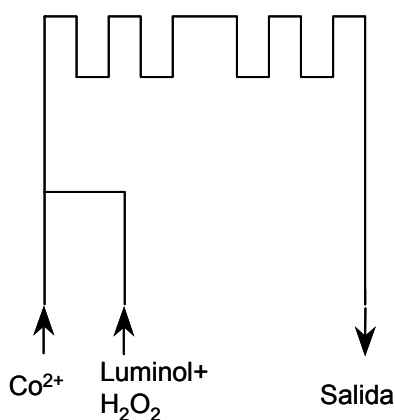


Figura 3.3. Esquema de la celda del detector de quimioluminiscencia.



Figura 3.4. Sistema experimental utilizado para la detección del H_2O_2 .

En estas condiciones de trabajo y con una solución de luminol envejecida un mínimo dos días, el límite de detección se encuentra en torno a los 10^{-7} $\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ en peróxido de hidrógeno.

Un inconveniente de este método es que el luminol no es selectivo para el peróxido de hidrógeno, sino que puede reaccionar con cualquier otra especie oxidante que haya en el sistema. No obstante, considerando que las soluciones analizadas son preparadas a partir de

reactivos con calidad de patrón analítico, y que en el análisis de muestras en los experimentos bajo irradiación β el tiempo entre la toma de muestra y el análisis es muy superior al tiempo de vida de los radicales se ha considerado que el luminol sólo reacciona con el peróxido de hidrógeno, y que por tanto la señal quimioluminiscente detectada corresponde a ésta especie.

3.4. Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS)

El XPS se puede considerar una técnica de análisis superficial, puesto que el espesor desde la superficie que se mide está entre los 5 y los 20 Å, mientras que el área superficial escaneada es del orden de cientos de μm^2 . [Moulder, 1992]

3.4.1. Fundamento de la técnica

El análisis de la superficie de un sólido mediante XPS se hace mediante la irradiación de la muestra con rayos X suaves monoenergéticos de energía $h\nu$. Estos fotones penetran del orden de 1-10 nm en el sólido, interaccionan con los átomos de la región superficial generando electrones que son emitidos por el efecto fotoeléctrico y que tienen una energía cinética según la ecuación 3.6.

$$(Ec. 3.6.) \quad E_{cin} = h\nu - E_{en} - \Phi_s$$

Donde E_{en} es la energía de enlace y Φ_s es la función de trabajo del espectrofotómetro.

Normalmente se utilizan los rayos X, blandos, de la línea K_α del Al o del Mg, con energías de 1486.6 y de 1253.6 eV, respectivamente.

A partir de la energía de enlace se puede determinar a qué elemento corresponde el pico e incluso se pueden llegar a determinar diferencias entre el mismo átomo pero con distinto enlace debido que varía ligeramente su electronegatividad.

En un espectro de XPS se obtiene como una gráfica donde se representa el número de electrones detectados en cada intervalo de energía respecto a su energía cinética. La amplitud de estos picos está relacionada con la incertidumbre asociada a la fuente de energía.

Para poder realizar análisis reproducibles es necesario disponer de una referencia para la energía de enlace. En gases, la energía de enlace se define como la energía que necesita un electrón en el vacío para ir al cero de potencial sin energía cinética. En sólidos se define como la energía para alcanzar el nivel de Fermi.

Para encontrar la concentración de un elemento normalmente se compara el área del pico, y si existe un solapamiento debido a distintas contribuciones, normalmente el pico se deconvulva en contribuciones Gaussianas o Lorentzianas, o bien ecuaciones que son mezclas de ambas curvas, como en el trabajo de Guilbert, (2001).

3.4.2. Análisis del espectro de XPS.

En el equipo utilizado en esta tesis, VG Scientific Microlab MK II, se ha utilizado la línea $K\alpha$ del Al, que tiene una energía de 1.487 KeV, y una anchura de 1 eV.

Mediante este análisis en nuestro caso se determina la relación entre el U(VI) y el U(IV) presente en la superficie, a partir de la deconvolución del pico $U_{4f7/2}$.

Se considera que el error asociado a esta medida es elevado, del 10% debido principalmente a dos factores. Por un lado, las medidas son puntuales, por lo que a menos que el estado de oxidación sea muy homogéneo, la medida puede no ser representativa del estado de oxidación superficial. Por otro lado, los electrones tienen un alcance de unos 10 nm de profundidad, y la relación U(VI)/U(IV) determinada corresponde al estado de oxidación promedio de esta capa.

En las Figuras 3.5 y 3.6 se observa, respectivamente, el espectro general y la deconvolución del pico $U_{4f7/2}$.

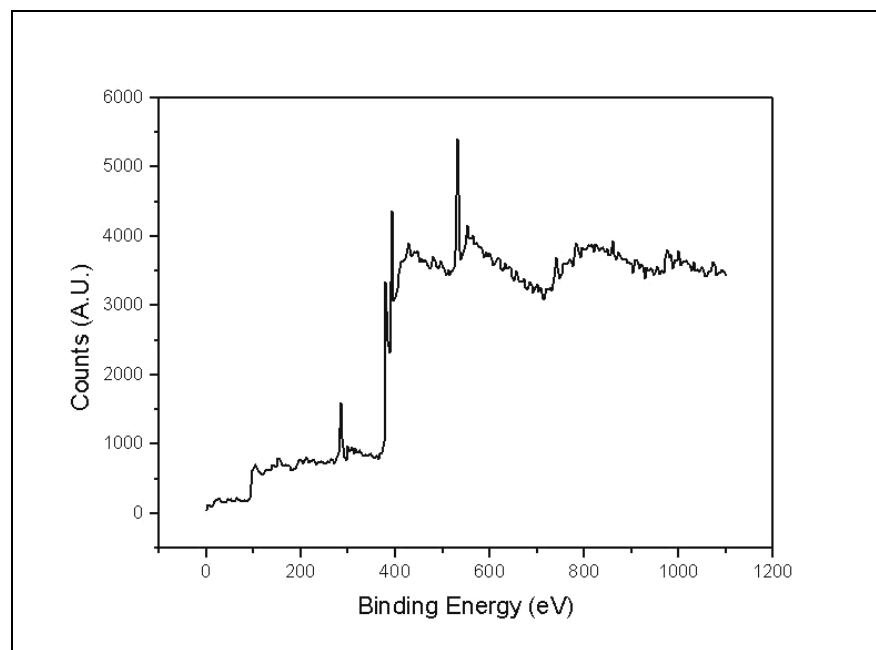


Figura 3.5. Espectro general de XPS de una muestra de UO_2 .

El primer paso para analizar el pico de uranio es corregir la posición del espectro. Para ello se utiliza como referencia el pico del carbono-1s, que se encuentra a 284.6 eV. Este carbono proviene de la contaminación por el aceite de las bombas de vacío del equipo de XPS.

Una vez corregida la posición del espectro, se ha realizado la deconvolución del pico de $U_{4f7/2}$ mediante el programa Origin asignando que cada uno de los dos picos, de U(IV) y de U(VI), tiene un comportamiento de tipo Gaussiano.

El criterio seguido en la presente tesis para realizar el ajuste mediante las dos Gausianas ha sido mantener constante la separación entre ambos picos, en 1.6 eV, y buscando que mejor par de posiciones relativas de dichos picos reportan un mejor ajuste, basado en el valor del parámetro estadístico χ^2 . El ajuste se inicia considerando las posiciones teóricas de ambos picos, 380.4 eV para el U(IV) y 382 eV para el U(VI) respectivamente, y permitiendo un desplazamiento máximo respecto la posición corregida por el pico del carbono de ± 0.2 eV.

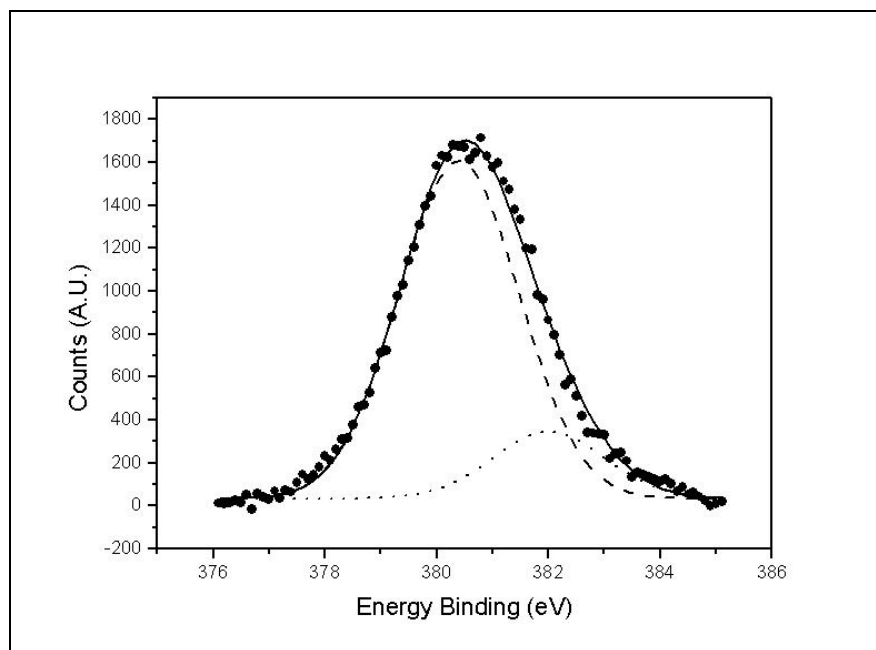


Figura 3.6. Deconvolución del pico de $U_{4f7/2}$.

3.5. Microscopias de Barrido por Sonda (SPM)

3.5.1. Fundamento de la técnica SPM

El fundamento de los microscopios de barrido por sonda o microscopios de campo cercano, del inglés Scanning Probe Microscopies (SPM) es medir alguna propiedad de interés al barrer la superficie de la muestra con una punta afilada. Dependiendo del tipo de punta utilizada se pueden medir diferentes parámetros, como son el efecto túnel, las fuerzas atractivas o repulsivas, el campo eléctrico o el campo magnético.

Estas técnicas permiten obtener imágenes de la superficie con una elevada resolución, hasta de 0.1 Å, debido a que ésta no viene limitada por la longitud de onda utilizada (límite de Abbe) sino por el tamaño de la sonda y su distancia a la muestra. La elevada resolución obtenida por esta técnica se debe a que la interacción de la punta es con sólo unos pocos átomos de la superficie.

Una ventaja muy importante es que estas técnicas no presentan limitaciones en cuanto al ambiente a utilizar, presentando por ello un amplio abanico de posibles aplicaciones. Así, se

pueden realizar medidas tanto en el vacío como en el aire o teniendo las muestras sumergidas en un líquido.

Como contrapartida, debido a la proximidad entre la punta y la superficie es necesario que la muestra sea lo más plana posible y que el sistema esté completamente aislado de las vibraciones.

Debido a esto, la mayoría de estudios se han realizado en superficies de monocristales o en caras bien caracterizadas de materiales exfoliables. Además, si se quiere estudiar la velocidad de disolución o de precipitación, estos estudios se realizan normalmente en materiales que presenten velocidades suficientemente elevadas como para poder realizar las medidas in-situ. [Allongue et al., (1993), Dietterle et al., (1998), Fukidome et al., (1999), Jordan et al. (1999), Lachenwitzer et al., (1997), Römer et al., (2000), Vogt et al., (1998)]

Aplicación del SFM al caso del UO₂ no irradiado

Como consecuencia de lo dicho en el párrafo anterior, el estudio del UO₂ mediante SFM presenta dos limitaciones importantes. Por un lado, es un material sinterizado, con lo que no dispone de una superficie plana ni exfoliable. Por otro lado, su velocidad de disolución es muy lenta, por lo que no se puede estudiar este proceso in-situ.

Por ello, fue necesario pulir la superficie inicial para obtener una superficie lo suficientemente plana como para garantizar una correcta resolución.

Para poder encontrar el mismo dominio en observaciones sucesivas y realizar toda la serie de imágenes en el mismo punto de la superficie, se realizaron unas marcas con una punta dura de diamante, marcas que con la ayuda del microscopio óptico acoplado al cabezal de SFM permitían encontrar el dominio de interés.

3.5.2. Microscopio de fuerza (SFM)

La primera de las técnicas SPM que se desarrolló fue el STM ("Scanning Tunneling Microscopy") o microscopía de efecto túnel. Esta técnica permitía medir la corriente generada por efecto túnel entre la punta y la muestra, por lo que era aplicable solamente a muestras conductoras. Posteriormente se desarrolló el SFM (acrónimo del inglés "Scanning Force Microscopy") o "Microscopio de Fuerzas", técnica por la cual se mide la fuerza de interacción entre la punta y la muestra. Como este tipo de fuerzas no dependen de la conductividad eléctrica, esta técnica también podía aplicarse a muestras aislantes.

Originalmente al microscopio de fuerza se le había denominado AFM, equivalente a microscopio de fuerza atómica, aunque en la actualidad se prefiere la denominación más genérica de SFM, porque sólo se obtiene verdadera resolución atómica en sistemas muy concretos, como en monocristales de silicio.

Los componentes básicos de la SFM se detallan a continuación (ver Figura 3.7):

- Punta: ha de sentir las fuerzas originadas. Está colocada en el extremo libre del fleje
- Fleje o resorte: se deforma en respuesta a la interacción punta-superficie
- Sistema de detección: detecta el movimiento del fleje
- Elemento piezoeléctrico: capaz de mover la muestra en la dirección de los tres ejes
- Electrónica: controla el sistema de retroalimentación, que controla el elemento piezoeléctrico y adquiere los datos obtenidos.

La deflexión causada por la interacción de la punta con la superficie de la muestra puede ser medida de distintas formas, siendo la más habitual la medida por deflexión del rayo láser. Es una detección óptica en la que el desplazamiento del fleje se mide a través de la flexión del rayo láser reflejado en la parte posterior de la palanca. Para ello la parte posterior del fleje ha de actuar de espejo.

Esta configuración permite medir tanto las fuerzas de flexión como las de torsión. Las primeras se relacionan con la "señal de fuerza" usada por el sistema de control para realizar la imagen topográfica, mientras que las segundas se relacionan con las fuerzas de fricción.

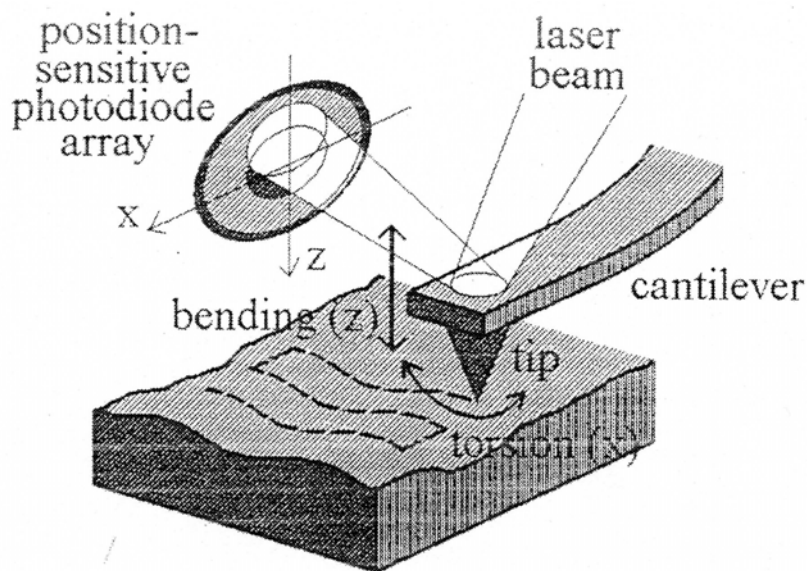


Figura 3.7. Detección del movimiento del fleje mediante láser.

Para realizar las imágenes mediante SFM primero se ajusta la posición de incidencia del rayo láser sobre el fleje hasta obtener la máxima sensibilidad en las tres direcciones del espacio. Posteriormente, se acerca la punta hacia la muestra hasta tener un valor, previamente prefijado, en la fuerza de interacción, o sea, una determinada flexión del fleje, que se toma como referencia. A continuación se inicia el barrido de la superficie, durante el cual el sistema

de retroalimentación mide la fuerza en cada punto y aplica un potencial al sistema piezoeléctrico para que esa fuerza se mantenga constante.

Si el ajuste de la fuerza es más rápido que la velocidad de barrido, la posición es reajustada en todo momento, obteniendo la imagen topográfica de la superficie. en el modo denominado topográfico o "Constant Deflection Mode". En caso de que este ajuste sea lento, obtendremos una imagen causada por la variación en la fuerza, en el modo Variable Force Mode, en el que no se obtiene información de la topografía.

Cualquiera de estas técnicas se puede realizar en dos modos distintos de operación, en modo estático o en modo dinámico.

En el modo estático se actúa midiendo directamente la variación en la fuerza, mientras que en el modo dinámico (DFM, ac o atractivo) el fleje se hace oscilar a una frecuencia determinada, cerca de su frecuencia de resonancia, en que no se mide la fuerza sino el gradiente de la fuerza y/o la variación de la amplitud de la oscilación.

Considerando que las puntas de SPM tienen un diámetro finito, cada imagen adquirida es una "convolución" de la topografía de la superficie y la forma de la punta. Teniendo en cuenta que el radio de la punta utilizado es de 10 nm, solo las partículas menores que este tamaño se verán afectadas por este efecto.

La interacción entre la punta y la superficie de la muestra a analizar sigue el potencial de Lennard-Jones, ecuación 3.7 y figura 3.8. A distancias muy pequeñas el potencial es fuertemente repulsivo debido al principio de exclusión de Pauli, mientras que a grandes distancias el potencial es ligeramente atractivo debido a las fuerzas de Van der Waals.

(Ec. 3.7.) Potencial Lennard-Jones:
$$W(r) = 4\epsilon * \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] u_r$$

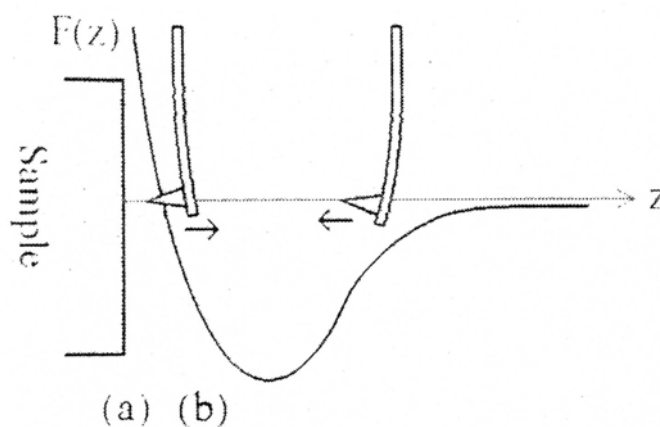


Figura 3.8. Fuerza experimentada por la punta al acercarse a la muestra. A) Contacto, repulsiva. B) No-contacto, atractiva.

Según la aplicación requerida se contemplan diferentes modos de operación para obtener las imágenes de la topografía superficial mediante SFM, descritos brevemente a continuación:

- Modo de contacto estático: Se trabaja con distancias muy pequeñas entre la punta y la superficie, por lo que la señal que se mide para obtener las imágenes topográficas es la fuerza de interacción repulsiva predominante en esta situación. Según el Principio de Exclusión de Pauli que dice que al ser la fuerza de muy corto alcance es muy sensible a los pequeños cambios en la distancia, esta técnica presenta muy buena resolución. Se utilizan flejes con una constante de fuerza pequeña, alrededor de $0.01 \text{ N}\cdot\text{m}^{-1}$, para minimizar el arrastre y la modificación de la superficie de la muestra.
- Modo de salto: se determinan curvas de fuerza vs. distancia para cada punto del área superficial. Permite medir la topografía y la fuerza de adhesión.
- Modo de no contacto: cuando la distancia entre la punta y la superficie es mayor, las fuerzas atractivas son menores que las repulsivas. Para aumentar la sensibilidad del fleje, éste es forzado a vibrar cerca de su frecuencia de resonancia y las imágenes se obtienen midiendo esa amplitud en la vibración en lugar de la deflexión del fleje. Esta amplitud de vibración es del orden de pocos Å, mientras que la distancia punta-superficie es de unas pocas decenas de Å. La resolución es peor que en el modo de contacto debido a que, al operar a mayor distancia, existe más área de la superficie que interacciona con la punta, Como contrapartida, esta técnica permite reducir los artefactos en la imagen causados por la interacción entre la punta y la superficie.
- Modo de contacto intermitente o "Tapping Mode": es un modo dinámico, en el cual, a pesar que este modo está considerado como un modo de no-contacto, en realidad la punta está en contacto con la superficie. El objetivo de este modo es combinar las ventajas de los dos métodos anteriormente descritos, consiguiendo una elevada resolución sin causar modificaciones en la superficie ya que se eliminan las fuerzas de fricción laterales. La amplitud de la oscilación disminuye linealmente al acercarse a la superficie y es el parámetro medido para obtener las imágenes. Es necesario utilizar flejes rígidos, con una constante de fuerza entre 10 y $100 \text{ N}\cdot\text{m}^{-1}$, con frecuencias de oscilación de 300-400 KHz y una amplitud de oscilación de 10-100 nm. Ha sido el modo utilizado en el presente trabajo.

3.5.3. Análisis de las imágenes obtenidas mediante SFM en la presente tesis

En este trabajo se ha utilizado la técnica del SFM para obtener la evolución de la topografía de la superficie de unos discos de UO_2 en contacto con una disolución lixivante en condiciones oxidantes, tanto por oxígeno como por peróxido de hidrógeno.

Las medidas se han realizado con un cabezal Extended Multimode AFM conectado a un Nanoscope IIIa electronic controller de la casa Digital Instruments Veeco Metrology Group.

Dependiendo del tipo de medida se han utilizado puntas de distintas características, descritas en el apartado correspondiente a su utilización.

Una vez capturadas las imágenes, se han realizado dos estudios con la ayuda del software comercial del equipo, versión 5.12r3: el análisis de la rugosidad y el análisis topográfico o análisis de la sección.

Hay que señalar que las medidas experimentales de esta técnica son las propias imágenes, y como la selección de los puntos de medida en ellas se realiza manualmente, la capacidad para reconocer y posicionarse en el mismo punto a lo largo de la serie de imágenes, incide en la calidad de las medidas realizadas.

No obstante, antes de poder utilizar las imágenes en estos estudios es necesario realizar un tratamiento previo para corregir la curvatura digital. Esta curvatura está causada porque la punta de SFM no se desplaza paralelamente sobre la superficie sino que describe un arco sobre ella. Consecuentemente, cuanto mayor sea la dimensión de la imagen más importante será este efecto.

Esta corrección se realiza mediante la función "Flatten" del software. Para minimizar las posibles interferencias debidas a esta corrección, se ha utilizado el "Flatten" de menor orden posible para cada una de las series de imágenes realizadas.

Análisis de la rugosidad

En la Figura 3.9., se muestra la pantalla correspondiente a este análisis.

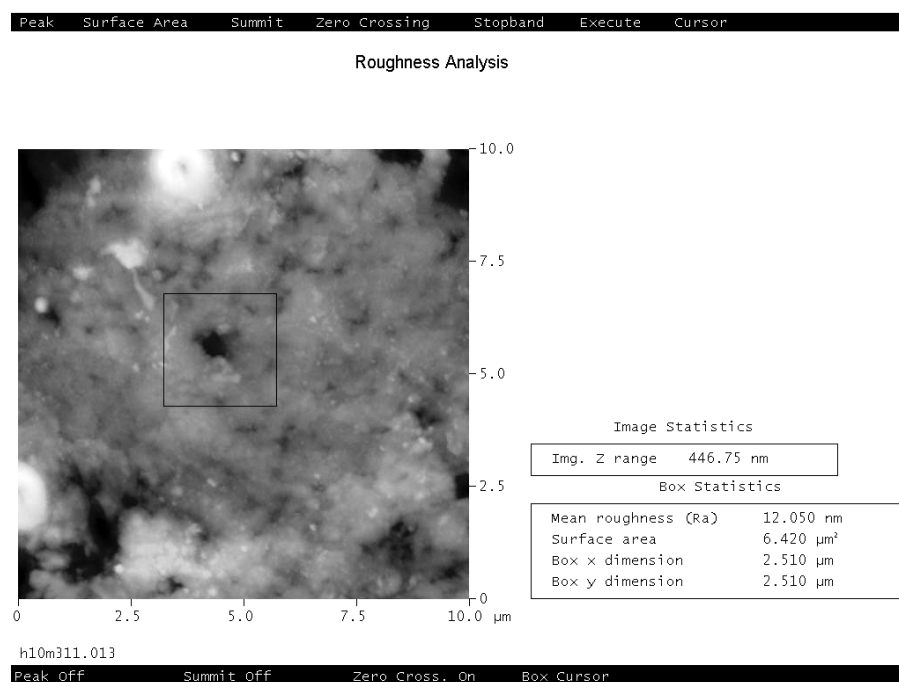


Figura 3.9. Análisis de la rugosidad. La imagen corresponde al experimento realizado con una concentración de H_2O_2 de $5 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ después de 4 días de experimentación.

Mediante esta herramienta se puede calcular la rugosidad superficial de una caja de tamaño seleccionado y posición seleccionadas manualmente. El software calcula esta rugosidad mediante un algoritmo basado en el promedio de alturas de la zona de la superficie seleccionada.

Para comparar la evolución de la rugosidad en las distintas imágenes de las series se ha utilizado el valor de rugosidad media, R_a en nm, porque éste es el indicador de rugosidad más utilizado en los trabajos consultados.

Un cambio apreciable en el valor obtenido en la misma zona de distintas imágenes indica que la morfología de la superficie ha variado. Por tanto es una herramienta de tipo cualitativo.

Análisis de la sección (perfil topográfico)

Este estudio permite obtener los perfiles de una sección de la superficie. Una vez seleccionada la sección de interés, se pueden medir con elevada precisión la distancia, la altura y el ángulo existente entre un par de puntos de dicha sección.

Midiendo la variación de la altura en un punto en función del tiempo de reacción se puede calcular la velocidad del proceso superficial que se esté produciendo, ya sea de disolución o de precipitación. El valor en distancia entre los puntos utilizados para la medida del cambio en altura a lo largo de la serie nos ayuda a posicionarnos en el lugar exacto y es un indicativo de que el "flatten" inicial está bien realizado y que, por tanto, las imágenes son adecuadas para la determinación de la velocidad del proceso superficial.

Para determinar el cambio en la altura es necesario disponer de una referencia en la superficie de la muestra, a poder ser que permanezca inalterada durante todo el tiempo de análisis. Esto es debido a que el valor absoluto no es comparable en las distintas imágenes, ya que el equipo asigna arbitrariamente el cero al punto más bajo de cada imagen.

Por ello los trabajos consultados determinan la velocidad del proceso superficial estudiando el cambio en la altura de zonas altamente reactivas frente el conjunto de la superficie [Jordan et al. 1999, DeGiudici et al., 2001] o bien utilizan como referencia alguna máscara depositada previamente que ha de permanecer inalterada y no reaccionar ni con la superficie ni con la disolución. [Romer et al., 2000]

En la presente tesis se han realizado las medidas de ambas formas. Así, en el experimento realizado a una concentración de $5 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ en medio peróxido de hidrógeno no se han dispuesto máscaras adicionales, mientras que en los otros dos experimentos, en un medio oxígeno con carbonato y a una concentración de $5 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ en peróxido de hidrógeno en ausencia de carbonatos, se han utilizado como máscaras la deposición de tres anillos de carbono realizada mediante la función spot de un microscopio electrónico de rastreo.

En la Figura 3.10. se muestra la pantalla del análisis de una sección correspondiente al experimento realizado en medio oxígeno: Los tres anillos corresponden a tres máscaras de carbono depositadas.

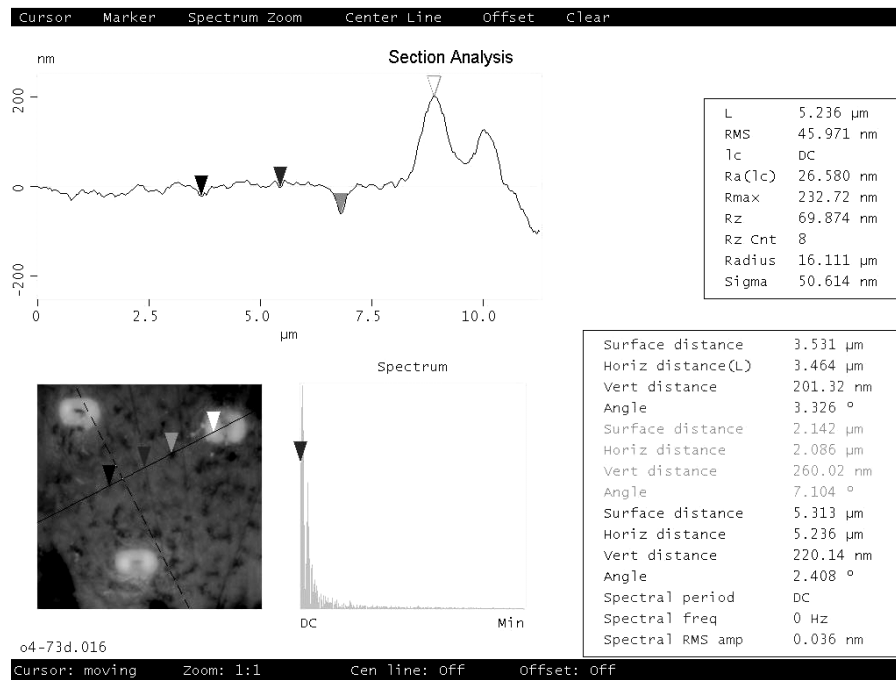


Figura 3.10. Análisis de la sección correspondiente a una imagen del experimento realizado en medio oxígeno.

A partir de las alturas calculadas en este análisis de las imágenes de SFM se ha estimado la velocidad de disolución del UO_2 mediante la ecuación 3.8.

$$(Ec. 3.8.) \quad r_{dis} = \Delta h / \Delta t \text{ (m} \cdot \text{d}^{-1}) * \delta \text{ (Kg} \cdot \text{m}^{-1}) * (0.238 \text{ Kg} \cdot \text{mol}^{-1})^{-1} * (24 * 3600 \text{ s})^{-1}$$

donde la densidad del UO_2 es $10960 \text{ Kg} \cdot \text{m}^{-3}$.

3.6. Referencias

Allongue, V., Costa-Kieling, H., Gerischer, "Etching of Silicon in NaOH Solutions. I In situ STM Investigations of n-Si(111). Journal of the Electrochemical Society. Vol 140, 1993, pp 4.

Bowie, A.R.; Sanders, M. G.; Worsfold, P.J. "Analytical Applications of Liquid Phase Chemiluminescence Reactions - A review." Journal of Bioluminescence and Chemiluminescence. Vol 11, 1996, pp 61-90.

Brunauer, S., Emmett, P. H., Teller, E. "Adsorption of Gases in Multimolecular Layers." Journal of American Chemical Society. Vol 60, 1938, pp 309-319.

Cooks, R.G., Chen, G., Wong, P., Wollnik, H. "Mass Spectrometers". Enciclopedia of Applied Physics, Vol. 19, 1997, pp. 300.

De Giudici, G., Zuddas, P. "In situ investigation of galena dissolution in oxygen saturated solution: Evolution of surface features and kinetic rate". *Geochimica et Cosmochimica Acta*. Vol. 65(9), 2001, pp. 1381-1389.

Dietterle, M., Will, T., Kolb, D. M. "The initial stages of Cu electrodeposition on Ag(100): an in situ STM study. *Surface science*, Vol 396, 1998, pp 189-197

Fukidome, H., Matsumura, M., Komeda, T., Numba, K., Nishioka, Y. "In situ atomic force microscopy observation of dissolution process of Si(111) in oxygen-free water at room temperature." *Electrochemical and Solid State Letters*, Vol 2 (8), 1999, pp. 393-394.

Guilbert, S., Guittet, M.J., Barré, N., Gautier-Soyer, M., Trocellier, P., Gosset, D. Andriambolona, Z. "Dissolution of UO₂ in boom clay water in oxidizing conditions: an XPS study". *Journal of Nuclear Materials*, Vol.282, 2000, pp. 75.

Jeffer, G.H., Basset, J., Mendham, J., Denney, R.C. "Vogel's Textbook of Quantitative Chemical Analysis". Fifth Edition. Longman Scientific & Technical, John Wiley & Sons. USA, 1989, pp. 877.

Jordan, G., Higgins, S.R., Eggleston, C.M. "Dissolution of the periclase (001) surface: A scanning force microscope study." *American Mineralogist*, Vol. 84, 1999, pp. 144-151.

Lachenwitzer, A., Vogt, M. R., Magnussen, O. M., Behm, R. J. "Electrodeposition of Ni on Cu(100): an in-situ STM study." *Surface science*, Vol. 382, 1997, pp. 107-115.

Moulder, J.F., Stickle, W.F., Sobol, P.E., Bomben, K.D. "Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy". Ed. Chastain, J. Perkin-Elmer Corporation, USA, 1992.

Price D., Worsfold, P.J., Montoura, F.C. "Determination of hydrogen peroxide in sea water by flow injection analysis with chemiluminiscence detection." *Analytica Chimica Acta*, Vol. 298, 1994, pp. 121-128.

Römer, J., Plaschke, M., Kim, J.I. "Alignment of AFM images using an iterative mathematical procedure". *Ultramicroscopy*, Vol. 85, 2000, pp. 99-105.

Serrano, J. A. "Caracterización y lixiviación de combustibles nucleares irradiados y de sus análogos químicos". ENRESA Publicación Técnica 12/2000, 2000, pp. 207.

Vogt, M. R., Lachenwitzer, A., Magnussen, O. M., Behm, R. J. "In-situ STM study of the initial stages of corrosion of Cu(100) electrodes in sulfuric and hydrochloric acid solution." *Surface science*. Vol. 399, 1998, pp. 49-69.