



**UNIVERSIDAD AUTONOMA DEL
ESTADO DE MEXICO**

FACULTAD DE QUIMICA

**DETERMINACION DE RADIO-226 EN FERTILIZANTES
FOSFATADOS Y EN YESO MEDIANTE
ESPECTROMETRIA GAMMA**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE

Q U I M I C O

P R E S E N T A

MA. DEL CARMEN GODINEZ AVALOS

FACULTAD DE QUÍMICA

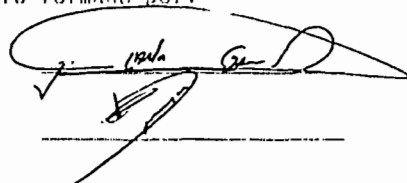
DE PLURENCIA: SECRETARÍA ACADÉMICA
(EV. PROFESIONAL)
OFICIO No. 359794

TOLUCA, MEXICO
26 DE AGOSTO DE 1994.

P. DE Q. MA. DEL CARMEN GONZÁLEZ AVALOS,
FACULTAD DE QUÍMICA, U.A.E.M.
P R E S E N T E.

La Secretaría Académica de la Facultad, comunica a usted que el Jurado de su Evaluación Profesional estará formado por:

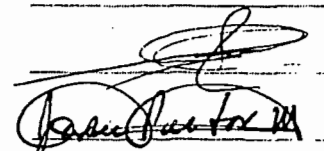
M. EN C. JUAN CARLOS GARCÍA BAVILA,
PRESIDENTE



M. EN C. FERNANDO URBINA NÚÑEZ,
SECRETARIO

M. EN E. ARTURO COLÍN CRUZ,
PRIMER VOCAL

QUÍM. PEDRO VILLANUEVA GONZÁLEZ,
SEGUNDO VOCAL



QUÍM. JESÚS PASTOR MEDRANO,
TERCER VOCAL

QUÍM. VICENTE BOLAÑOS CHOMBO,
CUARTO VOCAL



M. EN C. VÍCTOR SÁNCHEZ MENDIETA,
QUINTO VOCAL



"AÑO DEL CINCUENTENARIO DE LA AUTONOMÍA"
PATRIA, CIENCIA Y TRABAJO

Q.F.P. JOSÉ BENITO SAMANO NAJERA
SECRETARIO ACADÉMICO

c.c.p. LIC. GUADALUPE MUNGUÍA REYES
JEFE DE CONTROL ESCOLAR.



NO APARECE LA FIRMA
DEL M. EN E. ARTURO
COLÍN CRUZ POR ENCON-
TRARSE DE PERMISO.

VO. BO. 50

Q.F.B. BENITO SAMANO N.

ESTE TRABAJO SE REALIZO EN EL DEPARTAMENTO DE QUIMICA, GERENCIA DE INVESTIGACION BASICA, DEL INSTITUTO NACIONAL DE INVESTIGACIONES NUCLEARES, BAJO LA DIRECCION DEL DOCTOR JOSE LUIS ITURBE GARCIA Y EL DOCTOR EDUARDO ORDOÑEZ REGIL, DE ESTE INSTITUTO Y BAJO LA DIRECCION ACADEMICA DEL M. EN C. FERNANDO UREÑA NUÑEZ, DE LA FACULTAD DE QUIMICA DE LA UNIVERSIDAD AUTONOMA DEL ESTADO DE MEXICO.

A MIS PADRES

ELIEZER GODINEZ IZQUIERDO

Y

MARIA DEL CARMEN AVALOS PADILLA

GRACIAS POR AYUDARME A CUMPLIR UNA META TAN ANHELADA, POR SU APOYO MORAL Y ECONOMICO Y SOBRE TODO POR SU AMOR TAN GRANDE.

A MIS HERMANOS

ADRIANA, JOSE LUIS, PATRICIA, LAURA Y ARACELI.

POR SU CARIÑO Y POR ESTAR CONMIGO EN TODO MOMENTO.

A MI ESPOSO

EDUARDO ROMERO ALCANTARA

GRACIAS POR SU APOYO Y 'COMPAÑIA' A LO LARGO DE ESTOS AÑOS Y POR SER UN BUEN PADRE. " MIL GRACIAS POR AMARME TAL COMO SOY ".

"TE AMO "

A MI HIJO

EDUARDO

POR SU ALEGRIA, POR SU CARIÑO Y POR SUS TRAVESURAS QUE HAN LLENADO MI VIDA DE MUY GRATOS MOMENTOS.

MI AGRADECIMIENTO MAS SINCERO Y MI CARIÑO A LAS SIGUIENTES PERSONAS, QUIENES CON SUS CONOCIMIENTOS, TIEMPO Y PACIENCIA ME DIRIGIERON Y ASESORARON EL DESARROLLO DEL PRESENTE TRABAJO.

AL:

DOCTOR JOSE LUIS ITURBE GARCIA

Y AL

DOCTOR EDUARDO ORDOÑEZ REGIL

DE LA MISMA MANERA AL:

M. EN C. FERNANDO UREÑA NUÑEZ

POR LOS CONOCIMIENTOS TRANSMITIDOS Y POR LA AYUDA BRINDADA PARA LA REVISION FINAL DE ESTE TRABAJO.

AGRADEZCO A LA DOCTORA SILVIA BULBULIAN Y A TODO EL PERSONAL QUE INTEGRA EL DEPARTAMENTO DE QUIMICA, ASI COMO A LA GERENCIA DE INVESTIGACION BASICA POR SU APOYO Y LAS ATENCIONES RECIBIDAS.

A LA FAMILIA ROMERO ALCANTARA UN SINCERO AGRADECIMIENTO POR SU CARIÑO Y APOYO COTIDIANO.

AGRADEZCO A TODOS LOS PROFESORES LOS CONOCIMIENTOS TRANSMITIDOS DURANTE EL TRANCURSO DE MI FORMACION ACADEMICA.

FINALMENTE AGRADEZCO AL INSTITUTO NACIONAL DE INVESTIGACIONES NUCLEARES TODAS LAS FACILIDADES OTORGADAS DURANTE LA REALIZACION DE ESTE TRABAJO DE TESIS.

INDICE

	PAG.
<u>RESUMEN</u>	1
<u>CAPITULO I GENERALIDADES.</u>	
I.1.- FERTILIZANTES.	3
I.2.- MANUFACTURA DE LOS FERTILIZANTES.	6
I.3.- PRODUCCION DE ACIDO FOSFORICO.	7
I.4.- CLASIFICACION DE LOS FERTILIZANTES.	9
I.5.- RADIO.	15
<u>CAPITULO II METODOS DE ANALISIS.</u>	
II.1.- ESPECTROSCOPIA GAMMA.	22
II.2.- ESPECTROMETRIA DE ABSORCION ATOMICA.	29
<u>CAPITULO III PARTE EXPERIMENTAL.</u>	
III.1.- DESCRIPCION DE MUESTRAS Y PROCEDENCIA.	30
III.2.- PROCEDIMIENTO PARA DETERMINAR AL RADIO.	32
III.3.- PROCEDIMIENTO PARA DETERMINAR AL CALCIO. ...	38
<u>CAPITULO IV RESULTADOS Y DISCUSION.</u>	
IV.1.- DETERMINACION DE RADIO.	40
IV.2.- DETERMINACION DE CALCIO.	51
IV.3.- RELACION RADIO-CALCIO.	51

.....	<u>BIBLIOGRAFIA</u>
56	
.....	<u>CONCLUSIONES</u>
54	

RESUMEN

Estudios realizados en diversas partes del mundo revelan la presencia de ^{226}Ra en fertilizantes fosfatados y en yeso. El fertilizante tiene hoy en día una gran demanda mundial, lo cual hace que el radio sea considerado como contaminante radiactivo al medio ambiente. Otro punto a considerar es que este radioelemento produce el gas ^{222}Rn el cual al escapar a la atmósfera puede ocasionar importantes riesgos a la salud.

La recuperación de radio con fines prácticos no es lo bastante atractiva, pero debemos tener en cuenta que la roca fosforica contiene uranio, lo cual, nos hace pensar que una cantidad considerable de este elemento se dispersa en el medio ambiente.

El objetivo de este trabajo fue identificar y cuantificar al radio en fertilizantes fosfatados y en fosfoyeso utilizando la técnica de espectroscopía gamma; así mismo, se efectuó una correlación del comportamiento del radio con el calcio, este elemento fue determinado por espectrofotometría de absorción atómica.

En el capítulo I se exponen las características primordiales de los fertilizantes, las propiedades generales del radio.

En el capítulo II se incluye una descripción de las técnicas empleadas en la realización del presente trabajo.

El capítulo III contiene la descripción del método experimental.

En el capítulo IV se presentan los resultados obtenidos y una discusión de los mismos.

Por último, se incluyen las conclusiones y las referencias bibliográficas.

CAPITULO I

GENERALIDADES

CAPITULO I

GENERALIDADES

I.1. FERTILIZANTES.

En términos generales, se da el nombre de fertilizantes a cualquier substancia orgánica o inorgánica, natural o sintética, que aporte a las plantas uno o varios elementos químicos como nutrientes indispensables en su desarrollo normal.

El uso de los fertilizantes ha ido en aumento a través del tiempo con el fin de suplir los elementos naturales agotados en el suelo, debido a un continuo cultivo y a la erosión. El uso de los fertilizantes ha traído consigo altos rendimientos en las cosechas, logrando abastecer la demanda alimenticia del crecimiento de la población mundial⁽¹⁾.

No fue sino hasta finales del siglo XIX cuando se inició la producción comercial de los fertilizantes, y se utilizó a la roca fosfórica como materia prima.⁽²⁾ La producción de los fertilizantes a nivel industrial, es en la actualidad una rama importante de la industria.

Según su origen, la roca fosfórica se puede clasificar en sedimentaria y metamórfica, o ígnea. El 85% aproximadamente, de la roca fosfórica que se utiliza a nivel industrial es de origen

sedimentario, con un contenido de P_2O_5 variable según sea su origen, por ejemplo: la roca del oeste de U.S.A contiene 31%; 32% de Florida U.S.A.; 34% de Bu-Craa al oeste del Sahara, 34-35% de Marruecos, 35% de Taiba-Togo (calcinada); el resto es principalmente roca ígnea, con un contenido del 39% de P_2O_5 en la roca de Kola U.R.S.S.⁽¹⁾. Aunque la roca fosfórica tiene muchas aplicaciones, el 85% se utiliza a nivel mundial en la producción de fertilizantes, incluyendo aquellos que se aplican directamente en el suelo⁽²⁾. Es por esa razón que la roca fosfórica es la base sobre la cual la industria de los fertilizantes está constituida.

La explotación de minas, el procesamiento y uso de fertilizantes en cantidades masivas trae consigo problemas de contaminación, logrando con ello que los fertilizantes fosfatados, por un lado benefician al hombre y por otro sean un contaminante potencial del medio ambiente⁽³⁾.

El principal mineral que se encuentra en los depósitos de roca fosfórica tiene la estructura de la apatita ($Ca_{10}(PO_4)_6(F, Cl, OH)_2$). El principal derivado explotado comercialmente es la fluorapatita $Ca_{10}(PO_4)_6F_2$, la cual al asociarse con el carbonato de calcio, forma la francolita $Ca_{10}(PO_4)_6F_2 \cdot xCaCO_3$. Estos minerales pueden estar cementados con $CaCO_3$, compactos como una roca dura debido a presiones geológicas, o bien, diseminados si el cementante se lixivió o intemperizó⁽⁴⁾. El contenido de P_2O_5 en la fluorapatita pura es de 42.2%; el contenido de P_2O_5 en la apatita de carbonato disminuye conforme aumenta la sustitución del carbonato hasta un mínimo de 34%.

La calidad de fósforo en la roca fosfórica se expresa comúnmente con referencia al fosfato tricálcico ($Ca_3(PO_4)_2$) también llamado *fosfato de huesos*.

La radiactividad de la roca fosfórica fue observada por primera vez en 1908, cuando el físico Británico R. Strutt encontró que muestras de fosforita eran mucho más radiactivas que otras rocas encontradas en la corteza terrestre. Investigaciones posteriormente, reportaron variaciones en las concentraciones de uranio y radio, encontrando para el ^{238}U una concentración de 3 a 400 $\mu g/g$ y para el ^{226}Ra de 2.7 a 270 pCi/g⁽¹⁾.

Otros estudios revelaron la presencia de uranio y torio, que se encuentran en equilibrio con sus respectivos descendientes en la roca. Algunos radionúclidos presentes en la roca fosfórica, como es el caso del ^{226}Ra , presentan gran interés debido a su vida media (1622 años), a la radiotoxicidad y a su relativa movilidad física y biológica^(1,2). Este núclido es de vital importancia al igual que su descendiente el gas ^{222}Rn , el cual junto con sus productos de decaimiento, constituyen una fuente de contaminación radiactiva. Las concentraciones de ^{226}Ra específicamente en la roca fosfórica que se reportan en la literatura son variables, encontrándose de 27 a 54 pCi/g^(1,2).

I.2 MANUFACTURA DE LOS FERTILIZANTES.

Para la obtención de los fertilizantes se parte de materiales que contienen nitrógeno, fósforo y potasio. Generalmente el nitrógeno se deriva de una base de material de amonio, el fósforo se obtiene de la roca fosfórica y el potasio se obtiene de la potasa. El fosfato contiene concentraciones substanciales de uranio y sus productos de decaimiento. La porción de potasio tiene una pequeña cantidad de ^{40}K . La porción de nitrógeno contiene radiactividad despreciable^(1,5).

La fluorapatita es muy insoluble en su estado natural e inadecuada como una fuente de fósforo para las plantas. Por esta razón, son necesarios tratamientos drásticos con ácidos (sulfúrico, fosfórico), para producir productos de fosfatos solubles^(1,5).

La roca fosfórica y el ácido sulfúrico son las materias primas necesarias para la obtención de los fertilizantes fosfatados y, en menor grado, para los fertilizantes nitrogenados y potásicos⁽²⁾. Por esta razón es importante mencionar brevemente, que el ácido sulfúrico se puede obtener por diversas fuentes; aproximadamente el 85% de la producción mundial se basa en azufre elemental, el 25% en las piritas, y el 17% en otras fuentes.

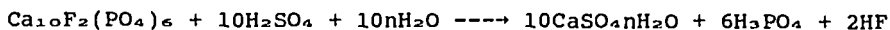
Existen dos procesos básicos para la producción de ácido fosfórico, a partir del cual se pueden obtener los fertilizantes fosfatados, como son el proceso en horno y el proceso por vía húmeda.

A). PROCESOS EN HORNO. Entre estos procesos figura el proceso en horno de soplado y el proceso en horno eléctrico. El primero no se ha usado comercialmente desde 1938. En cambio, el proceso en horno eléctrico continua usandose para obtener fósforo elemental; la mayor parte de este fósforo se transforma en ácido fosfórico para distintos usos. Los procesos de horno no resultan competitivos para la producción de ácido fosfórico destinado a fertilizantes.

B). PROCESOS POR VIA HUMEDA. Estos procesos se clasifican según el ácido (sulfúrico, nítrico o clorhídrico) que se utilice para descomponer la fosforita. Los procesos que utilizan ácido sulfúrico son los más competitivos para producir ácido fosfórico destinado al uso de fertilizante.

I.3. PRODUCCION DEL ACIDO FOSFORICO MEDIANTE EL PROCESO DE VIA HUMEDA.

La principal reacción química del proceso por vía húmeda puede representarse mediante la siguiente ecuación:



donde: $n = 0, 1/2 \text{ ó } 2$, según la forma del hidrato en que cristalice el sulfato de calcio ('⁶').

La reacción anterior representa el resultado neto de dos etapas. En la primera etapa, el ácido sulfúrico reacciona con la apatita formando fosfato monocálcico, y en la segunda etapa el fosfato monocálcico reacciona con el ácido sulfúrico para formar ácido fosfórico y sulfato de calcio. Estas dos etapas no requieren necesariamente ser tratadas en dos fases, por lo general tienen lugar simultáneamente en un solo reactor.

Como se ha mencionado, la fosforita contiene muchas impurezas tanto en la apatita misma, como en los minerales accesorios, estas impurezas participan en numerosas reacciones marginales. La mayoría de las fosforitas tienen una relación $\text{CaO:P}_2\text{O}_5$ superior a la fluorapatita pura.

Los principales fertilizantes que se producen en una planta de ácido fosfórico por el proceso de vía húmeda son el superfosfato normal, superfosfato triple (TSP_n), ácido fosfórico, fosfato monoamónico (MAP) y fosfato diamónico (DAP). Estos fertilizantes son la base, a nivel mundial, para ser utilizados en la agricultura como fertilizantes de tipo primario.⁽¹⁾

Para aplicaciones agrícolas a gran escala, se pueden usar directamente los fertilizantes primarios, los cuales se obtienen fácilmente por el proceso de vía húmeda. Sin embargo, para usos agrícolas a pequeña escala, en los cuales la planta requiere de fertilizantes mezclados o combinados, estos se hacen de una mezcla de fertilizantes del tipo primario con otros materiales. Estos fertilizantes pueden ser sólidos o líquidos⁽¹⁾.

I.4. CLASIFICACION DE LOS FERTILIZANTES.

México es un país con gran variedad de suelos, condiciones climáticas y semillas, se necesitan no solamente grandes cantidades de fertilizantes sino también diversidad de ellos.

De acuerdo a su naturaleza, los fertilizantes se clasifican en orgánicos e inorgánicos.

A). FERTILIZANTES ORGANICOS.

Los fertilizantes orgánicos son nombrados propiamente abonos orgánicos, ya que no solo actúan como fertilizantes al suministrarle nutrientes a los suelos, sino que, además, actúan como mejoradores de las propiedades físicas de estos.⁽⁹⁾

B). FERTILIZANTES INORGANICOS.

Los fertilizantes inorgánicos contienen uno o más nutrientes, que están contenidos en forma concentrada y fácilmente soluble. Casi la totalidad de ellos contienen una cierta cantidad de nutrientes secundarios, como por ejemplo: sulfatos, cloruros, calcio, etc., que en parte favorecen también al crecimiento de la planta. Los fertilizantes inorgánicos se pueden clasificar como sigue:

B.1) NITROGENADOS.- Todo el nitrógeno del suelo proviene de la atmósfera, a través de los procesos de fijación que producen la

combinación de este elemento con el hidrógeno o el oxígeno. La atmósfera contiene cerca de 78 % de nitrógeno, sin embargo, no puede ser utilizado directamente por las plantas superiores ya que requiere la previa combinación con hidrógeno o con oxígeno. Los fertilizantes nitrogenados se pueden caracterizar de acuerdo con la forma en que se presente este elemento en:

- *Fertilizantes nítricos:* En ellos se encuentran el nitrato de sodio, nitrato de calcio y nitrato de potasio.

- *Fertilizantes amoniacales:* Entre los que se encuentra el sulfato de amonio, cloruro de amonio y soluciones amoniacales.

- *Fertilizantes amidos:* Se encuentra principalmente la urea.

B.2) FOSFATADOS.- La materia prima para la obtención de la mayoría de los fertilizantes derivados del ácido fosfórico son los minerales fosfatados conocidos como roca fosfórica. Los fosfatos naturales se evalúan principalmente por su contenido de P_2O_5 . Se clasifican principalmente en:

- *Fertilizantes solubles en agua:* superfosfato simple (16-20% de P_2O_5), superfosfato triple granular (43-49% de P_2O_5).

- *Fertilizantes solubles en ácido cítrico o citrato de amonio:* escorias básicas; fosfato dicálcico (39% de P_2O_5).

B.3) POTASICOS.- Los fertilizantes potásicos se caracterizan por presentar al potasio en forma soluble en agua y por ser de fácil asimilación para la planta. No obstante este nutriente se clasifica

según el contenido de potasio y clase de anión que lo acompaña. El contenido de potasio se expresa convencionalmente en forma de óxido (K_2O). Los fertilizantes de este tipo de mayor importancia son:

- *Cloruro de potasio* (50-60% de K_2O)
- *Sulfato de potasio* (48-52% de K_2O)

La solución de ácido fosfórico contiene otros elementos además del uranio, en concentraciones más altas, Fe^{+2} 0.5-1.0 (g/l), Fe^{+3} 2.0-5.0 (g/l), Al^{+3} 1.0-2.0 (g/l), Ca^{+2} 1.0-3.0 (g/l), SO_4^{-2} 15-25 (g/l) y F^{-1} 20 (g/l). La materia orgánica (ácidos húmicos), esta presente cuando la roca fosfórica no es calcinada.^(7,8,2)

En trabajos realizados por Farouk T. Awadalla y Fathi Habashi reportan que la roca fosfórica de origen sedimentario contiene de 60 a 100 $\mu g/g$ de uranio. Su presencia se debe a una sustitución isomórfica del calcio por el uranio tetravalente de los minerales fosfatados. Durante el tratamiento de la roca fosfórica con H_2SO_4 , la mayor parte del uranio se solubiliza en el ácido fosfórico, en tanto que el radio y sus productos de decaimiento se retienen en el sulfato de calcio, también conocido como fosfoyeso, el cual es un desecho en la obtención de los fertilizantes⁽¹⁰⁾.

En otros trabajos realizados por ellos mismos, reportan que, por cada tonelada de roca tratada se producen alrededor de 1.5 toneladas de yeso, cuyo contenido de radio es de 40 pci/g ⁽¹¹⁾.

La producción de roca fosfórica a nivel mundial es de aproximadamente 135 millones de toneladas métricas, siendo el mayor productor Estados Unidos de Norteamérica con 42,573 kt. La producción

de México con respecto a Estados Unidos es baja (1.6%) (700 kt), estos datos fueron tomados de 1983 y se muestran en la *tabla 1* ⁽¹⁾. Debido a la gran cantidad de fertilizantes que se producen cada año a nivel mundial, podemos decir que existen grandes cantidades de material radiactivo. Como mencionamos anteriormente respecto al yeso y considerando la cantidad de yeso que se obtiene, podemos señalar que esto representa un problema de contaminación radiactiva en el medio ambiente, ya que es una fuente de dispersión de material radiactivo, tanto en el suelo, el agua o el aire ⁽¹⁾.

TABLA 1.- PRODUCCION MUNDIAL DE ROCA FOSFORICA EN 1983.	
PAIS	PRODUCCION (K T)
NORTE AMERICA.	
ESTADOS UNIDOS	42 573
MEXICO	700
SUD AMERICA.	3 229
EUROPA.	
URSS	27 200
OTRAS	498
AFRICA.	
ARGELIA	898
MARRUECOS	20 106
BENEGAL	1 249
SUD AFRICA	2 742
TOGO	2 081
TUNEZ	5 924
OTRAS	780
ASIA	
CHINA	12 500
ISLA NAVIDAD	1 094
ISRAEL	2 969
JORDANIA	4 749
VIETNAM	220
OTRAS	3 614
OCEANIA.	
AUSTRALIA	21
NAURU	1684
TOTAL	135 000

Uno de los problemas que genera la presencia de radio es el hecho de que este radionúclido genera al gas radiactivo radón el cual se escapa fácilmente a la atmósfera.

El uso que se le da al fosfoyeso obtenido durante el proceso es el siguiente: se almacena indefinidamente, es arrojado a los ríos u oceanos, se utiliza como relleno de tierras o es usado comercialmente como materia prima o para aplicaciones agrícolas (como fuente de azufre y calcio) o bien como material para la construcción⁽⁹⁾.

La dosis permisible para el ^{226}Ra reportada en la literatura es de 0.7 a 2.4 pCi/día, el sobrepasar estas dosis representa graves peligros a la salud. ^(9.1) Por datos obtenidos en la república Federal de Alemania acerca de dosis recibidas en fertilizantes se encontró que una exposición por radiación externa de $1.1 \mu\text{Gy/a}$ puede causar daños en las gónadas y en la médula osea con la aplicación de fertilizantes fosfatados. Por estimaciones de la cantidad total de fertilizantes aplicados durante un periodo de 80 años, se calculó que un individuo del público en general recibe cerca de $17 \mu\text{Gy/a}$ por exposición externa al aplicar fertilizantes fosfatados y una persona dedicada al trabajo agrícola recibe $20 \mu\text{Gy/a}$. En otros trabajos similares concluyen que un individuo del público en general no puede recibir una dosis superior a $4 \mu\text{Gy/a}$, y un trabajador agrícola recibe cerca de $13 \mu\text{Gy/a}$ ⁽¹⁾.

Existen técnicas bien establecidas para determinar al ^{226}Ra en muestras biológicas, las principales y a partir de las cuales se han realizado infinidad de trabajos son: coprecipitación en forma

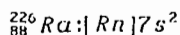
de sulfato de Ba-Ra empleando como acarreadores más frecuentes al cloruro de bario, nitrato de bario y carbonato de calcio; extracción líquido-líquido; purificación por intercambio iónico empleando resinas catiónicas; el método de emanación del radón; espectrometría de masas seguida por detección de radiación alfa (¹⁰⁻¹⁹).

1.5 RADIO.

El radio es miembro del grupo de los metales alcalinotérreos (grupo IIA). Es el elemento más electronegativo del grupo y sus compuestos son los más iónicos.

Fue descubierto en 1898 por Pierre y Marie Curie en el mineral pitchblenda o uraninita, quienes forman un cloruro de este elemento al cual lo llamaron radio (del latín radius = rayo). Fue separado electrolíticamente vía una amalgama en 1911 por Marie. Curie y Debierne.

La configuración electrónica del radio es:



A). PROPIEDADES FÍSICAS.

El peso atómico del radio es 226.0254. Su número atómico es de 88.

El metal en estado puro tiene un color blanco brillante, y en corto tiempo oscurece al exponerse al aire, probablemente debido a la formación de nitritos.

Algunas propiedades físicas están dadas en la tabla 2; allí se observa que presenta altos puntos de fusión y ebullición, además de densidades altas.

TABLA 2.- PROPIEDADES FISICAS DEL RADIO.	
PROPIEDADES	VALORES
PUNTO DE FUSION	700 °C
PUNTO DE EBULLICION	1700 °C
DENSIDAD (20 °C)	5.5 g/cm ³
CALOR LATENTE DE FUSION	8.5 KJ/mol
CALOR LATENTE DE EVAPORACION	113 KJ/mol
PRIMER POTENCIAL DE IONIZACION	5.2 eV
SEGUNDO POTENCIAL DE IONIZACION	10.1 eV
RESISTIVIDAD ELECTRICA (20 °C)	100 $\mu\text{ohm/cm}$

B). PROPIEDADES QUIMICAS.

Por sus características analíticas el radio es muy similar al bario.

Su estructura cristalina no es conocida, pero, por analogía con el bario se supone cúbica.

En solución acuosa tiene potenciales de reducción altos lo cual permite un buen electrodepósito.

Las sales de radio son blancas y luminiscentes bajo su propia irradiación alfa. Colorean la flama al rojo carmín y en el espectro de flama, presentan bandas en tres intensidades a 676.63 nm, 649.8 nm y una factible a 660 nm.

La forma más frecuente de coprecipitar al radio es como sulfato de bario.

El sulfato de radio es más insoluble en agua que el sulfato de bario, es por ello que cuando el radio se encuentra en cantidades imponderables, es posible separarlo de otros elementos alcali-notérreos mediante su coprecipitación con sulfato de bario.

Las constantes de producto de solubilidad de los sulfatos de bario y radio son $p^{K_{ps}} = 9.97$ y $p^{K_{ps}} = 10.37$ respectivamente (21, 24, 26, 27).

C). PROPIEDADES RADIOQUIMICAS DEL RADIO.

El ^{226}Ra es miembro de la serie radiactiva natural del ^{238}U .

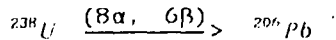
Actualmente se conocen 24 isótopos de radio, siendo el ^{226}Ra el isótopo de vida media más larga.

El ^{226}Ra es un radionúclido emisor de partículas alfa con energías de 4.78 MeV (95%), 4.6 MeV (6%) y además emite radiación gamma con energías de 0.186 MeV (4 %), 0.26 MeV (0.007 %), 0.42 MeV (2×10^{-4} %), 0.61 MeV (2×10^{-4} %).

La familia del ^{238}U , empieza con este isótopo radiactivo emisor de partículas alfa, después de 14 transformaciones (8 de ellas por emisión de partículas α y 6 emisores de partículas β), llega a un producto final estable que es el isótopo de ^{206}Pb . En esta serie del uranio se encuentran algunos radioisótopos de vida media larga tal como el ^{230}Th , ^{234}U , incluye también al ^{226}Ra y sus productos de decaimiento. La masa atómica cambia en cuatro unidades en cada decaimiento α y en una unidad en el decaimiento β , las masas

encontradas en varios miembros de esta familia difieren en múltiplos de 4 y una fórmula general para las masas aproximadas es $4n + 2$, donde n es un número entero.

Por lo tanto esta serie del uranio también se conoce como serie $4n + 2$, esta expresión proporciona el número de masa de cada núcleo de la serie en valores de n de 51 a 59.



La figura 1 representa a esta serie.

La figura 2 muestra la serie radiactiva natural del ${}^{226}\text{Ra}$.

Todos los isótopos de radio son radiactivos, sus números másicos están comprendidos entre 206 y 230, sus periodos de desintegración varían de 0.003 a 1622 años.

La mayoría son emisores alfa ($M = 213-224$ y 226), otros son emisores beta ($M = 225, 227-230$), dando lugar a núclidos con número atómico de 86 y 89 respectivamente, y otros son emisores gamma ($M = 226$), los isótopos 213 y 219 dan núclidos con número atómico 87 por captura electrónica.

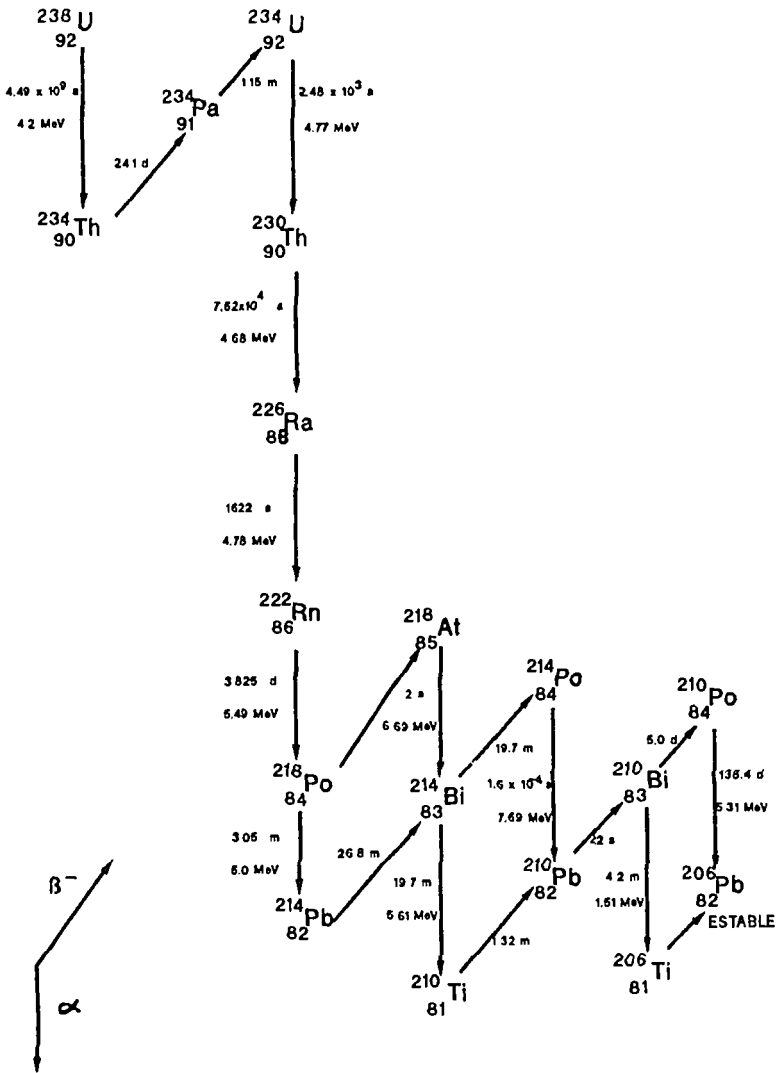


FIGURA 1. SERIE RADIATIVA NATURAL DEL URANIO (4n+2)

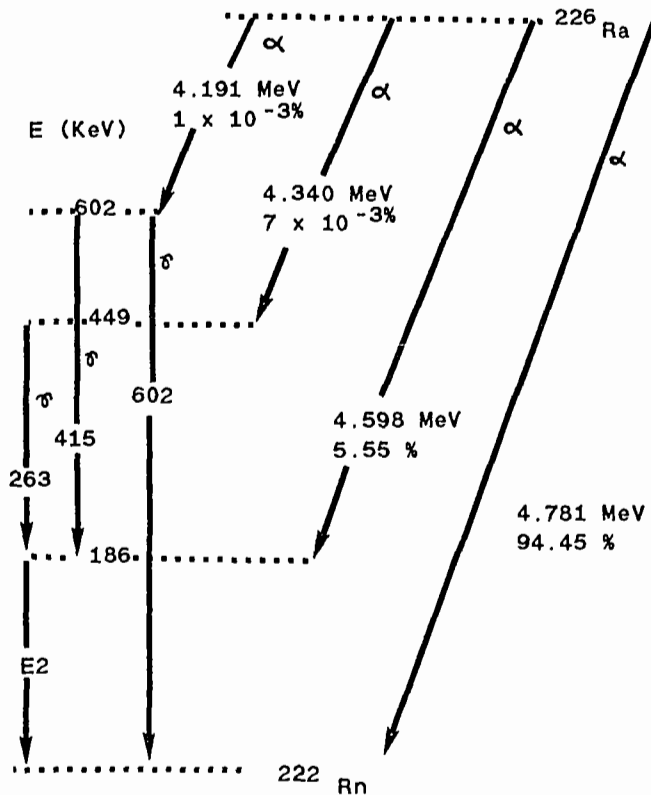


FIGURA 2. ESQUEMA DE DECAIMIENTO DEL RADIO - 226

Los isótopos de radio que se encuentran en la naturaleza están asociados a las familias radiactivas $4n$, $4n+2$ y $4n+3$, las cuales contienen a los isótopos ^{224}Ra , ^{226}Ra y ^{223}Ra , cuyas vidas medias son de 3.64 días, 1622 años y 11.2 días respectivamente; todos son emisores alfa y decaen a radón.

La familia del torio contiene además otro isótopo del radio, el ^{228}Ra el cual emite radiación beta con un período de 6.7 años.

La dosis tolerable de radio es de $4 \times 10^{-8} \mu\text{C}/\text{ml}$ en agua, $8 \times 10^{-12} \mu\text{C}/\text{cm}^3$ en aire y $0.1 \mu\text{C}$ para el cuerpo (12, 20-27).

CAPITULO II

METODOS DE ANALISIS

CAPITULO II

METODOS DE ANALISIS

II.1. ESPECTROSCOPIA GAMMA.

La radiación gamma, es el resultado del reajuste del movimiento de los núcleos que están en estados excitados y pasan a un estado base emitiendo fotones o radiación gamma.

La radiación gamma es siempre emitida con energías discretas que van desde unos cuantos KeV a varios MeV, y esa energía depende de las diferencias entre los niveles nucleares. La absorción de estos rayos por la materia es muy diferente a la de las partículas cargadas, puesto que su poder de penetración es mayor y por lo tanto la ionización que produce es menor y en forma directa.

Existen varias formas a través de las cuales los rayos gamma interaccionan con la materia y estas son:

A). EFECTO FOTOELECTRICO.

Este proceso ocurre cuando un fotón de una energía dada interacciona con un electrón de las órbitas K o L del átomo del absorbedor.

Durante el proceso, se pierde toda la energía del fotón; parte de esa energía se usa para arrancar el electrón del átomo y el resto pasa a ser energía cinética del electrón (fotoelectrón). Este electrón acelerado causa la ionización y excitación posterior en el medio absorbente. El efecto fotoeléctrico es importante para rayos gamma de bajas energías (figura 3).

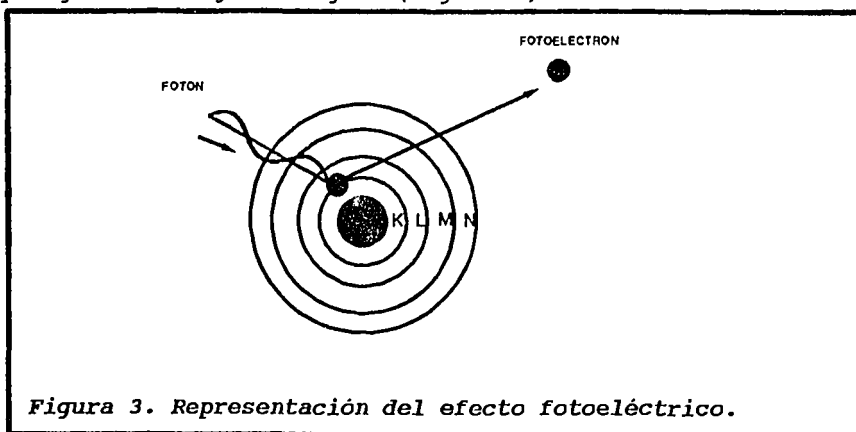


Figura 3. Representación del efecto fotoeléctrico.

B). EFECTO COMPTON.

En este proceso los rayos gamma interactúan con un electrón de valencia y le cede parte de su energía, el fotón se dispersa con una energía menor en una dirección diferente a la inicial. El proceso ocurre de manera tal, que el momento y la energía se

conservan, el electrón pierde su energía cinética ionizando los átomos del medio. Se presenta de manera predominante en elementos de número atómico intermedio (figura 4).

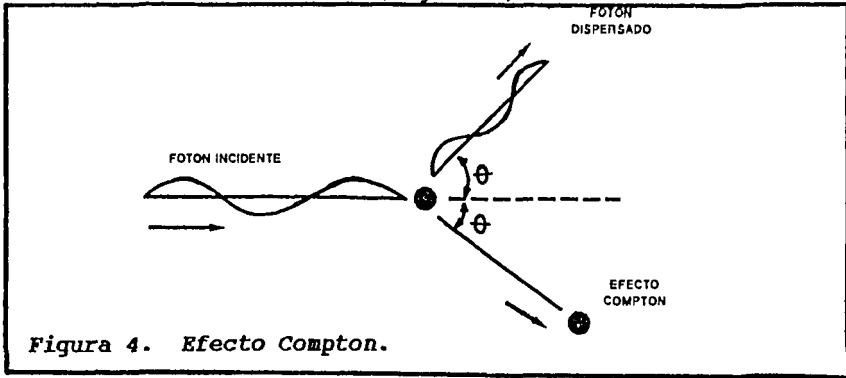


Figura 4. Efecto Compton.

C). PRODUCCION DE PARES.

Este proceso es un ejemplo claro (igual a la aniquilación) de la equivalencia de masa y energía. Los fotones con energías mayores a 1.022 MeV pueden interaccionar con los núcleos atómicos de los átomos del absorbedor y producir un par electrón-positrón, de ahí el calificativo de producción de pares. El proceso de energía del fotón ($h\nu = 1.022$) se presenta como energía cinética del par (figura 5) (20, 23, 28, 29)

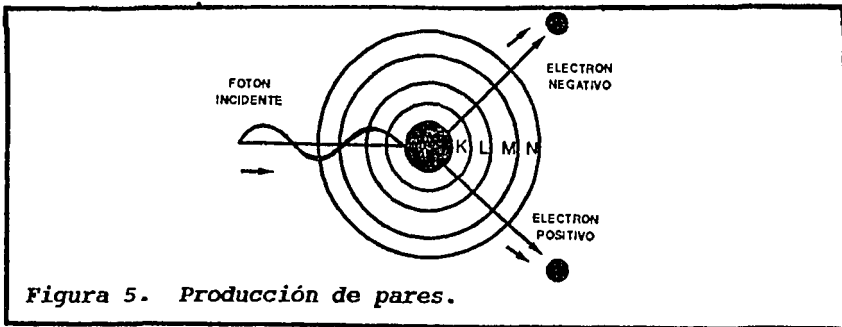


Figura 5. Producción de pares.

La espectroscopía gamma, consiste en obtener un espectro de energías de las radiaciones gamma emitidas por los radionúclidos.

El equipo que forma el sistema de espectrometría gamma utilizado para la medición de la radiactividad consta de:

- 1) Detector de germanio hiperpuro.
- 2) Preamplificador de altura de pulsos eléctricos.
- 3) Amplificador de pulsos eléctricos.
- 4) Computadora con tarjeta multicanal.
- 5) Impresora.
- 6) Fuente de alto voltaje (*figura 6*).

Los detectores utilizados para acumular la radiación proporcionan, según la eficiencia, datos acerca del número de núcleos que decaen por unidad de tiempo de una muestra radiactiva y de las energías emitidas por estos.

Los diferentes detectores utilizados en la detección de radiactividad están basados en los tres principios siguientes:

- 1). La recolección de iones producidos cuando las radiaciones atraviesan un gas.
- 2). La transformación de la radiación en pulsos eléctricos cuando las radiaciones son absorbidas por materiales fluorescentes.
- 3). El comportamiento de materiales semiconductores de corriente al ser atravesados por radiaciones.

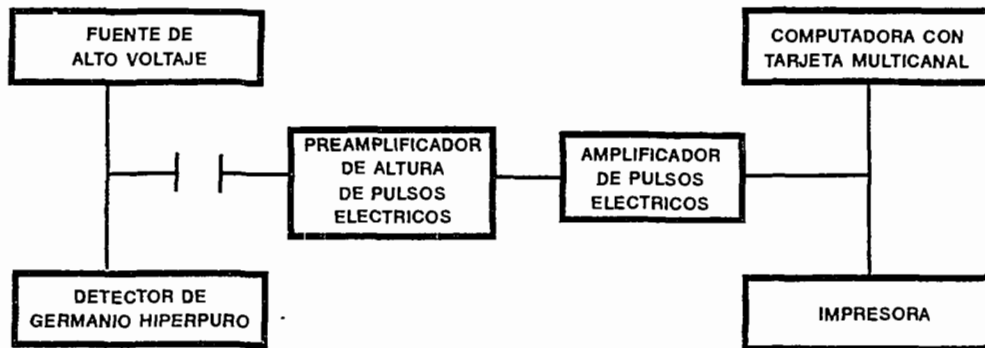


FIGURA 6. EQUIPO DE ESPECTROMETRIA GAMMA

Una variedad cada vez más usada de detectores de radiación, hace uso de materiales sólidos que presentan una muy pobre conductividad eléctrica, siendo llamados detectores semiconductores.

En un detector semiconductor, la radiación ionizante produce pares iónicos los cuales son colectados por el campo eléctrico aplicado externamente, el detector proporciona un pulso eléctrico que es proporcional a la energía de la radiación ionizante.

Un espectro de radiación gamma se puede obtener con un detector de germanio-litio o de germanio hiperpuro. Las estructuras cristalinas de elementos tales como el silicio o el germanio, tienen una capacidad muy escasa para transportar corriente eléctrica, pero al adicionarles elementos del grupo III de la tabla periódica, el quinto electrón de estos queda sin enlace en la red cristalina y los cristales son llamados del tipo N.

Si el cristal de germanio o de silicio se mezcla con impurezas de elementos del grupo III de la tabla periódica, que poseen tres electrones de valencia, quedará un hueco en la red cristalina siendo entonces llamado cristal del tipo P.

Cuando un cristal del tipo N se pone en contacto con uno del tipo P se establece un potencial entre ellos, formándose una estructura homogénea no conductora. Así, al aplicar un voltaje externo se incrementa el espesor de la capa no conductora y al ser esta atravesada por una radiación ionizante se forman pares de

iones, esto es, electrones libres y huecos en la estructura cristalina. De esa manera se obtienen pulsos eléctricos, los cuales pasarán por un amplificador lineal y aparecen como señales de voltaje.

Para la mayoría de los detectores, la carga liberada resulta ser tan pequeña que es imposible usarla como tal, de aquí que esta carga sea necesario amplificarla.

El preamplificador se utiliza para aumentar la señal en el sistema de detección gamma, se encuentra colocado siempre lo más cerca posible del detector; esto es para minimizar la longitud del cable de conexión y así reducir la capacitancia y aumentar la relación señal/ruido.

Las señales provenientes de los detectores de radiación nuclear se transfieren a un analizador monocanal o multicanal de altura de pulsos. El analizador multicanal contiene varios cientos de canales; y en ellos cada escala o ancho de voltaje es diferente, tal disposición permite contar y registrar simultáneamente un espectro de los diferentes tipos de radiación nuclear total.

II.2. ESPECTROMETRIA DE ABSORCION ATOMICA

Este método se basa en la medición de la cantidad de luz monocromática absorbida por un elemento atomizado en su estado basal y gaseoso en una flama, por medio de un detector, siendo dicha energía absorbida proporcional a la concentración del elemento (20,20,21).

ESPECTROFOTOMETRO DE ABSORCION ATOMICA.

Este aparato consta de:

- A) Fuente de radiación.
- B) Sistema de quemador y nebulizador.
- C) Monocromador.
- D) Detector.
- E) Preamplificador.
- F) Amplificador.
- G) Sistema de lectura.
- H) Impresora.

CAPITULO III

PARTE EXPERIMENTAL

CAPITULO III

PARTE EXPERIMENTAL

III.1. DESCRIPCION DE MUESTRAS Y PROCEDENCIA.

Las muestras que se analizaron en este trabajo son las siguientes:

FERTILIZANTE AL 17% EN FOSFATOS.

Fertilizante conocido comercialmente como triple 17; en apariencia física son gránulos heterogéneos, color beige claro. Posee un contenido de 17% de P_2O_5 .

FERTILIZANTE AL 20% EN FOSFATOS.

Superfosfato simple o superfosfato normal; polvo color beige claro. Suele contener entre 14-21% de P_2O_5 .

FERTILIZANTE AL 46% EN FOSFATOS.

Superfosfato triple; gránulos heterogéneos color gris oscuro.
Contiene 44-48% de P_2O_5 .

FOSFOYESO.

Polvo fino constituido principalmente de sulfato de calcio es de color beige, contiene 1.3% de P_2O_5 .

Los tres tipos de fertilizantes se obtuvieron de establecimientos comerciales ubicados en la Ciudad de Toluca, Estado de México.

El fosfoyeso se obtuvo de la industria FERTIMEX.

Con el objeto de poder manejar en lo sucesivo datos de las muestras anteriormente descritas, se asignó una abreviatura, la cual se encuentra en la *tabla 3*.

TABLA 3. ABREVIATURAS DE LAS MUESTRAS EN ESTUDIO.	
MUESTRAS EN ESTUDIO	ABREVIATURA
FERTILIZANTE COMERCIAL CON 17% DE P_2O_5 .	P-17
FERTILIZANTE COMERCIAL CON 20% DE P_2O_5 .	P-20
FERTILIZANTE COMERCIAL CON 46% DE P_2O_5 .	P-46
FOSFOYESO.	FY

III.2. DETERMINACION DE RADIO.

Para el análisis de radio contenido en los fertilizantes fosfatados y en el fosfoyeso, se efectuó lo siguiente:

A). ESPECTROSCOPIA GAMMA.

El equipo se calibró a 1 KeV por canal utilizando los siguientes elementos:

<i>ELEMENTO</i>	<i>ENERGIA (KeV) (25)</i>
⁴¹ Am	60
²² Na	511
¹³⁷ Cs	662
²² Na	1274.5

Una vez calibrado el equipo se procedio a contar la radiactividad natural de las muestras, durante un tiempo de 3600 segundos; este tiempo se toma como estandar en todas las lecturas posteriores, obteniendo el espectro gamma de cada una de ellas.

A.1) ANALISIS DEL RADIO EN LAS MUESTRAS EN ESTADO NATURAL.

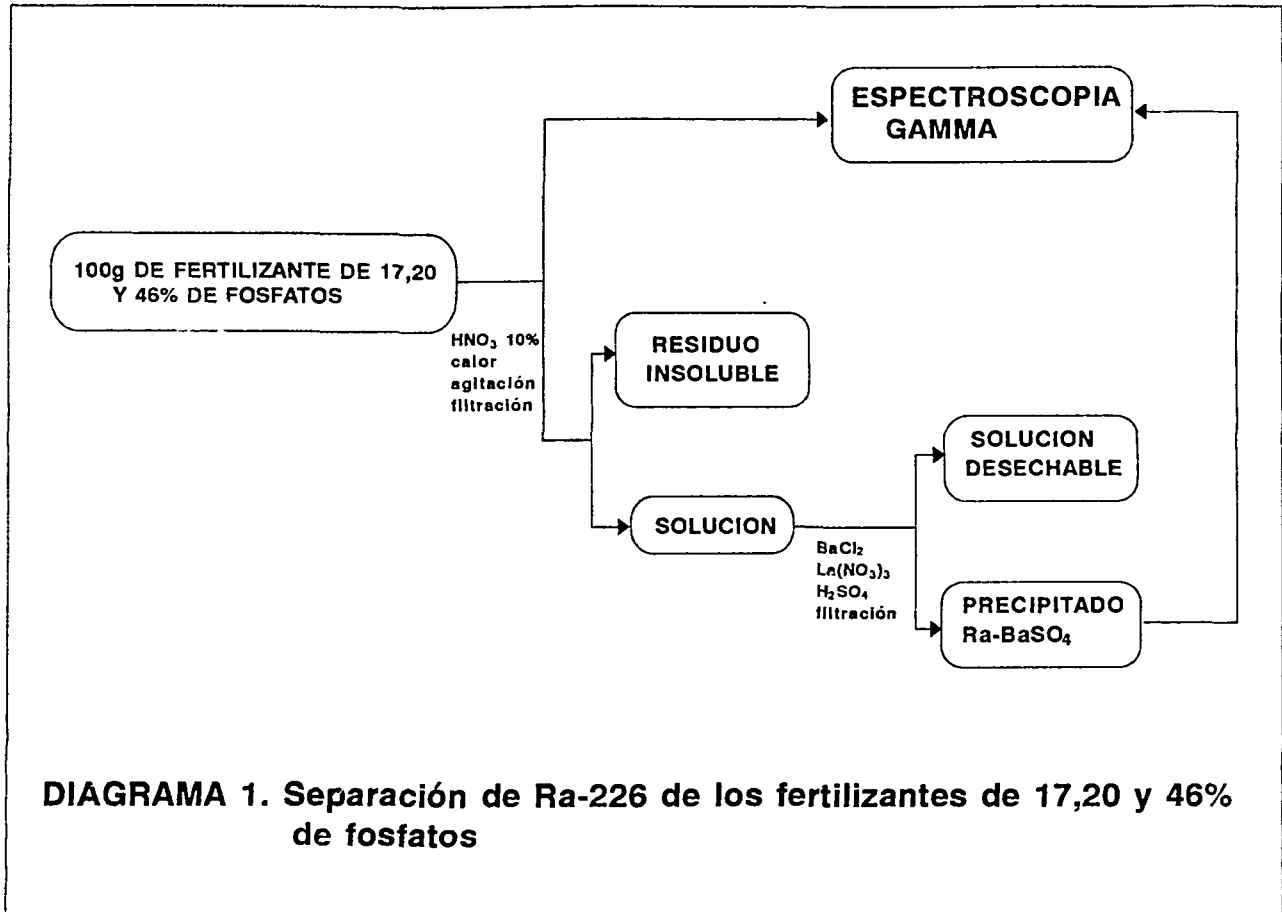
Con el fin de determinar la radiactividad presente en las muestras en estado natural, se pesaron 100 g de cada una de ellas, se colocaron en envases de polietileno, estos se colocaron sobre un detector de germanio hiperpuro el cual esta acoplado a una computadora con tarjeta multicanal.

A.2) ANALISIS DE RADIO EN MUESTRAS TRATADAS.

A.2.1) PREPARACION DE LAS MUESTRAS.

Las muestras de los fertilizantes P-17, P-20 y P-46 (Diagrama 1) se trataron de la siguiente manera:

100 g de cada muestra se colocó en un vaso de precipitado, se adicionaron 1000 ml, 1200 ml y 1800 ml de HNO_3 al 10 % respectivamente. El contenido del vaso se calentó y se mantuvo a ebullición constante durante tres horas. Se filtró la muestra utilizando papel Watman # 2 y # 42, hasta obtener una solución homogénea.



A.2.2) PRECIPITACION DE RADIO.

A las muestras obtenidas en A.2.1. se les ajustó el pH entre 1 y 2, se les adicionó 200 ml de Cloruro de Bario (1 mg de Ba/ml) y 200 ml de Nitrato de Lantano (1 mg de La/ml); el primero se utilizó como acarreador del radio y el segundo como portador de retención.

Se adicionaron 20 ml de Acido Sulfúrico 9M gota a gota, con agitación manteniendo esta durante 20 minutos. Se dejó reposar 30 minutos.

Se filtró la solución en membranas de filtración (Millipore Corporation) con poros de 0.1 μ m.

Al precipitado obtenido de cada muestra (Ra-BaSO₄), así como a las fracciones obtenidas durante el proceso, se les determinó su radiactividad, obteniéndose así el espectro gamma de cada una de las muestras.

B). FUSION ALCALINA.

La separación de radio contenido en el fosfoyeso (FY) se realizó mediante una fusión alcalina. El *diagrama 2* muestra el esquema general de la técnica empleada para el análisis del radio en el fosfoyeso.

Se preparó una mezcla conteniendo 10g de muestra, 10g de hidróxido de sodio y 10g de carbonato de sodio, esta mezcla se

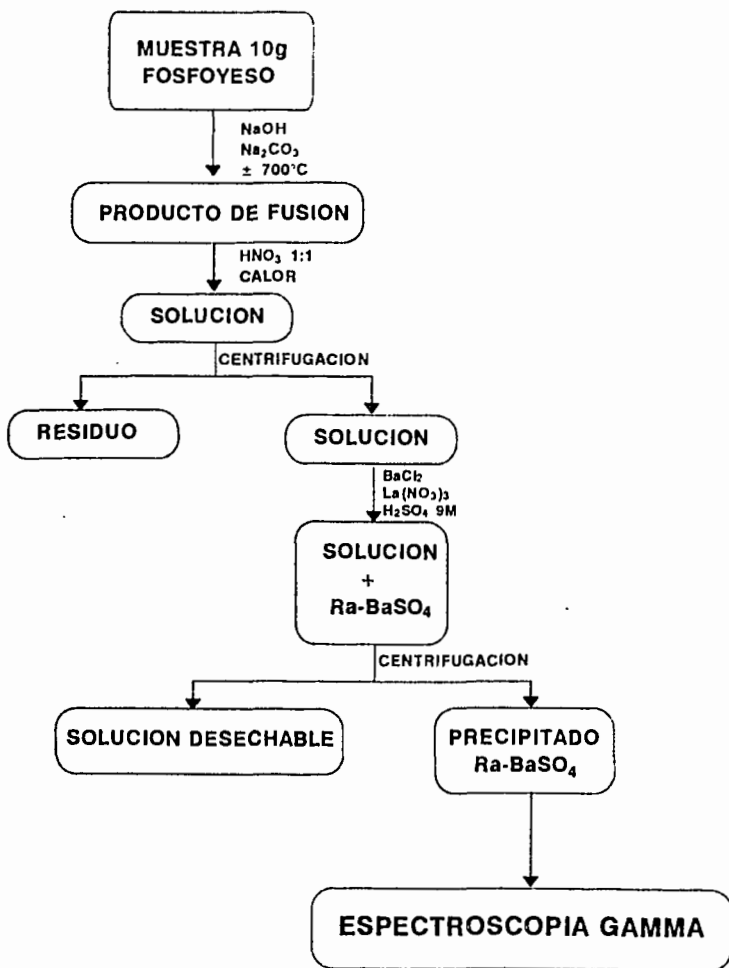


DIAGRAMA 2. Representación esquemática de la parte experimental para separar al Ra-226 del fosfoyeso.

colocó en un crisol de platino; éste se puso sobre un mechero para efectuar la fusión ($\pm 700^{\circ}\text{C}$) durante un tiempo de 20 minutos, se retiró del fuego y se dejó enfriar (22,33).

B.1) PRECIPITACION DE RADIO.

La pasta formada se disolvió en un vaso de precipitado adicionando 200 ml de ácido nítrico 1:1 y aplicando calor. Se centrifugó durante 15 minutos a 75 rpm en una centrifuga *MARCA SEGURITA BHG MODELO 1100*. La solución decantada se colocó en un vaso de precipitado de un litro y se le adicionaron 100 ml de cloruro de bario (1 mg de Ba/ml) y 100 ml de nitrato de lantano (1 mg de La/ml). La solución se agitó adicionando gota a gota 20 ml de ácido sulfúrico 9M y se dejó reposar durante 30 minutos.

Se centrifugó la solución durante 15 minutos y el precipitado que se obtuvo, así como a las fracciones obtenidas durante el proceso, se les determinó la radiactividad, obteniéndose así el espectro gamma de la muestra.

III.3) DETERMINACION DE CALCIO.

A) PREPARACION DE LAS MUESTRAS Y ESTANDARES.

Las muestras de los fertilizantes P-17, P-20 y P-46 así como de fosfoyeso se trataron de la siguiente manera:

1 gramo de cada muestra se colocó en un vaso de precipitado, se adicionó HNO_3 concentrado poco a poco aplicando calor hasta solubilizar la muestra. Se aforo cada solución a un litro con agua destilada, obteniendo una solución de concentración conocida de 1000 ppm (solución stock).

Posteriormente se preparó una serie de matraces conteniendo lo siguiente: un mililitro de solución stock de cada una de las muestras, 0.5 ml de una solución de nitrato de lantano al 10 %, 0.5 ml de ácido nítrico concentrado y se aforaron con agua destilada a 10 ml.

Asimismo, se prepararon estándares de calcio con concentraciones de: 0, 10, 20, 30 y 50 ppm.

B) LECTURA ESPECTROMETRICA POR ABSORCION ATOMICA.

Se realizaron lecturas de absorbancia en el equipo *MARCA PERKIN-ELMER ATOMIC ABSORPTION SPECTROPHOTOMETER MODELO 2380*, a una longitud de onda de 423 nm, utilizando una mezcla de aire-acetileno para atomizar las soluciones; se calibró el equipo y se obtuvieron lecturas directas de concentración de calcio presente en las muestras (34).

CAPITULO IV

RESULTADOS Y DISCUSION

CAPITULO IV

RESULTADOS Y DISCUSION

Los resultados de los análisis realizados para determinar al radio y al calcio se presentan en este capítulo.

IV.1). DETERMINACION DE RADIO.

La determinación de radionúclidos naturales o artificiales por la técnica de Espectroscopía Gamma es uno de los métodos más sensibles y eficientes.

A). ANALISIS DIRECTO DE RADIO EN FERTILIZANTES FOSFATADOS.

En la *figura 7* se muestra el espectro gamma del fertilizante fosfatado al 17%, se puede observar la energía de 186 KeV que corresponde al isótopo de ^{226}Ra . Así mismo, se observan otras energías que son emitidas por los descendientes del ^{226}Ra y que corresponden a los isótopos de ^{214}Pb y ^{214}Bi . En el caso de este fertilizante se puede observar que la energía de 1462 KeV la cual corresponde al ^{40}K es muy intensa debido a que uno de los componentes del fertilizante posee potasio en forma de K_2O .

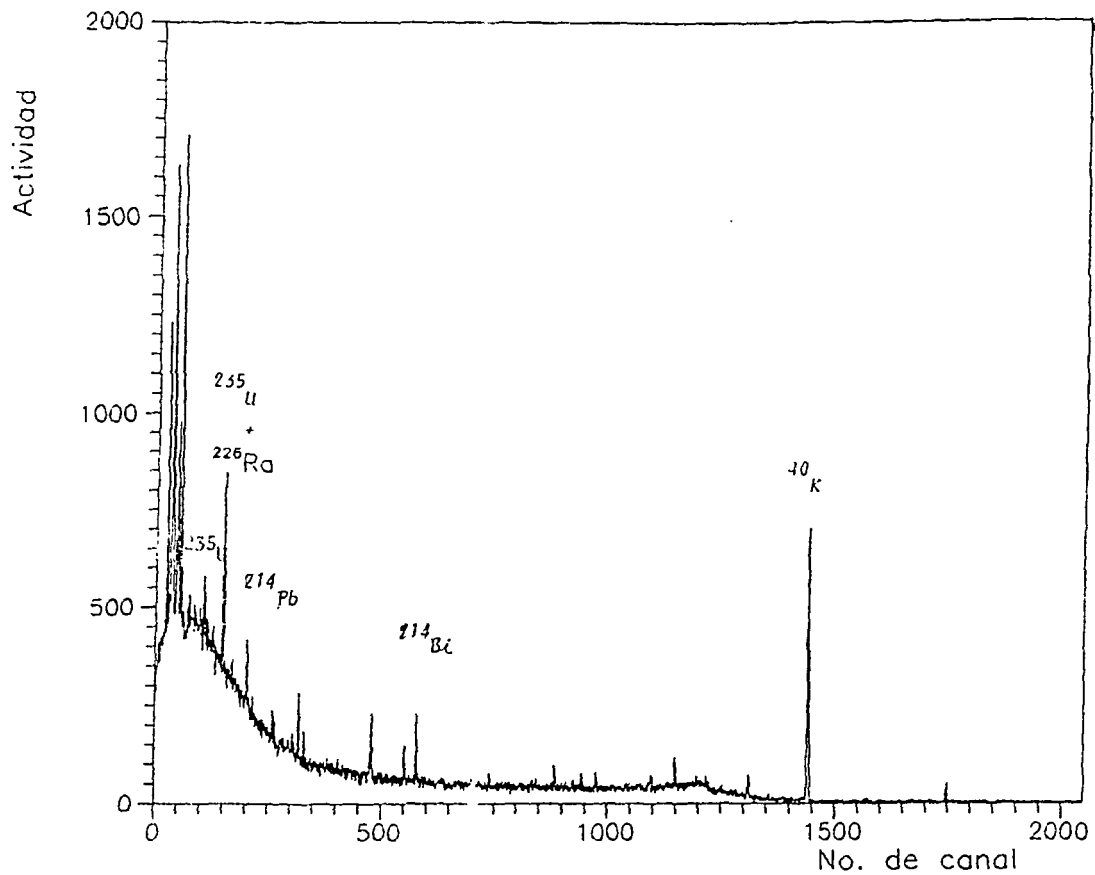


Fig. 7. - Espectro Gamma del Fertilizante al 17% de P.

La *figura 8* representa el espectro gamma del fertilizante fosfatado al 20%, se puede observar a los mismos picos que en el espectro anterior, con la única diferencia que la actividad de cada energía tanto del ^{226}Ra como la de sus descendientes es mayor que la anterior. En este espectro se puede apreciar la presencia de otra energía de 144 KeV que corresponde a una de sus energías del isótopo de ^{235}U , lo cual comprueba la presencia de este isótopo.

La *figura 9* muestra al espectro gamma del fertilizante fosfatado al 46%, en este espectro se puede ver que la radiactividad de cada pico es mayor que la de los otros dos fertilizantes de 17 y 20 %, lo que indica que a medida que el fertilizante contiene más fósforo aumenta tanto la actividad del ^{226}Ra como la actividad de sus descendientes.

El análisis efectuado por esta técnica fue comparativo, solo para detectar la presencia de algunos radioelementos de interés, ya que los espectros gamma que se obtuvieron muestran la intensidad de radiación gamma emitida, de determinada energía, por los elementos radiactivos naturales que se encuentran presentes en las muestras, resultando con mayor actividad aquellos que tienen mayor contenido de fosfatos. En todos los casos se observaron picos en las siguientes energías: 143 KeV, 186 KeV, 243.55 KeV, 296.84 KeV, 353.10 KeV, 610.68 KeV y 769.58 KeV que corresponden; la primera energía al ^{235}U , la siguiente al ^{226}Ra y ^{235}U , las tres siguientes energías al ^{214}Pb y las restantes al ^{214}Bi ; los cuales son descendientes radiogénicos del ^{238}U .

La energía de 186 es el resultado de la actividad total debida a la contribución de los radioelementos ^{226}Ra y ^{235}U , resultando un solo pico. Por lo cual mediante un conteo directo del fertilizante es muy difícil cuantificar al ^{226}Ra .

En el mismo espectro se observó también una energía muy importante por su abundancia de 1462 KeV, que corresponde al ^{40}K , el cual se encuentra en forma natural en las muestras (25).

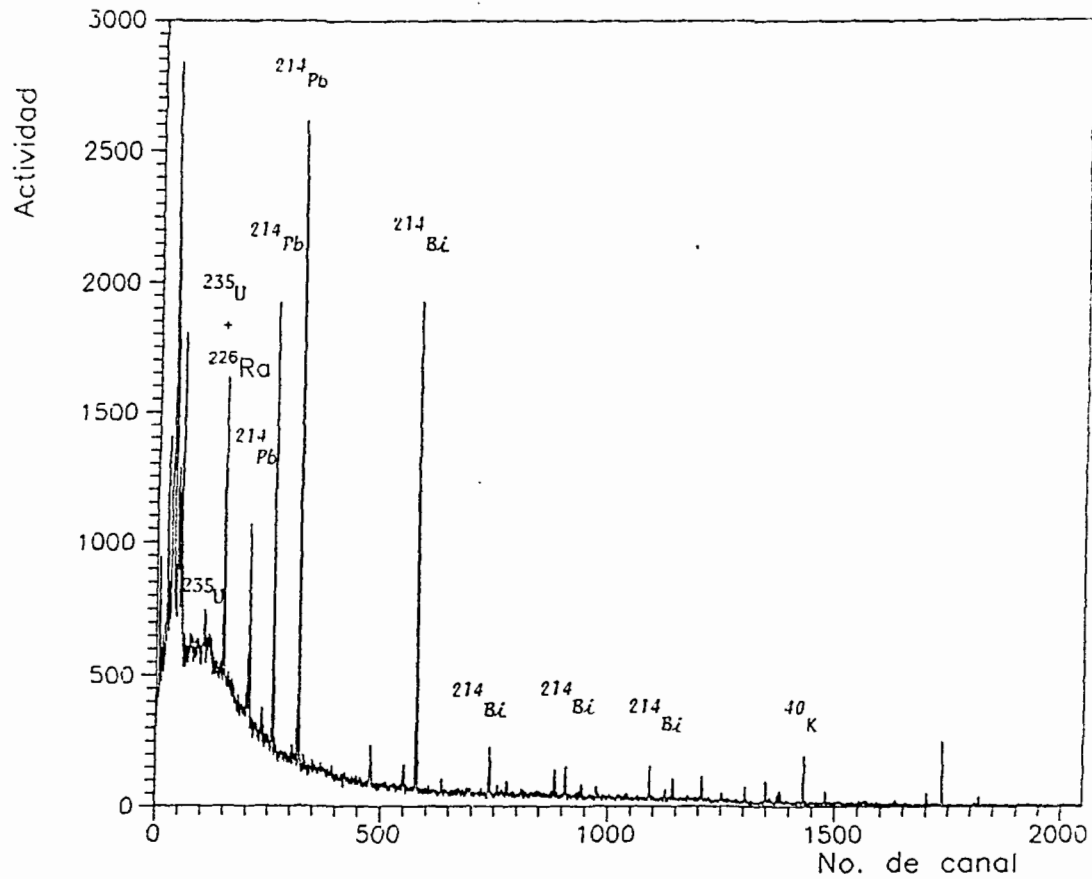


Fig. 6.- Espectro Gamma del Fertilizante al 20% de P.

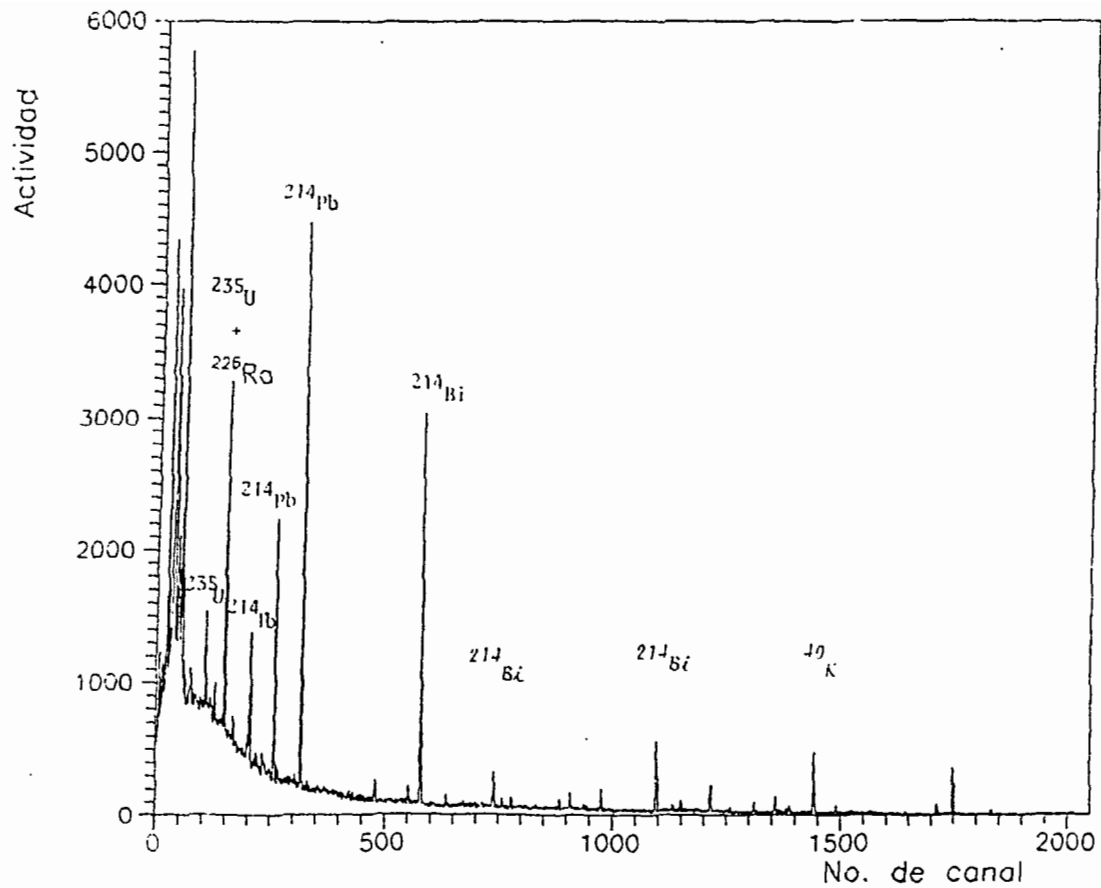


Fig. 9. - Espectro Gamma del Fertilizante al 46% de P.

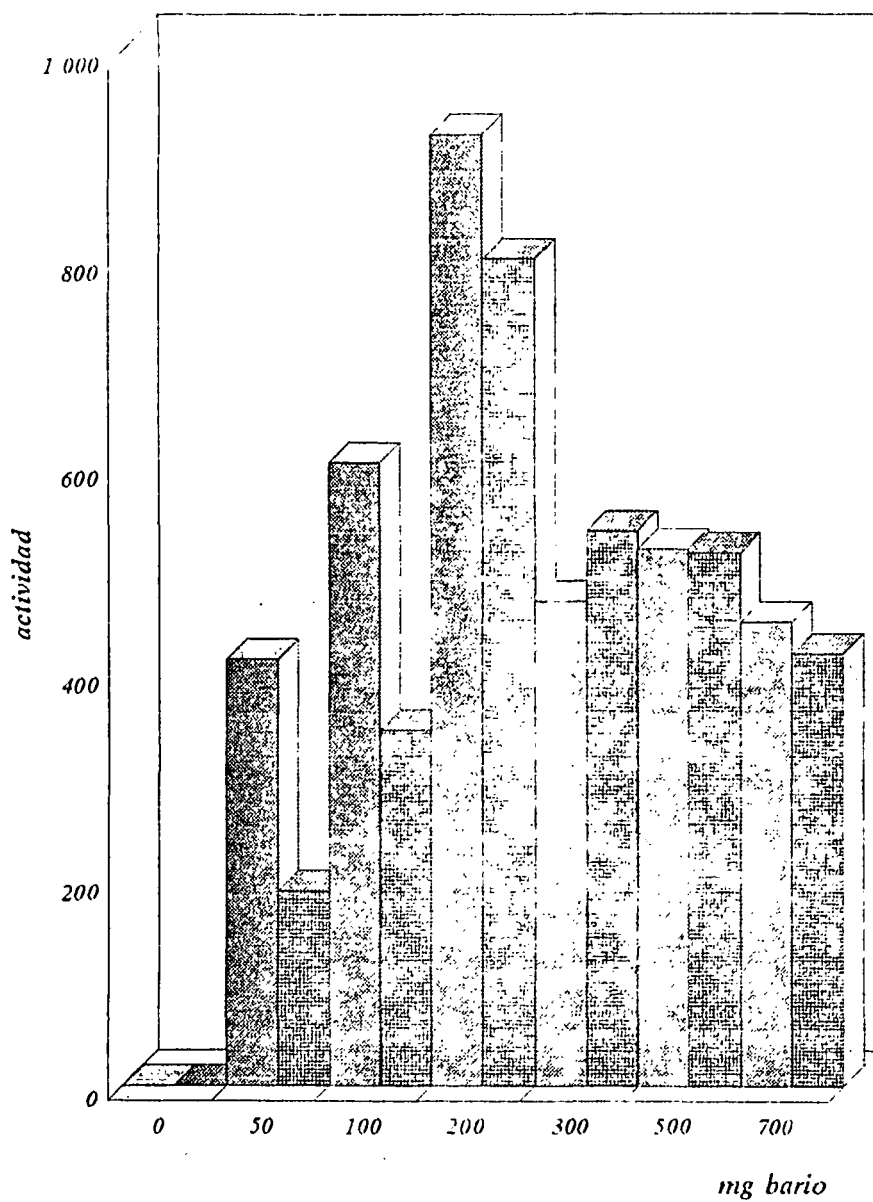
La *tabla 4* indica que la cantidad de material radiactivo aumenta gradualmente a medida que el fertilizante contiene mayor cantidad de fósforo.

TABLA 4. VALORES DE ACTIVIDAD DE FERTILIZANTES FOSFATADOS	
FOSFORO (%)	ACTIVIDAD (CPM)
46	584 ± 45
20	250 ± 70
17	151 ± 30

A.2) DETERMINACION DE RADIO EN FERTILIZANTES TRATADOS.

Inicialmente se efectuaron varias pruebas empleando como patrón el fertilizante con un contenido de fosfatos de 46 % para establecer condiciones de trabajo. Se empleó este fertilizante porque es el que contiene mayor cantidad de radio. Se hicieron pruebas utilizando dos tipos de acarreadores, como fueron el cloruro de bario y el nitrato de bario, variando las cantidades de estos acarreadores (de 50 a 700 mg de bario/ml), encontrándose así que al utilizar 200 ml de cloruro de bario se logró precipitar la mayor cantidad de radio presente en la muestra del fertilizante (*gráfica 1*).

La *figura 10* muestra el espectro gamma del ^{226}Ra libre de Uranio. Como se puede apreciar en el espectro, solo se encuentran las energías de 186 KeV que corresponden al ^{226}Ra , así como las energías de sus descendientes y por otro lado no se observa el pico de 144 KeV que corresponde a una de las energías del isótopo de ^{235}U . Esto



Gráfica 1. Cantidad de bario utilizado en forma de cloruro y nitrato para precipitar al Ra-226.

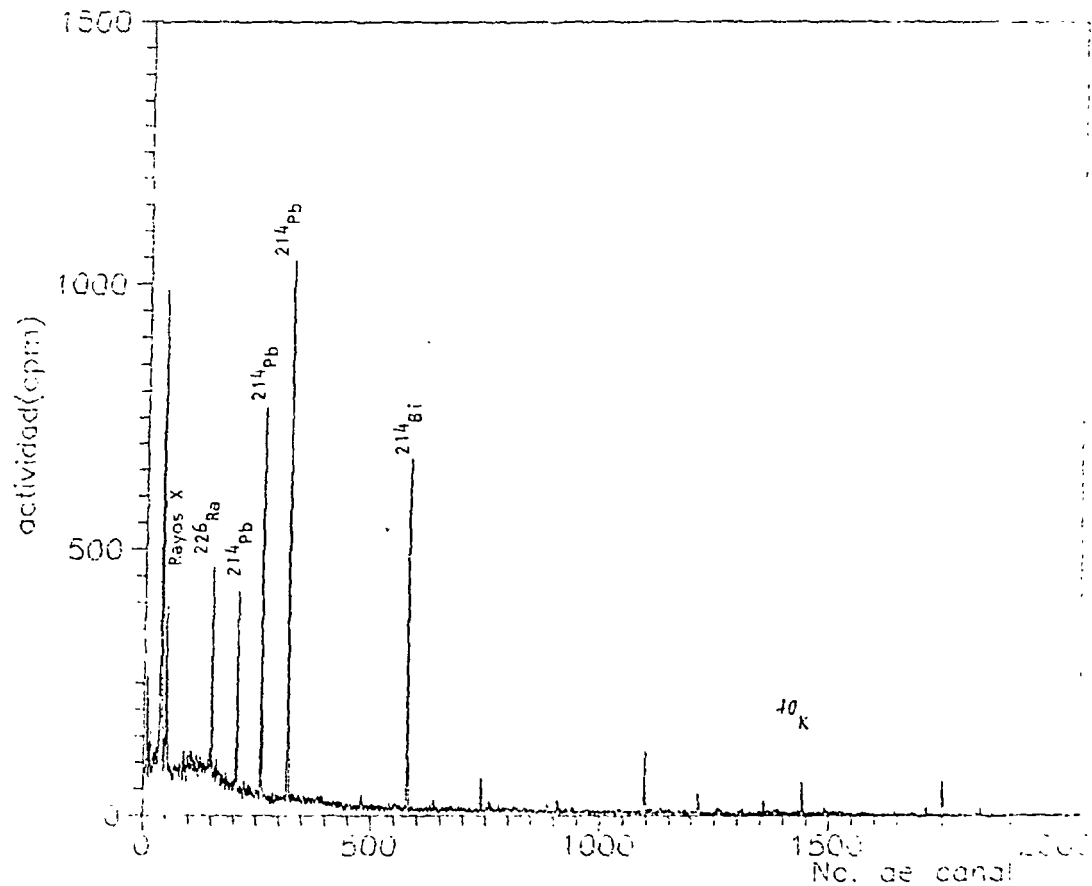


Fig. 10.- Espectro Gamma de ^{226}Ra Libre de Uranio

indica que el proceso de separación del ^{226}Ra se llevó a cabo en forma eficiente, es decir, que se eliminó por completo el uranio y por lo tanto a partir de la energía de 186 KeV se pudo cuantificar al ^{226}Ra de los diferentes fertilizantes fosfatados.

Por otro lado, el contenido de ^{226}Ra presente tanto en los fertilizantes fosfatados como en el fosfoyeso se reporta en la tabla 5, en donde se compara la cantidad de radio presente en estas muestras. Se puede observar que la cantidad de ^{226}Ra presente en el fosfoyeso, representa aproximadamente 30 % más que el encontrado en el fertilizante fosfatado de 46 % (gráfica 2).

La cantidad de radio contenida en los fertilizantes fosfatados varía en función del proceso de producción y del origen de la roca fosfórica empleada.

El radio encontrado en los fertilizantes hechos a base de ácido fosfórico, es alto, pudiendo observar que la concentración de radio es dependiente del contenido de fósforo en las muestras.

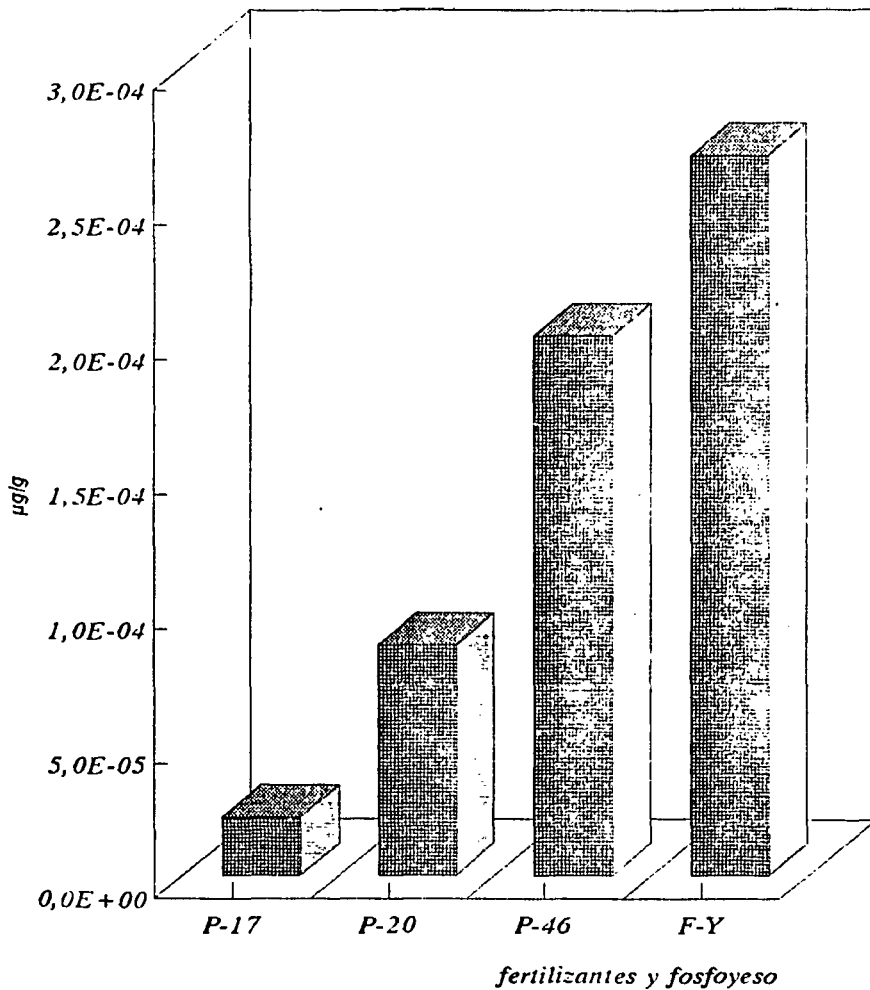
Los valores que se presentan en la tabla 5 se pueden considerar, como los valores reales de concentración de radio.

TABLA 5.- CONCENTRACION DE ^{226}Ra EN FERTILIZANTES FOSFATADOS Y EN YESO.	
MUESTRA	CONCENTRACION DE ^{226}Ra $\mu\text{gr/g}$
FOSFOYESO	$2.67 \times 10^{-4} \pm 6.9 \times 10^{-5}$
FERTILIZANTE 46 % EN FOSFATOS	$1.2 \times 10^{-4} \pm 1.4 \times 10^{-5}$
FERTILIZANTE 20 % EN FOSFATOS	$8.6 \times 10^{-5} \pm 2.7 \times 10^{-5}$
FERTILIZANTE 17 % EN FOSFATOS	$2.16 \times 10^{-5} \pm 2.2 \times 10^{-6}$

Para la separación del ^{226}Ra presente en el fosfoyeso, se realizó la disgregación de la muestra por fusión; puesto que este material es poco soluble en diferentes concentraciones de HNO_3 , se obtiene baja separación del ^{226}Ra . Con la fusión alcalina se pudo recuperar más del 95 % del radio presente en el fosfoyeso, debido a que la solubilidad del producto fundido se realizó casi en su totalidad. La gráfica 2 representa el contenido de ^{226}Ra presente en el fosfoyeso expresado en $\mu\text{g/g}$, comparando esta cantidad de ^{226}Ra presente en fertilizantes con diversos porcentajes de fósforo.

Según datos reportados sobre el almacenamiento de yeso, existen 60 sitios en 40 localidades de Estados Unidos ⁽⁵⁾. Todo el radón que se genera sale continuamente a la superficie por difusión y escapa a la atmósfera. El agua de lluvia que cae sobre estos sitios de almacenamiento de fosfoyeso, arrastra a los radionúclidos sobre la superficie terrestre o bien hacia las aguas subterráneas. Si estos depósitos de fosfoyeso son usados como material de construcción, en rellenos o en alguna otra utilidad, se presenta gran probabilidad de que los radionúclidos escapen al medio ambiente.

Actualmente, en México, la producción de fertilizantes fosfatados es muy superior a las 700 000 toneladas por año, con estas cantidades de fertilizantes también se producen cantidades importantes de fosfoyeso.



Gráfica 2. Concentración de Ra-226 en las muestras analizadas

IV.3) DETERMINACION DE CALCIO.

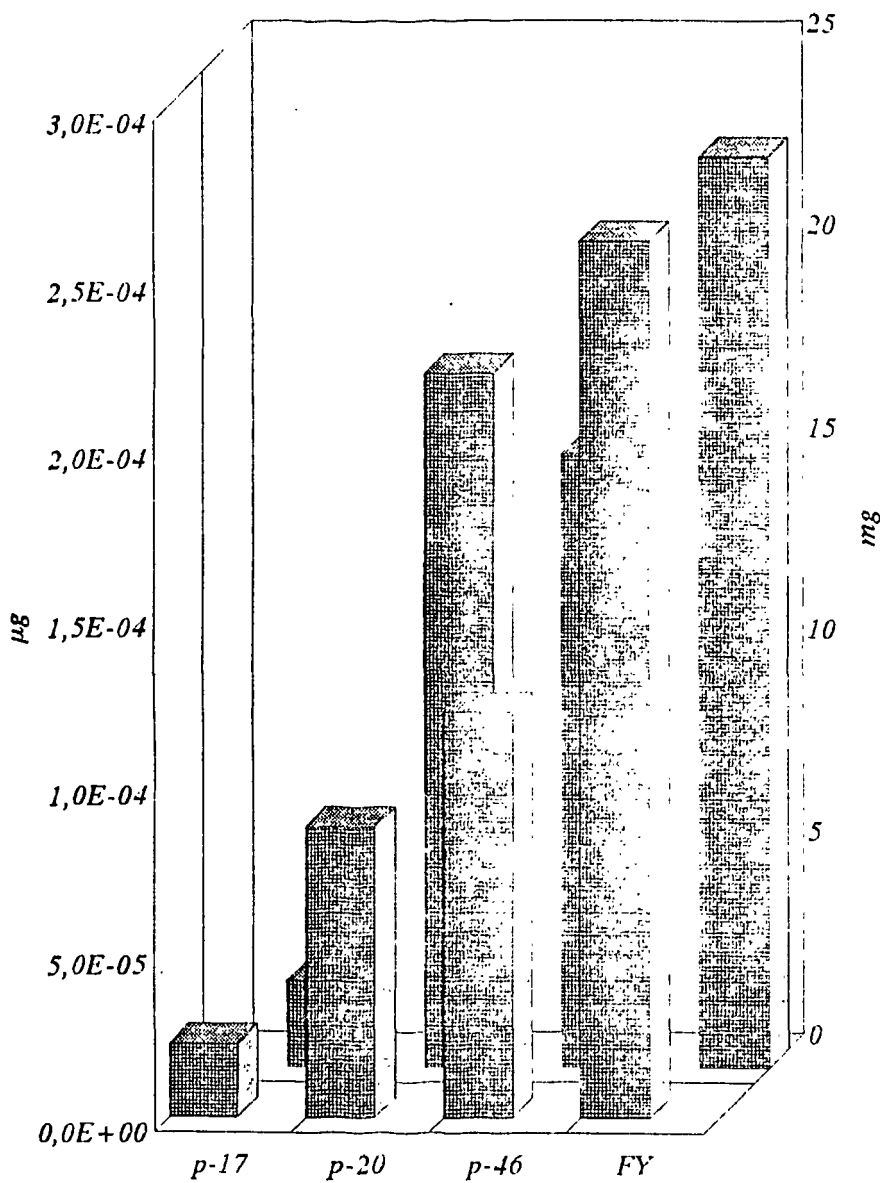
La determinación de calcio es otro análisis fundamental para el estudio del comportamiento del radio, ya que constituye parte integrante de la matriz de la roca fosfórica y posee ciertas similitudes químicas con el radio.

Los resultados obtenidos se muestran en la tabla 6.

TABLA 6. CALCIO OBTENIDO POR ESPECTROMETRIA DE ABSORCION ATOMICA.		
MUESTRA	% DE CaO REPORTADO	% DE CaO EXPERIMENTAL
FERTILIZANTE 17 % EN FOSFATOS	0.0	1.26±0.94
FERTILIZANTE 20 % EN FOSFATOS	28.00	26.46±2.6
FERTILIZANTE 46 % EN FOSFATOS	19.00	21.42±1.64
FOSFOYESO	56.07	34.30±6.46

IV.4) RELACION RADIO-CALCIO.

En la gráfica 3 se observa una relación entre el radio contenido en las muestras y el calcio en el fertilizante con 20 % en P₂O₅ y fosfoyeso, y se observa un efecto contrario con la cantidad de radio presente en los fertilizantes P-17 y P-46 con respecto al calcio, demostrándose así que el comportamiento del radio con la cantidad de calcio presente en las muestras no son dependientes.



Gráfica 3. Relación Ra-226/Ca en fertilizantes fosfatados y en fosfoyeso.

La presencia de ^{226}Ra en el yeso se explica debido a que el calcio y el radio tienen un comportamiento muy similar ya que ambos pertenecen al mismo grupo en la clasificación periódica y como consecuencia ambos presentan propiedades físicas y propiedades químicas muy semejantes, haciendo difícil su separación. Con frecuencia ambos se encuentran asociados en la naturaleza.

CONCLUSIONES

CONCLUSIONES

1. SE LOGRO ESTABLECER LA CANTIDAD MAS APROPIADA DE BARIO EN FORMA DE CLORURO PARA PRECIPITAR CASI EN SU TOTALIDAD AL RADIO EN LOS FERTILIZANTES Y EN EL FOSFOYESO.
2. EL ANALISIS DE LOS ELEMENTOS DE INTERES PRESENTES EN LOS FERTILIZANTES FOSFATADOS Y EL FOSFOYESO, CONDUJO A ESTABLECER UNA RELACION DEL RADIO CON LA CANTIDAD DE FOSFATOS EN LAS MUESTRAS, ENCONTRANDOSE QUE EL RADIO ES DEPENDIENTE DE LA CONCENTRACION DE P_2O_5 PRESENTE EN LAS MUESTRAS.
3. LA ESPECTROMETRIA GAMMA PERMITIO DETERMINAR LA CANTIDAD TOTAL DE RADIO EN CADA UNA DE LAS MUESTRAS ESTUDIADAS.
4. LOS FERTILIZANTES CON MAYOR CONTENIDO EN FOSFORO CONTIENEN MAYOR CANTIDAD DE ^{226}Ra DEBIDO A LO SIGUIENTE: AL TRATAR LA ROCA FOSFORICA CON ACIDO FOSFORICO, EL ^{226}Ra EN GRAN PARTE PRECIPITA JUNTO CON EL SULFATO DE CALCIO, EN TANTO QUE OTRA PARTE QUEDA SUSPENDIDA EN LA SOLUCION DE ACIDO FOSFORICO. NUEVAMENTE SE TRATA ESTA SOLUCION CON ROCA FOSFORICA PARA OBTENER EL SUPERFOSFATO TRIPLE, LOGRANDO AUMENTAR EL CONTENIDO DE RADIO EN ESTE MATERIAL, COMO ES EL CASO PARTICULAR DEL FERTILIZANTE CON UN CONTENIDO EN FOSFORO DE 46 %.
5. LA PRESENCIA DEL RADIO EN LOS FERTILIZANTES FOSFATADOS SE DEBE A VARIOS FACTORES : UNO DE ELLOS ES EL CONTENIDO DE CALCIO EN LOS FERTILIZANTES, ESTA PRESENCIA SE DEBE A QUE SUS PROPIEDADES FISICAS Y QUIMICAS SON SIMILARES A LAS DEL RADIO. DURANTE EL PROCESO DE OBTENCION DE LOS FERTILIZANTES FOSFATADOS NO SE LOGRA SEPARAR COMPLETAMENTE EL SULFATO DE CALCIO (SUBPRODUCTO DE LOS FERTILIZANTES) DEL FERTILIZANTE POR LO QUE EXISTE UNA MEZCLA DE ACIDO FOSFORICO CON SULFATO DE CALCIO.
6. EL RADIO EN EL YESO SE EXPLICA EN FUNCION DE LAS PROPIEDADES QUIMICAS DE ESTE ELEMENTO Y EL CALCIO YA QUE SON SIMILARES, POR LO QUE AL PRECIPITAR A ESTE ULTIMO EN FORMA DE SULFATO, TAMBIEN PRECIPITA GRAN PARTE DE RADIO, POR LO TANTO AL REALIZAR UNA SEPARACION EN FORMA EFICIENTE SE DEBE LLEVAR A CABO UNA FUSION ALCALINA.

7. SE PUEDE AFIRMAR QUE EN REALIDAD SE DISTRIBUYEN CANTIDADES CONSIDERABLES DE RADIATIVIDAD AL MEDIO AMBIENTE CON EL USO DE FERTILIZANTES FOSFATADOS. LA CANTIDAD DE FERTILIZANTES DE ESTE TIPO QUE SE PRODUCEN A NIVEL MUNDIAL ES SUPERIOR A 100 MILLONES DE TONELADAS POR AÑO.

BIBLIOGRAFIA

BIBLIOGRAFIA

- (1) Guimond r. j. "RADIUM IN FERTILIZERS". The environmental behaviour of radium. 2, 30 (1990) 113-128.
- (2) Fertimex. "MANUAL DE FERTILIZANTES". Organización de las Naciones Unidas para el Desarrollo Industrial. Serie Desarrollo y Transferencia de Tecnología, ISSN0252-3523. N.Y (1985). No. 13.
- (3) Paul A. C. y K. C. Pillai. "LEACHABILITY OF RADIUM FROM FERTILIZERS AND MONAZITE PROCESS WASTE". The environmental behaviour of radium. 2, 30 (1990), pp. 85-95.
- (4) Ajuria S. y Palma F.A. "RECUPERACION DE URANIO ASOCIADO A ROCA FOSFORICA". Aplicaciones Energéticas. México (1982).
- (5) Guimond R.J. y Hordin J.M. "RADIOACTIVITY RELEASED FROM PHOSPHATE-CONTAINING FERTILIZER AND FROM GYPSUM". Raddiat. Phys. Chem. Int. J. Radiat. Appl. Parte C. 34, No. 2, (1989), pp. 309-315.
- (6) Dud'a et Lubos Rejl., Rudolf. "LA GRANDE ENCYCLOPEDIE DES MINERAUX". Grund Grandes Encyclopédies quatrieme. Paris (1989), pp. 54, 55, 306, 307.
- (7) Pozin, M.E. "FERTILIZER MANUFACTURE". Mir. Publishers. Moscow (1986), pp. 1-300.

- (8) Fertimez. "USO Y APLICACION DE FERTILIZANTES". Serie Capacitación No. 13. Centro de Capacitación y Desarrollo de Personal. Gerencia General de Administración y Relaciones Publicas. (1981), pp. 7-20.
- (9) Roessler C.E. "CONTROL OF RADIUM IN PHOSPHATE MINING, BENEFICIATION AND CHEMICAL PROCESSING". The environmental behaviour of radium. 2, 30, (1990), pp. 269-279.
- (9.1) Gessell T. F. y Lowder W. M. "NATURAL RADIATION ENVIRONMENTAL III". Department of Energy. Vol. I. USA. (1980), pp. 755.
- (10) Awadalla T. F.; Habashi. F. "DETERMINATION OF URANIUM AND RADIUM IN PHOSPHATE ROCK AND TECHNICAL PHOSPHORIC ACID". Anal. Chem., 324, (1986), pp. 33-36.
- (11) Awadalla T. F. ; Habashi. F. "THE REMOVAL OF RADIUM DURING THE PRODUCTION OF NITROPHOSPHATE FERTILIZER". Radiochimica Acta, 38, (1985), pp. 207-210.
- (12) Ivanovich M. ; Harmon R. "URANIUM SERIES DISEQUILIBRIUM". Applications to environmental problems. Clarendon Press Oxford. (1982).
- (13) Joshi L.U.; Padmanabhan P.K. "RAPID RADIOCHEMICAL SEPARATION OF RADIUM FROM ENVIRONMENTAL SAMPLES USING ION-EXCHANGER ZEOKARB-225". Journal of radioanalytical chemistry. 76, 1 (1983), pp. 73-79.

- (14) Sill C. W. "DETERMINATION OF RADIUM-226 IN ORES, NUCLEAR WASTE AND ENVIRONMENTAL SAMPLES BY HIGH-RESOLUTION ALPHA SPECTROMETRY". Nuclear and chemical waste management. 7 (1987), pp. 239-256.
- (15) B. D. Stewart y col. "DETERMINATION OF URANIUM AND RADIUM CONCENTRATIONS IN THE WATERS OF THE GRAND CANYON BY ALPHA SPECTROMETRY". Journal of Radioanalytical and nuclear chemistry. Articles, 123, 1, (1988), pp. 121-132.
- (16) Flores M.J. "SEPARACION Ra/Ca POR INTERCAMBIO IONICO" Tesis. Facultad de Química, UAEM, (1990).
- (17) Flores M.J, Iturbe J.L. y Jiménez-Reyes. "SEPARATION AND ELECTRODEPOSITION OF ^{226}Ra ". Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry. Articles. 162, No.1, (1992), pp. 131-138.
- (18) Blachard R.L. "AN EMANATION SYSTEM FOR DETERMINING SMALL QUANTITIES OF RADIUM-226". Environmental Health Series. Radiological Health. (1964).
- (19) Habashi F. "THE RECOVERY OF LANTHANIDES FROM PHOSPHATE ROCK". J. Chem. Tech. Biotechnol. (1985), pp. 5-14.
- (20) Kirk, Othemer. "ENCICLOPEDY OF CHEMICAL TECHNOLOGY". Jhon Wiley and Sons. USA. 3^a Edición. 19, (1983), pp. 654-656.
- (21) Weast W. "HANDBOOK OF RADIOLOGICAL HEALTH". U.S. Department of health, Education and Welfare. (1970), pp. 6-365.

- (22) Rios M.C. y col. "INTRODUCCION A LAS CIENCIAS NUCLEARES". CREN (Centro Regional de Estudios Nucleares). (1987).
- (23) Navarrete M. y Cabrera L. "INTRODUCCION AL ESTUDIO DE LOS RADIOISOTOPOS". Electricidad para el progreso de México. México. (1979).
- (24) Guimond R.J.; Hardin M.J. "RADIATOMIC PHYSICS CHEMISTRY". Int. J. Radiat. Appl. Instrum. Part. C. 2, 34, (1989), pp. 309-315.
- (25) Lederer C.M. et. al. "TABLE OF ISOTOPES". John Wiley and Sons, Inc. 6^a Edición. New York. (1968).
- (26) Haissinsky M. "RADIOCHEMICAL SURVEY OF THE ELEMENTS". pp. 123-125.
- (27) Greenwood and Earnshaw. "CHEMISTRY OF THE ELEMENTS". Ed. Pergamon Press. (1984), pp. 117-154.
- (28) Willard H; Merrit L. "METODOS INSTRUMENTALES DE ANALISIS". Compañía Editorial Continental, S.A. México, (1974), pp. 108-139.
- (29) Tanarro S.A. "INSTRUMENTACION NUCLEAR". Editorial Servicio de Publicaciones de la J.E.N. (1970).
- (30) Skoog D.A and West D.M. "ANALISIS INSTRUMENTAL". 2^a Edición. Mc. Graw-Hill. México. (1989).
- (31) Luna R.R. "FUNDAMENTOS DE QUIMICA ANALITICA". Editorial Limusa. 2, México. (1980), pp. 95, 96, 172, 173.

- (32) "ANALISIS DE MINERALES" Métodos químicos para el análisis de minerales. Comisión de Fomento Minero. 5ª Edición. (1977), pp. 141, 144, 146.
- (33) Wesley M.J. y John A.M. "ROCK AND MINERAL ANALYSIS". Ed. John Wiley and Sons. 2ª Edición. Vol. 27.
- (34) Perkin-Elmer. "ANALYTICAL METHODS FOR ATOMIC ABSORTION SPECTROPHOTOMETRY". Norwalk Connecticut, Perkin-Elmer Corporation. USA. (1976).