

Efecto de la radiación en hidrotalcitas con cromatos

Martínez-Gallegos, S.^{1,2}, Bulbultian, S.¹

1- Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares, carretera México-Toluca km. 36.5, Ocoyoacac, Edo de México

2- Facultad de Ciencias, Universidad Autónoma del Estado de México,
Instituto Literario no. 100 Col. Centro, Toluca, Edo. de México, C.P. 50000.



Resumen

MX0300170

Actualmente la generación de desechos radiactivos es tema de numerosos estudios. En este trabajo se retuvo material aniónico, cromatos, en hidrotalcitas que son intercambiadores aniónicos. Se propuso calentar la HT a temperatura hasta de 1200°C con el propósito de formar la espinela ($MgAl_2O_4$) que es muy estable y de esta manera inmovilizar fuertemente los aniones. Se estudió también el efecto de la radiación sobre este compuesto y en particular la lixiviación de cromo con solución 1N de NaCl. Se encontró que en todo caso, los aniones se retienen fuertemente en la espinela formada. La dosis de radiación utilizada para ello fue de 100 Mrad, las muestras se trataron con NaCl 1N para estudiar la lixiviación del Cr. Los resultados muestran que para las muestras calcinadas a 1200°C e irradiadas no hay fugas de cromo, lo que indica que está retenido fuertemente en la espinela que es la estructura formada tras la calcinación del material.

Introducción

Este trabajo simula el almacenamiento de desechos radiactivos en hidrotalcita. La producción de combustible nuclear y la generación de energía nuclear dan lugar a la formación de cantidades considerables de desechos radiactivos, cuyo tratamiento y eliminación es tema de numerosos estudios.

Para limitar la exposición humana a las radiaciones y evitar la transmisión del material peligroso al ambiente, los desechos nucleares catiónicos, pueden retenerse en materiales de intercambio, tales como las zeolitas. Los aniones radiactivos, menos estudiados, pueden retenerse en arcillas como la hidrotalcita.

En la literatura se estudia la formación de vidrios que retienen fuertemente los cationes radiactivos y así reducen el volumen de los desechos radiactivos al 80%¹.

Aún ahora, la inmovilización de radiosótopos catiónicos en materiales vitrificados es un objeto de controversia. Bajo condiciones extremas, los iones radiactivos contenidos en el vidrio podrían difundirse a través de microporos de los vidrios producidos por las radiaciones del material radiactivo. El uso de la vitrificación para retener isótopos radiactivos catiónicos en sólidos ha sido amplia-

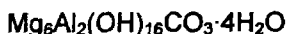
mente reportado. Si la estructura vítrea, se somete a altas dosis de radiación puede desarrollar defectos o recristalizarse como una nueva fase¹.

En general los materiales vitrificados se almacenan en minas de sal. En el pasado se inmovilizaban en tanques herméticos y se lanzaban al mar. Es por eso importante estudiar, el efecto de la solución salina sobre los materiales que contienen los desechos.

En el presente trabajo se presenta un estudio paralelo al de la vitrificación pero enfocado a materiales que pueden retener aniones y en nuestro caso la hidrotalcita. Para simular las condiciones del agua de mar, se utiliza una solución concentrada de NaCl (1N). Las muestras de este trabajo se trataron con esta solución para determinar la lixiviación de cromato a través del material.

Las arcillas son los minerales más comunes de la superficie terrestre, están constituidas por pequeñas partículas laminares. Dependiendo de su preferencia en el intercambio iónico, las arcillas se clasifican como catiónicas (naturales) y aniónicas (naturales o sintéticas). Las arcillas aniónicas se encuentran constituidas por hidróxidos mixtos, naturales y sintéticos, que contienen aniones intercambiables².

La hidrotalcita pertenece a la clase de arcillas aniónicas. De este modo la hidrotalcita es un mineral aniónico con estructura laminar y una composición química dada por la fórmula:



Bajo un proceso de calentamiento, la hidrotalcita se descompone a temperaturas entre 500 y 800°C. La descomposición térmica de la hidrotalcita generalmente tiene lugar en dos etapas. La hidrotalcita presenta una pérdida preliminar de moléculas de agua de cristalización aproximadamente a 200°C y a 500°C, experimenta una deshidroxilación y una descarbonatación a través de la eliminación de agua y CO₂, obteniéndose un óxido de magnesio-aluminio [Mg₃AlO₄(OH)].

La descomposición térmica de la hidrotalcita puede ser reversible si la temperatura de calcinación no se excede de 500-800°C, y el material puede rehidratarse con agua que contenga aniones. Estos aniones pueden ser radiactivos y en consecuencia, la hidrotalcita puede ser útil para retener radioisótopos que formen aniones en soluciones acuosas².

En el presente trabajo pretendemos la encapsulación del Cr (VI) en un intercambiador aniónico, la hidrotalcita, formando HT-Cr. En este trabajo se simulará la retención de material radiactivo con el CrO₄²⁻, posteriormente se irradiarán en la fuente gamma del ININ, para simular el efecto de un material altamente radiactivo. Se estudiará si el calentamiento a muy altas temperaturas de este material permite la formación de un compuesto que, semejante al vidrio, no permita la difusión del anión retenido.

Metodología

Preparación de la hidrotalcita (HT):
Mg₆Al₂(OH)₁₆CO₃·4H₂O.

- Se preparó una mezcla con una solución 0.25 M de AlCl₃ y una solución 0.75 M de MgCl₂. Esta se agregó gota a gota y con agitación continua a la mezcla de una solución 0.5 M de NaCO₃ y una solución 2.5 M de NaOH, obteniéndose un precipitado, el cual se lavó y se secó a 80°C.

- El sólido obtenido se trató a 500°C por 3 h., favoreciendo la aparición de un óxido de Mg y Al.

- Para simular un material radiactivo se estudió el efecto de la radiación sobre la HT-Cr tratada térmicamente, las muestras se irradiaron en el Irradiador Industrial del ININ con gammas de ⁶⁰Co a 100 Mrad.

- El CrO₄²⁻ presente en las muestras ya calcinadas e irradiadas se lixivió con una solución 1N de NaCl por 2 ho-

ras, los sólidos se separaron, se lavaron y se caracterizaron por DRX.

Resultados y discusión

En la Figura 1 se presenta los patrones de difracción correspondientes a la hidrotalcita preparada por precipitación, y después calcinada a 500°.

Los picos de la muestra (a) se pueden identificar como hidrotalcita y los de la muestra (b) como óxidos de magnesio y aluminio, de acuerdo a los índices de Miller (tarjetas JCPDS 14-191 y JCPDS 45946). Se observa que la estructura laminar original de la hidrotalcita se pierde tras la calcinación.

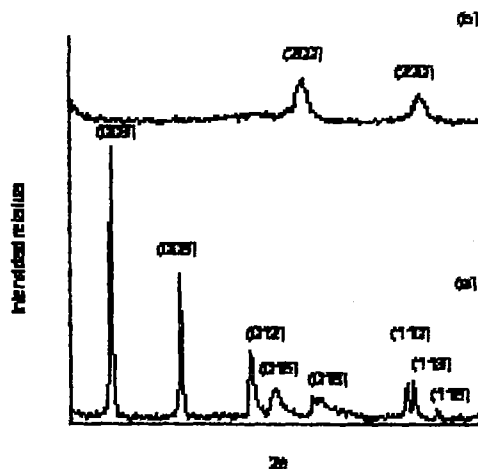


Figura 1. Patrones de difracción de hidrotalcita (a) original y (b) calcinada.

En la Figura 2 se observan los patrones de difracción de los siguientes sólidos:

a) HT-Cr lixiviada con NaCl 1 N, b) HT-Cr tratada a 600° y lixiviada con NaCl, c) HT-Cr tratada a 800° y lixiviada con NaCl, d) HT-Cr tratada a 1000° y lixiviada con NaCl, e) HT-Cr tratada a 1200° y lixiviada con NaCl.

Los picos identificados en la muestra a) corresponden a los de la HT. Los sólidos b) y c), muestran los picos que corresponden a los óxidos de (Mg-Al)-Cr, y un pequeño pico de la espinela (311). Al tratar estas muestras con solución 1N de NaCl podría esperarse una reconstrucción del material con la presencia de los iones Cl⁻, la cual no ocurre. Los sólidos d) y e) no presentan ningún cambio con respecto a los no lixiviados, la espinela (MgAl₂O₄) formada es muy estable y no sufre cambios en presencia de una solución rica en aniones, esta espinela que es muy estable no permite la lixiviación del CrO₄²⁻.

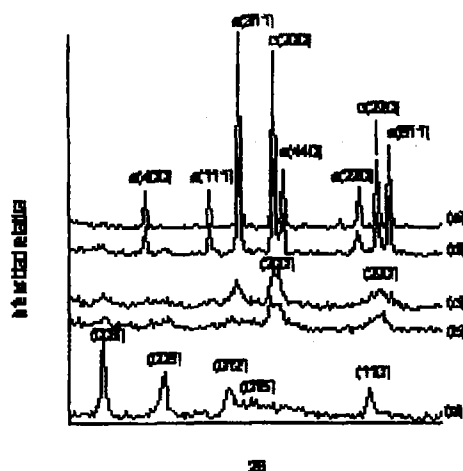


Figura 2. Patrones de difracción de la HT-Cr (a) sin calcinar y calcinadas a (b) 600°, (c) 800°, (d) 1000° y (e) 1200°C.

Los patrones de difracción de las muestras irradiadas a 100 Mrad, lixiviadas con NaCl, no muestran cambio alguno de las no irradiadas y lixiviadas, como se muestra en la Figura 3.

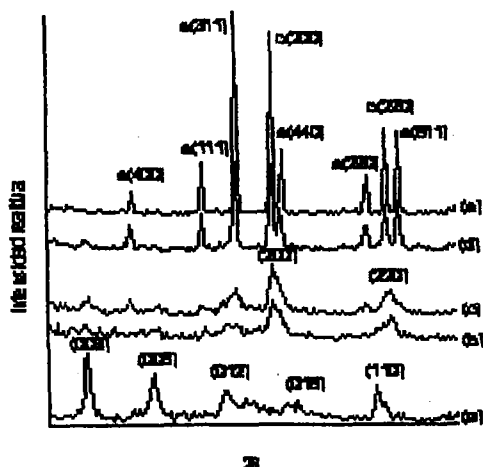


Figura 3. Patrones de difracción de HT-Cr irradiada a 100 Mrad y lixiviada con NaCl (a) sin calcinar y calcinadas a (b) 600°, (c) 800°, (d) 1000° y (e) 1200°C.

Lixiviación del Cromo

La Tabla 1 muestra los porcentajes de la lixiviación del cromo con solución 1N de NaCl a través de la hidrotalcita (HT-Cr) tratada a diferentes temperaturas.

Tabla 1. Porcentajes de lixiviación del Cr.

Muestra	Sin irradiar (%)	100 Mrad (%)
HT-Cr sin calcinar	23	20
HT-Cr 600°	9.1	7.3
HT-Cr 800°	2.4	2
HT-Cr 1000°	0	0
HT-Cr 1200°	0	0

En esta Tabla se observa que a través de la HT-Cr no calcinada se lixivia el 23% del Cr (VI) retenido en la HT. Al ir calentando la HT-Cr se va descomponiendo para formar el compuesto muy estable $MgAl_2O_4$ (espinela) que retiene fuertemente al Cr. Así se observa que la HT-Cr calentada a 600° y 800°C permiten la lixiviación de sólo 9.1 y 2.4% de Cr(VI), mientras que a través de las calentadas a 1000° y 1200°C no se lixivia el cromo.

Las muestras calcinadas a diferentes temperaturas e irradiadas a 100 Mrad muestran un comportamiento similar. La HT-Cr no calentada e irradiada a 100 Mrad permite la lixiviación de sólo el 20% del Cr (VI) retenido en la HT.

Nuevamente al calentarse la HT-Cr se va descomponiendo para formar la espinela. Así se observa que la HT-Cr calentada a 600° y 800°C e irradiada a 100 Mrad permiten la lixiviación de sólo 7.3 y 2% de Cr(VI), mientras que a través de las calentadas a 1000° y 1200°C no se lixivia el cromo.

Esto demuestra un cierto cambio en la estructura tanto de la hidrotalcita (HT-Cr) como en la espinela ($MgAl_2O_4$ -Cr), sin embargo la radiación no produce un efecto en la espinela tal que permita una mayor lixiviación del cromo como se temía, sino que al contrario, conduce a una mayor retención del contaminante.

Conclusiones

La hidrotalcita retienen cromatos en el espacio interlaminar, sin embargo éstos pueden ser desplazados al lixiviarlos con una solución salina 1N. Al calentarlos a 600°, 800°, 1000° y 1200°C retienen cada vez más fuertemente al Cr. La radiación (100 Mrad) no afecta este último resultado. El HT-Cr tratada térmicamente a 1000° y 1200°C da lugar a la formación de la espinela ($MgAl_2O_4$), muy estable y que retiene fuertemente al cromo, a través de este material, el Cr (VI) no se lixivia.

El HT-Cr y el ($MgAl_2O_4$)-Cr mejoran la retención de cromatos si son sometidos a radiación, en lugar de liberar al Cr(VI) lo encapsulan más fuertemente en el producto final.

Agradecimientos

Agradecemos a M. Espinosa por la difracción de Rayos X, al personal del Irradiador Industrial del ININ y a CONACYT (Proyecto 32096-E) por su financiamiento.

Referencias

- 1) Bulbulian, S. Bosch, P. (2001) Vitrification of gamma irradiated $^{60}\text{Co}^{2+}$ zeolites, *J. Nuclear Materials*, 295, 64-72.
- 2) Serrano, J. Bertin, V. Bulbulian, S. (2000) ^{99}Mo sorption by thermally treated hydrotalcites, *Langmuir*, 16, 3355-3360.