

Arena de mar para barreras reactivas

García Rosales G⁽²⁾, Ordóñez Regil E⁽¹⁾, y Ordóñez Regil En⁽³⁾.

1. Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares,

2. Facultad de Ciencias, U.A.E.M.

3. Centro Interamericano de Recursos del Agua



MX0300202

Resumen

Algunos fosfatos tienen la propiedad de sorber metales radiactivos en solución, lo que se aprovecha para fabricar barreras reactivas que se colocan en los repositorios de desechos nucleares. En un esfuerzo por contribuir al estudio de este tipo de materiales, se ha obtenido al silicato de circonio ($ZrSiO_4$) y el alfa hidrogenofosfato de circonio ($Zr(HPO_4) \cdot 2H_2O$) a partir de arena de mar de manera fácil y económica.

Introducción

La montaña de residuos radiactivos no cesa de crecer. En su inmensa mayoría son generados en las centrales nucleares, lo que corresponde al 95% de los residuos existentes, el resto son producidos por actividades en medicina, industria, investigación, etc. y son de mucha menor importancia en este sentido. Con sus centrales nucleares, la industria eléctrica, está generando un legado letal cuya duración sobrepasa, con mucho, los límites temporales en los que se mueve el ser humano. Por ejemplo, el plutonio-239, uno de los elementos contenidos en los residuos de alta actividad, permanece radiactivo durante unos 250,000 años, (Mackay, 1993).

Los residuos nucleares tienen principalmente dos problemas: uno, que la industria nuclear no sabe que hacer con ellos y dos, que nadie los quiere. La oposición social a los cementerios nucleares surge por doquier, debido a que se teme que al paso del tiempo se presente la migración de los desechos radiactivos hacia la parte exterior, lo cual podría ocasionar la contaminación del suelo y agua. Y es justamente en esta problemática donde se centra la investigación (Puls, 1995).

Actualmente, se ha establecido que algunos minerales tienen la propiedad de sorber a los emisores alfa en solución. Esto es válido para los fosfatos de calcio (apatitas), las arcillas y los sílico-aluminatos naturales, entre otros. Los desechos radiactivos de alto nivel representan un grave problema para la industria nucleoelectrónica por lo que se ha propuesto la construcción de sitios de almace-

namiento definitivo de estos desechos en galerías a gran profundidad pero estas aún no presentan las condiciones de seguridad requerida para el almacenamiento a largo plazo (de al menos 10,000 años) la principal limitante que tienen estos cementerios nucleares es que la capa mineral conocida como barrera geológica por sí sola no evita la migración de desechos radiactivos, razón por la cual se ha considerado que otras barreras artificiales colocadas entre éstas y los contenedores de material radiactivo pueden evitar o retardar eficazmente la dispersión radiactiva al ambiente.

Estas barreras no están del todo definidas por lo que aún se hacen estudios de fijación de emisores alfa en solución sobre minerales, naturales y sintéticos para determinar su comportamiento en condiciones de laboratorio y tener criterios para determinar cuales de ellos tienen las características para cumplir con esta función.

Los materiales para utilizarse en las barreras de retención, deben ser permeables, resistentes a la compactación y a las radiaciones, no deben liberar productos secundarios dañinos o tóxicos. Además, estos compuestos deben tener amplia disponibilidad y precios razonables, debido a los grandes volúmenes requeridos.

Por esta razón, la investigación se centra en la síntesis y caracterización de compuestos a base de circonio obtenidos a partir de arena de mar como son el circonio y el hidrogenofosfato de circonio, ya que debido a las características químicas y físicas que poseen, se presentan como candidatos ideales para ser utilizados en estudios de sorción de algunos actínidos y lantánidos.

Metodología

Purificación de la arena de mar

El método de purificación de la arena de mar y la producción de circón e hidrogenofosfato de circonio se efectúa por vía húmeda. Tal como se resume en la Figura 1.

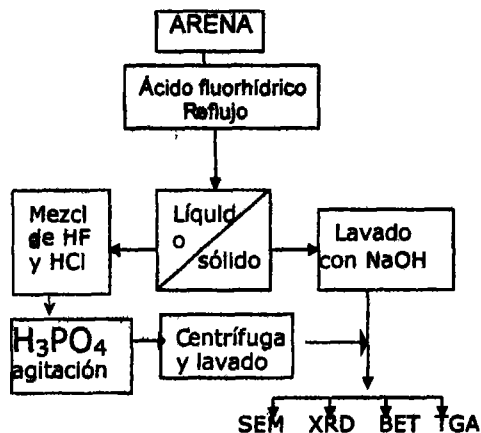


Figura 1. Diagrama de la metodología para la obtención del circón e hidrogenofosfato.

1.1.- Obtención de Circón (silicato de circonio)

La arena de mar se coloca en un crisol de teflón, es humedecida con agua destilada y se adicionan otro tanto del volumen de ácido fluorhídrico, esta suspensión se calienta en baño de arena por espacio de 48 horas adicionando ácido fluorhídrico fresco de manera de mantener el volumen inicial. Pasado este tiempo se separa el excedente de ácido fluorhídrico, lavando varias veces el sólido remanente. Se hace reaccionar al sólido con hidróxido de sodio en solución (1:1), posteriormente se lava con agua caliente, se filtra y se deja secar para hacer su caracterización y comprobar su pureza.

1.2.- Obtención del hidrogenofosfato de circonio (α -ZP)

La fracción de ácido fluorhídrico separada en el proceso anterior es adicionada por goteo lento sobre ácido clorhídrico caliente y en agitación, para evaporar los fluoruros excedentes, esta solución se evapora hasta reducir el volumen a una quinta parte. Sobre esta fracción se agregan pequeñas cantidades de ácido fosfórico concentrado y se agita hasta que aparece un precipitado blanco el cual es lavado, separado y secado.

2.- Caracterización de los compuestos

Una vez que se obtuvieron el circón y el -ZP, se caracterizan y se determina el grado de pureza de cada uno de

ellos por medio del análisis con las técnicas que se describen a continuación.

2.1.- Difracción de rayos X.

Para realizar este análisis se utiliza un difractómetro de rayos X, marca Siemens D5000. Aproximadamente 0.5 g de muestra en polvo, son colocados sobre un vidrio biselado y cubiertos con otro, (éstos tienen un diámetro de 6 cm), se hace girar suavemente uno sobre otro, hasta extender en una capa delgada a la muestra; el vidrio biselado que contiene a la muestra se coloca en un portamuestras metálico y se introduce al difractómetro de rayos X. Así, puede hallarse una coincidencia exacta entre el patrón de difracción de una muestra desconocida y un cristal de referencia (Romero, 1995).

2.2.- Microscopía electrónica de barrido de alto vacío. (SEM)

Para la preparación de la muestra es utilizado el procedimiento, que se aplica a materiales que no son conductores, la muestra se recubre con un laminado de oro (99.999% de pureza) de 20 nm (nanómetros) de espesor para hacerla más conductora y observar los detalles finos de las muestras; posteriormente es colocada en un portamuestras de aluminio, y fijada con una cinta de carbono, para evitar que se mueva, se coloca sobre un soporte que es introducido a la cámara de vacío del microscopio SEM. Posteriormente la muestra es manipulada a través de una computadora. Para este análisis se utiliza el Microscopio electrónico de barrido PHILIPS XL-30 asociado con una microsonda EDAX PHILIPS XL-30.

2.3.- Análisis termogravimétrico y termodiferencial

Los análisis termogravimétrico y termodiferencial, desde la temperatura ambiente hasta 600°C, permitirán determinar la estabilidad del mineral. La temperatura de descomposición es un indicador de su solubilidad, pues las fracciones inestables a ciertas temperaturas, frecuentemente son más solubles que el resto de la molécula (Ordóñez, 1989). Para este tipo de estudios se utiliza el analizador termogravimétrico y termodiferencial TGA-TDA 51 TA instruments acoplado a una computadora Thermal Analyst 2000 TA instruments y con el programa Setaram para el análisis de los termogramas.

2.4.- Análisis de área superficial BET Multipunto.

Este parámetro es importante pues proporciona el área superficial que presentan los compuestos estudiados.

Resultados

Dado que la materia prima es la arena de mar, se presentan las fotografías en la Figura 2.

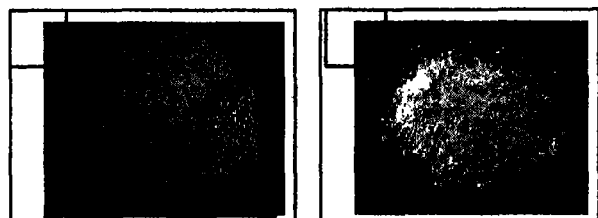


Figura 2. a) Arena de mar y b) Circón.

En donde se aprecia la diferencia de apariencia, que existe entre la arena de mar y el circón ya purificado a partir de ésta

1.- Difracción de rayos X

En la Figura 3 se muestra el difractograma de la arena de mar que fue utilizada como materia prima para obtener al circón y al hidrogenofosfato de circonio, en este difractograma se observa la presencia de diversos compuestos entre ellos, el dióxido de circonio, el circón y el óxido de silicio, pequeñas cantidades de aluminosilicatos y óxidos de hierro. Se observa además un ensanchamiento de los picos, lo que indica que el material no es muy puro.

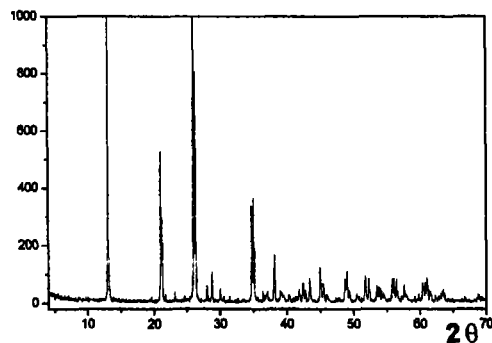


Figura 3. Difractograma de la arena de mar

Después del proceso de digestión ácida de la arena de mar, se separó el circón, que fue identificado de acuerdo a la tarjeta del Joint Committee on Powder Diffraction Standard (JCPDS) No. 6-266. Todos los picos que muestra el difractograma fueron asignados al compuesto, también se puede apreciar que los picos son muy finos, lo que representa gran pureza y cristalinidad del compuesto, como se observa en la Figura 4.

Finalmente, la fracción obtenida por la condensación del circonio soluble sobre el ácido fosfórico, conduce a un

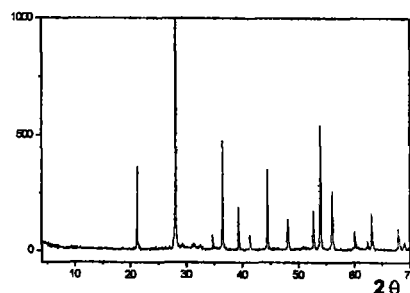


Figura 6. Difractograma del Circón.

compuesto que presenta un difractograma con picos bien definidos, todos ellos corresponden a la tarjeta JCPDS 33-1482, por lo que se aprecia un compuesto puro y libre de impurezas en la Figura 5.

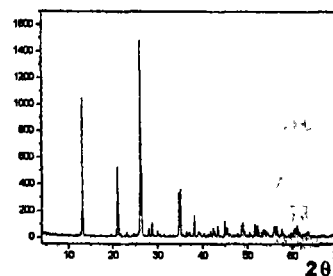


Figura 7. difractograma del hidrogenofosfato de zirconio

2.- Microscopía electrónica de barrido

El análisis por SEM muestra gráficamente la evolución de las etapas del proceso de purificación y producción de los compuestos deseados. Las características morfológicas que presenta la arena antes de ser purificada indican que se trata de un material heterogéneo, de ahí que la muestra se observa que está formada por cristales de diversos colores y con distintas morfologías. Asimismo, se observan pequeñas partículas que se depositan sobre los cristales más grandes. El análisis químico elemental obtenido por EDS mostró que el material está constituido por hierro, aluminio, magnesio en cantidades pequeñas y en mayor proporción se encuentra el oxígeno, el silicio y el circonio, estos últimos son los materiales que componen al silicato de circonio, material de interés en nuestro trabajo.

El silicato de circonio obtenido a partir de la purificación de arena de mar se presenta en la Figura 5, en donde se

aprecia al circón como un granulado fino de tamaño homogéneo y los análisis EDS nos indican que solo existe circonio, oxígeno y silicio. Esto indica que después de haber realizado el tratamiento químico, se logra eliminar a los elementos contaminantes de la muestra, logrando un alto grado de pureza.

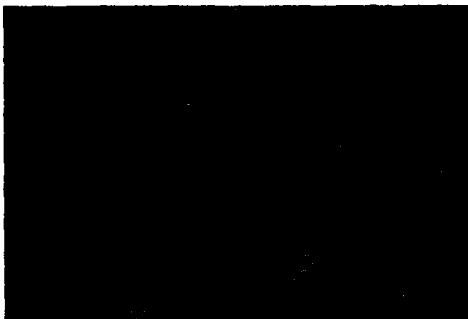


Figura 5. Micrografía del circón

En la micrografía de la Figura 6, que corresponde al hidrogenofosfato de circonio se aprecian arreglos cristalinos típicos de un compuesto único, el análisis EDS indica la presencia de circonio, fósforo y oxígeno, solo con trazas de fluor.



Figura 6. Micrografía del hidrogenofosfato de circonio

3.- Análisis termogravimétrico.

Los análisis termogravimétricos de estos compuestos indican que el circón es altamente estable en el rango del análisis, no así el hidrogenofosfato, que se descompone a 500°C liberando agua y óxidos de fósforo, quedando como residuo al ZrP_2O_7 , que es estable hasta los 1000°C.

4.- Análisis de área superficial BET-Multipunto.

En este análisis se muestra el resultado del área superficial de los compuestos, el resultado para el -ZP es de $3.5 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ mientras que para el circón es de $1.2 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$

Conclusión

La obtención del circón y el -ZP, se realizó exitosamente a partir de arena de mar, proveniente de las costas del pacífico mexicano. Estos compuestos mostraron gran pureza y homogeneidad en el tamaño de grano. Lo que indica que la técnica empleada en su purificación es adecuada para obtener dos productos diferentes de una materia prima, que es abundante en nuestro país.

Bibliografía

- 1.- Amigo, J.M. 1981. *Cristalografía*. Rueda. Madrid, España. P. 254-300.
- 2.- Barrio, P. 1982. *Microscopía electrónica de transmisión*. Universidad Nacional Autónoma de México. México, D.F. p. 235-240.
- 3.- Brown. 1991. *Química, la ciencia central*. Mc. Graw Hill. México. 833-870.
- 4.- Battelle. 1997. *Design guidance for application of permeable barriers to remediate dissolved chlorinated solvents*. Prepared for the Armstrong Laboratory/Environics Directorate, U.S. Air. Force.
- 5.- Drot R. 1998. *Sorption des ions U(VI) ET Eu (III) à l'interface solution-solides phosphatés : étude structurale et mécanismes*. These Le grade de Docteur en Sciences. Université de paris Sud U.F.R. Scientifique D'Orsay.
- 6.- Mackay, .1989. D. M. Environ. *Sci. Technology*. Vol 23. pp. 630-636.
- 7.- Ordoñez Regil. 1989. *Surface modification in natural fluorapatite after uranyl solution treatment*. J. Radioanalytical. Nucl. Chem. pp. 240-241.
- 8.- Puls, R., 1995. *In situ remediation of ground water contaminated with and chlorinated solvents using zero-valent iron: Afiel study*. 209th ACS National meeting. April 2-7, Anaheim, California
- 9.-Powell, R.M. 1998. *Iron Metal for subsurface Remediation. The encyclopedia of enviromental Analysis and Remediation*. Jhon Wiley & Sons, Inc. New York. pp. 4729-4761.
- 10.- Romero, T.E. 1992. *Recuperación de uranio en roca fosfórica y sus derivados*. Universidad Autónoma del Estado de México. Toluca, Edo. de México. Pp. 6, 12, 22-28.