



MX0500035

Congreso Internacional Conjunto Cancún 2004 LAS/ANS-SNM-SMSR/International Joint Meeting Cancun 2004 LAS/ANS-SNM-SMSR
XV Congreso Anual de la SNM y XXII Reunión Anual de la SMSR/XV SNM Annual Meeting and XXII SMSR Annual Meeting
Cancún, Q.R., México, 11-14 de Julio, 2004/Cancún, Q.R., Mexico, July 11-14, 2004

Sorción de Europio en silicato de circonio

Genoveva García Rosales

*Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares
Carretera México-Toluca Km 36.5,
Ocoyoacac, Estado de México 52045, México
gegaromx@yahoo.com.mx*

Asesor: Eduardo Ordóñez Regil

*Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares
Carretera México-Toluca Km 36.5,
Ocoyoacac, Estado de México 52045, México
edo@nuclear.inin.mx*

Resumen

Algunos minerales tienen la propiedad de sorber metales radiactivos en solución, lo que se aprovecha para fabricar barreras de contención, que se colocan en los repositorios de desechos nucleares. Las investigaciones más recientes se enfocan en el desarrollo de nuevas tecnologías encaminadas a la sorción de emisores alfa sobre minerales que eviten su dispersión en el ambiente. En un esfuerzo por contribuir a la comprensión de este tipo de propiedades, se presentan algunos estudios de sorción de Europio III como homólogo del americio, sobre la superficie de silicato de circonio ($ZrSiO_4$). En este trabajo se presentan los resultados de experiencias de sorción así como la interpretación del fenómeno de la formación de especies en la superficie del silicato de circonio.

1. INTRODUCCIÓN

Hoy en día la solución considerada más favorable y segura para la última etapa de gestión de los residuos radiactivos, consiste en almacenarlos en contenedores de metales resistentes a la corrosión, que se guardan en galerías rodeadas con materiales adsorbentes. Estas instalaciones son construidas mediante la interposición de una serie de barreras artificiales a una profundidad de 600 a 1200 m [1]

La principal limitante que se tiene en estos repositorios nucleares es que la capa mineral hospedante, conocida como barrera geológica, por sí sola no evitaría la migración de los desechos radiactivos en casos de contingencias no previstas. Razón por la cual, se ha considerado que otras barreras artificiales colocadas entre la barrera geológica y los contenedores de material radiactivo pueden retardar eficazmente su dispersión al ambiente [2,3] en eventuales casos de fugas radiactivas.

Debido a su alta toxicidad, los emisores alfa de alta actividad deben tener un especial cuidado durante el proceso de almacenamiento de elementos transuránicos. Uno de estos elementos es el americio, los isótopos Am-241 y Am-243 tienen tiempos de vida media de 432 y 7370 años respectivamente, los que representan un grave riesgo de contaminación en el caso de que los contenedores en los que se almacenan los desechos radiactivos llegasen a deteriorarse. Es por eso que se proponen una serie de pruebas para determinar si el circón purificado de las arenas del pacífico mexicano puede cumplir con las condiciones requeridas para confeccionar barreras de retención capaces de sorber a este radionúclido para evitar su dispersión al ambiente [4,5].

Debido a la dificultad que representa trabajar con americio debido a su alta radiotoxicidad y las costosas instalaciones especializadas para su manejo, se utiliza el europio que tiene propiedades químicas homologas con el americio. El samario es un elemento que no presenta radiactividad de manera natural y es fácilmente manejable en un laboratorio normal. Las propiedades nucleares, en este caso, ya no presentan importancia, pues al no haber más transformaciones nucleares en el americio, se espera que solo entren en juego sus características fisicoquímicas. Por tal razón los resultados de la experimentación con el europio son perfectamente extrapolables al hacer el modelado de la migración del americio almacenado en repositorios profundos, ya que ambos forman complejos químicos idénticos en solución y su sorción en la superficie del circón es predecible [6].

2. METODOLOGÍA

2.1. Cinética de Sorción

Para el estudio de la sorción de europio con silicato de circonio se utilizaron 10 tubos, cada uno conteniendo 200 mg de silicato de circonio y 10 mL de KNO_3 0.5 M y se dejaron agitar durante 24 h. Al término de este tiempo se centrifugan las muestras a 2500 rpm, durante 15 minutos para separar la solución de KNO_3 y adicionar 10 mL de solución de europio III, que fueron preparadas de la siguiente manera:

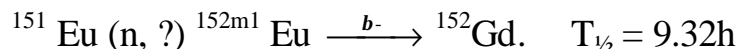
1.- Solución de europio 1×10^{-3} M.

- a) Se calcinan 20 mg de óxido de europio (grado analítico, Merck) a 750°C durante 2 h.
- b) Se deja enfriar y se pesan 11.6 mg de óxido de europio para preparar las soluciones.
- c) Se colocan en un matraz y se adiciona 1 mL de HNO_3 concentrado
- d) Se afora a 100 mL con una solución de HNO_3 1×10^{-3} M.

2.- 1 mL de europio 1×10^{-3} M se diluye en 99 mL de KNO_3 0.5 M y se obtiene una solución 1×10^{-5} M. A la solución final se le adiciona 1ml de trazador de europio.

3.- Preparación del trazador; se toma una alícuota de 1mL de europio de la solución 1×10^{-3} M se diluye en 10 mL de KNO_3 0.5 M. De aquí se toma 1mL y se introduce en un vial de polietileno previamente lavado, se sella se introduce a otro vial más grande que también se sella. En seguida se introduce a una bolsa de polietileno y se cierra. La bolsa es colocada en un tubo de polietileno para ser irradiado en el reactor nuclear Triga Mark III en el Sistema de Irradiación Neumático de Cápsulas, (SINCA) durante 2 minutos con un flujo neutrónico de 1×10^{13} n \cdot cm 2 seg $^{-1}$, que es el mas adecuado para realizar reacciones (n,?).

La reacción nuclear usada en este experimento es la siguiente:



4.- Se prepara una solución con el trazador más 1 mL de la solución 1 y se afora a 100 mL con KNO_3 .

Las muestras se ajustan a un pH de 6 y se colocan a diferentes tiempos de agitación, posteriormente, se centrifugan y se toman alícuotas de 1 mL que son colocados en viales e introducidos a un detector de gamma en donde se mide la actividad de un blanco comparada contra la actividad de la muestra y se determina el % de sorción del europio en ese tiempo, posteriormente se grafican los datos.

2.2. Isotermas de Sorción de Europio.

Considerando el tiempo de contacto en el que se obtiene la mayor sorción de europio, se colocan aproximadamente 25 tubos con 200 mg de silicato de circonio cada uno, se les adicionan 10 mL de nitrato de potasio 0.5 M y se colocan en agitación durante 24 h. Posteriormente se centrifugan y se retira el sobrenadante. Se adiciona la solución que contiene al europio junto con el trazador activado del europio y se ajustan a diferentes pH que van de 0.65 a 9 con ácido nítrico e hidróxido de potasio, para obtener una curva del % de sorción de europio en función del pH. Todo esto con la finalidad de determinar la capacidad de sorción del europio en función del pH sobre el material (ZrSiO_4) en un tiempo de 24 h.

En seguida se centrifugan las muestras, y del sobrenadante se toman alícuotas de 1 mL por cada tubo y se depositan en viales, que son colocados en un analizador multicanal, por espectrometría gamma para determinar la actividad del Eu en el líquido sobrenadante.

Dicha actividad es comparada con la de un blanco, que es el nitrato de potasio con el trazador de europio. En seguida se grafican los datos de pH vs el % de sorción de europio en la superficie del material.

2.3. Estudio de Fluorescencia y Fosforescencia del silicato de circonio y Europio

El estudio de Fluorescencia y Fosforescencia se realizó con el equipo Fluorolog Jobin Yvon Horiba con lámpara de Xenón, en donde la longitud de onda de excitación para fluorescencia fue a 397 nm y para la fosforescencia se realizó un barrido en una longitud de onda de excitación de 397 a 613 nm.

Esta técnica permite identificar la formación de las especies, así como el tiempo de decaimiento. La preparación de la muestra fue la siguiente. Se colocaron en celdas de cuarzo el silicato de circonio, al silicato de circonio con europio $1 \times 10^{-4} \text{M}$ (con un trazados de europio), el nitrato de potasio y se hicieron las mediciones correspondientes. [7,8]

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Cinética de Sorción.

El intervalo de tiempo de agitación fue de 15 min, 30 min, 1 h, 2 h, 3 h, 5.30 h, 17 h y 24 h, se utilizó una solución que contenía un trazador (Europio irradiado en la posición SINCA del Reactor Nuclear Triga Mark III), se ajustó el pH al valor obtenido en el punto isoeléctrico de 6.23. Se pusieron en contacto las muestras a diferentes tiempos seleccionados y posteriormente, se midió la actividad de cada muestra en un detector de partículas gamma para determinar la sorción de europio en la superficie del material. Los resultados obtenidos se ven en la figura 1, en donde a 24 h de contacto se obtiene el máximo de sorción.

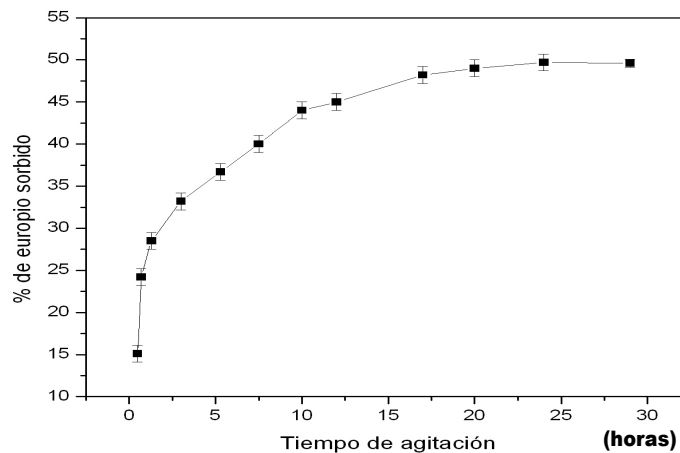


Figura 1. Cinética de sorción del europio sobre el silicato de circonio

3.2. Isotermas de Sorción de Europio.

El intervalo de pH que se estudió fue de 0.3 a 9.6. Los diferentes valores de pH fueron ajustados con hidróxido de potasio y ácido nítrico. Estas soluciones se pusieron en contacto durante 24 h con el silicato de circonio y posteriormente se midieron las actividades en el detector de germanio hiperpuro. De esta forma, se determinó la máxima sorción de europio en la superficie del circonio. A un pH de 6 es donde el material sorbe al europio hasta en un 98%. Los resultados se aprecian en la Figura 2.

Se puede apreciar que la sorción de europio se lleva a cabo dependiendo de dos especies principales; Eu^{3+} que se presenta en un $\pm 80\%$ y $\text{Eu}(\text{NO}_3)^{2+}$ en un $\pm 20\%$, cuando el pH está entre los rangos de 0-6, posteriormente estas especies se modifican para formar otras especies carbonatadas o hidroxiladas (Figura 3). En la primera parte de la isoterma se aprecia que el porcentaje de sorción se encuentra alrededor de 15%, lo que indica que la especie $\text{Eu}(\text{NO}_3)^{2+}$ es indiferente al efecto de pH y se deposita en la superficie del sólido por otro tipo de procesos fisicoquímicos. En la parte de la curva de pH de 4-6, se verifica el proceso de sorción ya que el punto isoeléctrico del sólido es cercano a un pH de 7.2 y el punto de máxima sorción de pH de 6 coincide con el punto de formación de especies carbonatadas, sin que estas puedan interferir con

el proceso de sorción y finalmente, a pH superior de 6 se obtiene una sorción del 98% que corresponde a la sorción de europio aunada a las especies precipitadas en la superficie del circón.

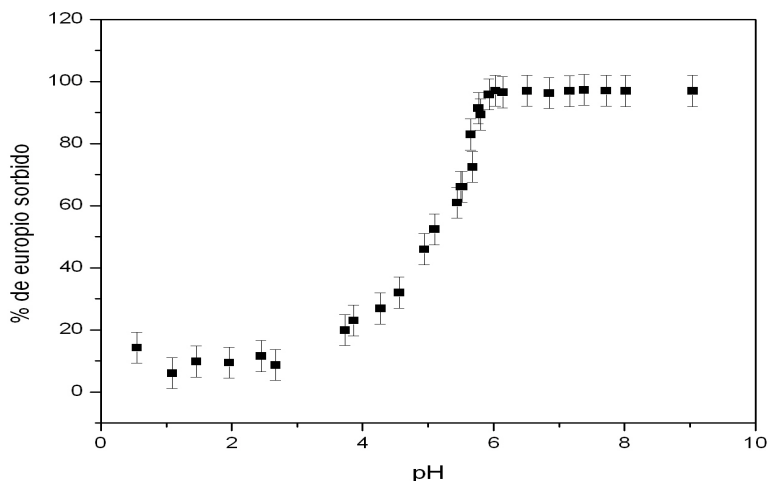


Figura 2. Isoterma de sorción del europio en función del pH.

3.3. Especiación del Europio.

El diagrama de distribución de especies se obtuvo con el programa de cómputo MEDUSA con datos experimentales y considerando que el silicato de circonio no es soluble en medio acuoso y en presencia del nitrato de potasio 0.5 M, europio $2 \cdot 10^{-5}$ M y los carbonatos presentes en el ambiente, se obtuvo el diagrama de especies, tal como se muestra en la Figura 3. De acuerdo con los datos existentes en la literatura, las especies que pueden llegar a formar el europio en concentraciones bajas son mononucleares.

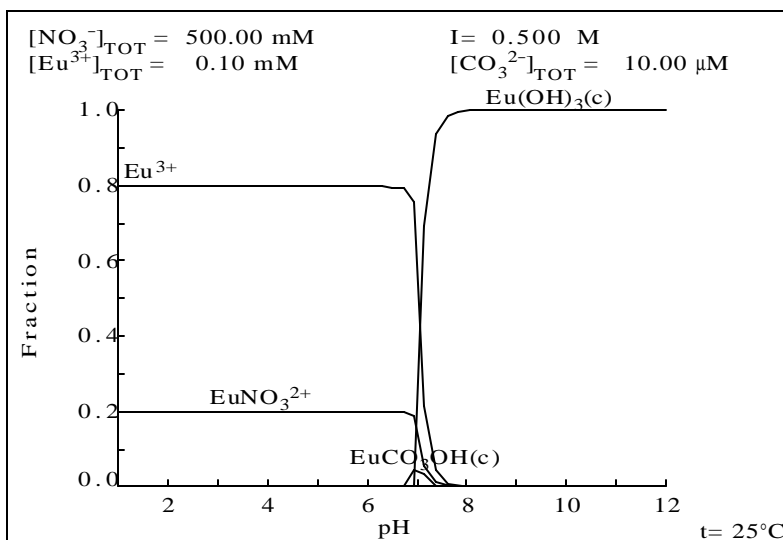


Figura 3. Diagrama de distribución de especies del europio en función del pH

Se observa que el Eu^{3+} y el $\text{Eu}(\text{NO}_3)_2^{2+}$ son estables y constantes en rangos de pH de 0 a 6. Arriba de este pH se comienzan a formar la especie $\text{EuCO}_3\text{OH}_{(c)}$ que se precipita en un pH máximo de 7, y finalmente, la especie $\text{Eu}(\text{OH})_{3(c)}$, que también precipita, de tal forma que este material queda depositado en la superficie del silicato de circonio. [9-10]

3.4. Estudio de Fluorescencia y Fosforescencia del silicato de circonio y Europio

Para determinar la formación de las especies de europio sorbido en el circón, se utilizó la técnica de la luminiscencia. En primer lugar la fluorescencia se desarrolló irradiando las muestra de europio con un haz de excitación de 397nm, con un barrido de emisión de 500 a 700 nm se obtuvieron espectros de las zonas más importantes de la emisión de los picos mas sensibles a este fenómeno. De acuerdo con los datos consignados por la literatura en el espectro completo del europio se aprecian una serie de señales producidas por las transiciones de la relajación de los estados excitados $^5D_0 \rightarrow ^7F_j$ ($j=0-6$). En la primera transición $^5D_0 \rightarrow ^7F_j$, las líneas más intensas son las de $j=1,2$ y 4, y la línea 2 muestra un fenómeno llamado hipersensibilidad, lo que la hace muy sensible a los cambios del medio químico que rodea al átomo. Las transiciones de $^5D_1 \rightarrow ^7F_j$ normalmente son débiles y no tienen valor para el análisis de la especiación en solución.

En la Figura 4 se aprecian los espectros del europio en solución y del circón hidratado, en este caso la señal que aparece en 614 nm del europio perteneciente a la transición $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ de hipersensibilidad. Se muestra primeramente el espectro del nitrato de europio con señales de emisión en 591 y 614.8 son intensas y con una relación de aproximadamente 2.5. En el espectro de nitrato de europio en nitrato de potasio los picos aparecen en el mismo lugar solo cambia la relación de intensidades a 1.33, el circón también exhibe un pico a 577.1 nm debido al circonio, con un aumento del ruido de fondo, finalmente, en el espectro de nitrato de europio sorbido en circón aparecen tres picos, uno debido al circonio y otros dos debidos al europio. El pico de hipersensibilidad se desplaza a campos mas bajos quedando en 613.9 nm, lo que indica que el europio experimenta ciertos cambios en su esfera de coordinación

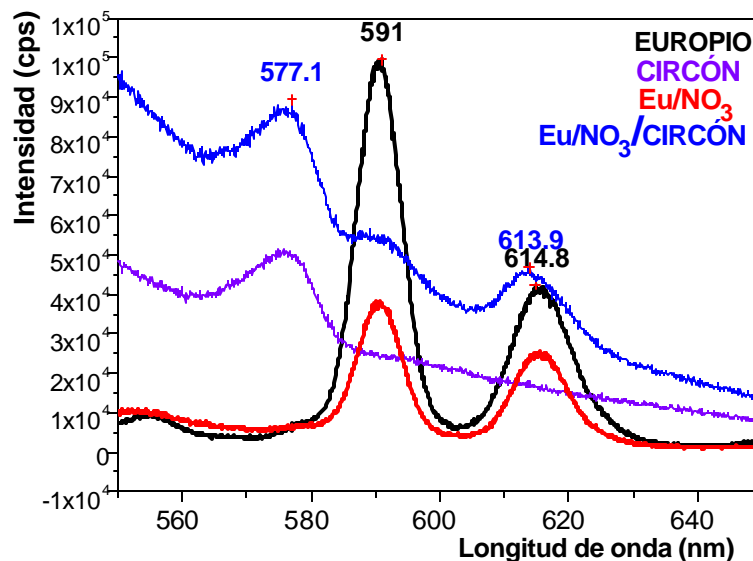


Figura 4. Espectro de fluorescencia del europio y circón

Los estudios de fosforescencia nos dan información acerca de la vida media de las especies formadas. Así en el nitrato de europio se aprecia una señal obtenida con un haz de excitación de 397 nm y una emisión que se fijó en 614.8 nm. En la Figura 5 se muestra la curva de decaimiento producida que da un tiempo de decaimiento de vida de 113 μ seg que coincide bastante bien con el valor reportado en la literatura de 114 μ seg, el espectro de nitrato de europio en nitrato de potasio 0.5 M, conduce a un tiempo de vida de 117 μ seg debido a la alta concentración de nitratos que impiden una relajación rápida del europio. En la curva del circón la emisión se cambió a 577 nm y el tiempo de vida resultante fue de 54 μ seg. Finalmente el espectro producido por el europio sorbido en el circón produce un espectro que se deconvoluciona en dos componentes, uno de 56 μ seg que pertenece al circón modificado por la hidratación con solución de nitrato de potasio 0.5 M y otro de 137 μ seg que pertenece al europio, el incremento en el tiempo de relajación es debido al enlace que se forma en la primera esfera de hidratación que solvata al europio y lo retiene de manera eficaz (comunicación personal del Dr. Jean Claude Bunzli).

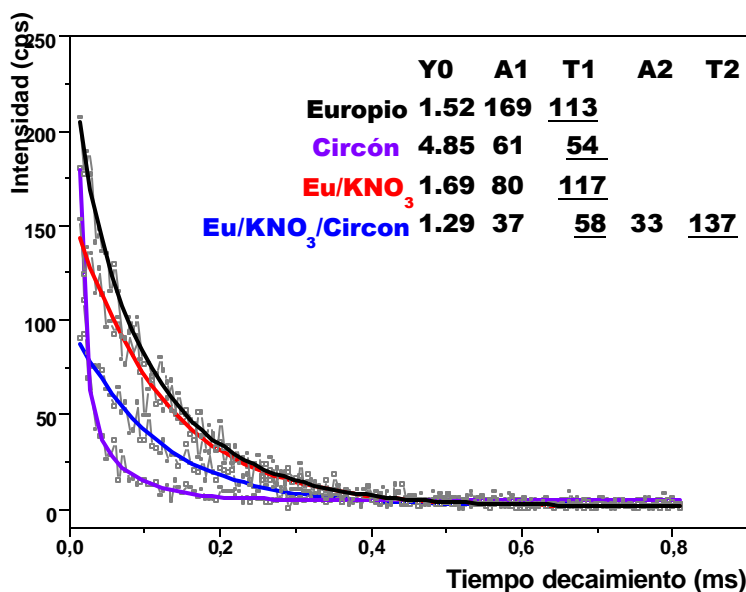


Figura 5. Espectros de fosforescencia de europio-III sorbido sobre circón.

4. CONCLUSIONES

El silicato de circonio a parte de ser utilizado en la fabricación de cerámicos y como refractario en algunos artículos, ha sido utilizado en la sorción de materiales radiactivos y de acuerdo con los resultados de sorción, es un material adecuado para retener en la superficie hasta un 98 % de material radiactivo en un tiempo de 24 h, con la formación de especies químicas establecen un rango de pH, tal como lo muestra la modelación con el paquete MEDUSA. Los resultados obtenidos con fluorescencia y fosforescencia nos muestran que las especies de europio sorbidas en la superficie del circón son las mismas que se encuentran en disolución. Con este trabajo queda demostrado que otra de las aplicaciones que puede tener el circón, es en la fabricación de

barreras reactivas permeables para la sorción de contaminantes en agua. Esto representaría una alternativa mas, tanto para aguas residuales como para el confinamiento de desechos radiactivos, debido a las características químicas del circón.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo es auspiciado por el CONACYT, bajo el proyecto 36348-E.

.

.

REFERENCIAS

1. Ray D. "Nuclear Waste: What good licit? Studio presented in the nuclear waste symposium tennesse". *Law Rieview*. **53**, 3-5 (1986).
2. Ordoñez-Regil E. "Surface modification in natural fluorapatite after uranyl solution treatment" *Journal Radionalytical Nuclear Chemistry*. 240-241 (1989).
3. Guillaumont O. "Radiochemical approaches to the migration of elements from a rawest repository". *Radiochemical Acta*. **66/67**, 231-242 (1994).
4. Chunli L. "The migration of radio nuclides ^{237}Np , ^{238}Pu , Am in a weak loess aquifer: A field column experiment. *Radiochemical Acta*. **89**, 519-522 (2001).
5. Drot R. "Sorptions disions U (VI) et Eu III á l'interface solution-solides phosphatés étude structurale et mécanismes". Thésés de grade de Docteur en Sciences. Université á Paris Sud U.F.R. Scientifique.
6. Kraayenhof R., Visser A. and Gerritsen H., *Fluorescente Spectroscopy, Imaging and Probes*, Springer, Verlag Berlin, Germany (2002).
7. Lakowicz J., *Principles of Fluorescence Spectroscopy*, Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York, USA (1999).
8. Bünzli.J. and Choppin G. , *Lanthanide Probes in life, Chemical and Earth Sciences,Theory and Practice*, Elsevier, New York , USA (1989).
9. Chaussedent A. "Molecular dynamics study of ^{3+}Eu in an aqueous solution: luminescence spectrum from simulated environments".*Philosophical Magazine*. **77/2**, 681-688 (1998).
10. Tulock J. "Investigating hydrolytic polymerization of aqueous zirconium ions using the fluorescent probe pyrenecarboxylic acid." *J. Physic. Chem*. **106**, 3568-3575 (2002).