



MX0500342

Sorción de ^{60}Co en sólidos inorgánicos

Granados Correa F.,^{1,2} Bertin Mardel V.² y Bulbulian Garabedian S.¹

¹ Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares,
Departamento de Química, A.P. 18-1027. Col. Escandón, Del. Miguel Hidalgo. C. P. 11801, México. D.F.

² Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa,
Av. San Rafael Atlixco. No. 186, A.P. 55-532. C. P. 09340, México, D. F.

Resumen

Se investigó el comportamiento de sorción del ^{60}Co en solución acuosa bajo condiciones estáticas a diferentes valores de pH de la solución acuosa (1, 3, 5, 7, y 10) sobre, MgO , MnO_2 , SnO , TiO_2 , carbón activado e hidrotalcita calcinada. Se encontró que los mejores sorbentes del ^{60}Co fueron el MnO_2 , carbón activado y TiO_2 , cuya sorción se incrementó al incrementar el valor del pH de las soluciones acuosas, en el caso de los óxidos hidratados, el ^{60}Co interactuó con la superficie cargada eléctricamente de los sorbentes, que depende del pH de la solución y del punto de carga cero (zpc) del sorbente.

1. Introducción

Los desechos radiactivos líquidos plantean graves problemas en los tratamientos de descontaminación, por el gran volumen que ocupan y por su variada composición química. La descarga de materiales radiactivos en solución acuosa al ambiente, es un problema actual que puede resolverse por la sorción de éstos en materiales sólidos. La selección del sólido inorgánico en particular, está gobernada principalmente por su capacidad y selectividad para remover ciertas especies de un desecho líquido. En la literatura especializada se conocen numerosos compuestos con buenas propiedades de sorción:⁽¹⁻⁵⁾ aluminosilicatos, ferrocianuros, óxidos hidratados.

Entre los materiales inorgánicos más importantes que se han utilizado para la retención de impurezas presentes en el agua, se encuentran los siguientes: el carbón activado, TiO_2 , MnO_2 y SnO . Estos sólidos también son útiles para las separaciones radioquímicas,⁽⁶⁻¹⁰⁾ ya que son altamente selectivos, resistentes a los procesos químicos, a los cambios de temperatura y a la radiación, y presentan propiedades más convenientes que los sorbentes orgánicos comerciales o naturales que se utilizan, puesto que estos últimos se descomponen con la radiación.

El ^{60}Co es un componente común de los desechos radiactivos líquidos que se producen en los procesos nucleares. Debido a su amplia aplicación en el campo de la

medicina nuclear, por su vida media radiactiva de 5.3 años y por su energía gamma, es importante retenerlo y separarlo del agua.

2. Metodología

2.1. Reactivos y materiales

Se usaron los siguientes materiales de grado analítico, sin posterior purificación: carbón activado, (Aldrich Co.), TiO_2 (Baker, 99.9% de pureza; zpc= 6.7), MnO_2 (Baker, 99% de pureza; zpc= 4.5), MgO (Merk, 97% de pureza; zpc= 12.4) y SnO (Baker, 99.7% de pureza; zpc= 6.6). La hidrotalcita fue preparada según Sato *et al.*⁽¹¹⁾, y calcinada a 500 °C durante 5 horas. Se usó agua desionizada. Las áreas superficiales, se determinaron por el método de Brunauer-Emmett-Teller (BET) mediante un analizador Micromeritics Gemini 2360. Se midió el volumen total de poro (V_p) de todos los sólidos y se calcularon los valores promedio de radio de poro (r_p). La relación del volumen total de poros y el área superficial BET (S_{BET}) se determinó mediante la siguiente ecuación:⁽¹²⁾

$$\frac{V_p}{S_{\text{BET}}} = \frac{r_p}{2}$$

2.2. Preparación del ^{60}Co

El ^{60}Co radiactivo se obtuvo por irradiación con neutrones térmicos de una solución de 1 mL de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ $1.0 \times 10^{-2} \text{ M}$, en el reactor Triga Mark III del Centro nuclear con un flujo de neutrones aproximado de 10^{12} a $10^{13} \text{ n. cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ en la posición SIFCA (sistema fijo de cápsulas) durante 20 minutos. El pH de las soluciones de cobalto se ajustó por adición de soluciones acuosas de NH_4OH o HNO_3 y se midió con un potenciómetro calibrado. El ^{60}Co fue identificado por sus energías gammas características (1173 y 1322 keV) usando un detector de Ge/hiperpuro acoplado a un analizador multicanal de 4096 canales, previamente calibrado con fuentes radiactivas de: ^{204}Tl (70.84 keV), ^{22}Na (511 y 1274.5 keV) y ^{137}Cs (662 keV). El programa MEDUSA⁽¹³⁾ se utilizó para estimar las especies químicas encontradas por electroforesis de alto voltaje.

2.3. Estimación de las especies químicas del ^{60}Co en solución acuosa por electroforesis

Las diferentes especies químicas del ^{60}Co , se identificaron por electroforesis de alto voltaje. Esta separación se llevó a cabo ajustando la solución del ^{60}Co a diferentes valores de pH. Los valores de pH elegidos fueron 1, 3, 5, 7 y 10. La técnica conveniente para analizar concentraciones muy bajas de material radiactivo presente en soluciones acuosas, es la electroforesis de alto voltaje. Las especies químicas tanto catiónicas como aniónicas de los isótopos radiactivos, se desplazan en una tira de papel según su carga y masa. Para este propósito, se usaron tiras de papel Whatman de 1.0 cm de ancho por 60 cm de largo. Las tiras de papel se impregnaron con una solución electrolítica. Esta se preparó mezclando diferentes proporciones de HNO_3 y NH_4OH 0.01M según el valor del pH estudiado. Se depositaron 100 L de cada solución obtenida de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, en el origen de la tira de papel (0 cm). Se utilizó un voltaje de 2000 V durante 30 minutos. Una vez completada la electroforesis, se secó el papel con aire y se cortó en fracciones de 1 cm de largo. Se analizó el ^{60}Co en cada fracción de papel por espectrometría gamma. Los porcentajes de las especies químicas se calcularon usando la actividad relativa del radioisótopo.

2.4. Experimentos estáticos

Para medir la sorción del ^{60}Co en los materiales inorgánicos, a diferentes valores de pH, se llevaron a cabo experimentos estáticos a temperatura ambiente. Se mezclaron, en viales de vidrio, porciones de 100 mg del sorbente inorgánico con 10 mL de solución original de ^{60}Co a diferentes valores de pH (1, 3, 5, 7 y 10). Se agitaron las mezclas de sorbente y solución durante 24 horas. El líquido fue separado de la fase sólida por centrifugación (5 minutos a 3000 RPM). Se determinó el pH final de la solución (pH_i) con la ayuda de un potenciómetro cali-

brado. Se tomó una alícuota de 5 mL para medir la actividad gamma residual del ^{60}Co en la solución. Finalmente se comparó la radiactividad de la alícuota con una muestra patrón de la solución original de ^{60}Co .

3. Resultados y discusión

En la Tabla 1, se muestran las áreas superficiales, volumen de poro y radio de poro de los materiales inorgánicos sintéticos usados como sorbentes. El carbón activado es el único que tiene un área superficial BET multipunto alta de $1247.78 \text{ m}^2/\text{g}$, le siguen la hidrotalcita calcinada y el MgO con áreas superficiales de $96.47 \text{ m}^2/\text{g}$ y $27.66 \text{ m}^2/\text{g}$ respectivamente, las cuales se encuentran entre los intervalos reportados en la literatura para cada sólido inorgánico.

Tabla 1. Áreas superficiales, volúmenes de poro y radio de poro de los materiales inorgánicos.

Sorbente	Área superficial BET multipunto (m^2/g)	Volumen de poro (cm^3/g)	Promedio de radio de poro (cm)
Carbón activado	1247.78	0.7002	1.12×10^{-5}
TiO_2	10.57	0.0201	3.80×10^{-5}
MgO	27.66	0.0450	3.25×10^{-5}
SnO	0.47	0.0001	0.42×10^{-5}
MnO_2	0.56	0.0005	1.80×10^{-5}
Hidrotalcita calcinada	96.47	0.0585	1.21×10^{-5}

3.1. Especiación del ^{60}Co en solución acuosa por electroforesis

La Figura 1 muestran los análisis por electroforesis de alto voltaje del ^{60}Co como una función del pH_i de la solución (1, 3, 5, 7 y 10). El ^{60}Co , forma cationes bivalentes en solución acuosa, en el intervalo de pH estudiados (pH_i de 1 a 10). Mediante electroforesis de alto voltaje, se encontró una especie catiónica bivalente, probablemente Co^{2+} , de acuerdo al programa MEDUSA⁽¹³⁾. Por los trabajos reportados por Flores et al.⁽¹⁴⁾ y por Baes y Mesmer⁽¹⁵⁾, la especie catiónica de cobalto bivalente, se encuentra como la especie química octaédrica $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$. En nuestras condiciones experimentales, la especie divalente del cobalto, es el único producto que aparece en todo el intervalo de pH estudiado.

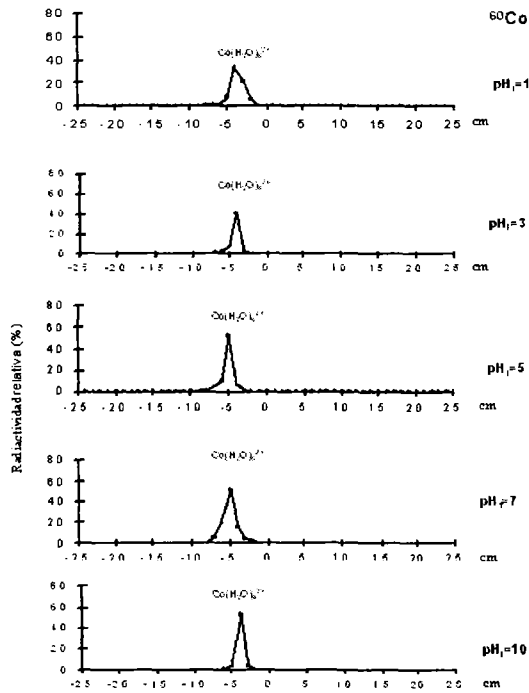


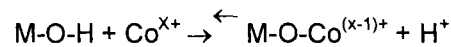
Fig. 1. Electroforesis de alto voltaje de una solución de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ a diferentes valores de pH.

3.2. Sorción de ^{60}Co

La Figura 2 muestra la sorción de ^{60}Co en varios materiales inorgánicos a diferentes valores de pH. El ^{60}Co no se sorbe eficientemente en MgO en el intervalo de pH estudiado, alcanzó una máxima sorción de $35.4 \pm 1.3\%$ a pH_f de 10.8. Se observa que la sorción de ^{60}Co incrementa ligeramente al aumentar el valor de pH. Se encontró en cambio, que el ^{60}Co se sorbe en el TiO_2 (Fig. 2b) con mayor eficiencia a valores de pH alcalinos, alcanzando una máxima sorción de $69.1 \pm 1.8\%$. La sorción de ^{60}Co en MnO_2 fue la más eficiente y se favoreció también en medio alcalino, se observa que la retención se incrementa gradualmente al aumentar el pH, alcanzando una máxima retención de 90.8 ± 1.1 . En el caso del SnO , su capacidad de sorción es muy baja, ya que solamente alcanza un máximo de $9.61.9\%$ a valores de pH alto, sin embargo su comportamiento de sorción, es similar al de los otros óxidos hidratados estudiados, específicamente al MgO , TiO_2 y MnO_2 , porque aumenta con el pH. La sorción de ^{60}Co sobre carbón activado, presenta un comportamiento semejante al de los óxidos hidratados antes mencionados, se observa que la sorción de ^{60}Co se favorece en condiciones alcalinas, alcanzando un máximo valor de $90.11.3\%$. La Figura 2c, muestra la sorción de ^{60}Co sobre

la hidrotalcita calcinada, muestra que este material inorgánico, sorbe poco al ^{60}Co , ya que solamente alcanza una máxima sorción de $20.3 \pm 1.7\%$

En los óxidos hidratados estudiados, el cobalto interactúa con la superficie de los sólidos debido a que estos adquieren carga eléctrica. Los materiales pueden adquirir carga eléctrica por reacciones que involucren grupos funcionales (H^+ , OH^-) sobre la superficie del mineral y iones en solución; este tipo de carga es variable y depende del pH de la solución y el punto de carga cero (zpc). La interacción de los iones metálicos en la solución y los grupos hidroxilo presentes en la superficie de los sólidos a pH altos, puede atribuirse a un simple proceso de atracción de cargas o por un mecanismo de intercambio iónico representado por la siguiente ecuación:



De esta ecuación, podemos ver que en los óxidos hidratados, los iones cobalto en solución acuosa, se depositan sobre la superficie (bajo condiciones de pH alto: concentración baja de H^+). Por lo tanto, es importante notar que la formación de especies catiónicas hidratadas como: $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ mejora la retención de este radioisótopo sobre dichos óxidos.

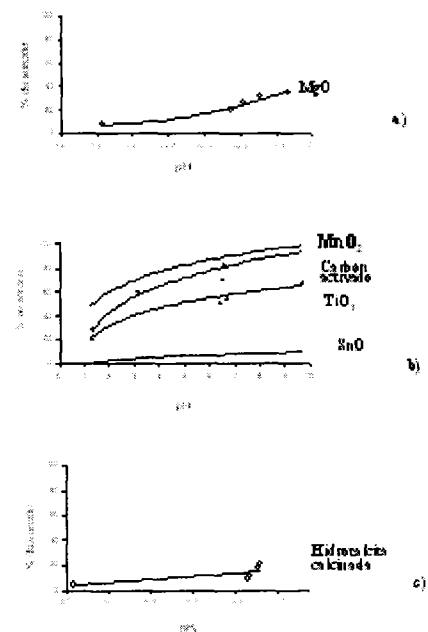


Fig. 2. Sorción de ^{60}Co en sólidos inorgánicos a diferentes valores de pH final.

Como se observa en la Fig. 2, los mejores sorbentes son MnO_2 , carbón activado y TiO_2 , cuya sorción se incrementa al incrementar el valor del pH de las soluciones. Los sólidos; MnO_2 , carbón activado y TiO_2 , presentan propiedades de intercambio catiónico a altos valores de pH, debido a que en un medio ácido, la superficie de los sólidos se carga positivamente, resultando que la sorción de especies catiónicas sea baja. El caso contrario sucede a condiciones del medio alcalino, aquí la superficie se carga negativamente y como resultado, la sorción de ^{60}Co es alta a condiciones alcalinas, dependiendo del punto de carga cero (zpc) de cada sólido. En el caso específico del SnO no presenta buenas propiedades sortivas del ^{60}Co probablemente debido a su baja área superficial.⁽¹²⁾ En la sorción de ^{60}Co sobre hidrotalcita calcinada, se observó que este material no retiene en cantidad apreciable al ^{60}Co , este comportamiento es el esperado ya que como se describió anteriormente la única especie química del cobalto en solución acuosa es una catiónica divalente, que no puede por su carga, intercambiarse con la hidrotalcita, considerada un intercambiador aniónico.

4. Conclusiones

Los resultados muestran que la mayoría de los materiales inorgánicos estudiados fueron capaces de remover al ^{60}Co en solución acuosa, a diferentes valores de pH con diferentes grados de eficiencia, principalmente por atracción eléctrica o intercambio iónico. Además se ha mostrado que es posible tener una buena estimación de la especiación del ^{60}Co en solución acuosa a diferentes valores de pH, usando la electroforesis de alto voltaje. Estos resultados tienen importantes consecuencias prácticas desde el punto de vista del tratamiento de los desechos líquidos radiactivos.

Agradecimientos

Agradecemos el apoyo financiero otorgado por el CONACYT.

Referencias

1. Hernández, B. E., Granados, C. F., (1999). *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 242, 1, 111-114.
2. Tranter, T. J., Herbst, R. S., Todd, T. A., Olson, A. L., (2002). *Advances in Environmental Research.* 6, 2, 107-121.
3. Abou-Mesalam, M. M., (2002). *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 252, 3, 579.
4. López, F. O., Canoba, A. C., (2002). *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 252, 3, 515-518.
5. Raje, N., Swain, K. K., (2002). *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 253, 1, 77-80.
6. Serrano, J., Granados, F., Bertin, V., Bulbulian, S., (2002). *Sep. Sci. Technol.* 37, 2, 239-341.
7. Mondino, A. V., Manzini, A. C., Cerutti, G. L., Igllicki, F. A., Novello, N. A., (2002). *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 253, 2, 205-208.
8. Parks, G. A., (1965). *Chem. Rev.* 65, 177-198.
9. Kim, D. W., (2003). *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 252, 3, 179-182.
10. Hyun, S. P., Cho, Y. H., Hahn, P.S. Kim, S. J., (2001). *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 250, 1, 55-62.
11. Sato, T., Fujita, H., Endo, T., Shimada, M., Tsunamishima, A., (1998). *React. Solids.* 5, 219-228.
12. Lowell, S., (1979). *Introduction to Powder Surface Area; Interscience Publishers, Toronto, Canada, 64-65.*
13. Puigdomenech, I., (1999). *Program MEDUSA: Make Equilibrium Diagrams Using Sophisticated Algorithms.* <http://www.inorg.kth.se/Reserach/Ignasi/Index.html>.
14. Flores, E. R.M., Olguín, M. T., Solache-Ríos, M., Longoria, G. S. C., Bulbulian, S., (1998). *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 238, 1-2, 199-201.
15. Baes, C. F., Mesmer, R. E., (1976). *The Hydrolysis of Cations; Wiley and Sons; New York, 253-257.*