

# LA QUIMICA EN EL ALMACENAMIENTO DE DESECHOS RADIOACTIVOS

*Dra. Verónica E. Badillo Almaraz.*

CREN/UAZ. C. Ciprés No. 10, Fracc. La Peñuela, 98068 Zacatecas, Zac.

## 1 RESUMEN

La energía es un requisito indispensable para el desarrollo seguro y durable de cualquier país. Frente a este reto crucial para el futuro de nuestro país, la energía nuclear ofrece múltiples ventajas. Sin embargo, la utilización armoniosa de la energía nuclear precisa de responder a las preocupaciones del público respecto al impacto que tienen las actividades nucleares en el medio ambiente. Las investigaciones a nivel mundial para proporcionar soluciones técnicas seguras y eficaces para decidir el destino final de los desechos nucleares han involucrado a la química en todas sus disciplinas. Este trabajo resalta ciertos aspectos químicos que intervendrán en la toma de decisiones relacionadas con un eventual almacenamiento subterráneo de desechos radiactivos de vida media larga.

## 2. INTRODUCCION

Desde hace varios años, en los países que han optado por el ciclo cerrado del combustible nuclear, entre ellos Francia, se desarrollan procesos industriales para confinar las soluciones acuosas radioactivas que provienen del tratamiento de desechos y se realizan numerosos estudios para seleccionar materiales aptos para confinar e inmovilizar los radionúclidos [1].

El objetivo de confinar los desechos es de hacer que pierdan toda su nocividad y garantizar una inmovilidad efectiva y durable de los radionúclidos que ellos contienen. Para lograr esto, se requieren dos operaciones complementarias: la inmovilización que consiste en incorporar los desechos en el seno de una matriz (cemento, vidrio, asfalto) dependiendo del tipo de desechos; y el embalaje de esta matriz de desechos en un contenedor formado de una o varias capas de distintos materiales (p.ej. acero inox.). Al conjunto resultante se le llama **bloque** de desechos.

A pesar del confinamiento en matrices de vidrio de los desechos nucleares de actividad elevada HLW (*high-level waste*) y de vida media larga, algunos problemas persisten. Por un lado su nocividad subsiste durante periodos de tiempo muy largos de miles de años y por otro lado su radiactividad se traduce en un desprendimiento térmico importante, que necesita disposiciones especiales de almacenamiento. Los desechos vitrificados deben por lo tanto permanecer aislados de la biosfera durante largos periodos de tiempo, por lo que enterrar los desechos en formación geológica profunda parece ser el modo apropiado de almacenarlos.

En un almacenamiento subterráneo, los bloques de desechos vitrificados se rodearán con barreras de confinamiento suplementarias con el fin de protegerlos más eficazmente, por lo que se interpondrán arcillas compactadas o cemento (barrera tecnológica o artificial) entre los bloques y la roca-huésped (barrera geológica). Con esto se persigue una doble función: primero retardar la llegada de agua hacia los bloques de desechos y segundo limitar el flujo de la solución contaminada hacia el exterior atrapando los radionúclidos liberados en los distintos materiales que encuentren a su paso.

Este escenario de corrosión de contenedores, alteración de matrices y barreras de confinamiento, y la consecuente dispersión de radioelementos por las aguas subterráneas corresponde a las condiciones que reinarán en un almacenamiento subterráneo después de miles de años, cuando las presiones de agua se habrán reequilibrado en el medio geológico. Es así que se fundamenta la importancia de disponer de modelos de predicción cuantitativa de los procesos geoquímicos que controlan la migración de radionúclidos, especialmente los procesos de retención [2]. Primeramente los científicos se encargan de comprender estos fenómenos realizando experimentos en laboratorio o bien observando análogos naturales (vidrio volcánico, reactor natural

de Oklo, etc.). Los principales fenómenos que se estudian son los relacionados con el agua, el calor y las radiaciones emanadas de los propios bloques.

Para el caso específico de simular el fenómeno de la retención en medio acuoso, se proponen en la literatura varios modelos que aplican la ley de acción de masas. Así tenemos la Teoría del Intercambio Iónico utilizada con gran éxito en la retención de actínidos [3, 4] en arcillas purificadas. Esta teoría se aplica desde hace mucho tiempo en las resinas intercambiadoras de iones [5] y define implícitamente a la interfaz como una fase eléctricamente neutra. Por el contrario, los modelos de formación de complejos, los más utilizados en la literatura, consideran a la interfaz como una fase cargada eléctricamente.

En este trabajo se reportan los resultados de algunas investigaciones que aplicaron la Teoría del Intercambio Iónico para explicar la retención de tres actínidos (americio trivalente, neptunio pentavalente y uranio hexavalente) en dos tipos de minerales seleccionados como componentes de una barrera artificial: las arcillas y las apatitas.

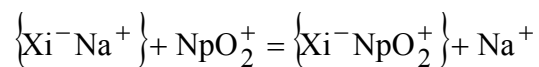
### 1. Retención del Neptunio

El neptunio 237 es un radionúclido de vida media larga ( $2.2 \times 10^6$  años) presente en el inventario de un combustible irradiado de óxido de uranio.

Una sola especie catiónica está presente en solución, la forma libre  $\text{NpO}_2^+$ . En solución acuosa, el neptunio (V) forma principalmente complejos neutros o aniónicos con los iones  $\text{OH}^-$  y  $\text{CO}_3^{2-}$  reportados por Riglet [6]. La formación de complejos fosfato se ha reportado recientemente en la literatura [7].

En solución acuosa conteniendo sodio y en presencia de carbonato, el neptunio puede formar los siguientes precipitados:  $\text{NpO}_2(\text{OH})$ ,  $\text{NaNpO}_2(\text{OH})_2$ ,  $\text{NaNpO}_2(\text{CO}_3)$ ,  $\text{Na}_3\text{NpO}_2(\text{CO}_3)_2$ .

Pocos son los trabajos en donde se toma en cuenta la química en solución del neptunio para estudiar el fenómeno de retención en fases minerales. Dolo [8] estudia la retención de Np en una arcilla (kaolinita-esméctica) y Gorgeon [3] estudia la fijación de Np en dos arcillas purificadas, esméctica e hilita. Estos materiales aluminosilicatados presentan una afinidad importante por este radioelemento a distintas condiciones fisicoquímicas. Los resultados experimentales de estos dos autores se analizaron aplicando un modelo termodinámico de simulación de la retención, la Teoría del Intercambio Iónico, llegando a la conclusión de que el Neptunio se fija según el siguiente equilibrio de intercambio:



donde:  $\{ \text{Xi}^- \text{Na}^+ \}$  = representa diferentes tipos de sitios reactivos en la superficie del sólido saturado de iones  $\text{Na}^+$  (ver [3, 4 y 5])

Badillo-Almaraz [9] estudia la fijación de Np en un material fosfatado: la hidroxiapatita. El número de parámetros a controlar fue muy importante dada la química compleja del mineral apatita en solución acuosa que pone en juego los equilibrios de hidrólisis del calcio y los equilibrios de disociación del ácido fosfórico, sin mencionar la pluralidad de sitios reactivos del mineral hidroxiapatita. El autor obtiene el coeficiente de distribución  $K_d$  para medir la repartición global del actínido entre la solución y el mineral apatita en función del valor del pH de la solución.

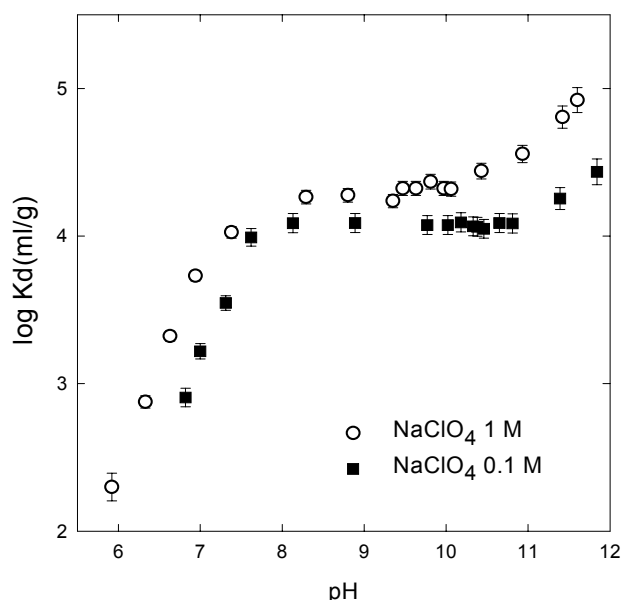
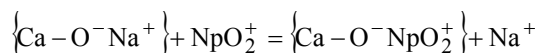


Figura 1 - Variación del coeficiente de distribución del Np(V) con el pH  
 Proporción sólido/solución = 20 mg/l  
 $[Np] i = 3.6 \times 10^{-6} M$

Haciendo una simplificación extrema del sistema, el autor logró demostrar que la especie  $NpO_2^{2+}$  se fija efectivamente sobre la superficie de este mineral según el siguiente equilibrio:



donde:  $\{Ca - O^- Na^+\}$  = único sitio reactivo considerado en la simulación de la retención, sin lograr determinar las constantes de selectividad  $Na^+/NpO_2^+$ .

## 2. Retención del Americio

El Americio, actínido menor, cuyos dos isótopos son de vida media larga, 341 (432 años) y el 243 (7380 años) se encuentran presentes en el inventario de un combustible de óxido de uranio. En solución acuosa, el grado de oxidación más estable del americio es III. Las otras valencias IV, V y VI pueden existir bajo ciertas condiciones especiales de potencial y de pH. El americio trivalente forma fácilmente complejos con aniones que se encuentran en solución acuosa como hidroxilos, carbonatos, fosfatos [10]. Esta formación de complejos puede continuar hasta la obtención de especies insolubles.

Las especies catiónicas libres o hidrolizadas que se pueden fijar son  $Am^{3+}$ ,  $Am(OH)^{2+}$ ,  $Am(OH)_2^+$  o bien aquellas que forman complejos carbonatados o fosfatados  $AmCO_3^+$ ,  $AmH_2PO_4^{2+}$ . Los precipitados que controlan la concentración en solución acuosa son  $Am(OH)_3 \downarrow$  y en presencia de carbonatos es  $AmOH(CO_3) \downarrow$  [10]. Si la solución contiene iones fosfatos, el precipitado que controla la concentración en solución es  $AmPO_4 \cdot xH_2O$ , un fosfato muy insoluble (ver figura 2).

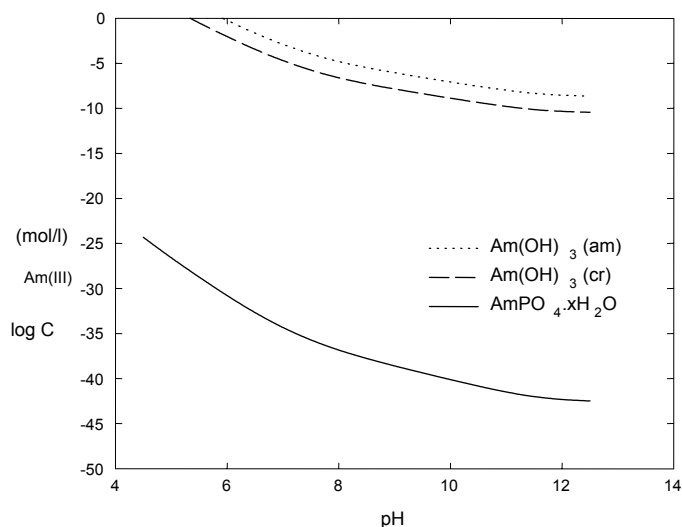
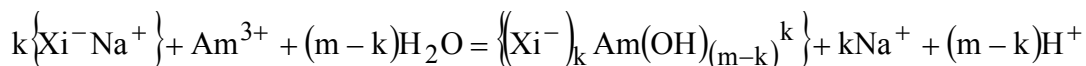


Figura 2-. Curvas de solubilidad del Am (III) calculadas en NaClO<sub>4</sub> 0.1 M

Estos diagramas muestran que la solubilidad del americio es muy pequeña. El compuesto que limita la concentración del americio en solución es AmPO<sub>4</sub>·xH<sub>2</sub>O<sub>(am)</sub>, un fosfato insoluble muy difícil de evitar, ya que se tendría que trabajar a concentraciones inferiores a 10<sup>-15</sup> M en americio.

Como podemos observar, el americio puede existir en diversas formas catiónicas, lo que multiplica la existencia de los equilibrios químicos responsables de la retención de este elemento en una fase mineral. A pesar de esto, Gorgeon [3], aplicando una metodología rigurosa, demuestra cuales son las especies cationicas más fuertemente adsorbidas para este elemento metálico en trazas (por ejemplo las especies hidrolizadas) como son Am(OH)<sup>2+</sup>, Am(OH)<sub>2</sub><sup>+</sup> según el siguiente equilibrio general de retención:



Obteniendo los coeficientes de selectividad para cada equilibrio químico de retención en el que se ve involucrado el americio en los distintos sitios reactivos que posee el mineral arcilloso.

Dolo [8] concluye en su trabajo que hay una fijación simultanea de las especies Am<sup>3+</sup> y Am(OH)<sup>2+</sup> considerando dos tipos de sitios reactivos presentes en la superficie del mineral estudiado.

Badillo-Almaraz [9] estudia la fijación de americio en trazas en un material fosfatado: la hidroxiapatita. Los valores de K<sub>d</sub> que obtiene en función del valor del pH de la solución se muestran en la siguiente figura:

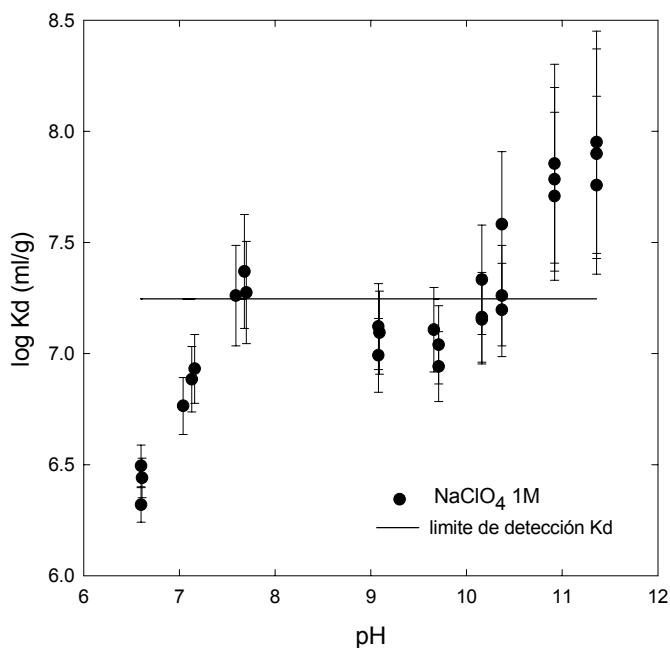


Figura 3 - Variación del coeficiente de distribución del Am(III) con el pH  
 Proporción sólido/solución = 20 mg/l, [Am]i =  $5.2 \times 10^{-8}$  M

Debido a que la disolución de la apatita libera iones fosfato, el autor explica la retención de este ion metálico en una apatita por la formación de un precipitado. Los diagramas de solubilidad teóricas en función del pH obtenidos a partir de constantes reportadas en la literatura [10] se presentan en la figura 2.

### 3. Retención del Uranio

Existen dos isótopos naturales del uranio (235 y 238). Se les encuentra en la forma de óxido de mineral, la pechblenda  $U_3O_8$ ; siendo el uranio 238 el constituyente mayor. El uranio 235 es físil y es la base de la producción electro-nuclear.

En solución acuosa los estado de oxidación III, IV y V son muy inestables, los dos primeros se oxidan por el agua, el uranio V dismuta. Es por esto que el estado de oxidación más estable del Uranio es VI. El uranio existe en solución acuosa en diferentes formas hidrolizadas mono o polinucleares, o bien como complejos carbonatados y fosfatados neutros o aniónicos. Si tenemos en cuenta las especies polinucleares, hay que considerar la posibilidad de adsorción de siete especies catiónicas:  $UO_2^{2+}$ ,  $UO_2(OH)^+$ ,  $(UO_2)_2(OH)_2^{2+}$ ,  $(UO_2)_3(OH)_4^{2+}$ ,  $(UO_2)_3(OH)_5^+$ ,  $UO_2H_2PO_4^+$ , y  $UO_2H_3PO_4^{2+}$  [11].

Se tienen de igual manera la formación de precipitados que van a controlar la solubilidad del uranio:  $UO_2(OH)_2 \downarrow$ ,  $UO_3 \cdot 2H_2O \downarrow$ ,  $UO_2CO_3 \downarrow$ . De estos sólidos, es la formación de  $UO_3 \cdot 2H_2O \downarrow$  (figura 4) que limita la concentración del uranio en solución, debiendo ser ésta inferior a  $10^{-6}$  M.

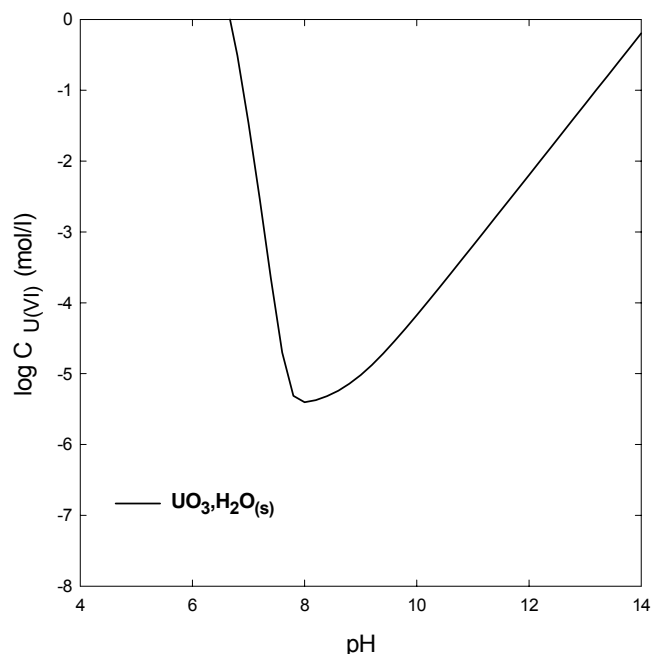
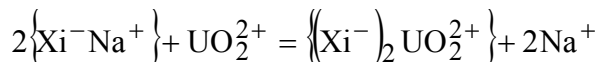
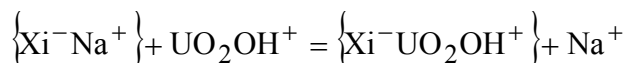


Figura 4. Curvas de solubilidad del uranio VI calculadas en  $NaClO_4$  0.1 M

Gorgeon [3], estudió la fijación de uranio en trazas en una esmectita purificada. Debido a la alteración del mineral en soluciones acuosas, este libera silicio y debido a que no le fue posible trabajar a concentraciones más bajas en uranio por cuestiones analíticas, la precipitación del hidróxido de uranio fue la responsable de la retención del uranio en esta arcilla. Por el contrario, Dolo [8], en su estudio de la fijación del uranio en una mezcla de arcillas (kaolinita-esméctita) explota sus resultados con la ayuda de la Teoría del Intercambio Iónico y logra demostrar que este elemento se fija esencialmente bajo la forma catiónica  $UO_2OH^+$ , pero que la especie  $UO_2^{2+}$  presenta una afinidad no despreciable.



donde:  $\{Xi^-Na^+\}$  = representa dos tipos de sitios reactivos considerados en la superficie del mineral arcilloso.

Al igual que para los otros actínidos, Badillo-Almaraz estudio la fijación del Uranio en una hidroxiapatita y obtuvo el coeficiente de distribución  $K_d$  en función del valor del pH de la solución (figura 5).

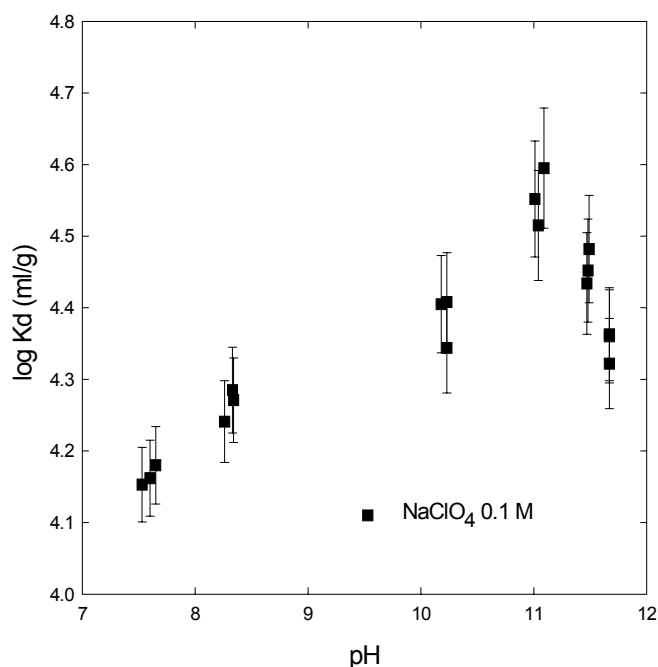


Figura 5 - Variación del coeficiente de distribución del U(VI) con el pH  
 Proporción sólido /solución = 50 mg/l  
 $[U]_i = 1.5 \times 10^{-6} M$

Sin embargo, debido por un lado a la presencia de múltiples formas cationicas de uranio y por otro lado a la pluralidad de sitios reactivos en la superficie del mineral apatita y a la dificultad de estudiar las propiedades intrínsecas del mismo, fue imposible determinar los equilibrios químicos de retención del uranio en esta fase mineral fosfatada y por lo tanto obtener los coeficientes de selectividad.

La gran aportación de estos trabajos ha consistido notablemente en la obtención de las diferentes constantes asociadas a los equilibrios de intercambio de iones en el caso de las arcillas, datos indispensables para aplicar los modelos de predicción cuantitativa de los procesos de retención. En el caso de las apatitas, aun no ha sido posible acceder al valor de estas constantes. Sin embargo, se han logrado identificar los parámetros fisicoquímicos que controlan la fijación de actínidos en este grupo mineral de química compleja, pudiendo mejorar la metodología aplicada para tal vez determinar los equilibrios químicos de retención. Por otro lado, con el fin de simular de una forma más realista el comportamiento de los actínidos y otros radionúclidos en un medio natural, fue necesario complicar el sistema con aniones formadores de complejos presentes en las aguas naturales [12].

En la industria, la química de actínidos interviene principalmente en el ciclo del combustible nuclear: en la búsqueda de yacimientos, tratamiento del mineral, fabricación de combustibles nucleares, reprocesamiento de combustibles irradiados, confinamiento de desechos, almacenamiento subterráneo de desechos. Es en estos últimos temas de actualidad que la química de actínidos juega un papel central. La posibilidad de mejorar el reprocesamiento del combustible nuclear, separando los actínidos menores del resto de los productos de fisión y lantánidos. El conocimiento de la química de actínidos en solución acuosa es básico para entender el comportamiento de estos en un eventual almacenamiento subterráneo de desechos nucleares. Gracias a estas investigaciones, la energía nuclear muestra que puede reciclar sus propios desechos radiotóxicos y almacenar únicamente como desechos últimos los radionúclidos de vida

media relativamente corta, siempre y cuando se les confine y se les almacene de manera eficaz para impedir su diseminación en la biosfera.

La química, en cualquiera de sus disciplinas ha permitido avanzar en las investigaciones dedicadas a la gestión de desechos radioactivos. Ya sea que se trate de almacenar el combustible quemado tal cual, o bien de tratar los desechos aplicando la química de soluciones y la química de actínidos, vitrificarlos aplicando la química de síntesis y estudiando la durabilidad química de los distintos materiales estudiados, la química interviene en todas y cada una de las etapas.

### 3. BIBLIOGRAFIA

1. FILLET C., ADVOCAT TH., BART F., LETURCQ G., AUDUBERT A., GUY CH., BERTOLUS M., LARTIGUE J.-E. *Des matrices sur mesure pour les radionucléides a vie longue*. Clefs CEA Les recherches pour la gestion de déchets nucléaires. No 42 printemps 2002 páginas 64-67.
2. TOULHOAT P., CHAIX P. *Prédire le comportement à long terme des colis de déchets*. Clefs CEA Les recherches pour la gestion de déchets nucléaires. No 42 printemps 2002 páginas 77-80.
3. GORGEON L. (1994) -Contribution a la modélisation physico-chimique de la rétention de radioéléments à vie longue par des matériaux argileux. Thèse Université de Paris 6. 201 páginas.
4. LY J. (1997) - Modélisation conceptuelle de la rétention d'éléments métalliques sur des minéraux. Rapport Technique CEA/DESD 97.166.
5. TREMILLON B. (1965) - Les séparations par les résines échangeuses d'ions. *Collection Monographies de Chimie Minérale*. Ed. Gauthier-Villar, Paris, 400 páginas.
6. RIGLET C. (1989) - Chimie du neptunium et autres actinides en milieu carbonate. Thèse, Université Pierre et Marie Curie, Paris.
7. MORGENSTERN A., KIM J.I. (1996) - The Phosphate Complexation of Neptunium(V). *Radiochimica Acta*. 72, pp 73-77.
8. DOLO J-M. (1991) – Etude de la rétention de l'américium trivalent, du neptunium pentavalent, et de l'uranium hexavalent par un matériau argileux. Thèse CNAM. 14/06/1992. 127 páginas.
9. BADILLO-ALMARAZ V. (1999) – Etude des mécanismes de rétention d'actinides et de produits de fission sur l'hydroxyapatite. Thèse de l'université de Paris XI. 199 páginas.
10. SILVA R.J., BIDOGLIO G., RAND M.H., ROBOUCH P.B., WANNER H., PUIGDOMENECH I. (1995) - « Chemical thermodynamics of americium ». Elsevier, Amsterdam.
11. GRENTHE I., FUGER J., LEMIRE R.J., MULLER A.B., NGUYEN-TRUNG C., WANNER H. (1992) - « Chemical thermodynamics of uranium ». Elsevier, Amsterdam.
12. NOLIN D. (1997) – Rétention de radioéléments à vie longue par des matériaux argileux – Influence d'anions contenus dans les eaux naturelles. Thèse de l'université de Paris VI.