



# MEMORIAS

CONGRESO NACIONAL DE EDUCACION QUIMICA

Ixtapa, Guerrero del 21 al 25 de septiembre de 2003



## HIDROGENOFOSFATO DE CIRCONIO PARA BARRERAS DE CONTENCIÓN DE EMISORES ALFA.

**Ordóñez Regil E.**<sup>(1)</sup>, **Simoni E.**<sup>(2)</sup> y **García Rosales G.**<sup>(1,3)</sup>

1- Departamento de Química, Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares. 2- Grupe de Chimie, Institut de Physique Nucléaire d'Orsay, Francia. 3- Facultad de Ciencias, Universidad Autónoma del Estado de México.

e-mail: edo@nuclear.inin.mx

**Resumen:** En este estudio se muestra la síntesis y caracterización del alfa hidrogenofosfato de circonio ( $\alpha$ -ZP). La síntesis se realiza por medio de la condensación del fluoruro de circonio, obtenido a partir de arena de mar, sobre ácido fosfórico. Se caracterizan sus propiedades fisicoquímicas por medio de estudios de cristalinidad, morfología y estabilidad térmica, sus propiedades de superficie se determinan mediante análisis de área superficial y punto isoeléctrico. Este compuesto será sometido a pruebas de sorción de uranio para determinar si puede ser usado como barrera de contención para emisores alfa, pues la naturaleza de estas no han sido aun bien establecidas

### INTRODUCCIÓN

Los desechos radiactivos de alto nivel (emisores alfa) representan un problema para su disposición final debido a que sus vidas medias son de miles de años, por lo que se ha propuesto su confinamiento en sitios de almacenamiento definitivo en galerías subterráneas a gran profundidad, para evitar la contaminación del suelo y agua de la geósfera<sup>(1)</sup>. La construcción de estos cementerios se debe realizar en lugares geológicamente estables y ricos en minerales con propiedades de adsorción que aseguren el almacenamiento a largo plazo, de al menos 10,000 años<sup>(2)</sup>. Algunos estudios han considerado que adicionando barreras de contención colocadas entre la barrera geológica y los contenedores de material radiactivo se puede evitar o retardar eficazmente la dispersión radiactiva al ambiente. Ciertos minerales tienen la propiedad de sorber emisores alfa en solución y pueden ser usados en la construcción de las barreras de contención<sup>(3)</sup>. Esto es válido para los fosfatos de calcio (apatitas), las arcillas y los sílico-aluminatos naturales, entre otros<sup>(4)</sup>. Este tipo de 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<sup>(5)</sup>. Este estudio se ha centrado en la síntesis y caracterización de compuestos a base de circonio provenientes de arena de mar. Durante el proceso de purificación y acondicionamiento del circón se puede obtener al hidrogenofosfato de circonio, ya que debido a las características químicas y físicas que posee, similares a otros fosfatos de circonio<sup>(2)</sup> y de lantano<sup>(6)</sup>, se presenta como candidato ideal para ser utilizado en estudios de sorción de algunos actínidos y lantánidos.



# MEMORIAS

CONGRESO NACIONAL DE EDUCACION QUIMICA

Ixtapa, Guerrero del 21 al 25 de septiembre de 2003



## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 1.- Tratamiento de la arena de mar.

#### 1.1 Obtención del Tetrafluoruro de circonio.

Una cantidad de arena de mar, proveniente de las playas de Baja California Sur, se lava y se coloca en un vaso de teflón y es humedecida con agua destilada, se adicionan otro tanto del volumen de ácido fluorhídrico. Esta mezcla se calienta en baño de arena por espacio de 24 h adicionando ácido fluorhídrico para mantener el volumen inicial. Pasado este tiempo se separa el excedente de ácido fluorhídrico, lavando varias veces el sólido remanente (Circón).

#### 1.2.- Síntesis del hidrogenofosfato de circonio ( $\alpha$ -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 del $\alpha$ -ZP.

Una vez obtenido el  $\alpha$ -ZP, se caracteriza desde el punto de vista estructural y propiedades de superficie para determinar el grado de pureza y su respuesta en la interfase sólido/líquido con las técnicas que se describen a continuación.

#### 2.1- Morfología.

La muestra se coloca en un portamuestras de aluminio sobre cinta de carbono. Una parte de la muestra se recubre con una capa delgada de oro de 20 nm de espesor para hacerla conductora y poder hacer las micrografías en un Microscopio electrónico de barrido PHILIPS XL-30. La parte no cubierta es usada para realizar microanálisis EDS con una sonda EDAX asociada al microscopio<sup>(7)</sup>. En las micrografías se aprecian cristales poliédricos regulares extremadamente finos. El análisis EDS revela solamente la presencia de circonio, fósforo y oxígeno en la relación 1:2:9, sin trazas de otros elementos. La velocidad de agitación al momento de la adición de la solución de circonio sobre el ácido fosfórico tiene un efecto marcado en la conformación de diferentes agregados cristalinos, como se ve en las siguientes micrografías.



# MEMORIAS

CONGRESO NACIONAL DE EDUCACION QUIMICA

Ixtapa, Guerrero del 21 al 25 de septiembre de 2003

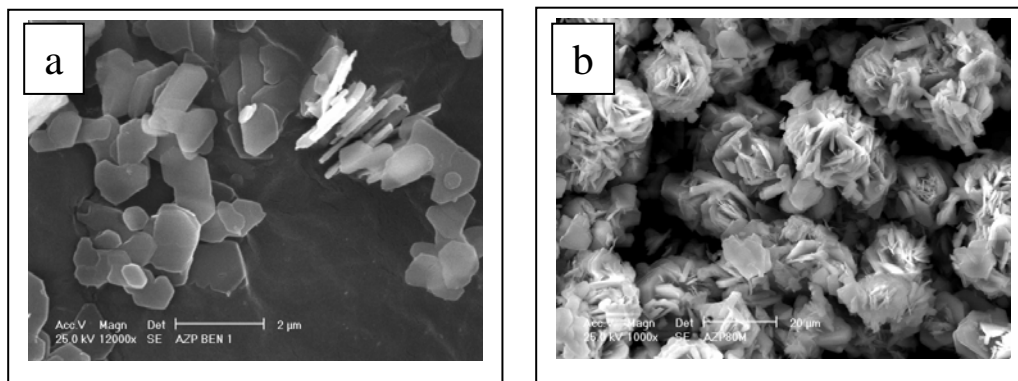


Figura 1.-.- Hidrogenofosfato de circonio: a) Agitación a 120 rpm, b) Agitación a 500 rpm.

## 2.2.- Cristalinidad.

Aproximadamente 0.5 g de muestra en polvo se colocan en un portamuestras y se introducen a un difractor de rayos X, marca Siemens D5000, obteniendo un patrón de difracción en un intervalo de  $4^\circ$  a  $70^\circ$  en la geometría  $2\theta$  <sup>(8)</sup>. El análisis del difractograma indica la presencia de un compuesto con picos bien definidos, todos ellos corresponden a al compuesto de fórmula  $Zr(HPO_4)_2 \cdot H_2O$ , (tarjeta JCPDS 33-1482), no se pudieron apreciar picos correspondientes a otras fases cristalinas, por lo que se puede decir que el compuesto presenta gran pureza (Figura 2).

## 2.3 Estabilidad térmica.

Este análisis es llevado desde la temperatura ambiente hasta  $600^\circ C$ , con lo que se estudia la estabilidad del mineral en función de la temperatura <sup>(3)</sup>. Para realizar este tipo de estudios se utiliza un analizador termogravimétrico TGA-TDA 51 TA Instruments acoplado a una computadora Thermal Analyst 2000 TA Instruments. El análisis termogravimétrico de este compuestos indica que el hidrogenosofato pierde agua de hidratación a  $140^\circ C$ , posteriormente el hidrógeno ácido es liberado a  $486^\circ C$  y una ultima fase de descomposición a  $584^\circ C$  deja en el residuo al  $ZrP_2O_7$ , que es estable hasta los  $1200^\circ C$  (Figura3).

## 2.4.- Determinación del área superficial.

Este parámetro se obtiene en el equipo Gemini 2360 V3.03. La técnica BET multipunto nos ayuda a determinar el área superficial total que presentan los compuestos estudiados <sup>(9)</sup>. En este análisis se muestra el resultado del área superficial de los compuestos a y b (Figura 1). El resultado para el  $\alpha$ -ZP (a) es de  $5.77 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ , mientras que el  $\alpha$ -ZP (b) es de  $4.30 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ , por lo que el compuesto a) es mas adecuado para los estudios de sorción. Los valores usuales varían de  $1\text{-}20 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ .

## 2.5 :- Determinación del Punto isoeléctrico.

La técnica de la titulación en masa fue empleada para realizar este análisis. Consiste en la medición del pH resultante del equilibrio de diferentes masas del mismo compuesto en un volumen dado de agua destilada que se agita por espacio de 24 h en una caja de guantes con atmósfera de nitrógeno. Este se determinó por la

técnica de titulación en masa, para darnos un valor de  $\text{pH}_{\text{pie}}=3.2$  (Figura 4), que nos asegura una región de pH donde el uranilo se encuentra formando compuestos mononucleares.

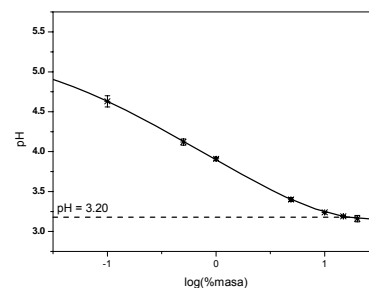
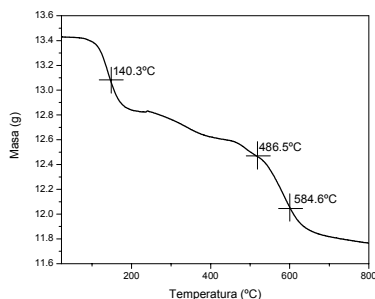
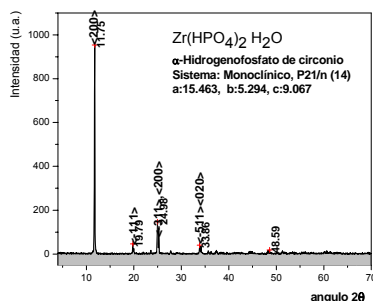


Figura 2.- Difractograma del  $\alpha$ -ZP

Figura 3.- Estabilidad térmica del  $\alpha$ -ZP

Figura 4.- Punto isoeléctrico  $\alpha$ -ZP

## CONCLUSIÓN

La obtención del hidrogenofosfato se realizó exitosamente a partir de arena de mar proveniente de las costas del pacífico mexicano. Este compuesto mostró gran pureza y homogeneidad en el tamaño de grano. Las propiedades de superficie muestran que este compuesto es adecuado para hacer pruebas de sorción de emisores alfa.

## AGRADECIMIENTO

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

## BIBLIOGRAFÍA

- 1.- Puls, R., 1995. In situ remediation of ground water contaminated with and chlorinated solvents using zero-valent iron: A field study. 209<sup>th</sup> ACS National Meeting. April 2-7, Anaheim, California
- 2.- Drot R. 1998. Sorption des ions U(VI) ET Eu (III) á l'interface solution-solides phosphatés: étude structurale et mécanismes. These de grade de Docteur en Sciences. Universite de Paris Sud U.F.R. Scientifique D'Orsay
- 3.- Ordoñez Regil E. 1989. Surface modification in natural fluorapatite after uranyl solution treatment. J. Radioanalitica. Nucl. Chem. pp. 240-241
- 4.- Romero, E.T. 1992. Recuperación de uranio en roca fosfórica y sus derivados. Tesis de licenciatura. Facultad de Química. Universidad Autónoma del Estado de México. Toluca, México. pp. 6, 12, 22.
- 5.- Battelle.1997. Design guidance for application of permeable barriers to remediate dissolved chlorinated solvents. Prepared for the Armstrong Laboratory/Envionics Directorate, U.S. Air. Force
- 6.- Ordoñez Regil E., 2002. Sorption of uranium(VI) onto lanthanum phosphate surfaces. Langmuir, 18, pp. 7977-7984.
- 7.- Barrio, P. 1982. Microscopía electrónica de transmisión. Universidad Nacional Autónoma de México. México, D.F. pp.235-240
- 8.- Amigo, J.M.1981. Cristalografía. Ed. Rueda. Madrid, España. pp. 254-300
- 9.- Brown. 1991. Química, La ciencia central. Mc. Graw Hill. México. pp. 833-870