



MEMORIAS

CONGRESO NACIONAL DE EDUCACION QUIMICA

Ixtapa, Guerrero del 21 al 25 de septiembre de 2003



FIJACION DE ALGUNOS PRODUCTOS DE FISION EN UNA HIDROXIAPATITA SINTETICA

Verónica E. Badillo-Almaraz^(*)

Universidad Autónoma de Zacatecas / Unidad Académica de Estudios Nucleares
C. Ciprés No. 10 Fracc. La Peñuela 98068 Zacatecas, Zac.

(*) E-mail: ebadillo@cantera.reduaz.mx

Fabiola Monroy Guzmán
Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares
Km. 36.5 Carretera México-Toluca
Ocoyoacac, Estado de México 52045, México
fmg@nuclear.inin.mx

RESUMEN

Las apatitas son sólidos que se estudian como aditivos potenciales para ser agregados a otros minerales de gran capacidad de retención, con el propósito de mejorar las propiedades de retención de las barreras activas que separan la barrera geológica natural y los desechos nucleares vitrificados en un concepto de almacenamiento geológico a barreras múltiples de desechos nucleares. La especie mineral seleccionada en este trabajo de investigación es una hidroxapatita sintética Bio-Gel HTP comercializada por BIO-RAD sólido. Se estudió la retención de dos especies aniónicas, homologas de dos productos de fisión de vida media larga: el ^{99}Tc (2.1×10^5 años), y el ^{129}I (1.7×10^7 años) utilizando la técnica de equilibrio en reactor cerrado. Esta retención se reporta en términos del coeficiente de distribución K_d (ml/g) utilizando los isótopos disponibles en laboratorio: ^{99m}Tc y el ^{131}I , aplicando un protocolo experimental para medir los coeficientes de distribución del Tc(VII) y del I(I) en una solución de CaCl_2 0.01M estudiando la influencia del pH (entre 5 y 11). Los resultados demuestran que la hidroxapatita (fosfato de calcio básico) retiene muy ligeramente los aniones pertecnetato (TcO_4^-) siendo prácticamente despreciable la retención de los iones yoduro (I^-), mostrando una nula afinidad de este sólido por bases de Lewis débiles.



MEMORIAS

CONGRESO NACIONAL DE EDUCACION QUIMICA

Ixtapa, Guerrero del 21 al 25 de septiembre de 2003



1. INTRODUCCION

Las numerosas investigaciones ligadas generalmente a problemas de medio ambiente, por ejemplo, al almacenamiento subterráneo de desechos nucleares y a la contaminación de los mares por metales tóxicos reportados (1, 2) han contribuido de manera significativa a caracterizar varios sólidos con respecto a su mineralogía y capacidad de intercambio de iones. Las investigaciones más recientes se enfocan a desarrollar nuevas tecnologías basadas en la retención de impurezas en arcillas y otros intercambiadores inorgánicos naturales en el tratamiento de aguas residuales industriales y en la descontaminación de aguas naturales. En el concepto de almacenamiento subterráneo a barreras múltiples de desechos nucleares, diferentes materiales son susceptibles de ser utilizados o de estar presentes en las diferentes barreras sucesivas: es el caso de los sólidos fosfatados. En este trabajo, las apatitas son estudiados como posibles aditivos de las barreras activas que separan la barrera geológica y los desechos nucleares vitrificados: Sus funciones como aditivos ya han sido evocadas por Badillo-Almaraz (3) y Langmuir (4).

Los llamados desechos de actividad elevada contienen radionúclidos que emiten radiaciones alfa, beta y gamma de vida media muy superior a 30 años. Representan por mucho la fuente principal de desechos en términos de actividad pero sólo representan una pequeña parte en términos de volumen. Están compuestos de productos derivados de la fisión nuclear, de ahí que se les conoce como productos de fisión (PF) y de actínidos menores (neptunio, americio y curio) estos últimos conocidos así por encontrarse en cantidades despreciables (menos del 1% de la masa del combustible quemado) y producidos por captura sucesiva de neutrones a partir de los isótopos 235 y 238 del uranio. Los desechos de actividad elevada son altamente radiactivos y termógenos (liberan calor) durante las primeras decenas de su existencia ya que contienen grandes concentraciones de productos de fisión de vida media corta como el estroncio 90 (28 años) y el cesio 137 (30 años). Son considerados como los desechos últimos del ciclo del combustible electro-nuclear ya que no tienen ningún interés energético. Otros productos de fisión de suma importancia debido a su movilidad química y a su abundancia en el



combustible quemado son el yodo-129 (15.7 millones de años), el cesio-135 y el tecnecio-99; tres importantes elementos de vida media larga.

El presente trabajo de investigación pretende identificar la influencia del pH en la fijación de ^{99}Tc y ^{129}I , dos radionúclidos de vida media larga (períodos = 2.1×10^5 años y 1.7×10^7 años respectivamente), en este intercambiador inorgánico llamado hidroxiapatita estudiando el comportamiento de sus homólogos disponibles comercialmente: $^{99\text{m}}\text{Tc}$ y el ^{131}I . La especie mineral hidroxiapatita $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ ha sido seleccionada como objeto de nuestro estudio. Específicamente, en el presente trabajo se ha utilizado esencialmente una hidroxiapatita sintética comercializada por BIO-RAD.

2. MATERIALES Y METODOS

El mineral propuesto en este trabajo de investigación es un sólido insoluble considerado dentro de los intercambiadores inorgánicos naturales fijadores de aniones más importantes; los grupos funcionales fosfatados $\triangleright \text{Ca}-\text{H}_x\text{PO}_4^{3-x}$ e hidroxilados $\triangleright \text{Ca}-\text{OH}$ constituyen los sitios reactivos en la superficie de este mineral, según la literatura consultada (5, 6). El interés de este trabajo de investigación es demostrar la afinidad de retención de este mineral por las especies aniónicas de los productos de fisión, explicando esta retención de aniones en términos de equilibrios químicos entre estos grupos funcionales de superficie, identificados recientemente en la literatura (5, 6) y los aniones presentes en la solución.

Los aniones considerados, el ión pertecnetato TcO_4^- es la forma química más estable en soluciones débilmente ácidas, neutras o básicas, siendo el ácido pertecnetico un ácido fuerte. La adsorción de este anión puede pues explicarse por un mecanismo de intercambio de ligando o bien por neutralización de la carga positiva de los sitios anfóteros en soluciones ácidas.

El anión yoduro I^- es la forma química predominante en soluciones ácidas, neutras o básicas, siendo el ácido yodhídrico un ácido fuerte. La adsorción de este anión puede pues explicarse por neutralización de la carga positiva de los sitios anfóteros en



soluciones ácidas, bajo la condición de tener una afinidad mayor por estos sitios que la del anión cloruro, presente inicialmente en la solución.

Los coeficientes de distribución del yodo y el tecnecio son determinados utilizando las posibilidades experimentales que ofrece la técnica de trazadores radioactivos y cuya expresión es:

$$D = \left(\frac{A^{\circ}}{A} - 1 \right) \frac{V}{m}$$

donde:

A° = actividad total inicial del isótopo (cpm)

A = actividad total residual del isótopo en la fase acuosa (cpm)

V = volumen de la fase acuosa (ml)

m = masa de hidroxapatita utilizada (g)

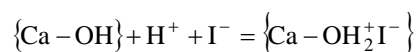
Los coeficientes de distribución obtenidos son presentados en función del valor del pH de la solución en las siguientes figuras. Las barras de error corresponden a dos veces la desviación estándar estimada al medir D .

La Figura 1 muestra la variación del coeficiente de distribución del Tc(VII) en trazas en función del pH.

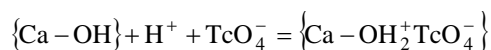
Los resultados indican que la retención del yodo en la hidroxapatita sintética BIO-RAD es prácticamente despreciable.

De acuerdo con los resultados reportados en la literatura (5, 6), este sitio reactivo $[\text{Ca}-\text{OH}]$ presenta propiedades anfóteras, es decir una ionización del radical OH^- en función del pH de la solución. En presencia de una sal CaCl_2 permitirá entonces la adsorción de aniones según los equilibrios:

Para los iones yoduro:



Para los iones pertecnetato:



Sin embargo, los resultados obtenidos en las condiciones fisicoquímicas practicadas CaCl_2 0.01M a diferentes valores de pH de la solución, muestran que la fijación de los iones pertecnetato así como la de los iones ioduro en la hidroxiapatita es casi despreciable. Los resultados que se muestran coinciden con la movilidad tan elevada que presenta el tecnecio VII, observada en numerosos experimentos de migración.

La protonación de los radicales hidrógeno soportados en los sitios $\{X_2 - \text{OH}\}$ permitiendo la creación de cargas positivas en superficie no pudo ser demostrada por una adsorción significativa de iones halogenuros y pertecnetato en las condiciones experimentales que hemos aplicado en el presente trabajo. En el caso de la hidroxiapatita sintética Bio-Gel HTP los sitios 2 presentan un comportamiento de ácido de Bronstéd muy débil y son susceptibles de intervenir únicamente en reacciones de intercambio de ligando entre los grupos hidroxilo ligados de manera covalente a estos sitios 2 y otras bases fuertes de Lewis tales como los iones fluoruro presentes en solución o bien los iones dihidrógenofosfato liberados a partir de la disolución del sólido.

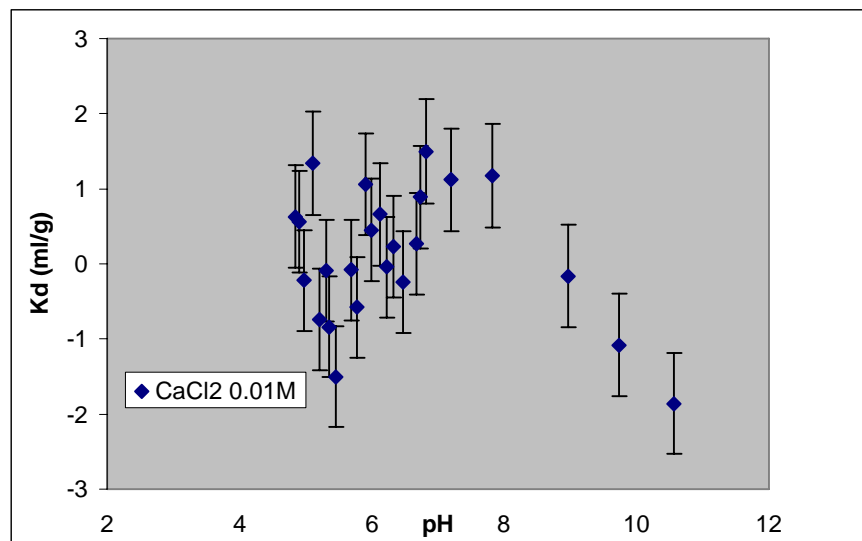


Figura 1 - Variación del coeficiente de distribución del Tc (VII) en función del pH de la solución.

BIBLIOGRAFIA



MEMORIAS

CONGRESO NACIONAL DE EDUCACION QUIMICA

Ixtapa, Guerrero del 21 al 25 de septiembre de 2003



- 1) Tipping E. (1986) – Some aspects of the interactions between particulate oxides and aquatic humic substances. *Marine Chemistry*, **18**, pp. 161-169.
- 2) Zutic V., Tomaic J. (1988) – On the formation of organic coatings on marine particles: interactions of organic matter at hydrous alumina/seawater interfaces, *Marine Chemistry*, **23**, pp. 51-67.
- 3) Badillo-Almaraz V. (1999) – Etude des mécanismes de rétention d'actinides et de produits de fission sur l'hydroxyapatite. Tesis de la Universidad de París XI, 199 páginas.
- 4) Langmuir D., Apte M.J. (1992) – Backfill modification using geochemical principles to optimize high level waste isolation in a geological repository. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **257**, pp 13-24.
- 5) Cases J.M., Jacquier P., Smani S.M., Poirier J.E., Bottero J.Y. (1989) – Propriétés électrochimiques superficielles des apatites sédimentaires et flottabilité. *Revue de l'Industrie Minérale*. Janvier-Février. pp 1-12.
- 6) Wu L., Forsling W., Schindler P.W. (1991) – Surface Complexation of Calcium Minerals in Aqueous Solution. 1. Surface Protonation at Fluorapatite-Water Interfaces. *Journal of Colloid and Interface Science*, **147**, No. 1. pp 178-185.