

TABLA DE CONTENIDO

Preparación de geles a base de polisacáridos para la descontaminación radiactiva de superficies metálicas.....	2
Retención de Nb en resinas extractivas preparadas a base de TBP y MIBK	7

PREPARACIÓN DE GELES A BASE DE POLISACÁRIDOS PARA LA DESCONTAMINACIÓN RADIATIVA DE SUPERFICIES METÁLICAS

Fabiola Monroy Guzmán¹, María de los Ángeles Ruiz Rivera^{1,2}, Edelmira Fernández Ramírez²

¹Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares. Carretera México-Toluca s/n, La Marquesa, Ocoyoacac, Edo. de México, C. P. 52750, México.

²Tecnológico de Estudios Superiores de San Felipe del Progreso (TESSFP)

Contacto: fabiola.monroy@inin.gob.mx

Resumen

En el presente trabajo se propone el uso de geles a base de dos polisacáridos naturales: Goma Arábica y Goma Xantano, para la descontaminación de piezas metálicas contaminadas con material radiactivo. El uso de este tipo de geles en el tratamiento de desechos radiactivos no compactables, permite disminuir el volumen de desechos y facilita su gestión dadas las características biodegradables de estos geles. Se formularon geles a diferentes concentraciones de Goma Arábica y Goma Xantano, en presencia y ausencia de HNO_3 y $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, agentes oxidantes que facilitan la descontaminación de metales a base de hierro, variando la concentración de HNO_3 en los geles. Los geles fueron aplicados en probetas de acero inoxidable previamente contaminadas con Ga-67, y determinados los factores de descontaminación (FD). Se evaluaron la densidad y viscosidad de los geles preparadas, y fueron analizados mediante Espectroscopía Infrarroja. Los FD aumentan con la concentración de las gomas y con la concentración de HNO_3 . El contenido de Co no causa variaciones en los FD. La viscosidad de los geles a base de Goma Arábica y Xantano se incrementa al aumentar su concentración; y la presencia de HNO_3 disminuye su densidad y viscosidad.

Introducción

La descontaminación radiactiva es una etapa de la gestión de los desechos radiactivos que tiene por objeto la remoción o reducción del contaminante radiactivo residual, con el propósito de limitar la exposición y contaminación a la radiación del personal, del público en general o hacia el medio ambiente, así como reducir los costos de almacenaje, mantenimiento y vigilancia de estos desechos [1,2]. Existen diferentes técnicas de descontaminación de desechos radiactivos no compactables (herramientas, motores, equipos, etc.), entre ellos, los métodos químicos a base de geles, son ampliamente utilizados en la industria nuclear, dado que estos materiales aumentan el tiempo de contacto de reacción sobre la superficie contaminada de una manera controlada, incrementando los factores de descontaminación, sin deteriorar la superficie y minimizando el volumen de residuos secundarios generados por el tratamiento [3]. Los geles descontaminantes deben poseer las siguientes características: ser solubles en agua, poder removedor y disolvente del contaminante, posibilidad de aislarlos y almacenarlos de manera segura, reciclables y benignos con el sustrato metálico [4]. Por ello en el presente trabajo se propone el uso de geles a base de dos polisacáridos: Goma Arábica y Goma Xantano, polisacáridos de origen vegetal y de la fermentación

de bacterias, respectivamente, que serán aplicados a probetas de acero inoxidable para determinar la viabilidad de su uso como agente descontaminante a partir de los factores de descontaminación obtenidos [5].

Materiales y métodos

Los geles fueron preparados con Goma Arábica y Goma Xantano, en función de las concentraciones de las gomas, en presencia y ausencia ácido nítrico a diversas concentraciones y de nitrato de cobalto. La metodología fue la siguiente: Se adicionó poco a poco agua destilada (20 mL) a la goma, se agitó vigorosamente durante 1 h a una temperatura ambiente en el caso de la Goma Arábica y a 35°C en el caso de la Goma Xantano, y se dejaron reposar 12 h a temperatura ambiente. A estos geles les fueron adicionados posteriormente soluciones de HNO_3 a diversas concentraciones a una relación 1:5 respecto al volumen de gel [6].

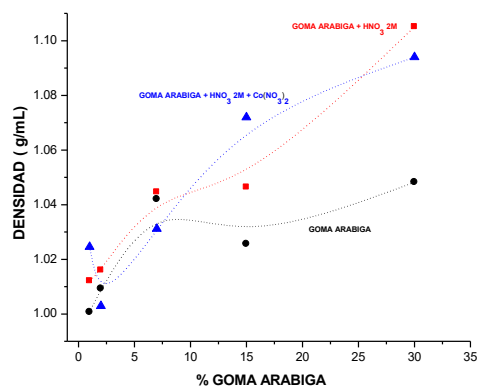
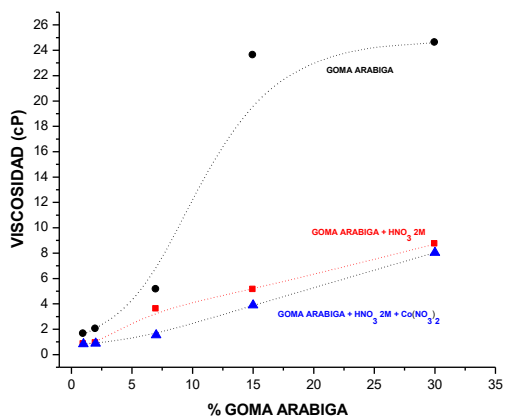
A estos geles se les determinó su densidad aparente por gravimetría, su viscosidad cinemática por medio de tres métodos: Viscosímetro de Ostwald, Método de Stoke y Viscosímetro Rotativo, dependiendo de la viscosidad, y se analizaron mediante Espectroscopía Infrarroja.

Probetas de acero inoxidable de 1x5 cm fueron contaminadas con soluciones de cloruro de Ga-67c ($t_{1/2}$ 3.26 d) y cuantificadas en un sistema de espectrometría gamma en el fotopico de 184.6 keV.

Posteriormente, se aplicó una película del gel sobre la superficie de la probeta previamente contaminada, mediante una brocha. El gel fue secado con ayuda de una lámpara infrarroja y finalmente la película del gel seca se retiró con ayuda de un algodón húmedo. Finalmente, la probeta descontaminada fue analizada por espectrómetro gamma y calculados los factores de descontaminación (Actividad de Ga inicial/Actividad de Ga final) de los geles y las eficiencias de descontaminación [6].

Discusión de resultados

Las figuras 1 y 2 muestran los factores de descontaminación de los geles a base de Goma Xantano y Goma Arábica en función de la concentración de la respectiva Goma, bajo tres condiciones: la goma sola, la goma más ácido nítrico 2M y la goma más ácido nítrico 2M más nitrato de cobalto. Los factores de descontaminación (FD) aumentan con la concentración de la goma, y la presencia de ácido nítrico, que da al gel su carácter oxidante, causa un aumento del FD de 50 a 100 veces, en relación con los geles a base de gomas simples; en tanto que el nitrato de cobalto, que es un agente fuertemente oxidante en



combinación con el medio ácido, prácticamente no posee un efecto importante en los FD, salvo en el caso del gel a base de goma Xantano al 30%.

Figura 1. Factores de descontaminación de geles a base de Goma Xantano y Goma Arábica en función de la concentración de la goma en acero inoxidable.

Sin embargo, a concentraciones superiores al 15% de Goma Xantano o Arábica, los geles son difíciles de manipular por su gran viscosidad, como lo muestra la figura 2. La viscosidad del gel a base de goma Arábica sola, aumenta drásticamente de 5 cP a prácticamente 24 cP. Aun cuando los FD sean altos, el utilizar geles a base de gomas con concentraciones superiores a 15% dificulta la aplicación del gel sobre las superficies a descontaminar. La presencia del agente oxidante (HNO_3 y $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$) provoca que la viscosidad de los geles disminuya 4 veces respecto de la viscosidad de los geles preparados sólo con gomas. En el caso de la densidad, los geles a base de gomas poseen menores densidades que aquellos preparados con los agentes oxidantes (Ver figura 2.A).

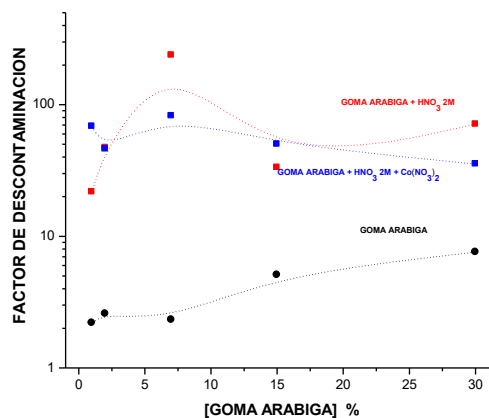
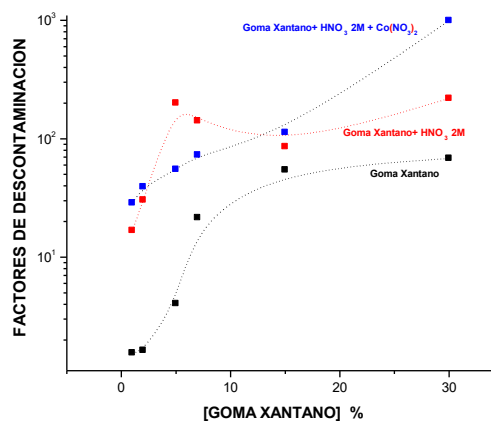


Figura 2. Viscosidad y densidad de geles a base de Goma Arábica con y sin agentes oxidantes.

La figura 3, presenta los FD de geles a base de Goma Arábica al 7% y Goma Xantano al 5% en función de la concentración de HNO_3 presente en el gel. En ambos casos, un aumento de la concentración de HNO_3 en el gel causa un aumento del FD, el incremento es súbito cuando pasa de 0.001 a 0.1 M de HNO_3 , y a partir de este valor de concentración el FD tiende a un valor asintótico.

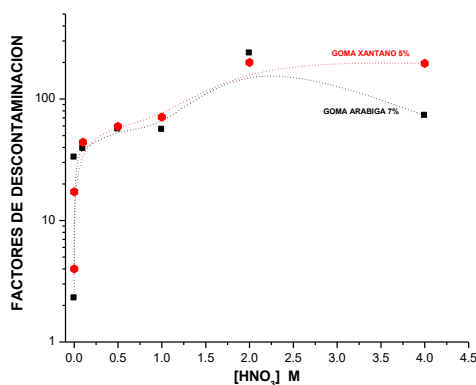


Figura 3. Factores de descontaminación de geles a base de Goma Xantano al 5% y Goma Arábica al 7% en función de la concentración de HNO₃ en acero inoxidable.

Las bandas espectrales que cae entre 3000 y 3600 cm⁻¹ y entre 2800 y 3000 cm⁻¹ corresponden a modos vibraciones de estiramiento de las bandas O-H y C-H. De tal forma que los picos alrededor de 3355 y 3268 cm⁻¹ se deben a la presencia de grupos O-H. En tanto que la banda alrededor de 2925 cm⁻¹ presente únicamente en la Goma Arábica corresponde al grupo C-H. Los picos presentes en alrededor 1628 cm⁻¹ corresponden a la presencia de grupos carboxilos (COOH), en tanto que los observados entre 800 y 1200 cm⁻¹ representan estiramientos de los grupos C-O, C-C y C-O-C, y vibraciones flexibles C-O-H y C-H del esqueleto polimérico del gel. Los picos alrededor de 1071 cm⁻¹ pueden ser atribuidos a la galactosa polimerizada [7]. Un aumento en la concentración de la Goma Arábica en el gel, incrementan la presencia de la galactosa polimerizada; en tanto los geles que incluyen HNO₃, disminuye considerable la intensidad del la galactosa polimerizada y aumenta la intensidad del pico de los grupos carboxílicos.

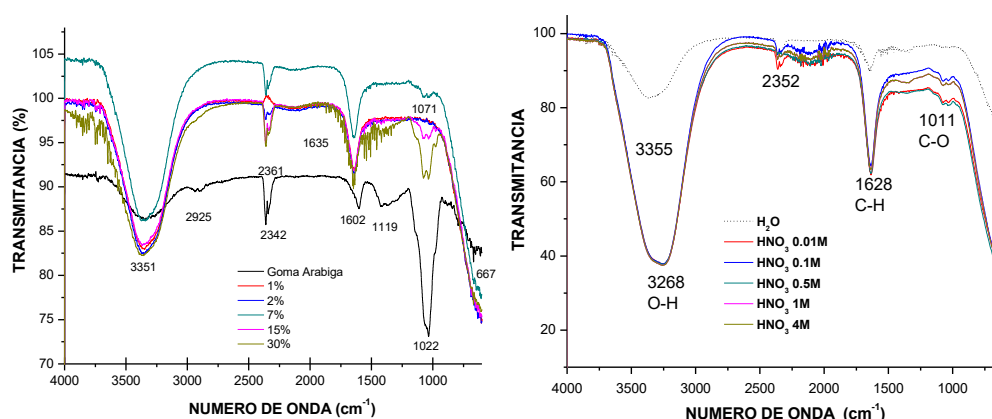


Figura 4. Espectros Infrarrojos de geles a base de Goma Arábica en función de su concentración y en función de la concentración HNO₃ en el gel con G A al 7%.

La figura 5 presenta la morfología de las películas de geles a base de Goma Arábica al 7% en función de la concentración de HNO₃ contenido en el gel, aplicadas sobre probetas de acero inoxidable y secadas a 40°C y a temperatura ambiente. Cuando los geles son secados a temperatura ambiente, las películas son más fácilmente desprendibles, en tanto que cuando los geles son secados a 40°, las películas se adhieren perfectamente a la placa metálica, de tal forma que para retirarse se tiene que hacer uso de hisópos o papeles húmedos.

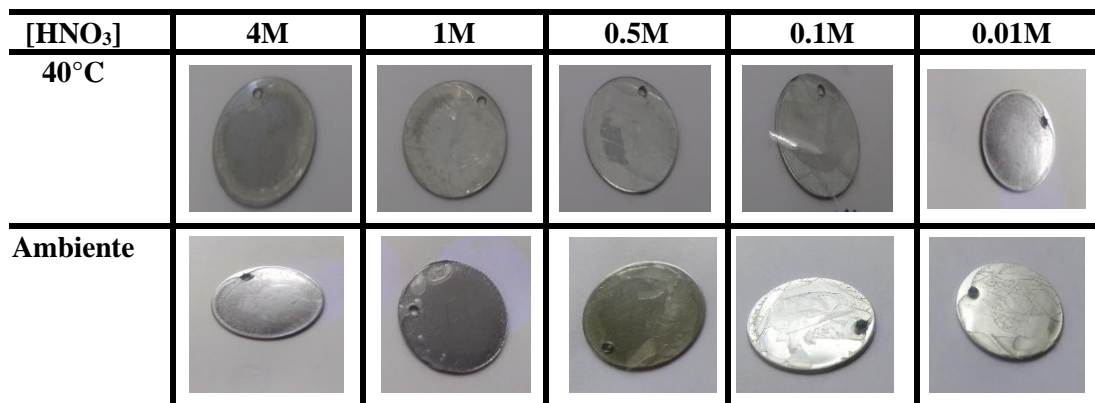


Figura 5. Películas de geles descontaminantes a base de Goma Arábica al 7% en función de la concentración de HNO₃ contenido en el gel, secadas a 40°C y a temperatura ambiente.

Conclusiones

Los factores de descontaminación (FD) en acero inoxidable utilizando los geles a base únicamente de Goma Arábica o Xantana oscilan entre 1.5 y 2.5, y aumentan de 100 a 50 veces más con la concentración de la goma y en presencia de HNO₃. El contenido de nitrato de cobalto en medio ácido no causa prácticamente variaciones en los FD, excepto en el caso de los geles a base de Goma Xantana a concentraciones mayores al 15%. Un aumento de la concentración de HNO₃ en los geles a base de Goma Arábica incrementan los Factores de Descontaminación.

La viscosidad de los geles a base de Goma Arábica y Xantana se incrementa al aumentar su concentración. La presencia de ácido nítrico en los geles provoca la disminución de su densidad y viscosidad.

Bibliografía

- [1] Noynaert L. Decontamination processes and technologies in nuclear decommissioning projects. in Nuclear Decommissioning Planning, Execution and International Experience. Michael Laraja Edition, Woodhead Publishing, 2012.
- [2] International Atomic Energy Agency (IAEA). Improvements of Radioactive Waste Management at WWER Nuclear Power Plants. IAEA-TECDOC-1492, Vienna, April 2006.
- [3] International Atomic Energy Agency (IAEA). Methods for the Minimization of Radioactive Waste from Decontamination and Decommissioning of Nuclear Facilities. Technical Report Series No. 401. Vienna, 2001.
- [4] Nunez, L., Kaminski, M.D. Foam and gel methods for the decontamination of metallic surfaces. United States Patent. Patent No.: US 7,166,758 B2. Jan.23, 2007.
- [5] Rouy, E. Formulation d'un gel oxidant à matrice organique applicable à la decontamination nucléaire: Propriétés rhéologiques, acido-basiques et ozonolyse de la matrice. Thèse de Doctorat. Université Montpellier II, France. 20 Octobre 2003. Holm E.
- [6] Ruiz Rivera, M. Ángeles, Monroy-Guzmán, Fabiola, Fernández Ramírez, Edelmira. Geles para la descontaminación de desechos radiactivos no compactables. XXVIII Congreso Técnico-Científico ININ-SUTIN: 50 años de criticidad del Reactor TRIGA Mark III. Libro de Resúmenes. 27 al 30 de noviembre de 2018. Centro Nuclear "Dr. Nabor Carrillo Flores" México, pp. 180-181.
- [7] Bashir, M., Haripriya, S. Assessment of physical and structural characteristics of almond gum. International Journal of Biological Macromolecules, 93, 476-482, 2016.

RETENCIÓN DE NB EN RESINAS EXTRACTIVAS PREPARADAS A BASE DE TBP Y MIBK

Fabiola Monroy Guzmán¹, Jhoana Galindo Galindo^{1,2}, Edelmira Fernández Ramírez²

¹Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares. Carretera México-Toluca s/n, La Marquesa, Ocoyoacac, Edo. de México, C. P. 52750, México.

²Tecnológico de Estudios Superiores de San Felipe del Progreso (TESSFP)

Contacto: fabiola.monroy@inin.gob.mx

Resumen

La caracterización isotópica de los desechos radiactivos y nucleares conteniendo productos de fisión como el Nb-94, emisor beta-rayos-X con una vida media de 20,300 a, se realiza comúnmente mediante métodos destructivos y complejas separaciones radioquímicas, a fin de purificar y cuantificar dicho radionúclido [1]. Novedosas resinas extractivas han sido preparadas con el fin de aislar y purificar metales de transición, actínidos, lantánidos, etc., a un costo menor y de una manera más fácil. Por ello, en este trabajo se prepararon resinas extractivas a base de tributil fosfato (TBP) y metil isobutil-cetona (MIBK) -agentes extractantes- soportadas sobre dos diferentes matrices inertes: Amberlite®XAD4 y Politetrafluoroetileno (PTFE). Se prepararon resinas a diferentes concentraciones de TBP y MIBK, y se determinaron las propiedades extractivas de estas resinas para Nb en función de la concentración de HCl, utilizado como solvente; y como radiotrazador Nb-95. El Niobio es retenido en las resinas preparadas con MIBK a 0.1M en ambos soportes AMBERLITE® XAD4 y PTFE, y en las resinas utilizando HCl a concentraciones de 0.5 a 12M, y no es extraído en las resinas preparadas con MIBK a 0.001, 0.5, 1, 3 y 3.6 M y es fuertemente retenido en la resina TBP/PTFE preparada con TBP 3.64M.

Introducción

El análisis de desechos radiactivos y nucleares conteniendo productos de fisión como el Nb-94m, Ru-106, Cs-134, Cs-137, Sr-90, Sr-89, Tc-99, I-129, Ce-144, Sb-195, Eu-154, etc. y de activación como el Ni-63, Ni-59, Co-58, Co-60, Cr-51, Fe-55, Fe-59, Mn-54, Am-241, Cm-244, Cm-243, Pu-238, Pu-239, etc., se realiza comúnmente mediante métodos destructivos y complejas separaciones radioquímicas, a fin de purificar y cuantificar cada radionúclido [1]. La cromatografía es una de las herramientas analíticas más utilizadas en este tipo de análisis, dada su gran sensibilidad y selectividad en la separación de compuestos. En particular, la cromatografía de partición o reparto, donde la fase estacionaria es un líquido retenido por impregnación o por enlace sobre un sólido inerte, que sólo actúa de soporte, donde quedan retenidas de forma selectiva las especies interferentes o los analitos, ha sido ampliamente utilizada en la separación de radionúclidos de combustibles gastados y de metales en un gran número de matrices [2-5]. Esta cromatografía, también conocida como cromatografía extractiva, parte del mismo fundamento fisicoquímico que la extracción líquido-líquido, basada en equilibrios de distribución, pero con una

eficacia separativa mucho mayor, ya que la separación global de los analitos (o las interferencias) se sustituye por su separación individualizada [5].

Novedosas resinas extractivas han sido preparadas con el fin de aislar y purificar metales de transición, actínidos, lantánidos, etc., a un costo menor y de una manera más fácil [5-6]. Por ello, en este trabajo se prepararon resinas extractivas a base de tributil fosfato (TBP) y metil isobutil-cetona (MIBK) -agentes extractantes- soportados sobre dos diferentes matrices inertes: Amberlite®XAD4 y Politetrafluoroetileno (PTFE) en función de la concentración de TBP, MIBK y HCl, utilizado como solvente; a fin de determinar las propiedades extractivas de los sistemas TBP/HCl, MIBK/Cl para Nb [6-8], que permitan separarlo selectivamente, con el fin de poder purificar y cuantificar Nb-94 contenido en desechos radiactivos.

El Nb-94 con vida media de, 20,300 a, cuyas características radiactivas lo hace difícil de cuantificar, pues el Nb-94 es un emisor beta-Rayos-X, por lo que este radioisótopo exige una separación y aislamiento para poder ser cuantificados por centelleo líquido. Para facilitar el estudio de adsorción de Nb en las resinas extractivas preparadas, las pruebas experimentales en este trabajo fueron realizadas mediante el radiotrazador Nb-95 ya que posee un tiempo de vida media de sólo 35 días, y es un emisor gamma fácilmente cuantificables por espectrometría gamma, que se se comportan químicamente igual a cualquier isótopo y radioisótopo de Nb.

Materiales y métodos

Dos soportes inertes, Amberlite®XAD4 y el Politetrafluoroetileno (PTFE), y dos agentes extractantes, tributil fosfato (TBP) y metil isobutilcetona (MIBK), a seis diferentes concentraciones, fueron utilizados en la preparación de las resinas extractivas. La Amberlite®XAD4 fue tratada previamente, con HCl 4M, H₂O, NaOH 1M y H₂O; y finalmente se lavó con 10 ml de metanol y se secó a temperatura ambiente. Los soportes fueron impregnados de la siguiente forma: en un tubo de centrifuga de 10 mL se pesó la Amberlite® XAD4 o el Politetrafluoroetileno, y se adicionó el extractante correspondiente; y se agitó la mezcla extractante-soporte inerte durante varias horas.

Para determinar la capacidad extractiva de las resinas extractivas preparadas para Nb, se determinaron los coeficientes de distribución D (distribución del metal entre la fase orgánica (agente extractante impregnado en el soporte inerte) y la fase acuosa) de estos metales en función de la concentración de ácido clorhídrico. Los coeficientes de distribución para Nb se obtuvieron aplicando un método radiométrico, mediante el siguiente procedimiento: se agregaron 50 mg de la resina extractiva en tubos de centrifuga, se añadieron 5 mL de HCl, y se agitó esta mezcla por 24 h. Posteriormente se añadieron 100 µL del radiotrazador, se agitó por 24 h y se centrifugó por 30 m. Finalmente las muestras se filtraron en frascos de centelleo, y se tomaron alícuotas de 4 mL de la fase acuosa que fueron analizadas mediante espectrometría gamma, por 2000 s. El Nb-95 fue cuantificado en el fotopico 765.82 KeV.

Para la preparación del radiotrazador Nb-95, se utilizó oxinitrato de zirconio (IV) (Zr(NO₃)₄), que fue irradiado en el sistema SIRCA del reactor Triga Mark III, por 3 h, y se dejó decaer por 1 semana. Finalmente, la sal radiactiva se disolvió en 4 mL de agua destilada, siendo ésta la solución madre de Nb-95.

Las resinas extractivas fueron caracterizadas por Microscopia Electrónica.

Discusión de resultados

Propiedades extractivas de resinas a base de MIBK y TBP

La figura 1 presenta las variaciones de K_d de Nb en las resinas MIBK/AMBERLITE® XAD4, MIBK/PTFE, TBP/AMBERLITE® XAD4 y TBP/PTFE en función de la concentración de HCl.

El Nb presenta el mismo comportamiento en ambas resinas MIBK/AMBERLITE® XAD4 y MIBK/PTFE: ninguna retención del Nb en las resinas, bajo las condiciones estudiadas, y sólo una ligera retención del Nb en las resinas preparadas con 0.1M de MIBK presentando valores de K_d de $50 \text{ cm}^3/\text{g}$.

Los valores de K_d en la resina TBP/AMBERLITE® XAD4 aumentan con un incremento de la concentración de HCl, en las resinas preparadas con TBP superiores a 3M; bajo estas condiciones los valores de K_d pueden llegar a $20,000 \text{ cm}^3/\text{g}$; en tanto que en las resinas preparadas a $[\text{TBP}] < 3\text{M}$ los valores de K_d oscilan entre 30 y $8 \text{ cm}^3/\text{g}$ y son independientes de la concentración de HCl.

Los valores de K_d en la resina TBP/PTFE son independientes de la concentración de HCl en la resina preparada con TBP 3.64M, y presentan en todo el intervalo de concentraciones de HCl estudiados (5-12 M) altos valores de K_d ($>10,000 \text{ cm}^3/\text{g}$). En las resinas preparadas con $[\text{TBP}] > 0.5\text{M}$ un aumento de la concentración de HCl incrementa los coeficientes de distribución; y a TBP 0.001M y 0.1M, el Nb no es extraído en estas resinas.

Morfología resinas extractivas

La Amberlite®XAD4 está compuesto de estireno-divinilbenceno y el politetrafluoroetileno (PTFE) por C y F ($\text{CF}_2=\text{CF}_2$). La figura 2 presenta las microfotografías de los soportes inertes Amberlite®XAD4 y PTFE y de las resinas MIBK/Amberlite®XAD4 y MIBK/PTFE. La Amberlite®XAD4 posee una forma esférica de aproximadamente $100 \mu\text{m}$ de diámetro, en tanto que el PTFE es amorfo, semejante a una arcilla o vidrio.

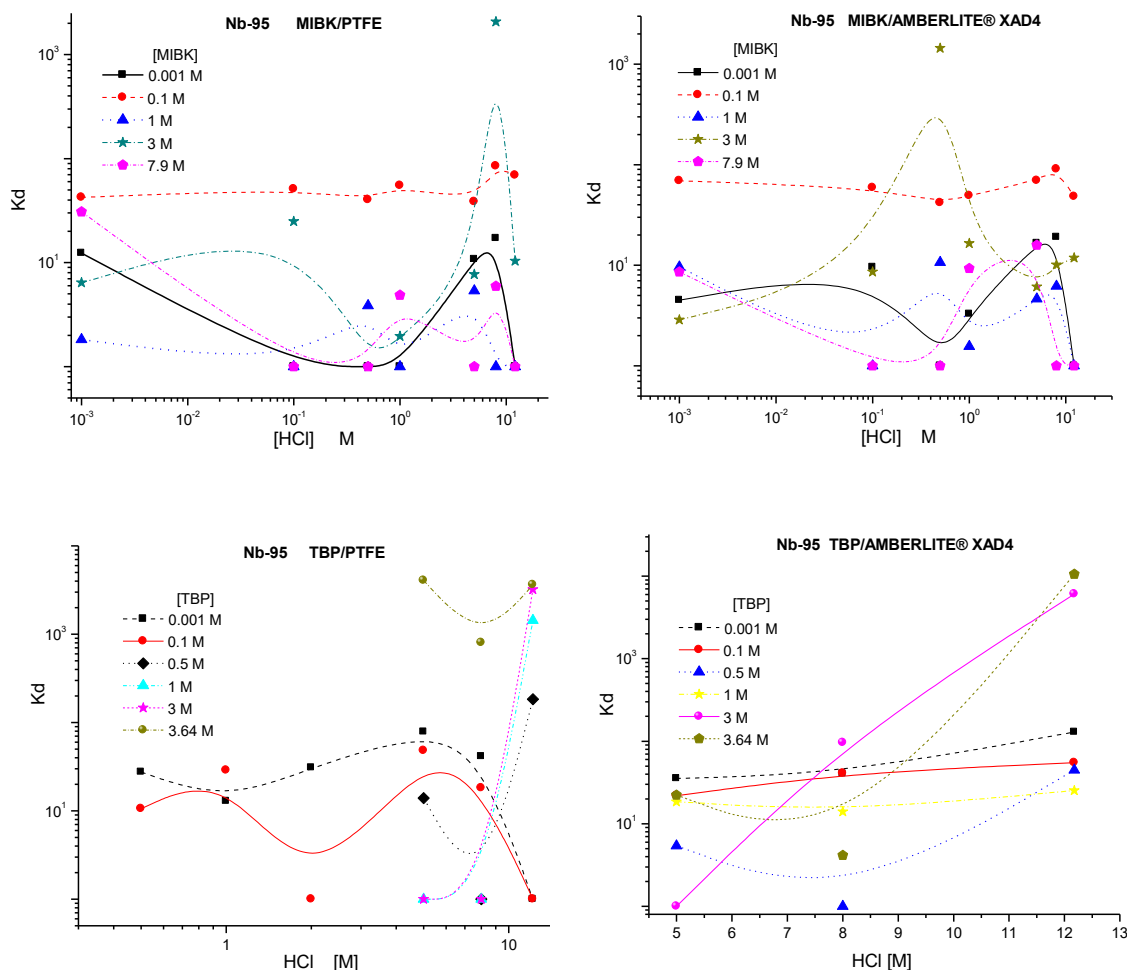


Figura 1. Coeficientes de distribución para Nb en resinas extractivas a base de MIBK y TBP soportadas en Amberlite®XAD4 y PTFE en función de la concentración de HCl.

En el caso de las resinas a base Amberlite®XAD4, el MIBK se encuentra impregnado sobre la superficie del soporte, cuyas formas van desde cristales prismáticos hasta cubos de diversos tamaños, en tanto que en la resina a base de PTFE, los cristales de MIBK se encuentra prácticamente embebidos dentro del soporte.

Conclusiones

El Niobio es retenido en las resinas preparadas con MIBK a 0.1M en ambos soportes AMBERLITE® XAD4 y PTFE, utilizando HCl a concentraciones de 0.5 a 12M, y pero no es extraído en las resinas preparadas con MIBK a 0.001, 0.5, 1, 3 y 3.6 M.

La retención de Nb en la resina TBP/AMBERLITE® XAD4 aumentan con un incremento de la concentración de HCl, en las resinas preparadas con TBP superiores a 3M; a $[TBP] < 3M$ la retención del Nb es independientes de la concentración de HCl.

El Nb es fuertemente retenido en la resina TBP/PTFE preparada con TBP 3.64M, y es independiente de la concentración de HCl. En las resinas preparadas con $[TBP] > 0.5M$ un aumento de la concentración de HCl incrementa los coeficientes de distribución. El Nb no es extraído por las resinas preparadas con TBP 0.001M y 0.1M y los Kd son independientes de la concentración de HCl.

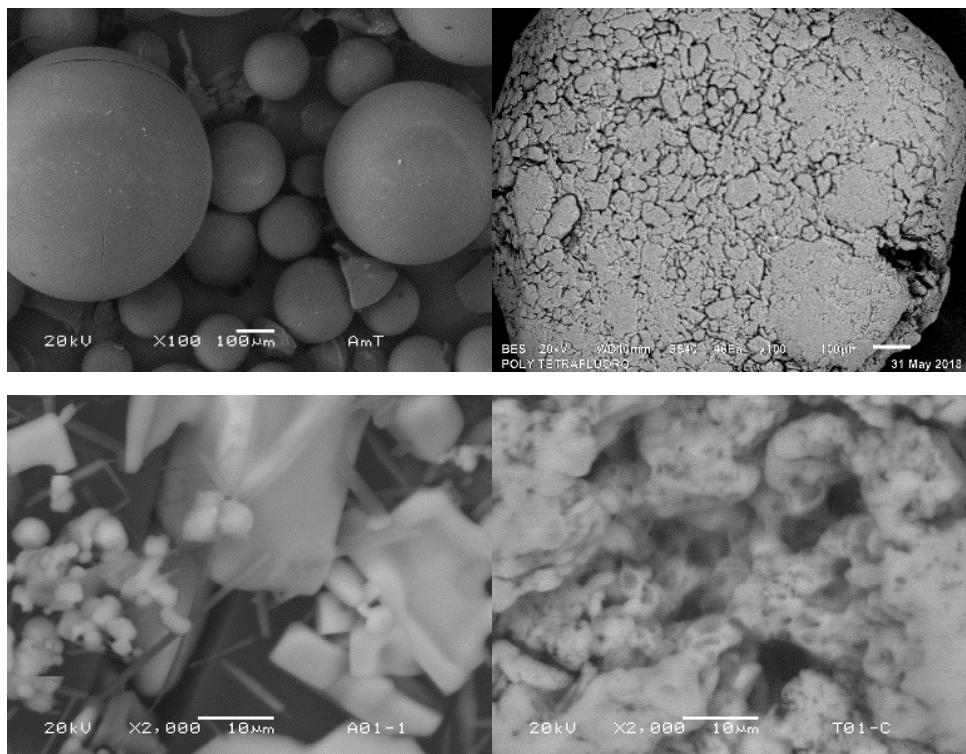


Figura 2. Morfología de los soportes inertes Amberlite®XAD4 y PTFE y de las resinas MIBK/Amberlite®XAD4 y MIBK/PTFE.

Bibliografía

- [1] Rodríguez Alcalá, M. Análisis de Radionúclidos Emisores de Radiación Beta presentes en residuos radiactivos procedentes de Centrales Nucleares, Mediante Centelleo en Fase Líquida. Tesis Doctorado. Universidad Complutense, 1997, Madrid, España.
- [2] Eschrich H., Ochsenfeld W.. Application of Extraction Chromatography to Nuclear Fuel Reprocessing. Separation Science and Technology, 15 (4), 1980, 697-732.
- [3] Horwitz E.P., Chiarizia R., Dietz M.L., Diamond H.. Analytica Chimica Acta 281 (1993) 361-372. Separation and preconcentration of actinides from acid media by extraction chromatography.
- [4] Ghaedi M., Karami B., Shamsaldini Sh., Soyak M. Amerlite XAD-7 resin impregnated with 2-(1-(4-chlorophenyl)-4,5-diphenyl-1H-imidazol-2-yl)-4-nitrophenol for enrichment of metal ions. Journal of Saudi Chemical Society (2014), 18,674-680.
- [5] Horwitz E. P., McAlister D. R., Dietz M. L. Extraction Chromatography Versus Solvent Extraction: How Similar are They? Separation Science and Technology . 41(10), 2006, 2163-2182.
- [6] Ahmad A., Siddique J.A., Laskar M.A., Kumar R., Mohd-Setapar S. H., Khatoon A., Shiekh R. A.. New generation Amerlite XAD resin for the removal of metal ions: A review. Journal of Environmental Sciences 31 (2015) 104-123
- [7] Zhaowu Zhu, Chu Yong Chang. Solvent extraction technology for the separation and purification of niobium and tantalum: Hydrometallurgy, 107 (2011) 1-12.
- [8] Nete M., Purcell W., Nel J.T.. Separation and isolation of tantalum and niobium from tantalite using solvent extraction and ion exchange. Hydrometallurgy, 149,(2014) 31-40.