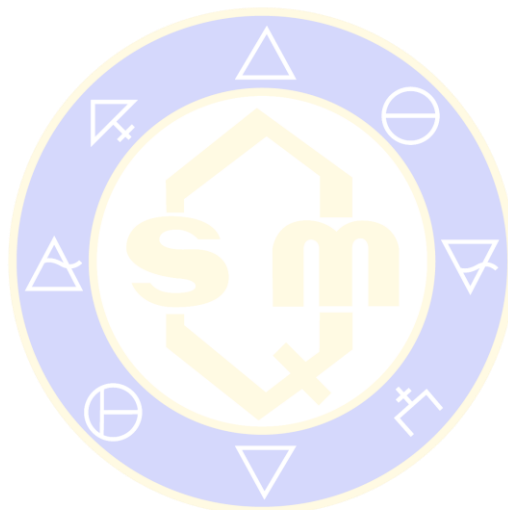


CONTENIDO

Estudios cronoamperométricos de uranio y torio electrodepositados en electrodos de acero inoxidable. 831	
Sorción de lantano en diatomita a fuerzas iónicas 0.7 y 2M	834



SOCIEDAD QUÍMICA
DE MÉXICO, A.C.
“La química nos une”

Estudios cronoamperométricos de uranio y torio electrodepositados en electrodos de acero inoxidable

Fabiola Monroy Guzmán

Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares. Carretera México-Toluca s/n, La Marquesa, Ocoyoacac, Edo. de México, C. P. 52750, México. fabiola.monroy@inin.gob.mx

Resumen

Para cuantificar los radionúclidos emisores alfa puros mediante espectrometría alfa, es necesario preparar la muestra (fuente alfa) sobre planchetas metálicas, con espesores delgados e uniformes. La electrodeposición es una técnica electroquímica comúnmente utilizada con este fin. Por ello, el presente trabajo tuvo por objeto determinar el potencial óptimo de operación de electrodeposición de uranio y torio sobre acero inoxidable, en dos diferentes medios: NaF 0.5M y NH_4NO_3 1.31 g/mL, a partir de su estudio cronoamperométrico. Las pruebas cronoamperométricas fueron realizadas en una celda electroquímica, cuyo ánodo fue Pt y el cátodo una plancheta de acero inoxidable. Se varió el potencial del sistema (3, 5, 6, 8 10 y 12V) y la corriente resultante fue registrada a lo largo de una hora. A partir de las cronoamperometrías se construyeron las curvas de corriente vs potencial. El potencial de operación del proceso de electrodeposición de uranio y torio en NaF y NH_4NO_3 es de 10V, generándose una corriente de 1.1 y 1.89 en NaF y NH_4NO_3 , respectivamente.

Introducción

La cuantificación de radioisótopos emisores alfa puros como el Pu-240, Pu-239, U-238, Cm- 244, U-234, U-238, etc., se realiza comúnmente por espectrometría alfa; para ello es imperativo preparar fuentes alfa que posean las siguientes propiedades: adherencia del emisor alfa, a fin de evitar pérdidas de material radiactivo, uniformidad y espesores delgados, para disminuir al máximo la autoabsorción de las partículas alfa. La electrodeposición es el método más común para preparar fuentes alfa. En este método el emisor alfa es electrolíticamente depositado desde una solución (oxalatos de amonio, fluoruro de sodio, nitrato de amonio, sulfato de amonio, etc.) sobre un sustrato metálico, por ejemplo acero inoxidable, el cual sirve como cátodo [1,2]. El ánodo usualmente es platino que puede servir como agitador del medio. En el caso particular de los actínidos, el depósito no es un metal, sino un hidróxido, o alguna otra forma química de composición incierta que se convierte en óxido una vez que se calienta en presencia de oxígeno. Una vez preparada la fuente alfa, ésta es analizada por espectrometría alfa [1-3]. El tiempo de análisis puede durar desde 24 h hasta dos semanas con el fin alcanzar los límites de detección, que generalmente son muy bajos. Por ello, el objetivo del presente trabajo fue determinar las mejores condiciones de electrodeposición del uranio y torio en NaF y NH_4NO_3 , a partir de estudios cronoamperométricos, técnica electroanalítica basada en estudiar la variación de la corriente contra el tiempo al aplicar un pulso de potencial al sistema (suficiente como para causar la reacción electroquímica) [4].

Materiales y métodos

Los estudios cronoamperométricos fueron realizados en una celda electroquímica de teflón de 30 cm³ de capacidad, como ánodo fue utilizado un alambre de platino de 1mm de diámetro y 10 cm de largo en forma de espiral, como cátodo una plancheta de acero inoxidable de 2.4 cm de diámetro; y como electrolito soporte NaF o NH_4NO_3 [3,5]. El potencial fue proporcionado por una fuente de alto voltaje 6267B DC Power Supply Hewlett Packard 0-40V, 0-10A.

Se adicionaron 100 μL de una solución estándar de U natural o Th natural de actividad específica 7.73 Bq/g y 43.6 Bq/g, respectivamente, a un vial; esta solución se evaporó y se agregaron 15 mL de NaF 0.5 M, dos gotas de fenoftaleína (viraje de rosa a incoloro) y se ajustó el pH de la solución con NaOH 5 M a pH 14 ó una solución de nitrato de amonio (NH_4NO_3) a concentración de 1.34g/mL [5]. Estas soluciones fueron entonces adicionadas a la celda electroquímica y se aplicó el potencial respectivo (3, 5, 6, 8 10 y 13V) y la corriente resultante fue registrada y seguida durante una hora. A partir de las cronoamperometrías se

construyó la respectiva curva de polarización: corriente vs potencial y se eligió el voltaje de operación del proceso de electrodeposición de uranio y torio. Finalmente se realizó la electrodeposición de U y Th bajo las condiciones previamente elegidas y se cuantificaron en un espectrómetro alfa Dual Alpha marca ORTEC 576A, integrado por dos detectores de barrera superficial con un área activa de 300 mm² conectados a un multicanal buffer ORTEC 920E. La fuente alfa fue colocada a 1 cm del detector; el análisis espectral se realizó mediante el software Alpha Vision 3.2 de ORTEC y se determinó el rendimiento de la electrodeposición [3,5].

Discusión de resultados

La figura 1 muestra los cronoamperogramas de uranio electrodepositado en acero inoxidable en NaF 0.5M y NH₄NO₃ 1.31 g/mL. Al aumentar el potencial del sistema electroquímico la corriente aumenta, aunque como se aprecia claramente en la curva de polarización (Figura 2), este aumento no es lineal, sino exponencial.

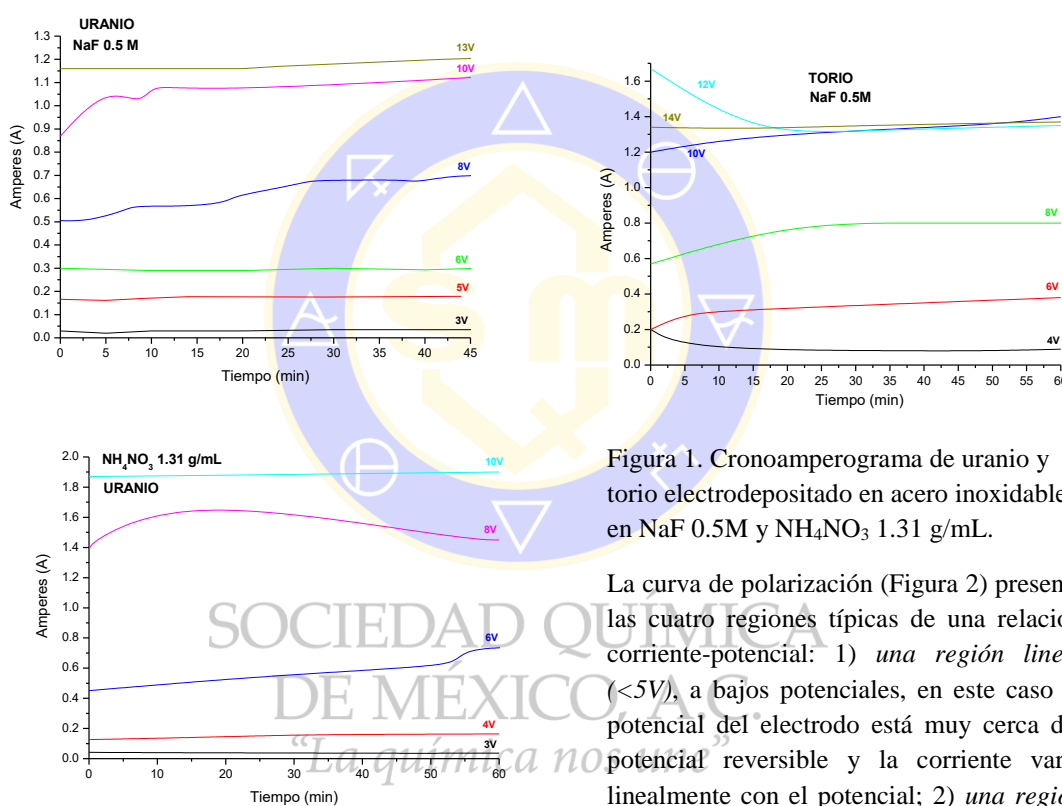


Figura 1. Cronoamperograma de uranio y torio electrodepositado en acero inoxidable en NaF 0.5M y NH₄NO₃ 1.31 g/mL.

La curva de polarización (Figura 2) presenta las cuatro regiones típicas de una relación corriente-potencial: 1) *una región lineal* (<5V), a bajos potenciales, en este caso el potencial del electrodo está muy cerca del potencial reversible y la corriente varía linealmente con el potencial; 2) *una región exponencial*, entre 5 y 10V, la densidad de corriente parcial se acerca a la corriente neta; 3) *una región de control mixto*, (10-11V) en donde está involucrada la energía de activación y de transferencia de masa, y 4) *una región de corriente límite o corriente de difusión límite*, (>11V) en donde la razón de la reacción electroquímica está limitada por el transporte al electrodo [4]. De la curva de polarización (Figura 2) se eligió el mayor valor de la relación *i/V*, que representa el menor consumo energético, en aproximadamente 10V en todos los casos, sin embargo, en nitrato de amonio la relación *i/V* es mayor que en NaF, debido a que la generación de corriente es mayor en NH₄NO₃ a un voltaje constante.

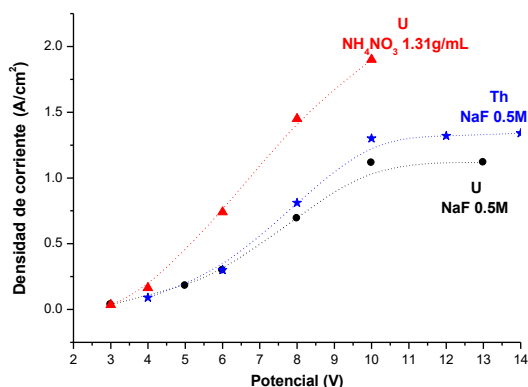


Figura 3. Curva de polarización de uranio y torio electrodepositado en acero inoxidable en NaF 0.5M y NH₄NO₃ 1.31 g/mL.

La figura 3 presenta los espectros alfa de uranio natural obtenidos a 10V en NaF 0.5M y NH₄NO₃ 1.31 g/mL, el rendimiento de electrodeposición en NaF fue de 96.4 % para U-238, 98.8% para U-235 y 96.9% para U-234, en NH₄NO₃ estos porcentajes fueron 61.3, 99 y 61.6%, respectivamente.

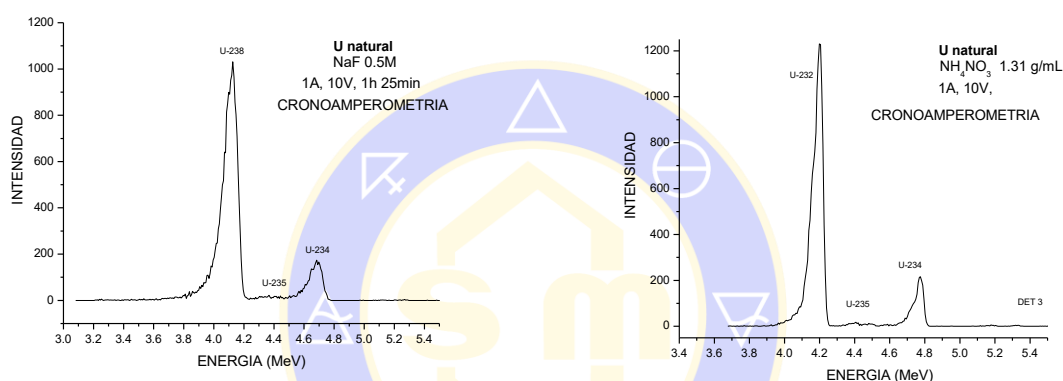


Figura 3. Espectros alfa de U natural electrodepositado a 10V en NaF 0.5M y NH₄NO₃ 1.31 g/mL.

Conclusiones

Un aumento del potencial del sistema electroquímico produce un incremento de la corriente, que varía en función del potencial aplicado.

A partir de las curvas de cronoamperometría y polarización de U y Th en NaF y NH₄NO₃ se determinó el potencial óptimo de operación para la realización de la electrodeposición de U y Th en cátodos de acero inoxidable, siendo en ambos medios y elementos, 10V, obteniéndose corrientes entre 1.1 y 1.3 A. En nitrato de amonio la generación de corriente es un 60% mayor que la generada en NaF.

Bibliografía

- [1] Guide de bonnes pratiques des laboratoires de mesure de radioactivité en situation post-accidentelle. IRSN DEI/STEME 2011-02. IRSN, France, 2011.
- [2] Holm E. Source preparations for alpha and beta measurements. NKS-40, Denmark, 2001.
- [3] Monroy-Guzmán, F., Escobar-Alarcon, L., Zepeda Rojas, C.P., Balcazar, M. Preparación y caracterización de fuentes alfa como estándares en la separación de actínidos. XXVIII Congreso Anual de la Sociedad Nuclear Mexicana - 2017 LAS/ANS Symposium. Ciudad de México, México, del 18 al 21 de junio de 2017. Memorias en Formato Digital, CIC CDMX 2017, pp 1-12.
- [4] Paunovic, M., Schlesinger, M. Fundamentals of Electrochemical Deposition. The Electrochemical Society Series, Wiley-Interscience, USA, 2006.
- [5] Monroy-Guzmán F. Isolation of Uranium by Anionic Exchange Resins. J. Chem. Chem. Eng. 2016, 10, 90-95.

Sorción de lantano en diatomita a fuerzas iónicas 0.7 y 2M

Edelmira Fernández-Ramírez¹, Daniel Carrillo Ruiz¹, Fabiola Monroy-Guzmán², Rigoberto Barrios-Francisco¹.

¹Tecnológico de Estudios Superiores de San Felipe del Progreso, Av. Instituto Tecnológico s/n, Ejido de San Felipe del Progreso, San Felipe del Progreso, Estado de México. C.P. 50640, México.

² Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares. Carretera México-Toluca s/n, La Marquesa, Ocoyoacac, Edo. de México, C. P. 52750, México.

edelmiraf@yahoo.com, dcr.16@hotmail.com, fabiola.monroy@inin.gob.mx, barrios.tessfp@gmail.com

Resumen

En este proyecto se realizó la sorción de lantano a fuerzas iónicas 0.7 y 2 M en diatomita. Mediante el programa de computo MEDUSA se realizaron los diagramas de distribución química para conocer las especies químicas predominantes en la solución acuosa del lantano en diatomita según el pH del medio en el que se encuentra, a las 2 fuerzas iónicas. Los resultados obtenidos indican que la tierra de diatomáceas es un buen medio para la retención del lantánido.

Introducción

A pesar de los intentos de la industria nuclear por ser considerada una industria “verde”, su principal problemática aún por resolver es la efectiva gestión de los desechos radiactivos, los cuales son generados sobre todo durante la fisión del ²³⁵U, entre ellos se encuentra el ¹⁴⁰La, el cual tiene una vida media larga.

Los desechos de origen nuclear se han almacenado hasta ahora en piscinas, minas de sal, en el fondo del mar, entre otros ambientes acuosos [1-4].

Aunque los sitios de confinamiento final son presumiblemente seguros, pueden llegar a presentarse fugas de contenedores por corrosión y con ello la liberación de los radionúclidos contenidos en ellos, ocasionando un fuerte impacto ambiental. En esos medios pueden sufrir reacciones de acomplejamiento con otros iones, tales como cloruros, sulfatos, etc. [1-4].

Una de las técnicas que se está utilizando ampliamente para la remoción de metales por su sencillez y bajo costo es la bioremediación, por lo cual se eligió a la diatomita para realizar el presente estudio de sorción. Las fuerzas iónicas estudiadas para la remoción de lantano en este trabajo son 0.7 y 2 M similares a las del agua de mar y salmueras que pudieran formarse por infiltración en las minas de sal.

Materiales y métodos

Todos los reactivos utilizados en este trabajo fueron de grado analítico y las soluciones preparadas con agua desionizada. La solución estándar de lantano fue preparada de acuerdo con la literatura [5]. La solución de anaranjado de xilenol utilizada fue $4.5 \cdot 10^{-4}$ M. La solución amortiguadora pH 6 se preparó a partir de ácido acético a 0.5 M y acetato de sodio.

Se realizó una curva de calibración, la absorbancia de las muestras fue medida en el equipo UV-VIS Perkin Elmer lambda 25 a una longitud de onda de 575 nm, utilizando como blanco 8 mL de solución amortiguadora y 2 mL de anaranjado de xilenol. Todas las mediciones se realizaron por triplicado.

La determinación de la sorción de La^{3+} en el biosorbente se realizó colocando diferentes cantidades de diatomita, 4 mL de la solución de La^{3+} $2 \cdot 10^{-4}$ M y se llevaron a un aforo de 10 mL con NaCl para obtener las dos fuerzas iónicas estudiadas (0.7 M o 2 M). Las muestras se agitaron durante diferentes intervalos de tiempo a 400 rpm. El pH fue medido al terminar los experimentos de extracción. Posteriormente las muestras fueron filtradas con papel filtro Whatman No. 42, 4 mL del líquido sobrenadante se tomaron para determinar la concentración del lantano en las muestras.

Para medir la concentración del lantano en las muestras se colocó 1 mL de anaranjado de xilenol $4.5 \cdot 10^{-4}$ M y 4 mL del líquido sobrenadante en un matraz aforado de 10 mL, el volumen se llevó a un aforo de 10 mL, con solución amortiguadora a pH=6. La absorbancia de las muestras se determinó a 575 nm en el equipo UV-Vis Perkin Elmer, Lambda 25 y utilizando la curva de la calibración se determinó la concentración del lantano en cada una de ellas. Por otra parte, se prepararon blancos que contenían 4 mL de la solución estándar de La^{3+} , los cuales se llevaron a un aforo de 10 mL con NaCl, los cuales recibieron el mismo tratamiento que las muestras con diatomita y lantano.

Discusión de resultados

La ecuación de la recta obtenida fue: $A = 9152.8[\text{La}^{3+}]$, con $\lambda_{\text{máx}} = 575.9 \text{ nm}$ y $R^2 = 0.9956$, donde $[\text{La}^{3+}]$ es la concentración expresada en molaridad.

En las figuras 1 y 2 se presentan los resultados de los experimentos de remoción en las dos fuerzas iónicas utilizadas en el presente trabajo para tiempos de remoción de 0.5 y 1 hora.

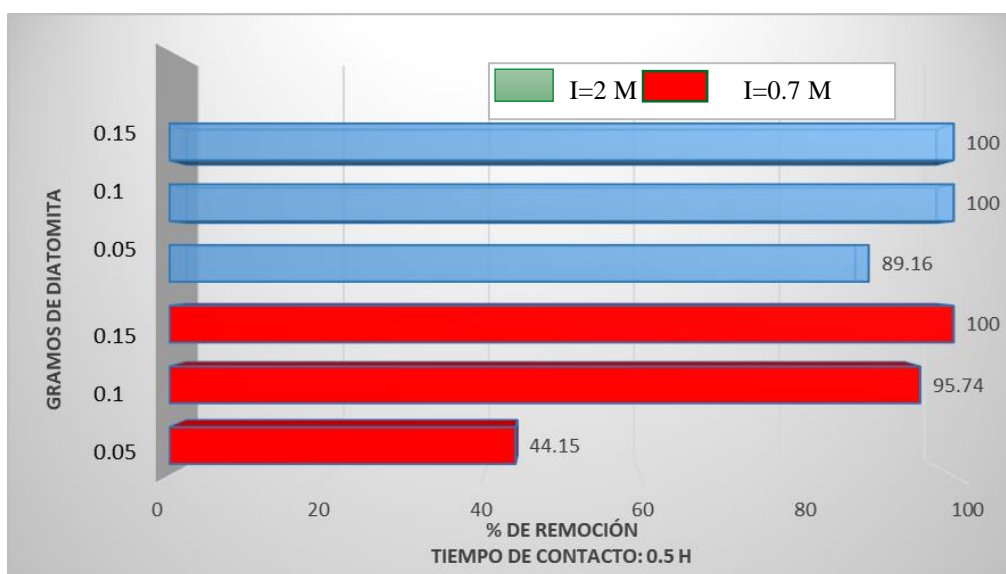


Figura 1. Porcentaje de remoción de diatomita a un tiempo de contacto de 0.5 H.



Figura 2. Porcentaje de remoción de diatomita a un tiempo de contacto de 1 H.

Los porcentajes de remoción a las dos fuerzas iónicas estudiadas en el presente trabajo, utilizando 0.5 g de diatomita y tiempos de remoción de 1, 2 y 3 horas fueron del 100%. Los experimentos para $I= 0.7 \text{ M}$ con diatomita y 1 hora de contacto se realizaron a valores de pH entre 9.75 a 10.44. Para la construcción de los diagramas de distribución con el programa MEDUSA, se utilizaron las constantes de estabilidad disponibles en la base de datos del programa y únicamente se modificaron las condiciones experimentales utilizadas en el presente trabajo, estos se muestran en las figuras 3 y 4.

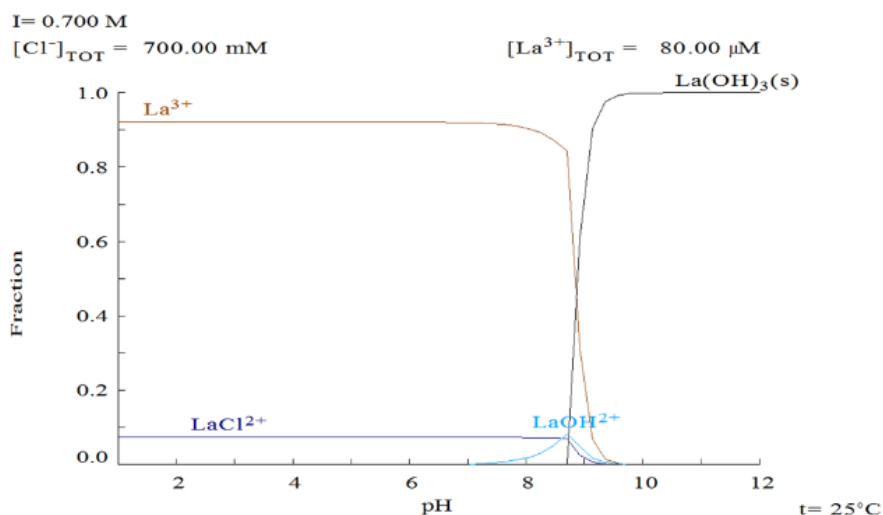


Figura 3. Diagrama de distribución de las especies químicas del lantano a $I=0.7 \text{ M}$.

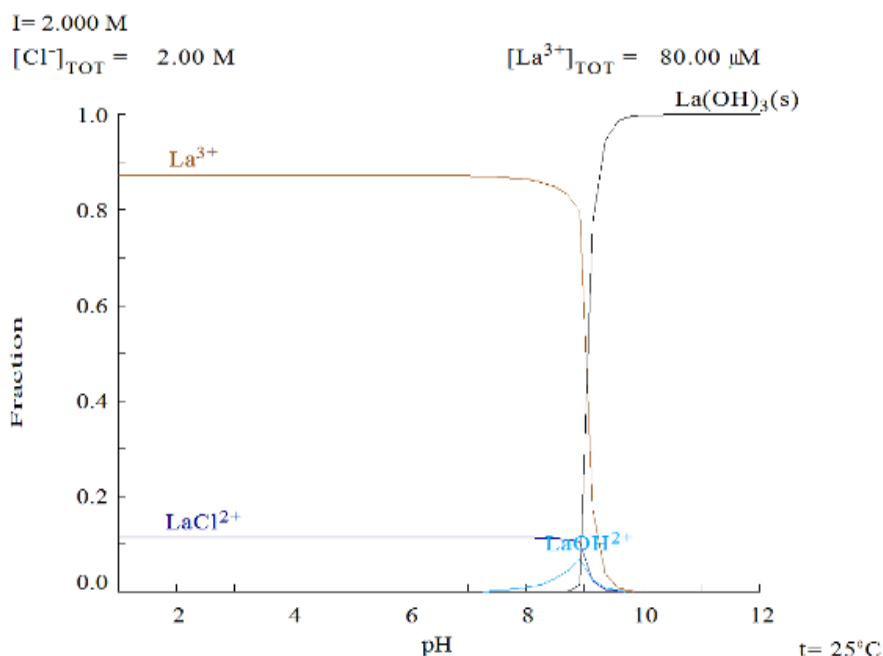


Figura 4. Diagrama de las especies químicas del lantano a $I=2 \text{ M}$.

De acuerdo con los diagramas anteriores, la especie predominante en los experimentos de extracción fue: $\text{La}(\text{OH})_3$. Los experimentos para $I= 2 \text{ M}$ con diatomita y una hora de contacto fueron realizados a pH 9.83 a 10.6, la especie que predominó también fue $\text{La}(\text{OH})_3$. Al medir la solución sobrenadante de cada uno de los blancos sin diatomita se obtuvo un valor de la absorbancia, que indicaba que el 100% del lantano se encontraba en solución.

CONCLUSIONES

El porcentaje de remoción de La^{3+} con masas mayores a 0.1 g de diatomita es del 100% en las dos fuerzas iónicas estudiadas. Sin embargo, cuando las masas de diatomita son inferiores a 0.1 g, los porcentajes de remoción de lantano dependen de la fuerza iónica, a medida que ésta aumenta el porcentaje removido de La es mayor. Este mismo comportamiento se sigue a un tiempo de contacto solución-diatomita de 30 min; sin embargo, los porcentajes de remoción de La a masas menores a 0.1g son mayores, a fuerza iónica 2 M, pero menores en la fuerza iónica 0.7 M.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] Sáez Puche, R. y Caro P. Q. (1998) Rare Earths. Cursos de Verano de El Escorial. Editorial Complutense, Madrid.
- [2] Fernández-Ramírez E.; Jiménez-Reyes, M. y Solache Ríos, M. (2008). J. Chem. Eng. Data, "Effects of Ionic Strength and Charge Density on the Stability of Chloride Complexes of Trivalent Lanthanides".
- [3] Carrillo, D. R. (2017). Sorción de lantano a fuerzas iónicas de 0.02 M, 0.7 M y 2 M, mediante diatomita. Tesis de licenciatura, TESSFP, México.
- [4] Fernández, R. E. (2008). Determinación de las constantes de estabilidad de los complejos de lantano, praseodimio, erbio y lutecio con iones cloruro. Tesis doctoral, UAEM, México.
- [5] Ryabchikov, D. I. y Ryabukhin, V. A. (1970). Chemistry of yttrium and the lanthanide elements, London.

SOCIEDAD QUÍMICA
DE MÉXICO, A.C.
"La química nos une"