

Caracterización de la zeolita del yacimiento El Piojillo, para su empleo en la gestión de desechos radiactivos

J. Novoa Blanco, J. Domínguez Catusís, D. Moreno Alvarez,
I. Preval Atkinson y G. Chales Suárez

Centro de Estudios Aplicados al Desarrollo Nuclear
La Habana, Cuba

D. Coutín Correa

Instituto de Geología y Paleontología,
Ministerio de la Industria Básica
La Habana, Cuba

Resumen

Se realizó el estudio de una roca zeolítica cubana para determinar las posibilidades de emplearla como sorbente en la gestión de desechos radiactivos líquidos de baja actividad. Se determinaron algunas características sortivas de este material frente a las especies Cs^+ , Sr^{2+} y Co^{2+} , utilizando para ello el método de los indicadores radiactivos.

Characterization of Zeolite from El Piojillo Deposit to Use it in Radioactive Wastes Management

Abstract

In this paper, the study of Cuban zeolite to determine the possibility to use it in management of liquid radioactive waste of low activity has been performed. Some sorption characteristics of this material with Cs^+ , Sr^{2+} and Co^{2+} has been determined using radioactive indicator methods.

INTRODUCCION

Existe a nivel mundial un marcado interés por el uso de técnicas de sorción por intercambio iónico, para la descontaminación de desechos radiactivos, en particular para los de baja y media actividad.

Actualmente hay una amplia gama de sorbentes orgánicos e inorgánicos, tanto sintéticos como semisintéticos y naturales [1, 2, 3, 4, 5].

Las demandas de nuevos sorbentes más selectivos y de mayor capacidad de intercambio crecen en la misma medida en que se desarrolla y diversifica la actividad nuclear. Por tal razón, en distintos países se le dedica una atención especial al uso de sorbentes y dentro de estos a la utilización de materiales locales [6], en particular de las zeolitas.

El interés por las zeolitas se fundamenta por su bajo costo, su elevada selectividad y su marcada capacidad de

sorción [7], factores estos muy importantes en la gestión de desechos radiactivos, que, a pesar de ser muy necesaria para el desarrollo nuclear, resulta muy costosa [8].

Cuba dispone de importantes yacimientos de rocas zeolíticas, las cuales se han empleado satisfactoriamente en procesos de cementación para inmovilizar desechos radiactivos de baja actividad. Esto ha permitido determinar que las zeolitas pueden utilizarse como sorbentes en la descontaminación de desechos radiactivos líquidos [9].

El objetivo del presente trabajo es la caracterización de la roca zeolítica del yacimiento El Piojillo para su empleo en la gestión de desechos radiactivos. Esta caracterización incluye, tanto la determinación de los parámetros de sorción—sortividad experimental máxima y los coeficientes de distribución como los parámetros de estabilidad química acelerada frente a ácidos y álcalis. Igualmente se valora la influencia del tratamiento químico previo de la

zeolita en las magnitudes de los parámetros mencionados: todo ello en el contexto de una caracterización preliminar dirigida esencialmente al tratamiento de determinados radionúclidos presentes en los desechos a escala industrial y de laboratorio.

MATERIALES Y METODOS

La muestra de la roca zeolítica estudiada procede del yacimiento El Piojillo en la localidad del mismo nombre, en el municipio Ranchuelo, provincia Villa Clara. Para su extracción se tuvo en cuenta el grado de estudio de la localidad, la homogeneidad de la masa rocosa, en un volumen tal que garantizara posteriores extracciones del material con igual calidad. El yacimiento posee reservas calculadas.

La roca es una toba vitroclástica, de granos muy finos, ligera e higroscópica, compuesta fundamentalmente por clinoptilolita, aunque también está presente mordenita, y el resto son plagioclasas y otros materiales. El porcentaje total de zeolitas alcanza el 81% [10].

La composición química de la muestra estudiada se refleja en la tabla 1.

Tabla 1
Composición química de la muestra de zeolita estudiada

Composición química	Porcentaje
SiO_2	64,17
Al_2O_3	10,89
CaO	4,04
MgO	1,23
Na_2O	1,28
K_2O	0,90
Fe_2O_3	2,47
TiO_2	0,36
MnO	—
P_2O_5	—
H_2O	14,77
Total	100,11
Relación SiO_2/Al_2O_3	5,89

El presente trabajo abarcó estudios de estabilidad química y de sorción a muestras del material, tanto en su forma natural, previo lavado con agua desionizada y secada a $80^{\circ}C$, como a muestras sometidas, primeramente, a lavados con soluciones 0,1N de NaOH y HCl, alternados con agua desionizada en régimen dinámico y, posteriormente, satura-

das con soluciones correspondientes de $NaNO_3$, $Ca(NO_3)_2$, $CoCl_2$ y $FeCl_3$, respectivamente, a concentraciones 0,5M, con vistas a lograr incrementos en la sorción de los iones específicos en estudio. La estabilidad química acelerada se determinó en medio ácido y alcalino con solución de HCl y NaOH, según los métodos normalizados [11], y con soluciones de H_2SO_4 , H_3PO_4 y Na_3PO_4 , por ser reactivos de uso común que pueden estar presentes en desechos de plantas y laboratorios (tabla 2). La saturación de las muestras se comprobó en las soluciones, después del proceso de sorción, por métodos complexométricos y de absorción atómica (tabla 3).

Se estudió la sorción de iones de Cs^+ , Sr^{2+} y Co^{2+} en las muestras de zeolitas anteriormente mencionadas. Para ello se utilizó el método de los indicadores radiactivos partiendo de la interacción de 0,1g ($\pm 0,0003$ g) del sorbente con 10 ml ($\pm 0,002$ ml) de solución de CsCl, $SrCl_2$ y $CoCl_2$, marcados con ^{137}Cs , ^{85}Sr y ^{60}Co , respectivamente, a temperatura local de $25^{\circ}C-27^{\circ}C$ y utilizando una granulometría de 0,25 mm–0,315 mm. Teniendo en cuenta que a partir de pH=5 la competencia de iones de hidrógeno es despreciable [14] y que los desechos radiactivos son generalmente neutralizados antes de recibir tratamiento alguno, los estudios de sorción se realizaron a un pH de 6,5–6,8.

La solución y el sorbente estuvieron 30 h en contacto, tiempo en el que según estudios previos se alcanza el equilibrio [12].

Se determinaron los coeficientes de distribución (Kd) de los radionúclidos anteriormente mencionados, según los métodos normalizados [11], para lo cual se emplearon soluciones diluidas de $NaNO_3^+$ y $Ca(NO_3)_2$ de concentración total de 0,01N, marcadas con los respectivos radionúclidos (tabla 4).

Las mediciones radiométricas se efectuaron con la ayuda de un detector de centelleo de NaI(Tl) acoplado a un radiómetro RFT-20046 (RDA). Todas las mediciones se realizaron con un error relativo $\leq 5\%$ y los valores reportados se dan con un 95% de confiabilidad.

RESULTADOS Y DISCUSION

El análisis de la estabilidad química acelerada frente a las soluciones estudiadas dio como resultado:

Tabla 2
Estabilidad química acelerada

Muestra de zeolita	HCl (pH = 2,0)	NaOH (pH = 11,0)	H_2SO_4 (pH = 2,0)	H_3PO_4 (pH = 2,0)	Na_3PO_4 (1,64 g/l)
Natural	98,9 \pm 0,5	96,2 \pm 1,5	98,1 \pm 1,4	97,6 \pm 0,3	98,4 \pm 1,4
Sódica	96,9 \pm 1,1	96,4 \pm 3,6	96,5 \pm 1,3	96,2 \pm 0,8	97,2 \pm 0,4
Cálcica	97,6 \pm 0,1	95,8 \pm 0,5	96,8 \pm 1,2	97,7 \pm 1,9	98,6 \pm 1,0
Cobáltica	97,1 \pm 0,6	97,7 \pm 0,2	97,7 \pm 1,2	97,9 \pm 1,1	98,1 \pm 1,4
Férrica	97,3 \pm 0,3	97,9 \pm 0,8	97,6 \pm 0,9	99,3 \pm 1,4	99,3 \pm 1,1

Los valores de estabilidad obtenidos para todas las muestras son considerablemente altos (> 96%), que puede atribuirse a la alta relación Si/AL en la estructura de este material [6]. Se comprobó, además, que el proceso de obtención de las diferentes formas saturadas de la roca zeolítica estudiada no afecta, prácticamente, la estabilidad de la forma natural. Esto puede deberse a que en el tratamiento de las muestras no hay modificación en la estructura del material. Los resultados son importantes y ventajosos para el empleo de este sorbente en la gestión de desechos radiactivos.

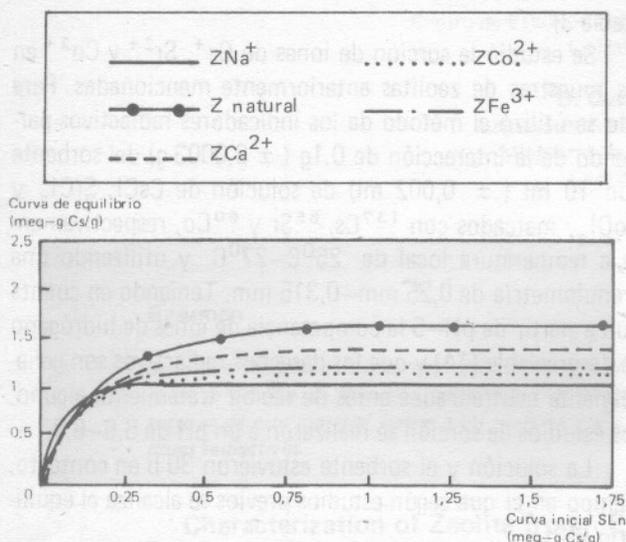


Fig. 1 Curvas de sorción del $^{137}\text{Cs}^+$.

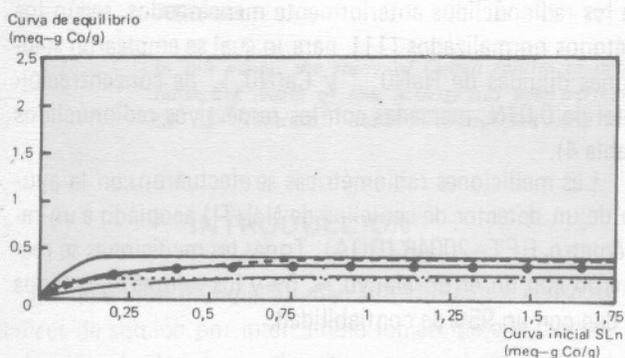


Fig. 2 Curvas de sorción del $^{60}\text{Co}^{2+}$.

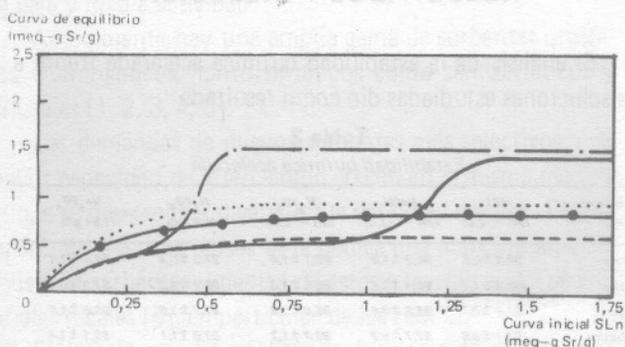


Fig. 3 Curvas de sorción del $^{85}\text{Sr}^{2+}$.

En las figuras 1, 2 y 3 se ilustran las curvas de sorción obtenidas para cada sistema sorbente-solución modelo por métodos estáticos. A partir de estas curvas se pudo calcular la sortividad experimental máxima (S_e), que expresa la máxima concentración de la especie bajo distribución que se logra en la fase sorbente para unas condiciones dadas.

Los resultados son similares a los reportados para sorbentes de este tipo utilizados en tratamiento de desechos radiactivos [2, 13].

Tabla 3
Determinación de la sortividad experimental máxima

Muestra de zeolita	Sorbente	Sortividad experimental máxima (meq-g/g)		
		Cs^+	Sr^{2+}	Co^{2+}
Natural		1,66	0,83	0,35
Sódica		1,00	1,40	0,5
Cálcica		1,38	0,64	0,43
Cobáltica		1,14	0,96	0,20
Férrica		1,25	—	0,23

De la tabla 3 se puede inferir que los tratamientos previos realizados al sorbente no logran mejorar la sorción del Cs^+ , la cual alcanza su máximo valor frente a la zeolita natural. Este es, además, el mayor de los valores obtenidos para todos los sistemas sorbente-ion estudiados, comportamiento atribuible al mayor radio iónico, menor entalpía de hidratación y a la fácil polarizabilidad de este ion [14].

Los valores del Sr^{2+} y el Co^{2+} frente a la zeolita tratada con NaNO_3 aventajan las magnitudes de esta frente al sorbente natural.

Estudios posteriores en las soluciones y en la matriz del sorbente deben esclarecer la vía fundamental de sorción de estos iones y la composición del sorbente después del tratamiento.

En la tabla 4 se reflejan los coeficientes de distribución de los radionúclidos ^{137}Cs , ^{85}Sr y ^{60}Co , determinados según los métodos normalizados [11].

Tabla 4
Coeficientes de distribución (K_d)

Muestra de zeolita	^{137}Cs	^{85}Sr	^{60}Co
	$K_d \frac{\text{ml}}{\text{g}}$	$K_d \frac{\text{ml}}{\text{g}}$	$K_d \frac{\text{ml}}{\text{g}}$
Na^+	$25\ 502 \pm 495$	3537 ± 68	1417 ± 41
Natural	$15\ 009 \pm 284$	$345 \pm 4,7$	$266 \pm 4,7$
Ca^{2+}	$17\ 958 \pm 324$	$346 \pm 3,4$	$175 \pm 2,9$
Co^{2+}	$19\ 397 \pm 365$	$201 \pm 3,2$	$38,6 \pm 1,2$
Fe^{3+}	$20\ 317 \pm 391$	$130 \pm 1,7$	$23,2 \pm 1,1$

Los resultados corroboran la excelente selectividad de esta zeolita frente al ^{137}Cs , aun en presencia de iones de Na^+ y Ca^{2+} ; se mantuvo el siguiente orden de selectividad, tanto para la zeolita en forma natural como para las zeolitas previamente tratadas: $^{137}\text{Cs}^+ > ^{85}\text{Sr}^{2+} > ^{60}\text{Co}^{2+}$.

La menor sortividad frente al Sr^{2+} y al Co^{2+} debe estar condicionada, fundamentalmente, por factores estéricos y energéticos y por la concurrencia de los iones de Na^+ y Ca^{2+} ; frente al Sr^{2+} es mayor que frente al Co^{2+} , lo que se corresponde con los valores de radio iónico. Se observa, además, que en presencia de sales NaNO_3 y $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, no es la zeolita natural, sino la sódica la que presenta las mejores propiedades sortivas para las condiciones del experimento. Esto es muy sugerente en cuanto al futuro empleo industrial de este material, ya que en los residuales radiactivos están presentes las sales mencionadas, si bien es necesario explorarlo en otros rangos de concentración.

CONCLUSIONES

El mayor valor de la sortividad experimental máxima corresponde al Cs^+ frente a la zeolita natural, lo que está en concordancia con las magnitudes de radio iónico, entalpia de hidratación y polarizabilidad de este ion.

Los valores obtenidos en la sorción de Sr^{2+} y Co^{2+} frente a la zeolita tratada con NaNO_3 aventajan las magnitudes de esta frente al sorbente natural.

La estabilidad química acelerada de la zeolita natural de El Piojillo y sus formas catiónicas son excelentes y significativas para ser usadas industrialmente.

Las modificaciones efectuadas a la zeolita natural no mejoran la sortividad de esta, pero tampoco atentan contra su estabilidad química acelerada.

La presencia de iones concurrentes como el Na^+ y el Ca^{2+} no afecta el orden de selectividad de los sorbentes frente a los iones estudiados: $\text{Cs}^+ > \text{Sr}^{2+} > \text{Co}^{2+}$, pero sí la magnitud de la sorción en todos los casos [12, 13].

La zeolita del yacimiento El Piojillo demuestra tener propiedades sortivas de significación para el tratamiento de desechos radiactivos de baja y media actividad.

BIBLIOGRAFIA

- [1] TIMULYAK, Y. y otros, Solidificación de resinas de intercambio iónico irradiadas, *Materaly VI Cimpozium CEHV, Checoslovaquia (22-25 abril 1985)* 64.
- [2] GRADEV, G. D., Estudio de las propiedades sortivas de algunos silicatos naturales con el objetivo de emplearlos en la descontaminación de aguas radiactivas, *Autorreferato de la disertación de su tesis para el grado de candidato a doctor en ciencias (1978)*.
- [3] TOLMACHEV, A. M., Intercambio iónico en zeolitas sintéticas, *Revista Química-Física, 48,8 (1974)* 341.
- [4] CYUCCMILKH, J., VOJMEKH, O. y otros, *Materaly VI Cimpozium CEHV, Checoslovaquia (22-25 abril 1985)* 23.
- [5] GRADEV, G. D. y STEJANOV, G. I., Tecnología para la descontaminación de las aguas de lavandería de la Central Electronuclear Kozlodui en Bulgaria, *Materaly VI Cimpozium CEHV, Checoslovaquia (22-25 abril 1985)* 86.
- [6] *Technical Report Series, IAEA, 136, STI/DOC/10/ 36 (1969)*.
- [7] SHERMAN, D., Ion Exchange Separation with Molecular Sieves Zeolites, *Molecular Sieve Department, Union Carbide Corporation, Tarry Tawh, Technical Center 10531, USA (1983)*.
- [8] *Technical Report Series, IAEA, 83, STI/DOC/83 (1968)*.
- [9] CHALES, G., CASTILLO, R. y otros, Descontaminación de desechos radiactivos líquidos mediante tratamiento químico y sorción con zeolitas naturales, *Revista Nucleus, 2 (1987)*.
- [10] REYES, L., Búsqueda detallada de zeolita, yacimiento Piojillo-Tasajeras y exploración detallada del sector experimental, *Informe de los archivos del Centro Nacional del Fondo Geológico, La Habana, Cuba (1982)*.
- [11] COMISION DE ENERGIA ATOMICA PARA USOS PACIFICOS DEL CAME, Estudio de la descontaminación de residuos radiactivos líquidos, sólidos y gaseosos y la descontaminación de superficies. *Trabajos de la Conferencia Técnica, Polonia (1982)*.
- [12] CHALES, G. y CASTILLO, R., Evaluación de la zeolita para el tratamiento de desechos radiactivos líquidos contemplando su posterior solidificación con cemento, *Estudio Especial EE-461-06-80 (1981), Fondo CEADEN, Cuba*.
- [13] *Technical Report Series, IAEA, 78 (1968)*.
- [14] GRADEV, G. D. y MILANOV, M. V., *Nuclear Energy, 7 (1978)*.