

\\ FIJACION DE URANIO Y PRODUCTOS DE
FISION DEL URANIO 235 EN
ARCILLAS Y ZEOLITAS.

TESIS QUE PRESENTA:

MARIA TERESA OLGUIN GUTIERREZ

PARA OBTENER EL GRADO DE:

DOCTOR EN CIENCIAS
(QUIMICA)

Junio, 1994

UNIVERSIDAD AUTONOMA METROPOLITANA UNIDAD IZTAPALAPA
DIVISION DE CIENCIAS BASICAS E INGENIERIA

**FIJACION DE URANIO Y PRODUCTOS DE FISION
DEL URANIO 235 EN ARCILLAS Y ZEOLITAS.**

María Teresa Olguín G.

Esta Tesis fue realizada en las instalaciones del Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares y de la Universidad Autónoma Metropolitana (Iztapalapa) bajo la dirección del Dr. Pedro Bosch y la Dra. Silvia Bulbulian.

Agradezco a las autoridades de ambas instituciones las facilidades que me brindaron para la realización de este proyecto de investigación.

A la memoria de mi padre,
A mi madre.

A mi esposo.

Con todo mi amor para mi hijo Hugo Eloy,
con quien quiero compartir especialmente esta tesis.

A mis hermanos.

A mis familiares,
profesores
y amigos.

AGRADECIMIENTOS:

A la ayuda económica del CONACYT para la realización del presente trabajo de investigación.

En especial a la Dra. Silvia Bulbulian y al Dr. Pedro Bosch, por su apoyo incondicional para llevar a cabo este trabajo de investigación.

A los Dres. Dwight Acosta y José Luis Iturbe, por su colaboración.

Al Dr. Marcos Solache Ríos por su inapreciable ayuda.

A la secretaria Mercedes Cruz Contreras con todo mi afecto y agradecimiento.

Finalmente a la ayuda técnica de V. H. Lara (UAM), J. Canetas (IFUNAM) y a los técnicos del Departamento de Química del ININ.

INDICE

INTRODUCCION.

1. GENERALIDADES.

1.1. Desechos radiactivos.

1.1.1. Desechos radiactivos en México.

1.2. Fisión nuclear del ^{235}U .

1.2.1. Energía de enlace de los núcleos del átomo.

1.2.2. Uranio.

1.2.3. La fisión nuclear.

1.2.3.1. Productos de fisión del ^{235}U .

1.2.3.2. Concentración de los productos de fisión.

1.3. Generadores de $^{99\text{m}}\text{Tc}$.

1.4. Zeolitas.

1.4.1. Zeolitas X e Y.

1.4.2. Erionita.

1.5. Arcillas.

1.5.1. Bentonita.

1.6. Principales yacimientos de zeolitas y arcillas en México.

1.7. Difusión e intercambio iónico en zeolitas y arcillas.

2. PARTE EXPERIMENTAL.

2.1. Separación de uranio y radionúclidos de una solución acuosa de uranio.

2.1.a. Uranio.

2.1.a.1. Materiales.

2.1.a.2. Curvas de sorción.

2.1.a.3. Coeficientes de difusión.

2.1.a.4. Isotermas de intercambio.

2.1.a.5. Técnicas de caracterización.

2.1.a.5.1. Difracción de rayos X.

2.1.a.5.2. Análisis por activación neutrónica.

2.1.a.5.3. Análisis térmicos.

2.1.a.5.4. Microscopía
electrónica.

2.1.b. Productos de fisión.

2.1.b.1. Materiales.

2.1.b.2. Efecto del pH sobre la cristalinidad
de los aluminosilicatos.

2.1.b.3. Identificación de los productos de
las reacciones nucleares ^{238}U (n, γ)
 ^{239}U y ^{235}U (n, f) productos de fisión.

2.1.b.4. Electroforesis de alto voltaje
(especies químicas en solución).

2.1.b.5. Sorción de radionúclidos a
diferentes valores de pH.

2.1.b.6. Efecto de los acarreadores de la
sorción del ^{239}Np y de los productos
de fisión del ^{235}U .

2.1.b.7. Preparación de patrones de
referencia.

2.2. Utilidad de un producto de fisión (^{99}Mo).

2.2.1. Materiales.

2.2.2. Medidas de la radiactividad.

2.2.3. Preparación de los aluminosilicatos de Mo
marcados con ^{99}Mo .

2.2.4. Técnicas de caracterización.

2.2.4.1. Espectrofotometría infrarroja.

2.2.4.2. Difracción de rayos X.

2.2.4.3. Microscopía electrónica.

2.2.4.4. Análisis por activación neutrónica.

2.2.4.5. Tratamiento químico.

3. RESULTADOS.

3.1. Separación de uranio y radionúclidos de una solución
acuosa de uranio.

3.1.a. Uranio.

3.1.a.1. Curvas de sorción.

3.1.a.2. Coeficientes de difusión.

- 3.1.a.3. Isotermas de intercambio.
- 3.1.a.4. Caracterización.
 - 3.1.a.4.1. Difracción de rayos X.
 - 3.1.a.4.2. Análisis por activación neutrónica.
 - 3.1.a.4.3. Análisis térmicos.
 - 3.1.a.4.4. Microscopía electrónica.
- 3.1.b. Productos de fisión.
 - 3.1.b.1. Efecto del pH sobre la cristalinidad de los aluminosilicatos.
 - 3.1.b.2. Identificación de los productos de las reacciones nucleares $^{238}\text{U}(n, \gamma)$ ^{239}U y $^{235}\text{U}(n, f)$ productos de fisión.
 - 3.1.b.3. Electroforesis de alto voltaje (especies químicas en solución).
 - 3.1.b.4. Sorción del ^{239}Np y de los productos de fisión del ^{235}U a diferentes valores de pH.
 - 3.1.b.5. Efecto de los acarreadores sobre la sorción de los productos de fisión del ^{235}U y del ^{239}Np .
 - 3.1.b.6. Mecanismos propuestos para los procesos de sorción.
- 3.2. Utilidad de un producto de fisión (^{99}Mo).
 - 3.2.1. Preparación de zeolita Y-Mo.
 - 3.2.2. Modificaciones estructurales de la zeolita Y-Mo.
 - 3.2.3. Comportamiento del Mo en los aluminosilicatos marcados con ^{99}Mo .
 - 3.2.4. Comportamiento del Tc en los aluminosilicatos marcados con ^{99}Mo .

4. CONCLUSIONES.

BIBLIOGRAFIA.

INTRODUCCION.

Al irradiar al uranio con neutrones, se llevan a cabo diferentes reacciones nucleares que dan origen tanto al ^{239}U como a los productos de fisión del ^{235}U . Estos productos de fisión se generan en diferentes concentraciones, dependiendo de la cantidad del ^{235}U presente, y pueden estar contenidos en los desechos radiactivos de cualquier nivel de actividad. En este trabajo se estudia la separación del uranio y los productos de fisión de una solución acuosa empleando zeolitas y arcillas con las siguientes finalidades: a) Purificar el agua (tratamiento de desechos radiactivos) y recuperar al uranio que no se haya fisionado, y b) Utilizar uno de estos productos de fisión, específicamente al ^{99}Mo , insertado en un aluminosilicato para separar a su producto de decaimiento β^- , el $^{99\text{m}}\text{Tc}$.

En la gestión de desechos radiactivos, los desechos líquidos de actividad media y baja, son los que plantean los mayores problemas por su gran volumen y por su variada composición química y radioquímica. Debido a ello, se emplean diferentes métodos de tratamiento con el fin de concentrar los radionúclidos presentes.⁽¹⁻⁵⁾

Los métodos de tratamiento de los desechos radiactivos líquidos que se utilizan más frecuentemente son: la evaporación, la precipitación, la clarificación mecánica y el intercambio iónico.⁽⁶⁾

El método de tratamiento por intercambio iónico puede utilizarse para separar ciertos radionúclidos. Empleando este método los factores de descontaminación son altos⁽⁶⁾.

Se ha comprobado que las zeolitas y las arcillas son muy selectivas hacia ciertos radionúclidos y que son intercambiadores iónicos naturales. Por lo tanto se pueden utilizar para tratar desechos radiactivos líquidos. Así, la cantidad de intercambiadores iónicos sintéticos podría reducirse y con ello el costo del proceso.⁽⁷⁻¹³⁾

En este contexto, Mercer y colaboradores⁽¹⁴⁾ y Bray y Fullman⁽¹⁵⁾ utilizaron clinoptilolita en el tratamiento de efluentes con un alto contenido de ^{137}Cs y ^{90}Sr . Adam y colaboradores⁽¹⁶⁾ utilizaron montmorillonita para tratar aguas residuales que contenían también esos isótopos. Este último estudio demostró que el Sr se retiene en la zeolita más fuertemente que el Cs.

Mimura y Kanno⁽¹⁷⁾ investigaron la distribución de los isótopos radiactivos de ^{60}Co , ^{59}Fe , ^{137}Cs , ^{85}Sr , ^{144}Ce y ^{160}Tb tanto en zeolitas sintéticas (Y, A y X), como en naturales (mordenita y clinoptilolita) a diferentes valores de pH. Estos investigadores encontraron que la distribución de los iones depende del tipo de zeolita y de la naturaleza del catión radiactivo.

Las arcillas de Arabia⁽¹⁸⁾, retienen el ^{60}Co más eficientemente que los intercambiadores de iones sintéticos. También la montmorillonita y el caolín de Turquía son buenos sorbentes de Cs y Sr.⁽¹⁹⁾

Felipovic-Nincekovic⁽²⁰⁾ y colaboradores encontraron que la sorción del Cs en la bentonita dependía del pH de la solución ya que observaron que al inicio del proceso, el Cs se sorbía rápidamente, después se observaba una sorción (región ácida) o desorción (región básica) adicional más lenta.

En cuanto a la recuperación de algunos productos de fisión del ^{235}U de los desechos radiactivos, la del ^{99}Mo es, actualmente, de gran interés debido a que su producto de decaimiento β^- , el $^{99\text{m}}\text{Tc}$, se utiliza en medicina nuclear.⁽²¹⁻²⁵⁾

En México existen yacimientos de zeolitas y de arcillas naturales⁽²⁶⁾, estos materiales, generalmente se utilizan en los fármacos y en los cosméticos o como materiales de construcción. Sin embargo, su campo de aplicación puede ser más amplio, por ejemplo aprovechar sus propiedades de intercambiadores de iones para el tratamiento de aguas contaminadas con material radiactivo o para la

separación del ^{99m}Tc de su progenitor el ^{99}Mo .

Por lo anterior, la investigación aquí presentada se divide en:

- Separación de uranio y radionúclidos de una solución acuosa de uranio.
 - a) Estudio de la sorción del uranio en los distintos aluminosilicatos, utilizando cantidades macroscópicas de este elemento.
 - b) Estudio de la sorción del ^{239}Np y los productos de fisión del ^{235}U (^{95}Zr , ^{99}Mo , ^{103}Ru , ^{131}I , ^{132}Te , ^{140}Ba , ^{140}La , ^{141}Ce), en los diferentes aluminosilicatos. Para este propósito se utilizaron bajas concentraciones de nitrato de uranilo y se produjeron los productos de fisión y el neptunio, irradiando al uranio con neutrones térmicos. Estos radionúclidos se obtuvieron así a nivel de trazas (10^{-12}g).
- Utilización del producto de fisión ^{99}Mo para producir al ^{99m}Tc libre de ^{99}Mo .

En detalle, la estructura del trabajo es la siguiente; en el capítulo 1 se hace una revisión general sobre la clasificación y origen de los desechos radiactivos, la fisión nuclear de los átomos, la importancia del ^{99}Mo - ^{99m}Tc en medicina nuclear, además se hace una breve presentación de la clasificación y de la estructura de los materiales que se estudiaron en el presente trabajo, zeolita Y, erionita y arcilla (montmorillonita), así como también se mencionan los yacimientos de zeolitas y arcillas en México. Por último se expone el concepto de difusión e intercambio iónico en estos aluminosilicatos (secciones de la 1.1. a la 1.7.)

En el capítulo 2 se describe la metodología que se utilizó para obtener las curvas de sorción, la cinética y la caracterización de las zeolitas intercambiadas con iones uranilo (sección 2.1.a.). En cuanto a los productos de fisión, este capítulo describe la parte

experimental concerniente a las medidas de la cristalinidad de los materiales a valores de pH diferentes, cómo se identificaron los productos de las reacciones nucleares $^{235}\text{U}(\text{n},\text{f})$ productos de fisión y $^{238}\text{U}(\text{n},\gamma)^{239}\text{U}$. Este mismo capítulo contiene la metodología utilizada para determinar la sorción del ^{239}Np y los productos de fisión del ^{235}U así como el efecto de los acarreadores sobre dicha sorción. También contiene la parte experimental sobre las electroforesis de alto voltaje y con ello proponer las especies químicas involucradas en los procesos de sorción en los diferentes aluminosilicatos (sección 2.1.b.). Finalmente este mismo capítulo presenta la metodología para la preparación de los aluminosilicatos de molibdeno marcados con ^{99}Mo , así como su caracterización (sección 2.2.).

En el capítulo 3, se presentan los resultados obtenidos y la discusión de los mismos. En la sección 3.1. se exponen los resultados obtenidos al separar los radionúclidos y el uranio en solución acuosa y en el 3.2. los resultados obtenidos en un caso particular. Se utilizó un producto de fisión (^{99}Mo) para producir al $^{99\text{m}}\text{Tc}$ libre de su progenitor el ^{99}Mo .

Finalmente en el capítulo 4, se dan las conclusiones de esta investigación.

1. GENERALIDADES

1.1. DESECHOS RADIACTIVOS.

Los materiales radiactivos que dejan de ser útiles se acumulan por lo general produciendo una cantidad considerable de desechos radiactivos que es preciso mantener aislados del ambiente mientras los niveles de radiactividad puedan ser nocivos.⁽²⁷⁾

Los desechos radiactivos provienen principalmente:

- 1) Del beneficio de los minerales de uranio y de torio,
- 2) De los procesos que se llevan a cabo durante el ciclo de combustible nuclear,
- 3) De operaciones que se efectúan en las centrales nucleoelectricas,
- 4) De la descontaminación de las instalaciones nucleares,
- 5) De la utilización de los isótopos radiactivos en la medicina, en la investigación y en la agricultura.

Los desechos radiactivos se pueden clasificar según el estado físico y la vida media de los radionúclidos presentes, los niveles de concentración, la radiactividad y la radiotoxicidad.

Una de las primeras clasificaciones se hizo en función de las propiedades físicas de la siguiente manera:

- a) Desechos sólidos.
- b) Desechos líquidos.
- c) Desechos gaseosos.

Debido a que existen diversas características en los desechos, aún no se ha estandarizado el criterio de clasificación. Sin embargo, el OIEA (Organismo Internacional de Energía Atómica) ha recomendado una clasificación general de los desechos radiactivos que se muestra en la Tabla 1.I.

TABLA 1.I
CLASIFICACION DE DESECHOS RADIATIVOS (OIEA - 1970)

CATEGORIA	DESECHOS GASEOSOS ACTIVIDAD: Ci/m ³	DESECHOS LIQUIDOS ACTIVIDAD: Ci/m ³	DESECHOS SOLIDOS DOSIS SUPERFICIAL: R/h	
1	$< 10^{-10}$	$< 10^{-8}$	< 0.2	PARA ENISORES BETA-GAMA ----- ENISORES ALFA ACTIVIDAD: Ci/m ²
2	$10^{-10} - 10^{-8}$	$10^{-8} - 10^{-3}$	0.2 - 2.0	
3	$> 10^{-8}$	$10^{-3} - 10^{-1}$	> 2.0	
4	-	$10^{-1} - 10^4$		
5	-	$> 10^4$		

En la gestión de desechos radiactivos⁽²⁸⁾, son los desechos líquidos los que plantean mayores problemas por su gran volumen y variada composición química y radioquímica. Debido a ello se emplean diferentes métodos de tratamiento para concentrar los radionúclidos presentes.

Una de las técnicas utilizadas actualmente para la descontaminación de desechos radiactivos líquidos es el intercambio iónico, empleando como intercambiadores inorgánicos a las zeolitas y a las arcillas.^(7-13, 29)

Cabe destacar aquí la importancia que estos aluminosilicatos tuvieron en el tratamiento de las aguas contaminadas generadas por el accidente de "Three Mile Island" en los Estados Unidos de

Norteamérica^(30,31): El agua radiactiva se pasó por una serie de columnas que contenían diez metros cúbicos de mezclas de zeolitas para retener sobre todo al ^{137}Cs y al ^{90}Sr . Cuando las columnas se saturaban con cationes radiactivos, se colocaba una nueva columna y de esta forma se trataron, aproximadamente 0.6 millones de galones de agua contaminada y se eliminaron cerca de 0.5 millones de curies de actividad.

1.1.1. DESECHOS RADIATIVOS EN MEXICO.

En México, el Departamento de Desechos Radiactivos del Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares (ININ)⁽³²⁾ maneja todos los desechos radiactivos de niveles bajo y medio que se generan en el país como consecuencia de las aplicaciones de los isótopos radiactivos en los hospitales, laboratorios de investigación y la industria, a excepción de los desechos de la Central Nucleoeléctrica de Laguna Verde.

El ININ recolecta estos desechos, los trata, los acondiciona y los envasa en la planta de desechos radioactivos. El ININ recibe anualmente unos 30 m³ de desechos radiactivos y aproximadamente 500 fuentes radiactivas selladas (^{60}Co , ^{90}Sr , ^{137}Cs , ^{192}Ir , ^{220}Ra y ^{241}Am).

También se reciben en la planta de desechos radiactivos los desechos generados por el propio ININ principalmente provenientes de la planta de producción de isótopos radiactivos y de la planta piloto de fabricación del combustible nuclear.

Una vez envasados los desechos radiactivos se envían al centro de almacenamiento de desechos radiactivos (CADER) en Maquixco, Estado de México, a 45 kilómetros al noreste de la Ciudad de México, en donde se almacenan en forma temporal.

En Laguna Verde⁽³³⁾, la operación de esta central nucleoeléctrica

produce residuos radiactivos sólidos, líquidos y gaseosos. Estos pueden ser de alta, media o baja actividad y de largo, mediano y corto tiempo de vida media.

Los residuos sólidos son materiales que sufrieron contaminación radiactiva durante los trabajos normales de operación o mantenimiento, como herramientas, ropa, equipo de trabajo y principalmente los ensambles de combustible que fueron extraídos del reactor por haberse terminado su vida útil. Aquellos, por lo general, son de baja intensidad y de corta o media vida media, mientras que los últimos contienen una gran diversidad de isótopos radiactivos de elevada actividad, que pueden ser de corta, mediana o larga vida media. Los residuos sólidos de baja intensidad se colocan en tambores de acero especiales, mezclados con alguna resina, asfalto (como es el caso en Laguna Verde) o simplemente ahogados en cemento. Posteriormente, se almacenan en lugares seguros, durante el tiempo necesario para garantizar que su actividad ha dejado de ser peligrosa.

Los residuos líquidos y gaseosos son generalmente de baja intensidad y de mediana o corta vida media. Entre los primeros se puede mencionar a los drenes del equipo o del piso, algunos desechos químicos y agua mezclada con detergentes. Los residuos gaseosos son gases no condensables que acompañan al vapor y que se separan de éste precisamente en el condensador. Los residuos líquidos son recogidos cuidadosamente y sometidos a un proceso de filtrado, mediante filtros de resinas de intercambio iónico que retienen a los isótopos radiactivos. Posteriormente, pueden ser descargados al exterior, previa verificación de que su nivel radiactivo no alterará el ambiente.

Los residuos gaseosos se extraen del condensador y se transportan a un equipo de tratamiento, en donde permanecen el tiempo suficiente para que su actividad decaiga a un nivel tal que puedan ser desalojados hacia la atmósfera en altas diluciones, sin

provocar alteraciones en el nivel radiactivo natural del sitio. El mismo equipo se encarga de retener indefinidamente algunos gases radiactivos que, como el yodo 131, tienen una vida media más larga.

Debido a la actividad y cantidad de productos de fisión, el mayor problema se presenta con los ensambles de combustible irradiado que son extraídos del reactor. Estos se almacenan temporalmente en grandes albercas localizadas en los propios edificios de los reactores, en espera de que decrezca la radiactividad de los isótopos de vida corta o media, contenidos en las pastillas del combustible irradiado. Bastan de 18 meses aproximadamente para que la radiactividad acumulada en los ensambles de combustible disminuya en más de un 97%. En la práctica, la permanencia del combustible irradiado en estas albercas es considerablemente mayor, pues se ha llegado a la conclusión de que dicho sitio tiene considerables ventajas como almacén temporal.

Los reactores de Laguna Verde están dotados de albercas de decaimiento, con capacidad para almacenar el combustible gastado durante 10 años de operación. Muchas centrales en el mundo cuentan con capacidades aún mayores y otras más han adoptado la práctica de construir albercas adicionales.

Al término de este almacenamiento transitorio, tendrá que adoptarse alguna solución definitiva. Las tres opciones conocidas son las siguientes:

- a) Introducir los ensambles de combustible irradiado en contenedores especiales, diseñados para conservarse durante miles de años, y enviarlos posteriormente a un depósito de residuos radiactivos. El depósito debe ser subterráneo y construido en un lugar despoblado, donde los estudios geológicos demuestren la estabilidad de las estructuras del subsuelo durante millones de años.

- b) Colocar el combustible gastado en los contenedores; almacenarlos en alguna instalación a flor de tierra que sea adecuada durante 30 ó 40 años y enviarlos posteriormente al depósito de residuos radiactivos.

La ventaja de esta alternativa estriba, en primer lugar, en la posibilidad de diferir una gran inversión como la que se requiere para construir el depósito y, en segundo lugar que las dimensiones del mismo disminuyen sensiblemente, ya que durante el periodo de almacenamiento temporal en la superficie los contenedores perderían hasta las nueve décimas partes de su temperatura inicial, que podría ser de cientos de grados.

- c) Enviar el combustible gastado en sus contenedores a una planta para su reprocesamiento. Esta solución es costosa, pero sería compensada por el uranio y el plutonio obtenidos, que podrían venderse o aprovecharse en la fabricación de nuevo combustible para reactores nucleares. Además, se recuperarían otros radioisótopos útiles en la medicina, la agricultura y la industria. Otra ventaja es que después de extraer todas las sustancias utilizables del combustible gastado, el volumen final de los auténticos residuos radiactivos se reduciría notablemente, se simplificaría su control y disminuiría el monto de la inversión correspondiente al depósito que habría que construir para almacenarlos definitivamente.

1.2. FISION NUCLEAR DEL ^{235}U .

1.2.1. ENERGIA DE ENLACE DE LOS NUCLEOS DEL ATOMO.

Los núcleos de los átomos estables tienen, invariablemente, masas más pequeñas que la suma de las masas de las partículas que los constituyen. El núcleo de ^6Li , por ejemplo, tiene una masa de 6.01347 unidades de masa atómica (uma), mientras que la suma de las

masas de los tres protones y de los tres neutrones (considerándolos como partículas libres) es de 6.0478 uma. La diferencia de masa Δm es por lo tanto de 0.0344 uma, equivalente a 32 MeV. Para que el núcleo de ${}^6_3\text{Li}$ se separe en sus nucleones hay que aplicarle desde una fuente exterior una energía de 32 MeV. La energía equivalente a esta diferencia de masas es la energía de enlace, y mide la estabilidad del núcleo. Las energías de enlace se deben a la acción de las fuerzas que mantienen a los nucleones juntos para formar el núcleo.

En la Figura 1.1. se presenta la gráfica de la energía de enlace por nucleón en función de la masa atómica (A). La curva crece bruscamente al principio, pero después lo hace más suavemente hasta que alcanza un máximo en las proximidades de $A=56$ (correspondiente al hierro); por último, decrece lentamente. Es evidente que los núcleos de masa media son los más estables, ya que necesitan una cantidad de energía mayor para liberar sus nucleones.

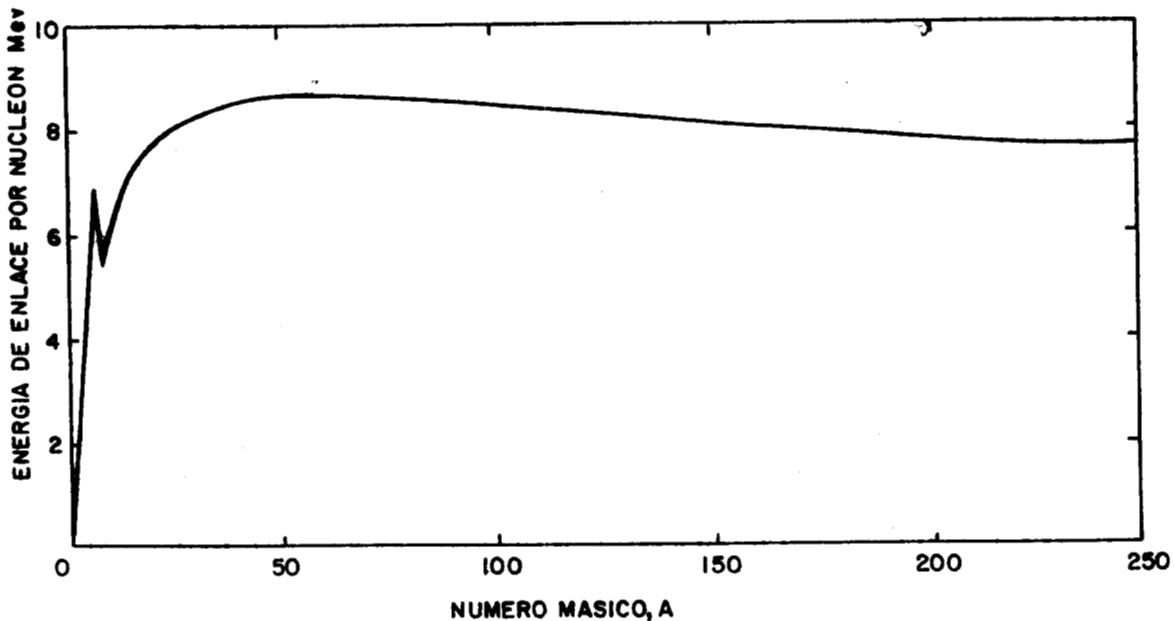


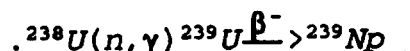
FIGURA 1.1. ENERGIA DE ENLACE POR NUCLEON.

Si estos nucleones pudieran unirse para formar otro núcleo más pesado, estamos en presencia del proceso conocido como la fusión nuclear. Si los núcleos pesados se escinden en otros más ligeros, el proceso se conoce como fisión nuclear.⁽³⁴⁾

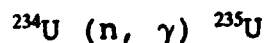
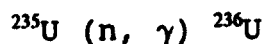
1.2.2. URANIO.

El uranio natural posee tres isótopos: ^{238}U , ^{235}U y ^{234}U . Las abundancias isotópicas y los tiempos de vida media son, respectivamente: Para el ^{238}U presente en la naturaleza de 99.27% y 4.5×10^9 años; para el ^{235}U de 0.72% y 7.1×10^8 años y finalmente el ^{234}U , que es menos abundante, de 0.0057% y 2.47×10^5 años.

Cuando se irradia el uranio natural con neutrones en un reactor, se genera tanto la reacción (n, γ) como la reacción de fisión:



Además de las reacciones antes mencionadas, se producen reacciones colaterales como:



La probabilidad de que estas reacciones se lleven a cabo depende de la sección eficaz de captura. Tabla 1.II.

TABLA 1.II

SECCIONES EFICACES DE CAPTURA DE NEUTRONES, PARA LAS REACCIONES (n, γ) Y DE FISION, DE LOS ISOTOPOS DE URANIO.⁽³⁵⁾

ISOTOPO	SECCION EFICAZ PARA CAPTURA DE NEUTRONES (barns)	SECCION EFICAZ DE FISION (barns)
^{234}U	95.000	< 0.005
^{235}U	101.000	577.000
^{236}U	5.500	-----
^{238}U	2.730	< 0.005

1.2.3. LA FISION NUCLEAR.

Una de las reacciones nucleares que se puede analizar con la ayuda del modelo de la gota líquida es la de la fisión en la que un núcleo pesado ($A > 230$) se descompone en otros más ligeros. Cuando una gota líquida se excita adecuadamente, puede oscilar de varias maneras. Una de ellas se representa en la Figura 1.2., donde la gota adopta sucesivamente la forma de un esferoide alargado, una esfera, un esferoide achatado, una esfera, un esferoide alargado de nuevo, y así sucesivamente. La fuerza de recuperación de su tensión superficial hace que la gota vuelva siempre a la forma esférica, pero la inercia de las moléculas del líquido en movimiento hace que la gota se deforme alargándose como se muestra en la misma figura.

Aunque los núcleos pueden considerarse como poseedores de tensión superficial ya que vibran del mismo modo que una gota líquida excitada, están también sujetos a fuerzas disruptivas debidas a la repulsión electrostática de sus protones. Cuando un núcleo sufre una deformación de su forma esférica, la fuerza de recuperación de

corto alcance de la tensión superficial debe competir con la fuerza de repulsión de mayor alcance y con la inercia de la materia nuclear. Si el grado de deformación es pequeño, la tensión superficial es apropiada para ello, y el núcleo vibra hacia un extremo y hacia el otro hasta que pierde su energía de excitación por desintegración gamma. Si el grado de deformación es suficientemente grande, la tensión superficial no es capaz de hacer retroceder al grupo de protones que ahora se encuentran muy separados, y el núcleo se escinde en dos partes. Este cuadro de la fisión se esquematiza en la Figura 1.3.

El aspecto más sorprendente de la fisión nuclear es la cantidad de energía desprendida. Los núclidos pesados fisibles, cuyos números de masa son de aproximadamente 240, tienen energías de enlace de aproximadamente 7.6 MeV/nucleón, mientras que los fragmentos de fisión con número de masa 120 tienen energías de enlace de 8.5 MeV/nucleón. Por lo tanto se liberan alrededor de 0.9 MeV/nucleón durante la fisión. La mayor parte de la energía que se libera durante la fisión se transforma en energía cinética de los fragmentos de fisión: los neutrones, los rayos beta y gamma y a los neutrinos emitidos les corresponde cuando mucho el 15% de la energía total. Estas cantidades son enormes comparadas con las energías que se liberan en las reacciones químicas que tienen lugar en la combustión del carbón y del petróleo en las cuales se liberan solamente unos pocos de eV en cada una.



FIGURA 1.2. OSCILACIONES DE UNA GOTA LIQUIDA.



FIGURA 1.3. FISION NUCLEAR SEGUN EL MODELO DE LA GOTA LIQUIDA.

1.2.3.1. PRODUCTOS DE FISION DEL ^{235}U .

La reacción de fisión nuclear del ^{235}U [$^{235}\text{U} (n, f)$ fragmentos de fisión] da lugar a un núcleo compuesto, que al desexcitarse, se rompe generalmente en dos núcleos más pequeños. A estos núcleos se les llama productos de fisión, en su mayoría son radiactivos y por lo general decaen por emisión β . La Figura 1.4. muestra esquemáticamente el proceso de la fisión del ^{235}U .⁽³⁶⁾

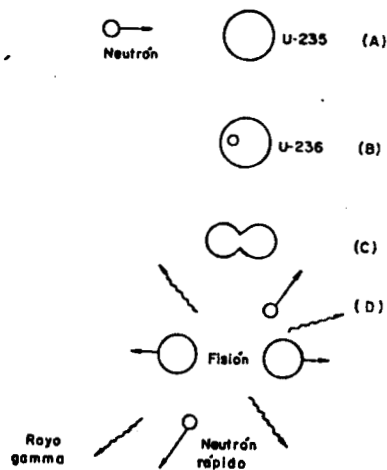
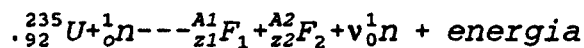


FIGURA 1.4. PROCESO DE FISION DEL ^{235}U . A) APROXIMACION DEL NEUTRON AL NUCLEO DEL ^{235}U , B) ABSORCION DEL NEUTRON Y FORMACION DE UN NUCLEO COMPUESTO DE ^{236}U , C) DISTORCION DEL NUCLEO DEL ^{236}U , D) FISION DEL NUCLEO DE ^{236}U .

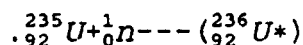
Los núcleos que resultan de la fisión reciben el nombre de fragmentos de fisión. Normalmente, estos fragmentos son de distinto tamaño y, los núcleos más pesados tienen un exceso de neutrones ya que poseen una relación neutrón/protón mayor que los más ligeros. Para reducir este exceso, junto con los fragmentos se emiten dos o tres neutrones y, posteriormente, la desintegración beta de los fragmentos hace que sus relaciones neutrón/protón sean más estables.

El proceso de fisión se acompaña usualmente por la emisión de neutrones y muy raramente por la emisión de partículas α u otros fragmentos ligeros. La reacción nuclear de fisión del ^{235}U se expresa, en forma general, de la siguiente manera:



En donde F_1 y F_2 representan a los diferentes productos de fisión.

La absorción de un neutrón por un núcleo como el ^{235}U , le proporciona una energía interna adicional, porque la suma de las masas de las dos partículas que interaccionan es mayor que la de un núcleo de ^{236}U . El primer paso de la reacción es:



En donde el * indica que el núcleo está excitado. Por lo tanto, la masa expresada en unidades de masa atómica (uma) para el núcleo compuesto $({}^{236}_{92}\text{U}^*)$ es la suma: $235.043925 + 1.008665 = 236.052590$.

Para el caso de un núcleo de ^{236}U la masa es de 236.045563, que, comparada con la masa anterior, es 0.007027 uma o 6.5 MeV menor. Esta cantidad de energía en exceso es suficiente para causar la fisión del núcleo.

El proceso de fisión del ^{235}U permite la formación de un gran número de productos de fisión cuyas Z y A varían de 30 (zinc) a 65 (terbio) y de 72 a 161 respectivamente. En general la fisión nuclear es asimétrica y hay una probabilidad muy pequeña de que se formen dos fragmentos iguales. La razón entre el número de fisiones que conducen a un radionúclido y el número total de fisiones producidas se conoce como rendimiento de fisión de un radionúclido determinado. Los rendimientos más altos de los productos de fisión se observan para $A = 95$ y $A = 138$.

Como se muestra en la Figura 1.5. la curva es simétrica alrededor del mínimo ($A = 233.5/2$) y tiene dos máximos bastante anchos alrededor de los números de masa 95 y 138.⁽³⁷⁾

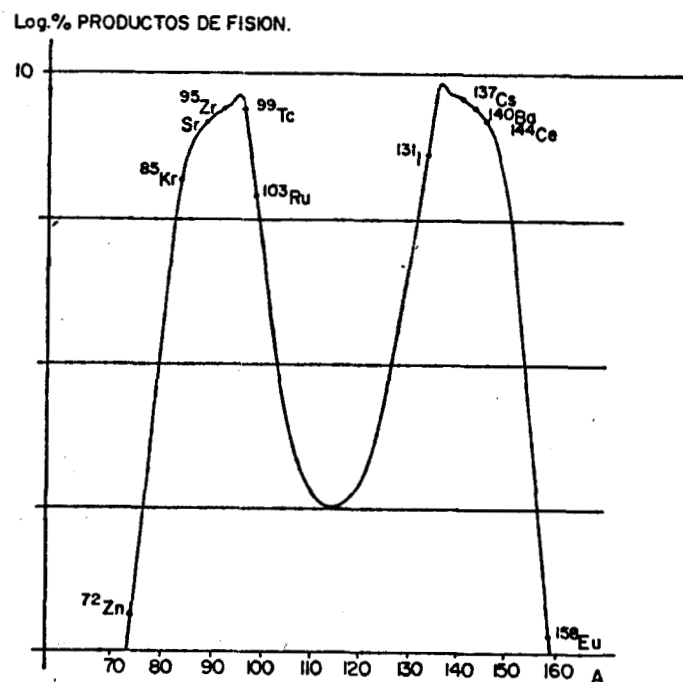


FIGURA 1.5. RENDIMIENTO DE LOS PRODUCTOS DE FISIÓN DEL ^{235}U CON NEUTRONES TERMICOS.

En México, el Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares, cuenta con un reactor nuclear TRIGA Mark III del tipo piscina, reflejado y enfriado por agua ligera y con un núcleo móvil a lo largo de la piscina. Sus elementos combustibles son una mezcla de uranio metálico e hidruro de zirconio, que a la vez que son combustibles sirven de moderador. El flujo de neutrones térmicos que se genera está en el rango de 10^{12} a 10^{13} n/cm²s.

Este reactor es una herramienta sumamente versátil para desarrollar investigación nuclear básica y tecnológica, para enseñanza y entrenamiento, para irradiación de materiales y para producción de isótopos radiactivos.

El reactor TRIGA se utilizó en este estudio para llevar a cabo la reacción $^{235}\text{U}(n,f)$ de muestras de uranio y simular con ello residuos radiactivos de bajo nivel a escala de laboratorio.

1.2.3.2. CONCENTRACION DE LOS PRODUCTOS DE FISION.

Para determinar la cantidad de desechos producidos por un reactor nuclear resulta indispensable, en consecuencia, calcular la concentración de productos de fisión.

La variación de la concentración de un productos de fisión X, obtenido de la fisión del ^{235}U , con un tiempo de irradiación t, está dado por la expresión

$$\frac{dN_x^{25}}{dt} = \sigma_{25} f \gamma_x^{25} \phi(t) N_{25}(t) - \lambda_x N_x^{25}(t) - \sigma_x \phi(t) N_x^{25}(t)$$

donde:

N_x^{25} es el número de átomos por cm³ del producto de fisión X debido a las fisiones del ^{235}U al tiempo t.

λ_x es la constante de decaimiento del producto de fisión X (s^{-1}).

γ_x^{25} es el rendimiento de fisión del ^{235}U para el producto de fisión X (%).

$\sigma_{25, f}$ es la sección eficaz de fisión del ^{235}U en la región térmica.

σ_x es la sección eficaz de absorción de neutrones de neutrones del producto de fisión X en la región térmica.

$\phi(t)$ es el flujo de neutrones térmicos.

$N_{25}(t)$ es el número de átomos de ^{235}U .

El primer término de la ecuación representa la formación del producto de fisión X debida exclusivamente a las fisiones del ^{235}U . El segundo término representa el decaimiento radiactivo del producto de fisión X y por último el tercer término representa la transmutación del producto de fisión X por absorción de neutrones.

Haciendo $\lambda = \lambda_x + \sigma_x \phi(t)$ se obtiene:

$$\frac{dN_x^{25}}{dt} = \sigma_{25, f} \gamma_x^{25} N_{25}(t) \phi(t) - \lambda N_x^{25}(t)$$

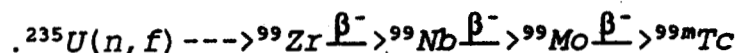
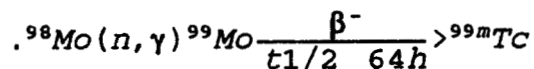
La solución de la ecuación anterior está dada por:

$$N_x^{25}(t) = \frac{N_{25}^0 \sigma_{25} f \gamma_x^{25} \phi}{\lambda - \sigma_{25} \phi} [e^{-\sigma_{25} \phi(t)} - e^{-\lambda t}]$$

Esta última ecuación nos da el número de átomos por cm³ del producto de fisión X obtenido a partir de la fisión del ²³⁵U, suponiendo un tiempo de irradiación t y un flujo de neutrones constante ϕ .

1.3. GENERADORES DE ^{99m}Tc.

El tecnecio, no existe en la naturaleza y se obtiene artificialmente como producto de reacciones nucleares. De los radioisótopos del tecnecio el que tiene importancia por sus aplicaciones en la medicina nuclear es el ^{99m}Tc, (de 64 horas de vida media) que se puede obtener como producto de decaimiento del ⁹⁹Mo, el cual puede ser producido tanto por la irradiación de un compuesto de ⁹⁸Mo, como por la fisión del ²³⁵U, según lo esquematizan las siguientes reacciones nucleares:



El diagrama de la Figura 1.6., muestra que el decaimiento del ⁹⁹Tc por transición isomérica se acompaña de una emisión gamma de 0.142 MeV, por lo que tiene un espectro γ , casi monoenergético. Cuando se separa el ^{99m}Tc de su progenitor, éste sigue regenerando ^{99m}Tc, que puede separarse posteriormente en otras operaciones; el equilibrio ^{99m}Tc-⁹⁹Mo se alcanza aproximadamente en 33 h, lo que permite separar el máximo de ^{99m}Tc después de este tiempo de espera. Esta operación se puede repetir tantas veces como se desee hasta el completo decaimiento del ⁹⁹Mo.

Las propiedades del ^{99m}Tc , como su vida media, la energía de su emisión gamma, la ausencia de emisión β y su método de obtención relativamente fácil y rápido, lo hacen muy adecuado para su aplicación en medicina nuclear.

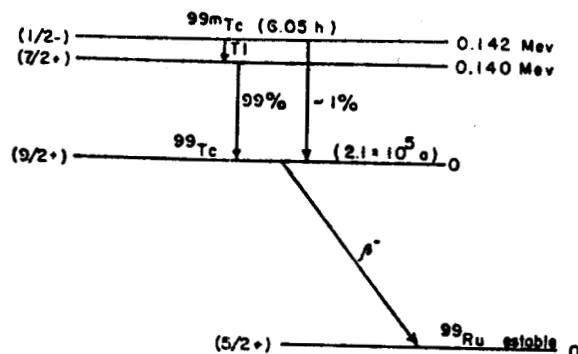


FIGURA 1.6. ESQUEMA DE DECAIMIENTO DEL ^{99m}Tc .

El método más práctico de obtener este isótopo radiactivo consiste en generarlo a partir del ^{99}Mo en el lugar de su aplicación; los generadores que se emplean para este propósito consisten en columnas como la que se representa en la Figura 1.7., que se cargan con un material inorgánico adsorbente⁽³⁸⁻⁴⁷⁾, apropiado para el ^{99}Mo . El ^{99m}Tc se eluye a medida que se le necesita, rompiendo así el equilibrio ^{99m}Tc - ^{99}Mo , el cual se reestablece al cabo de treinta y tres horas, como ya se indicó anteriormente.

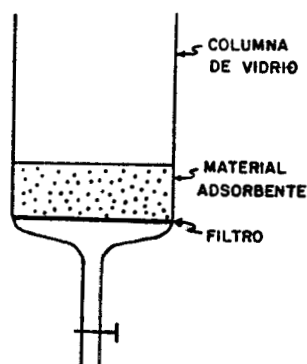


FIGURA 1.7. GENERADOR QUE SE UTILIZA PARA PRUEBAS DE LABORATORIO.⁽⁴⁸⁾

1.4. ZEOLITAS.

Hoy en día se conoce como "zeolita" a un gran número de aluminosilicatos naturales y sintéticos que constan de un esqueleto cristalino formado por la combinación tridimensional de tetraedros TO_4 ($T=Si, Al$), unidos entre sí a través de átomos de oxígeno comunes.

W. M. Meier, en 1968, apoyándose en estudios cristalográficos propuso una clasificación estructural de las zeolitas (Tabla 1.III) basada en la existencia de 8 unidades secundarias de construcción (SBU) las cuales se muestran en la Figura 1.8.

La estructura de una zeolita puede, en algunos casos, describirse más fácilmente a través de unidades poliédricas, algunas de las cuales se muestran en la Figura 1.9.

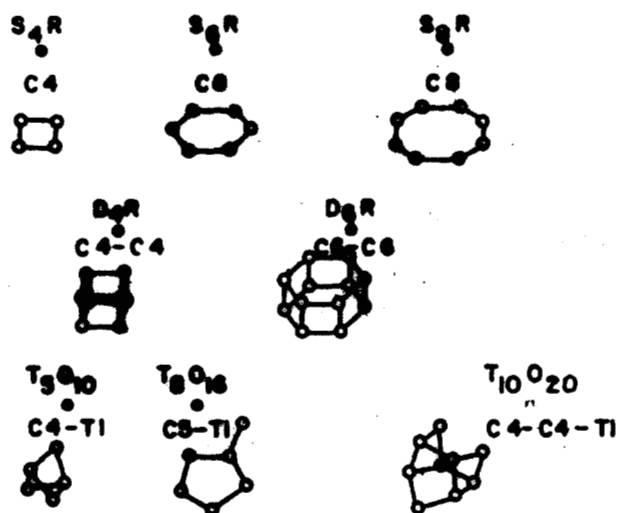


FIGURA 1.8. UNIDADES SECUNDARIAS DE CONSTRUCCIÓN (SBU).

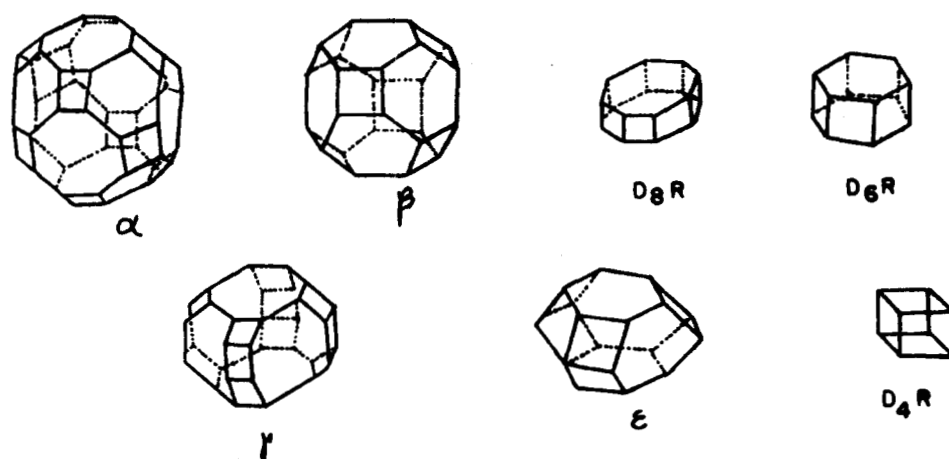
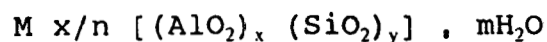


FIGURA 1.9. ALGUNOS POLIEDROS PRESENTES EN ESTRUCTURAS ZEOLÍTICAS: α (26-EDRO TIPO I) O CUBOCTAEDRO TRUNCADO; β (14-EDRO TIPO I) U OCTAEDRO TRUNCADO; D8R O DOBLE ANILLO DE 8 MIEMBROS; D6R O DOBLE ANILLO DE 6 MIEMBROS (PRISMA EXAGONAL), γ (18-EDRO); ϵ (11-EDRO); D4R O DOBLE ANILLO DE 4 MIEMBROS.

La fórmula química de la celda unitaria de una zeolita puede escribirse como:



Donde:

M = catión de valencia n

m = número de moléculas de agua.

La suma de x e y indica el número de tetraedros por celda unitaria.

Las zeolitas pueden clasificarse en varios grupos de acuerdo con el número de átomos de oxígeno que forman los anillos o poros por los cuales se penetra al espacio intracrystalino como lo muestra la Tabla 1.IV.

TABLA 1.III.

CLASIFICACION ESTRUCTURAL DE LAS ZEOLITAS SEGUN MEIER.

Grupo C ₄			Grupo C ₅ -T ₁			Grupo C ₄ -C ₄		
Grupo de la Filipsita			Grupo de la Mordenita			Grupo de la Faujasita		
Zeolita	TO ₄	Si/Al	Zeolita	TO ₄	Si/Al	Zeolita	TO ₄	Si/Al
Li-ABW	8		Bikitaia	9		Linde	24	
Filipsita	16		Deschiardita	24		Rho	46	
Harmotoma	16		Epistilbita	24		ZK5	96	1-3
Gismondita	16		Ferrierita	36	4-7	Faujasita	192	
Na-P	16		Mordenita	48		Paulingita	672	
Amicita	16	1-3	ZSM-5	96	<20	Linde N	768	
Garronita	16		ZSM-11	96				
Yugawaralita	16							
Merlinoita	32							
Grupo C ₄ -C ₄			Grupo C ₄			Grupo C ₄ -C ₄ -T ₁		
Grupo de la Analcita			Grupo de la Chabazita			Grupo de la Heulandita		
Analcita	48		Sodalita	12		Brewsterita	16	
Leucita	48	1-3	Cancrinita	12		Heulandita	36	2.5-5.0
Wairakita	48		Ofretita	18		Stilbita	72	
Pollucita	48		Losod	24	2.5-4.0	Stellerita	72	
A	192		Gmelinita	24		Barretita	72	
			Liotita	36				
			Chabazita	36				
			Mazzita	36				
			Erionita	36				
			Aghanita	48				
			Levynita	54				
Grupo C ₄ -T ₁			Grupo C ₃			Grupo de la Laumontita		
Grupo de la natrolita								
Edingtonita	10					Laumontita	24	1-2
Gonnardita	20							
Thomsonita	40	1-2						
Natrolita	40							
Seolecita	40							
Mesolita	120							

Los tetraedros AlO_4 , inducen cargas negativas en la estructura, que se neutralizan por medio de cationes intercambiables. Estos cationes junto con las moléculas de agua ocupan el espacio intracrystalino de las zeolitas.

1.4.1. ZEOLITAS X e Y.

Aunque con nombres diferentes, estas zeolitas topológicamente presentan la misma estructura cristalina. Las diferencias radican en la relación Si/Al intrarreticular; mientras la zeolita X presenta una relación Si/Al comprendida entre 1 y 1.5, la zeolita Y presenta una relación superior a 1.5. Tanto la zeolita X como la Y son zeolitas faujasitas cuyo sistema cristalino es el cúbico. La celda unitaria contiene 192 tetraedros y son dobles anillos de seis tetraedros C_6-C_6 los que sirven para unir las cavidades sodalitas. La unión de estos C_6-C_6 con cuatro de las caras exagonales de las cavidades sodalitas (o cavidades β) forma un poliedro que encierra

TABLA 1.IV

CLASIFICACION DE LAS ZEOLITAS SEGUN EL TAMAÑO DE LOS POROS.

ZEOLITAS	ATOMOS DE OXIGENO QUE FORMAN LA ABERTURA	DIAMETRO DE PORO (Å)	EJEMPLOS
Poros extragrandes	18	$9 < \theta$	MCM-9, VPI-5
Poros grandes	12	$6 < \theta < 9$	Y, B, Ω
Poros medianos	10	$5 < \theta < 6$	ZSM-5, ZSM-11
Poros pequeños	8	$3 < \theta < 5$	Erionita, A

una gran cavidad, la super cavidad α , con un diámetro interno igual a $12.4\text{\AA}$ a la cual se ingresa a través de aberturas o poros delimitados por anillos de 12 átomos de oxígeno de abertura libre cercana a los $8\text{\AA}$ (Figura 1.10). En resumen, la estructura de las zeolitas faujasitas presenta dos sistemas de canales tridimensionales interconectados entre sí:

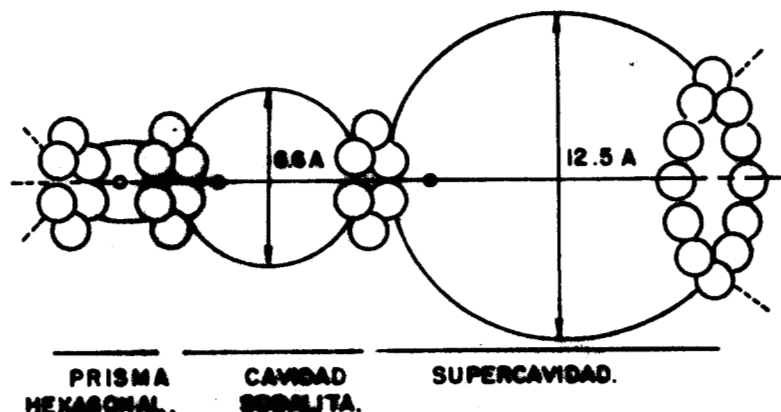


FIGURA 1.10. CORTE PASANDO POR EL CENTRO DE LAS DIFERENTES CAVIDADES DE UNA ZEOLITA Y O X.

- a) Un sistema formado por la unión de supercavidades α , y al cual se ingresa por aberturas formadas por anillos de 12 átomos de oxígeno de diámetro igual a $7.8\text{\AA}$.
- b) Un sistema de canales formado por la conexión alternada de cavidades sodalitas y supercavidades α , al cual se penetra por aberturas formadas por 6 átomos de oxígeno de diámetro igual a $2.2\text{\AA}$.

Si este segundo sistema de canales, debido a su pequeño tamaño de poro, es inaccesible para moléculas orgánicas e inorgánicas, el primero es lo suficientemente grande como para permitir el acceso de la mayoría de las moléculas orgánicas comunmente utilizadas como reactivos.

En cuanto a los cationes de compensación se han propuesto varias nomenclaturas para designar su localización dentro de la estructura. La más utilizada es la que distingue cuatro posiciones diferentes (Figura 1.11).

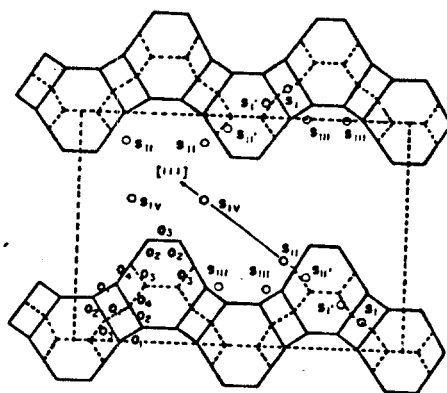


FIGURA 1.11. POSICION DE LOS SITIOS CATIONICOS Y DE LOS ATOMOS DE OXIGENO O(1), O(2), O(3) Y O(4).

- a) Los sitios S(I) localizados en el centro de los prismas hexagonales (16 sitios S(I) por celda unitaria).
- b) Los sitios S(I') situados dentro de las cavidades sodalitas y cercanos a la base de los prismas hexagonales (32 sitios S(I') por celda unitaria, 4 por caja sodalita).
- c) Los sitios S(II) situados en el mismo eje que los precedentes pero localizados en las supercavidades (32 sitios S(II) por celda unitaria).
- d) Los sitios S(II') simétricos a los precedentes, en relación al plano de las caras hexagonales de las cavidades sodalitas (32 sitios S(II') por celda unitaria).
- e) Los sitios S(III) y S(IV) se encuentran ubicados en la gran cavidad (48 sitios S(III) y 16 sitios S(IV) por celda unitaria).

1.4.2. ERIONITA.

Esta zeolita es de simetría exagonal y su estructura puede describirse a partir del empaquetamiento de anillos de seis tetraedros, por lo cual estructuralmente pertenece al grupo C_6 o grupo de la chabazita.⁽⁴⁹⁾ Su estructura puede representarse por la asociación alternada de cavidades ϵ o cavidades cancrinitas y de dobles anillos de seis tetraedros (C_6-C_6) (Figura 1.12). Esta asociación genera columnas, que se unen entre sí a través de anillos simples de seis tetraedros dando lugar a la formación de cavidades a las que se ingresa a través de aberturas constituidas por anillos de 8 átomos de oxígeno.

En la erionita, la secuencia de apilamiento de las cavidades cancrinitas es del tipo ABA; existe una rotación de 60° entre dos cavidades sucesivas. Esto provoca una obstrucción periódica de los grandes canales y da lugar a la formación de cavidades o cajas gemelinitas, similares a las supercavidades α de las faujasitas, accesibles a través de anillos de 8 átomos de oxígeno de apertura libre igual a $3.6 \times 5.2 \text{ \AA}$, paralelas al eje c.

En la misma Figura 1.12. se muestran los diferentes sitios que los cationes pueden ocupar en la red cristalina de la erionita. Estos sitios son:

- A) En el centro del prisma exagonal coordinado por seis oxígenos O(3).
- B) En el centro de la cavidad cancrinita coordinado por seis oxígenos O(3).
- C) En el centro del anillo de seis que conecta a dos cavidades cancrinitas, coordinado por tres oxígenos O(5) y tres oxígenos O(6).
- D) En el centro de la ventana, coordinado por cuatro oxígenos O(4) y dos oxígenos O(1).

- E) Análogo al C, pero desplazado a la cavidad gmelinita.
- F,G) En la cavidad gmelinita, no coordinado por oxígeno de la red.
- H) Enfrente del anillo de seis de la cavidad cancrinita, coordinado por dos oxígenos y cuatro oxígenos 0(4).
- I) En la cavidad gmelinita, coordinado por dos oxígenos 0(1) y dos oxígenos 0(4).
- J) En la cavidad gmelinita, coordinado por dos oxígenos 0(4) y un oxígeno 0(5).

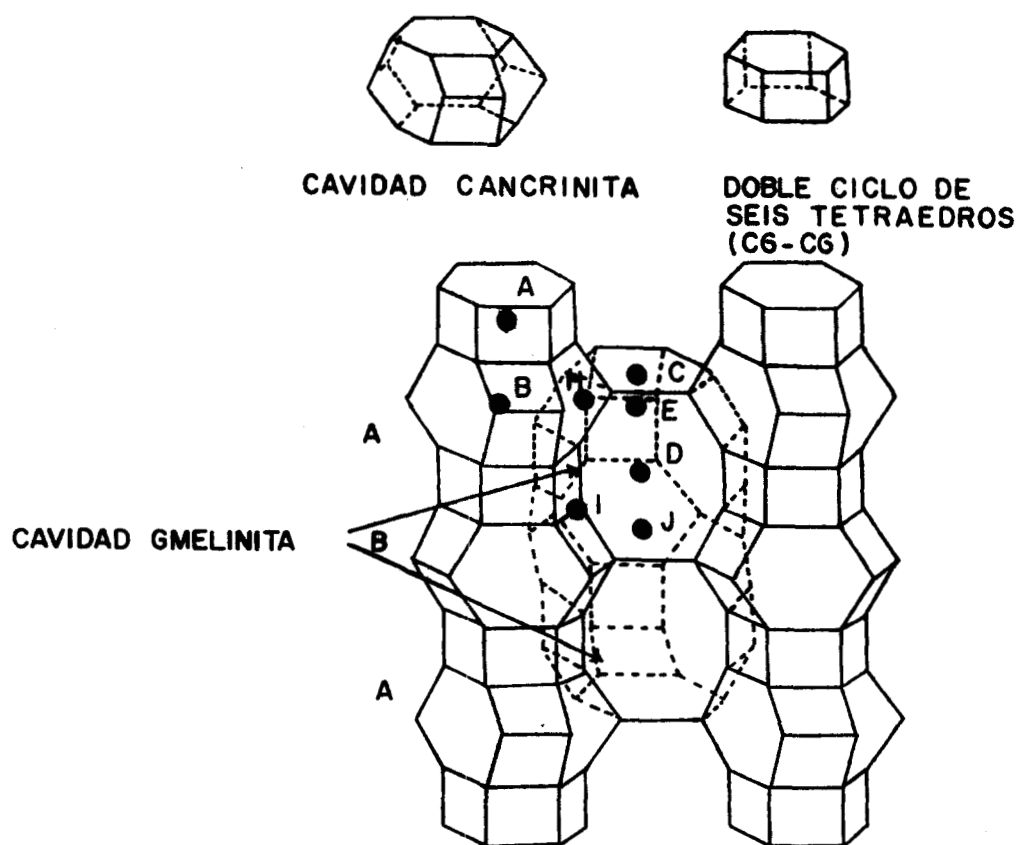


FIGURA 1.12. ESTRUCTURA DE LA ERIONITA.

1.5. ARCILLAS.

El término arcilla se usa para designar materiales naturales finamente divididos, cuyo tamaño máximo de partícula es de 2 μm . Los minerales arcillosos son principalmente silicatos hidratados de aluminio, hierro y magnesio; pueden ser amorfos o cristalinos.⁽⁵⁰⁾

El elemento fundamental de este tipo de arcilla es, como en las zeolitas, el tetraedro $(\text{SiO}_4)^{4-}$. La diferencia estructural entre ambos silicatos es la siguiente: las zeolitas pertenecen al grupo de los tectosilicatos en donde los tetraedros se unen entre sí compartiendo sus vértices y originando el grupo estructural

$(\text{SiO}_2)_n^0$, dando como resultado una estructura tridimensional en

forma de red. Las arcillas sin embargo, pertenecen al grupo de los filosilicatos en donde estos silicatos se forman de una polimerización en dos direcciones formando de este modo una capa plana de anillos exagonales de tetraedros cuya unidad estructural es $(\text{Si}_4\text{O}_{10})_n^{4-}$. Estas capas pueden unirse entre sí mediante cationes

(Al, Mg, Fe) formando enlaces muy fuertes y originando estructuras características. La distribución interna origina una secuencia en estratos por lo que su aspecto es laminar.

Generalmente la estructura de las arcillas consiste de láminas bidimensionales paralelas y alternadas, formadas de silicio tetraédrico y de aluminio octaédrico.

La relación entre el número de capas tetraédricas y octaédricas que constituyen una lámina de arcilla permite clasificarlas como 2:1 o bien 1:1. El grupo de arcillas tipo esmectita (ejemplo de este grupo es la montmorillonita) en los cuales una lámina está compuesta por dos capas tetraédricas y una octaédrica es 2:1. Las

del tipo caolinita, que se construyen a partir del acoplamiento de una capa tetraédrica con una octaédrica, es 1:1. (Figura 1.13).

Los silicatos laminares en los que todas las posiciones octaédricas posibles están ocupadas, se llaman octaéfílicos o trioctaédricos; mientras que aquellos en los que solamente dos tercios de las posiciones posibles se encuentran ocupadas se llaman heptaéfílicos o dioctaédricos. Los principales tipos de arcilla son: la caolinita, montmorillonita e illita cuyas estructuras simplificadas se muestran en la Figura 1.13.

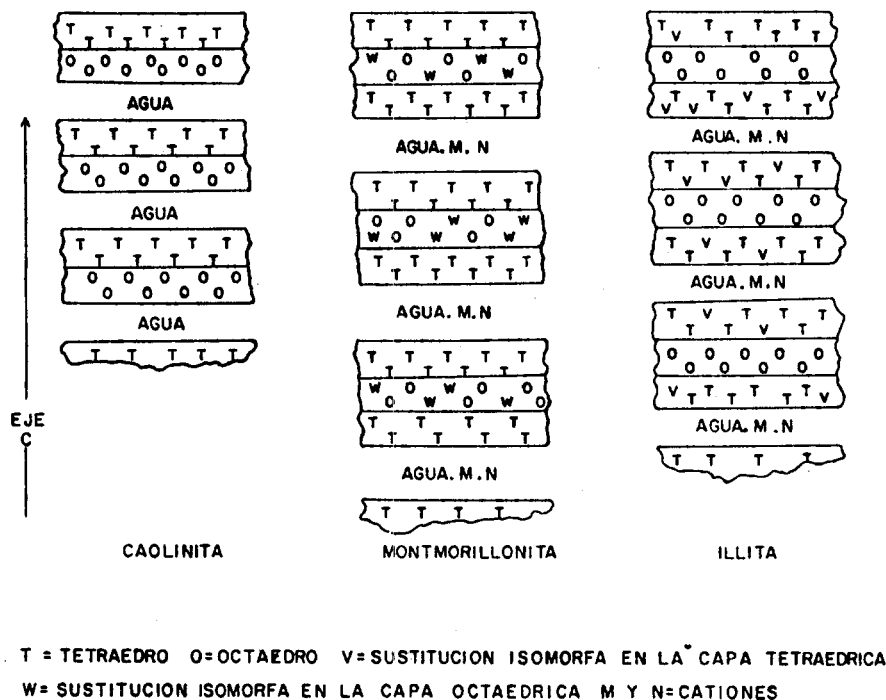


FIGURA 1.13. ESTRUCTURA SIMPLIFICADA DE MINERALES ARCILLOSOS DEL TIPO 1:1 (CAOLINITA) Y 2:1 (MONTMORILLONITA, ILLITA).

1.5.1. BENTONITA.

La bentonita está constituida predominantemente por montmorillonita que es una arcilla del tipo esmectita y en menor cantidad de illita y caolinita así como también, por una cantidad variable de otro tipo de minerales.

La estructura elemental unitaria de la montmorillonita consiste de tres capas: una octaédrica de $\text{Al}(\text{OH})_6$ (Capa O), introducida entre dos capas tetraédricas de $\text{SiO}_3(\text{OH})_2$ (Capas T). Las capas son continuas en las direcciones a y b, y se apilan en la dirección c (Figura 1.14.). Al igual que todos los filosilicatos, la bentonita incorpora agua interlaminar en mayor o menor grado. En esta estructura tanto el agua como otras moléculas polares, orgánicas e inorgánicas, pueden penetrar entre las capas estructurales, provocando una expansión de la red en la dirección c, la expansión puede variar desde 9.6 Å hasta una separación casi total.

El aluminio y algunas veces el fósforo pueden sustituir al silicio en coordinación tetraédrica y átomos de magnesio, hierro, zinc, níquel o litio pueden sustituir al aluminio en coordinación octaédrica. Sólo 2/3 de las posiciones posibles en la lámina octaédrica están ocupadas. A través de este tipo de sustituciones, por ejemplo: Mg^{2+} por Al^{3+} y Al^{3+} por Si^{4+} , la red queda eléctricamente desbalanceada. Generalmente la compensación se logra mediante sustituciones internas entre las capas tetraédricas y octaédricas, de tal suerte, que la carga neta de la red permanece constante y aproximadamente igual a .66 e/celda unidad.

Esta diferencia de carga se balancea con cationes intercambiables unidos entre las capas unitarias y alrededor de sus orillas.

En general la composición de la propia montmorillonita varía de una bentonita a otra, ya sea en su red o bien en la naturaleza de los

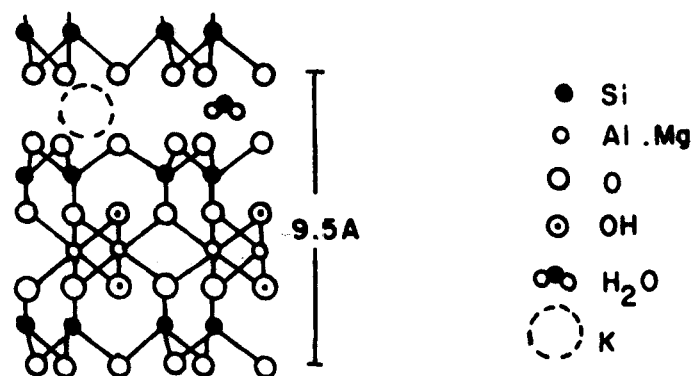


FIGURA 1.14. ESTRUCTURA DE LA MONTMORILLONITA.

iones intercambiables.

En la actualidad, se conocen como bentonitas a un grupo de arcillas comerciales que contienen no menos del 85% de montmorillonita. Entre ellas se distinguen dos tipos principales, por un lado la bentonita sódica, que es altamente expandible en agua y con la que se obtiene una sustancia gelatinosa con fuertes propiedades coloidales, el sodio es su catión intercambiable por excelencia. Por otro lado, el segundo tipo, es el de la bentonita cálcica, que presenta expansiones despreciables en agua y como catión intercambiable al calcio.

1.6. PRINCIPALES YACIMIENTOS DE ZEOLITAS EN NUESTRO PAIS.

En México existen grandes yacimientos de zeolitas derivadas de depósitos de rocas tobáceas del mesozoico superior y del cenozoico. La primera identificación de zeolitas en rocas sedimentarias en el país, fue hecha por F. A. Mumpton⁽²⁶⁾ en el Estado de Oaxaca; existen otros yacimientos en los Estados de Sonora, San Luis Potosí, Puebla y Guanajuato.

La Tabla 1.V. muestra la composición de las zeolitas y arcillas de algunos yacimientos mexicanos. De observaciones directas se sabe que en Oaxaca existen yacimientos tan ricos y puros como los del Estado de Sonora.

En la Figura 1.15., se muestran las localizaciones geográficas de los yacimientos más importantes de zeolitas y arcillas en nuestro país. ^(51,52)



FIGURA 1.15. LOCALIZACION GEOGRAFICA DE YACIMIENTOS DE ZEOLITAS Y ARCILLAS EN NUESTRO PAIS⁽⁵³⁾.

1) A. PRIETA, SON. 2) EL CAJON, SON. 3) TETUACHI, SON. 4) ARIZPE, SON. 5) SAN PEDRO, SON. 6) ETLA, OAX. 7) SAN ANTONIO, OAX. 8) S. LUIS POTOSI, 9) PUEBLA, 10) GUANAJUATO, 11) TLAXCALA, 12) CHIHUAHUA, 13) DURANGO, 14) HIDALGO, 15) QUERETARO, 16) VERACRUZ, 17) ZACATECAS.

TABLA 1.V.

PRINCIPALES YACIMIENTOS DE ZEOLITAS Y ARCILLAS
EN LA REPUBLICA MEXICANA.

YACIMIENTOS	MINEROLOGIA	% PESO	SUP. m ² /g	RESERVAS TONELADAS
A. PRIETA SON. 252 HECTAREAS	ERIONITA CLINOPTILOLITA CHABAZITA CUARZO Y FELDESPATOS	85 15	44.7	EVALUACION INCOMPLETA AVANCE 10-15% 60,000 PROBABLES
EL CAJON SONORA 690 HECTAREAS	CLINOPTILOLITA MORDENITA MONTMORILLONITA CUARZO Y FELDESPATOS	90	15.95	10 (ESTIMADOS)
TETUPACHI, SON. 288 HECTAREAS	CLINOPTILOLITA MORDENITA HEULANDITA			1,800,000 (POSITIVAS) Y 93,000 (PROBABLES)
ARIZPE SONORA	CLINOPTILOLITA MORDENITA-CHABAZITA MONTMORILLONITA CUARZO Y FELDESPATOS	85 15	13.0	
SAN PEDRO SONORA	CLINOPTILOLITA HEULANDITA			SIN DETERMINAR
ETLA OAXACA	CLINOPTILOLITA MORDENITA CUARZO Y FELDESPATOS BIOTITA	75 25	76.0	
SAN ANTONIO OAXACA	CLINOPTILOLITA MORDENITA CUARZO MICA	75 25	39.0	
SAN LUIS POTOSI PUEBLA GUANAJUATO	ZONAS EN DESCUBRIMIENTO			

1.7. DIFUSION E INTERCAMBIO IONICO EN ZEOLITAS Y ARCILLAS.

1.7.1. DIFUSION.

En las zeolitas y en las arcillas, la cinética del intercambio iónico está controlada por la difusión de los iones a través de la estructura de los aluminosilicatos. En partículas esféricas, la difusión de los iones, en la etapa inicial, está regida por la siguiente relación.⁽⁵⁴⁾

$$\frac{Q_t}{Q_\infty} = \frac{6}{r} \left[\frac{D_i t}{\pi} \right]^{1/2}$$

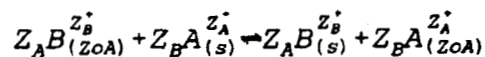
en donde t es el tiempo de contacto, Q_t y Q_∞ son las cantidades del ion intercambiado al tiempo t y en el equilibrio respectivamente; r representa el radio de la partícula intercambiadora.

1.7.2. INTERCAMBIO IONICO.

El comportamiento del intercambio iónico en las zeolitas y las arcillas depende de:

- 1) La naturaleza de las especies catiónicas, el tamaño del catión tanto hidratado como deshidratado y la carga del catión,
- 2) La temperatura,
- 3) La concentración de las especies catiónicas en solución,
- 4) Las especies aniónicas asociadas con el catión en solución,
- 5) El solvente (la mayoría de los intercambios se han hecho en soluciones acuosas, sin embargo se han llegado a realizar intercambios de cationes en solventes orgánicos,
- 6) Las características estructurales de los materiales.

El proceso de intercambio iónico puede representarse con la siguiente ecuación:⁽⁵⁴⁾



En donde:

Z_A , Z_B son las cargas de los cationes A y B y los sufijos Z y A se refieren a la zeolita y la arcilla respectivamente y el sufijo S a la solución.

Las fracciones equivalentes de los cationes que intervienen durante el proceso de intercambio en la solución y en la zeolita están definidos por:

Fracción equivalente para la solución $A_s = \frac{Z_A M_s^A}{Z_A M_s^A + Z_B M_s^B}$

En donde M_s^A y M_s^B son las molaridades de los iones A y B, respectivamente.

Fracción equivalente para la zeolita o la arcilla.

$$A_{ZoA} = \frac{\text{Número de equivalentes del ion A}}{\text{total de equivalentes del ion B en la zeolita o arcilla}}$$

En la solución en equilibrio se tiene que:

$$A_s + B_s = 1$$

$$A_{ZoA} + B_{ZoA} = 1$$

La isoterma de intercambio se obtiene al graficar A_{ZoA} como una función de A , a una concentración total dada en la solución en equilibrio y a temperatura constante.

La tendencia de la zeolita o arcilla para aceptar uno de los dos iones está expresada por el factor de separación α_B^A definido por:

$$\alpha_B^A = \frac{A_{ZoA} B_s}{B_{ZoA} A_s}$$

Las isotermas de intercambio de los cationes en las zeolitas o arcillas se clasifican en cinco tipos de acuerdo al valor del factor de separación α :

- A) Cuando el factor de separación $\alpha > 1$; esto indica que la zeolita o arcilla tiene preferencia por el catión que se encuentra originalmente en solución.
- B) La selectividad varía con el grado de intercambio resultando una isoterma de tipo sigmoideal.
- C) Cuando el factor de separación $\alpha < 1$, la zeolita o arcilla no tiene preferencia por el catión que se encuentra originalmente en la solución.
- D) Cuando el intercambio iónico no se ha llevado a cabo por completo, debido al efecto del tamizado de los iones.
- E) Un caso poco común debido a que durante el proceso de intercambio iónico se forman dos fases de zeolita o arcilla y se produce un efecto de histéresis.
- F) Cuando el factor de separación es: $\alpha = 1$, indica que el intercambio iónico es un proceso ideal.

En la Figura 1.16. se muestran las diferentes isotermas de intercambio.

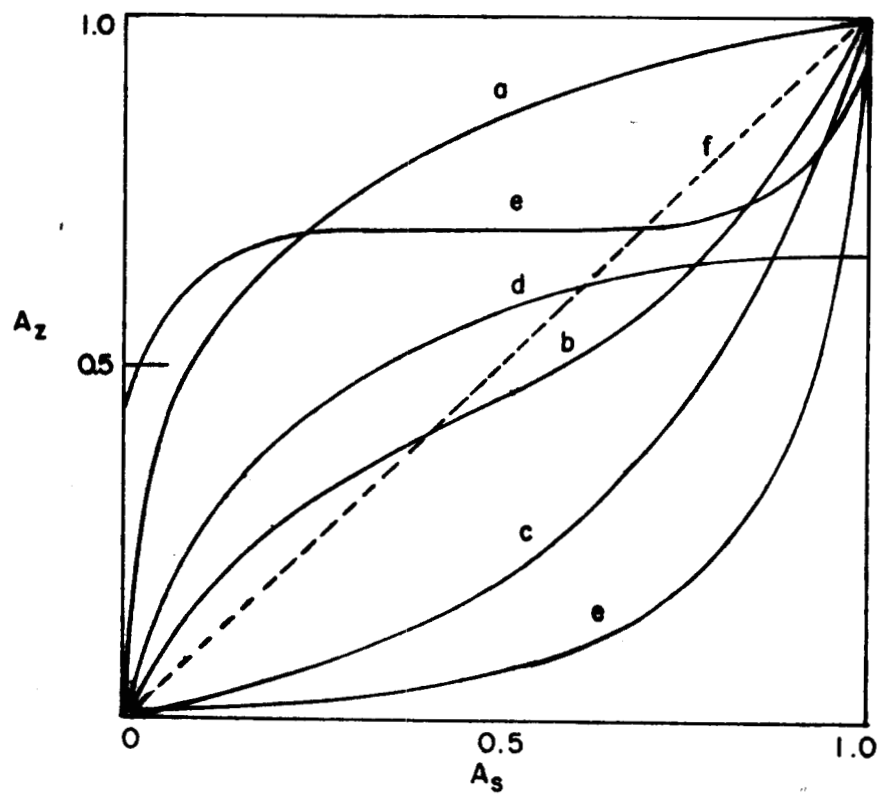


FIGURA 1.16. CLASIFICACION DE LAS ISOTERMAS DE INTERCAMBIO DE ACUERDO AL VALOR DE SEPARACION α .

2.- PARTE EXPERIMENTAL.

2.1. SEPARACION DE URANIO Y RADIONUCLIDOS DE UNA SOLUCION ACUOSA DE URANIO.

2.1.a. URANIO.

2.1.a.1. MATERIALES.

En este trabajo se utilizó la zeolita sintética Y(Y) en la forma $\text{Na}^+/\text{NH}_4^+$, suministrada por Valfor (CP301-68 Si/Al=2.25⁽⁵⁵⁾), la cual

se pulverizó y se pasó por un tamiz de malla 250. La erionita (E) se obtuvo de los yacimientos de Agua Prieta, Sonora, que también se pulverizó y se pasó por un tamiz del mismo número de malla. Este material natural contiene 1.96% en peso de Na, 1.60% en peso de Ca, 2.16% en peso de K, 1.12% en peso de Fe, 161 ppm de Mn y trazas (50 ppm) de Cu y Ni⁽⁵¹⁾. La bentonita (B) natural mexicana fue proporcionada por la Compañía Minerales no Metálicos, S. A. Este material también se pulverizó y se pasó por un tamiz de malla 250. Este aluminosilicato natural contiene 1.3% en peso de Na, 1.5% en peso de Mg, 0.7% en peso de Ca, 0.4% en peso de K, y 0.8% en peso de Fe.

Para los experimentos se utilizaron reactivos de grado analítico. Para los experimentos de difusión, se utilizaron soluciones de $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ 0.0010N (I) y 0.0025N (II); y para el caso de las isotermas de intercambio se utilizaron soluciones cuyas concentraciones variaron entre 0.0010N y 0.2000N.

2.1.a.2. CURVAS DE SORCION.

Cada muestra de aluminosilicato (de 100 a 150 mg) en la forma sódica (Na), se convirtió parcialmente a la forma uránica (UO_2^{2+}),

mediante la adición de 10 a 15 ml de una solución de nitrato de uranilo (soluciones I o II). El tiempo de contacto varió de 3 minutos a 8 días y los experimentos se realizaron a dos temperaturas 275 ó 291 K. Las soluciones se separaron de los sólidos por centrifugación, la fase líquida se analizó por la técnica de activación neutrónica. Los resultados se graficaron en función del tiempo de contacto entre la solución y los aluminosilicatos.

Las curvas cinéticas se designaron con las iniciales de cada aluminosilicato (E, Y o B), con el número romano que indica la concentración del ión uranilo en las soluciones (I o II) y finalmente con la temperatura (a o b). Por ejemplo, la "curva EIa" corresponde a la curva de sorción del uranilo en la erionita utilizando una solución de nitrato de uranilo 0.0010N a una temperatura de 275 K.

2.1.a.3. COEFICIENTES DE DIFUSION.

En este trabajo el radio de las partículas (r) se consideró de $1.5 \mu\text{m}$. Este valor es el tamaño promedio de las partículas que se observaron en el microscopio electrónico. La relación Q_t/Q_∞ se graficó en función del tiempo de contacto; y de la pendiente de la curva se determinó el coeficiente de difusión aparente (D_i), según la relación mencionada en la sección 1.7.1.

2.1.a.4. ISOTERMAS DE INTERCAMBIO.

Las muestras de zeolitas (200 mg) se pusieron en contacto con soluciones de nitrato de uranilo (20 ml. 0.0010N a 0.2000N), durante 24 horas y a una temperatura de 291 K. En cada caso, las soluciones se separaron de los sólidos por centrifugación y posteriormente se analizaron por la técnica de activación neutrónica. Las muestras de bentonita (200 mg) se pusieron en

contacto con una solución de nitrato de uranilo 0.1000 N, durante 24 h a la misma temperatura que la de los experimentos con zeolitas (291 K).

Los resultados obtenidos con las zeolitas se graficaron de la siguiente manera: $(\text{UO}_2^{2+})_z$ como una función de $(\text{UO}_2^{2+})_s$. Estos parámetros se definen como:

$$(\text{UO}_2^{2+})_z = \frac{\text{número de equivalentes del ion } \text{UO}_2^{2+}}{\text{total de equivalentes de iones Na}^+ \text{ en la zeolita}}$$

y

$$(\text{UO}_2^{2+})_s = \frac{2m_s^{\text{UO}_2^{2+}}}{2m_s^{\text{UO}_2^{2+}} + m_s^{\text{Na}^+}}$$

en donde los sufijos z y s se refieren a la zeolita y a la solución respectivamente y los valores de m , son las molaridades de los dos iones UO_2^{2+} y Na^+ en la solución en el equilibrio, y

$$(\text{UO}_2^{2+})_z + (\text{Na}^+)_z = 1$$

$$(\text{UO}_2^{2+})_s + (\text{Na}^+)_s = 1$$

El factor de separación $\alpha_{\text{Na}^+}^{\text{UO}_2^{2+}}$, que expresa la preferencia de la

zeolita por los iones Na^+ o UO_2^{2+} , está definido por:

$$\alpha_{\text{Na}^+}^{\text{UO}_2^{2+}} = \frac{(\text{UO}_2^{2+})_z (\text{Na}^+)_s}{(\text{UO}_2^{2+})_s (\text{Na}^+)_z}$$

2.1.a.5. TECNICAS DE CARACTERIZACION.

2.1.a.5.1. DIFRACCION DE RAYOS X.

Los patrones de difracción de rayos X se obtuvieron con un difractómetro Siemens D500 acoplado a un tubo de rayos X con ánodo de cobre. Los difractogramas convencionales se utilizaron para identificar los compuestos y para verificar la cristalinidad. Los parámetros de red, para el caso de la zeolita Y, se estimaron a partir de la reflexión (642), empleando un patrón interno de grafito. Para determinar los parámetros de red de la erionita, también se utilizó como patrón interno el grafito y las reflexiones consideradas fueron la (210) y la (104). En el caso de la montmorillonita, se trata de un sistema monoclinico definido por tres parámetros de red a_0 , b_0 y c_0 , el último de los cuales, dadas las propiedades estructurales de esta arcilla, está relacionado con la distancia interplanar d (001). Durante el proceso de intercambio catiónico, la distancia lateral y frontal de la celda unitaria, dadas por los parámetros a_0 y b_0 , no se alteran. Así, los estudios de intercambio en estos materiales se hacen comparativamente, determinando las variaciones de la distancia interlaminar d (001), para ello se elige como referencia en vez del grafito a la cera de vela cuyo primer pico de difracción se presenta en $2\theta=1.7^\circ$.

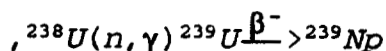
2.1.a.5.2. ANALISIS POR ACTIVACION NEUTRONICA.

El contenido de UO_2^{2+} en las zeolitas y en la arcilla, se determinó tanto en los sólidos como indirectamente a partir del uranio remanente en las fases líquidas, mediante la técnica de activación neutrónica. Se irradiaron 25 mg de los aluminosilicatos junto con 3 mg de UO_2 pureza nuclear y 3 mg de Na_2CO_3 anhidro o partes alícuotas de 1 ml de las soluciones originales y de las soluciones remanentes, según fuera el caso. El tiempo de

irradiación fue de 30 segundos en la posición SINCA (Sistema Neumático para la Irradiación de Cápsulas) del reactor nuclear TRIGA Mark III del Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares, con un flujo aproximado de 10^{13} n/cm²s.

El uranio se determinó a través del ^{239}Np presente en las muestras de nitrato de uranilo u óxido de uranio que se irradiaron con neutrones.

El fotopico de 279 Kev del ^{239}Np , producido por la reacción nuclear



se midió con un detector de Ge/Hiperpuro acoplado a un analizador de altura de pulsos de 4096 canales.

2.1.a.5.3. ANALISIS TERMICOS.

A los aluminosilicatos intercambiados con el ion uranilo se les realizaron análisis termogravimétricos (ATG) y termodiferenciales (ATD). Estos aluminosilicatos tenían los siguientes contenidos de

UO_2^{2+} : la zeolita Y 0.630 meq $\text{UO}_2^{2+}/\text{g}$, la erionita 0.200 meq

$\text{UO}_2^{2+}/\text{g}$ y la bentonita 1.01 meq $\text{UO}_2^{2+}/\text{g}$.

Se utilizó un termoanalizador Shimadzu DT-30, con atmósfera de N_2 y una velocidad de calentamiento de 20K/minuto dentro de un intervalo de temperatura de 291 a 1173 K. La referencia que se utilizó en los análisis termodiferenciales fue el corindón ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$).

2.1.a.5.4. MICROSCOPIA ELECTRONICA.

Para llevar a cabo el estudio por microscopía electrónica de transmisión (TEM) y de alta resolución (HREM) las muestras en cada caso, se pulverizaron en un mortero de ágata y después se dispersaron en alcohol isopropílico durante varios minutos en un baño ultrasónico. Se depositaron algunas gotas sobre un portamuestras de cobre de 200 mallas cubierto previamente con una capa de carbono amorfo. Las muestras se montaron directamente sobre los portamuestras y se recubrieron con oro, posteriormente se observaron a 10 KV y 20 KV en el microscopio electrónico JEOL 5200.

Las observaciones tanto en campo claro como en campo oscuro se realizaron en los microscopios electrónicos JEOL 100CX y 4000 EX equipado con un goniómetro. Los patrones de difracción se obtuvieron a 100 KeV en todos los casos.

2.1.b. PRODUCTOS DE FISION.

2.1.b.1. MATERIALES.

Los materiales que se emplearon en esta parte del trabajo de investigación ya se describieron en la sección 2.1.a.1.

2.1.b.2. EFECTO DEL pH SOBRE LA CRISTALINIDAD DE LOS ALUMINOSILICATOS.

Se pesaron muestras de 150 mg de los diferentes aluminosilicatos y se pusieron en contacto con 150 ml de soluciones a pH 1, 3, 5, 7 y 10. El tiempo de contacto entre el sólido y la solución fue de 30 minutos y 72 horas. Posteriormente, las mezclas se centrifugaron y se separaron las fases. Las fases sólidas se lavaron con 5 ml de agua destilada y se secaron en la estufa durante 4 horas y a las fases líquidas remanentes se les determinó el pH.

Antes de realizar las medidas de cristalinidad en los sólidos, se colocaron dentro de un humidificador, durante 8 días.

Los patrones de difracción de rayos X se obtuvieron con un difractómetro cuyas características ya se mencionaron en la sección 2.1.a.5.1.

Para determinar la cristalinidad de los materiales que estuvieron en contacto con las soluciones a varios valores de pH, se tomaron como referencia a las muestras sódicas de cada aluminosilicato en estudio y se eligieron cinco picos de difracción de rayos X correspondientes a cinco distancias interplanares para obtener un promedio de la cristalinidad. Las áreas bajo los picos de difracción de rayos X de las referencias se compararon con las áreas de los picos de difracción de rayos X de las muestras de aluminosilicato tratadas con las soluciones a varios valores de pH (1, 3, 5, 7 y 10).

El porcentaje de cristalinidad, por lo tanto se calculó a partir de la ecuación siguiente:

$$\% \text{ cristalinidad} = 100 - \% \text{ material amorfo}$$

$$\text{y en donde el } \% \text{ material amorfo} = \frac{\text{área total amorfa}}{\text{área total patrón}} \times 100$$

En la Tabla 2.I se muestran los valores 2θ y las distancias interplanares que se consideraron para llevar a cabo las medidas de cristalinidad en cada caso.

TABLA 2.I.

VALORES DE 2θ Y DISTANCIAS INTERPLANARES
CONSIDERADAS PARA LAS MEDIDAS DE CRISTALINIDAD EN LOS
DIFERENTES ALUMINOSILICATOS.

MATERIAL	VALORES	
	2θ (°)	d (Å)
ZEOLITA Y (Na)	15.7	5.6
	18.8	4.7
	20.5	4.3
	23.7	3.7
	27.1	3.2
ERIONITA (Na)	16.2	5.4
	17.9	4.9
	20.8	4.2
	25.1	3.5
	26.0	3.4
BENTONITA (Na)	7.3	12.0
	22.1	4.0
	26.8	3.3
	27.8	3.2

2.1.b.3. IDENTIFICACION DE LOS PRODUCTOS DE LAS REACCIONES NUCLEARES ^{238}U (n, γ) ^{239}U y ^{235}U (n, f) productos de fisión.

La radiactividad de los isótopos se determinó como ya se mencionó anteriormente, con la ayuda de un detector de Ge/hiperpuro acoplado a un analizador multicanal de altura de pulsos durante varios días. Para este propósito se utilizó una alícuota de 500 μl de una solución 0.005 M de nitrato de uranilo enriquecido con ^{235}U al 20%

que se irradió 14 días antes en el reactor TRIGA Mark III del Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares, (se irradió en el sistema fijo de cápsulas, cuyo flujo de neutrones fue de 10^{12} n/cm²s y un tiempo de irradiación de 5 horas).

Los productos de fisión que se identificaron por su tiempo de vida media y la energía de la radiación emitida se escogieron de acuerdo a su rendimiento de fisión y a su periodo de vida, de tal manera que se tuviera suficiente material radiactivo a lo largo de la experimentación.

En la Tabla 2.II. se muestran las características nucleares tanto del ²³⁹Np, producido por la irradiación del ²³⁸U, como de los productos de fisión del ²³⁵U que fueron objeto del presente estudio.

TABLA 2.II.
PROPIEDADES NUCLEARES DEL ²³⁹Np Y
DE ALGUNOS PRODUCTOS DE FISIÓN.

t 1/2 (días)	ISOTOPO	ENERGIA (KeV)	RENDIMIENTO DE FISIÓN (%)
64.0	Zr-95	726	6.4
2.7	Mo-99, Tc-99m	140	6.3
39.0	Ru-103	497	2.9
8.0	I-131	364	2.9
3.2	Te-132	230	4.2
13.0	Ba-140	537	6.4
1.7	La-140	487	6.4
32.4	Ce-141	145	5.6
2.3	Np-239	106	---

2.1.b.4. ELECTROFORESIS DE ALTO VOLTAJE (ESPECIES QUIMICAS EN SOLUCION).

Para determinar el tipo de especies involucradas durante el proceso de sorción, se realizaron diferentes electroforesis de alto voltaje de las soluciones de productos de fisión a los diferentes valores de pH. Para ello, se tomó una parte alícuota de 500 μ l de la solución irradiada y se le ajustó el pH, 1, 3, 5, 7 ó 10, dependiendo del pH en estudio. Para llevar a cabo la electroforesis, se cortaron tiras de papel Whatmann No. 2, de 1 cm de ancho por 60 cm de largo. La solución electrolítica utilizada fue de HNO_3 o NH_4OH , dependiendo del pH de trabajo y el potencial aplicado fue de 2000V durante 30 minutos. Una vez terminada la operación de electroforesis, se secó la tira de papel y se cortó en fracciones de 1 cm de ancho: la distribución de la radiactividad de los productos de fisión y del neptunio, a lo largo del papel, se determinó con la ayuda de un detector de NaI(Tl) acoplado a un analizador monocanal de altura de pulsos marca Picker. La radiactividad de cada radioisótopo en cada centímetro del papel utilizado en la electroforesis se determinó con un detector de Ge-hiperpuro acoplado a un multicanal de 4096 canales.

2.1.b.5. SORCION DE RADIONUCLIDOS A DIFERENTES VALORES DE pH.

2.1.b.5.1. PREPARACION DE LAS SOLUCIONES RADIATIVAS.

Dos alícuotas de 4.5 ml de una solución 5×10^{-4} M de nitrato de uranilo enriquecido al 20% con ^{235}U , se irradiaron en el reactor nuclear TRIGA Mark III del Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares, en la posición SIFCA (Sistema Fijo de Irradiación de Cápsulas), durante 5 horas, con un flujo de neutrones aproximado de 10^{12} n/cm²s.

Las muestras de uranio irradiadas, se colocaron dentro de

contenedores de plomo y se almacenaron durante 14 días para dejar decaer los radionúclidos de vida media muy corta y evitar interferencias de estos radionúclidos con los de vida media del orden de días.

Pasado el tiempo de decaimiento, las muestras se extrajeron con una jeringa de 5 ml de capacidad y se colocaron en un matraz de 350 ml aforando, con agua destilada. De esta solución, se tomó una parte alícuota de 160 ml y se le ajustó el pH a 3. El resto de la solución se dividió en partes alícuotas iguales y se ajustó el pH a 1, 5, 7 y 10. El ajuste de los diferentes valores de pH se efectuó con HNO_3 o NH_4OH , según fuera el caso. La medida del pH se llevó a cabo en un potenciómetro marca Fisher.

2.1.b.5.2. SORCION DEL Np Y DE LOS PRODUCTOS DE FISION DEL ^{235}U EN LOS ALUMINOSILICATOS.

Se pesaron muestras de 50 mg de aluminosilicatos (zeolita Y, erionita o bentonita), y se pusieron en contacto con partes alícuotas de 5 ml de cada solución radiactiva (pH de 1 a 10), se agitaron durante 30 segundos con un agitador de vidrio y finalmente las mezclas se dejaron en reposo durante 72 horas. Pasado este tiempo las muestras se centrifugaron durante 10 minutos y se separaron las fases. La fase sólida se lavó con 5 ml de agua destilada y se volvió a centrifugar. Al sólido se le agregaron 400 μl de agua destilada al momento de determinar su radiactividad con el fin de conservar el mismo volumen entre las referencias y las muestras.

2.1.b.6. EFECTO DE LOS ACARREADORES EN LA SORCION DEL ^{239}Np Y DE LOS PRODUCTOS DE FISION DEL ^{235}U .

Para aumentar la sorción del ^{239}Np y los productos de fisión en los diversos aluminosilicatos, se agregaron sustancias que sirvieron como acarreadores de los isótopos radiactivos.

La metodología que se siguió fue similar a la que se mencionó anteriormente en la sección 2.1.b.5.2. La diferencia consistió en que a la solución radiactiva (sólo la de pH3) se le agregaron 50 μ l de las diferentes soluciones 0.1000 M de acarreadores, siendo éstos: ZrOCl_2 , RuCl_3 , $(\text{NH}_4)_2$, $\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ y $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

2.1.b.7. PREPARACION DE PATRONES DE REFERENCIA.

Se tomaron partes alícuotas de 500 μ l de la solución irradiada, y se pusieron en contacto con 50 mg de cada material. Se prepararon tres muestras de referencia.

2.2. UTILIDAD DE UN PRODUCTO DE FISION (^{99}Mo).

2.2.1. MATERIALES.

Se estudiaron cuatro aluminosilicatos marcados con ^{99}Mo -Mo: 1) Zeolita Y intercambiada con ^{99}Mo -Mo (^{99}Mo -Y), 2) ^{99}Mo -Y destruida térmicamente (^{99}Mo -Y-Am), 3) Zeolita NaY destruida térmicamente y que se intercambió posteriormente con ^{99}Mo -Mo (Y-Am- ^{99}Mo) y 4) Piedra pómez intercambiada con ^{99}Mo -Mo (^{99}Mo -Pum).

Para marcar los aluminosilicatos con molibdeno, se utilizó una solución comercial de molibdato- ^{99}Mo de amonio (100-700 μCi). El cloro molecular, previamente deshidratado haciéndolo pasar a través de ácido sulfúrico y de sílica gel, se utilizó para separar el tecnecio del sólido.

2.2.2. MEDIDAS DE LA RADIATIVIDAD.

La radiactividad de los radionúclidos se determinó con un detector de NaI o de Ge/hiperpuro acoplados ya sea a un monocanal Picker o a un analizador multicanal de altura de pulsos, respectivamente.

2.2.3. PREPARACION DE LOS ALUMINOSILICATOS DE Mo MARCADOS CON ^{99}Mo .

El marcado de los aluminosilicatos con molibdeno radiactivo se llevó a cabo en tres etapas^(56,57) que fueron las siguientes: 1) preparación de las formas amoniacales y protónicas de los aluminosilicatos, 2) preparación del MoCl_5 ($^{99}\text{Mo}-\text{MoCl}_5$) y 3) preparación de los aluminosilicatos de Mo marcados con ^{99}Mo . A continuación se describirán cada una de las etapas de preparación de los compuestos marcados:

- 1) Las formas NH_4^+ y H^+ de los diferentes aluminosilicatos fueron preparadas de acuerdo al método descrito por Dai y Lunsford⁽⁵⁶⁾ para las mordenitas. Muestras de 10 g de cada sólido (faujasita Y y piedra pómez) se intercambiaron con 50 ml de una solución de NH_4Cl 0.1000 N a 343K durante 30 minutos. Posteriormente el sólido y el líquido se separaron por decantación. Al sólido se le volvió a agregar una nueva alícuota de la solución de NH_4Cl . Esta operación se repitió durante 5 veces, dejando los aluminosilicatos en contacto con la solución de NH_4Cl 2.5 horas. Los sólidos se secaron en la estufa a 353K, durante 1 hora. Las formas amoniacales de los aluminosilicatos preparados previamente se colocaron en un tubo de cuarzo acoplado a una línea de vacío durante 30 minutos, posteriormente se calentaron a 673K, durante 1 h a vacío (10^{-4}Pa).
- 2) El compuesto radiactivo que se empleó para marcar a los aluminosilicatos con ^{99}Mo fue el MoCl_5 ($^{99}\text{Mo}-\text{MoCl}_5$) que se preparó siguiendo el método sugerido por Audreith⁽⁵⁷⁾ para preparar el MoCl_5 no radiactivo. Se mezclaron de 100 a 700 μCi de una solución de molibdato de amonio radiactivo (^{99}Mo) libre de portador, con 50 ó 100 mg de molibdato de amonio no radiactivo. La mezcla se disolvió en una mínima cantidad de

agua y posteriormente se le agregaron 2 ml de H_2O_2 al 30%. La solución se calentó hasta sequedad y finalmente se calcinó el residuo, obteniéndose el MoO_3 marcado con ^{99}Mo . A 200 mg de $^{99}Mo-MoO_3$ se le adicionaron 2 ml de hexacloropropeno y la mezcla se puso a reflujo durante 30 minutos y en este lapso la reacción se llevó a cabo, obteniéndose finalmente el $^{99}Mo-MoCl_5$.

- 3) Las formas H^+ de los aluminosilicatos se mezclaron con el $^{99}Mo Cl_5$ y se pusieron las mezclas dentro de un tubo de cuarzo al vacío. Lentamente se calentaron hasta llegar a 503K, durante 2 horas y luego se calentó hasta 673K durante otras 2 horas. El HCl liberado durante la reacción en cada caso se recolectó en una trampa. Antes de que se utilizaran las muestras se almacenaron durante 48 horas, tiempo requerido para alcanzar el equilibrio $^{99}Mo-^{99m}Tc$. De acuerdo al método de preparación el porcentaje de Mo en los aluminosilicatos varió de 0.08 al 3.8%

2.2.4. TECNICAS DE CARACTERIZACION.

2.2.4.1. ESPECTROFOTOMETRIA INFRARROJA.

Una muestra pequeña de los aluminosilicatos se depositó sobre una ventana de bromuro de potasio. Se obtuvieron los espectros infrarrojos con un equipo Perkin Elmer 283B a temperatura ambiente (291K) y en un intervalo de frecuencia de 4000 a 200 cm^{-1} .

2.2.4.2. DIFRACCION DE RAYOS X.

Los patrones de difracción de las diferentes muestras de aluminosilicatos se obtuvieron con un difractómetro Siemens D500 como se describió en el inciso 2.1.a.5.1. de este trabajo.

2.2.4.3. MICROSCOPIA ELECTRONICA.

El análisis elemental de las muestras de zeolitas se llevó a cabo en un sistema Tracor Northern 550 acoplado a un microscopio JEOL 100 CX. Las muestras se irradiaron con un haz de electrones de 0.1 μm de diámetro, durante varios segundos (80-120). La composición atómica reportada en el presente trabajo corresponde a un estudio efectuado cristal por cristal. Para verificar la cristalinidad de las muestras de las zeolitas, así como la presencia de otras fases, por ejemplo MoO_3 , se obtuvieron los patrones de difracción.

2.2.4.4. ANALISIS POR ACTIVACION NEUTRONICA.

La presencia de Na, Cl y Mo en los aluminosilicatos se determinó por activación neutrónica⁽⁵⁸⁾ midiendo los fotopicos siguientes: 0.740 y 0.780 MeV para ^{99}Mo , 1.369 y 2.754 MeV para el ^{24}Na y 1.600 y 2.170 MeV para el ^{38}Cl .

2.2.4.5. TRATAMIENTO QUIMICO.

El $^{99\text{m}}\text{Tc}$ se separó de los aluminosilicatos marcados con ^{99}Mo empleando la técnica reportada por M. T. Olguín y Colaboradores⁽⁵⁹⁾ y que consistió en lo siguiente: Los aluminosilicatos de Mo marcados con ^{99}Mo se colocaron en un tubo de cuarzo que se conectó a un tanque de cloro molecular. Se expuso el sólido marcado con ^{99}Mo al Cl_2 durante 5 minutos y se calentó entre 358 y 873K, manteniendo el flujo del gas durante 1 hora. El producto gaseoso quedó atrapado en una solución fría a 273K de NaOH 4 M. La solución se analizó posteriormente en un sistema de detección gamma. Las cantidades reportadas del $^{99\text{m}}\text{Tc}$ o ^{99}Mo eluidos a través del sólido están dados como el promedio de dos o más experimentos.

3.- RESULTADOS.

3.1. SEPARACION DE URANIO Y RADIONUCLIDOS DE UNA SOLUCION ACUOSA DE URANIO.

3.1.a. URANIO.

3.1.a.1. CURVAS DE SORCION.

La sorción del ion UO_2^{2+} en las zeolitas (E, Y) y montmorillonita

(B) se siguió durante 28 ó 50 horas como se muestran en las Figuras de la 3.1. a la 3.3. Estas curvas para el caso de la erionita (E) llegan a su valor de equilibrio después de un tiempo aproximado de 30 minutos de estar en contacto el sólido con la solución de uranilo. La sorción de UO_2^{2+} en equilibrio para la curva EIa

(definida en la Figura 3.1.) es 0.050 ± 0.004 meq UO_2^{2+} /g de

erionita. Este valor es 1.36 veces más pequeño que el valor de la sorción en equilibrio en la curva E Ib (0.068 ± 0.003 meq UO_2^{2+} /g

erionita). La sorción del UO_2^{2+} en equilibrio aumenta, cuando la

concentración de la solución de nitrato de uranilo se incrementa, siendo los valores de 0.068 meq UO_2^{2+} /g erionita para la curva E Ib

y 0.075 meq UO_2^{2+} /g erionita para la curva EI Ib (Figura 3.1.).

Estos resultados muestran que ambos, temperatura y concentración de la solución de nitrato de uranilo determinan el proceso de sorción

del ion UO_2^{2+} en la erionita, mientras más altos sean estos parámetros es mayor la sorción del UO_2^{2+} en este aluminosilicato.

Las curvas de sorción, que se obtuvieron para la zeolita Y (Figura 3.2.), mostraron que el equilibrio del intercambio iónico se alcanzó en menos de 2 minutos. El valor en el equilibrio fue de aproximadamente, 0.092 meq UO_2^{2+} /g de zeolita Y, para ambas temperaturas (0.090 para la curva YIa y 0.094 para la curva YIb). Sin embargo, la sorción del UO_2^{2+} aumentó considerablemente de 0.094 a 0.218 meq UO_2^{2+} /g, cuando la concentración de nitrato de uranilo en la solución se incrementó de 0.0010 a 0.0025N. Por lo tanto, la sorción del uranilo en la zeolita Y, depende principalmente de la concentración de nitrato de uranilo en la solución.

En la Figura 3.3. se muestra la curva de sorción que se obtuvo con la arcilla. El equilibrio del intercambio iónico se alcanzó en menos de 2 minutos, como en la sorción de UO_2^{2+} en la zeolita Y.

El valor en el equilibrio fue de 0.108 meq UO_2^{2+} /g de arcilla a 291 K. Sin embargo a las 26 horas la cantidad de UO_2^{2+} disminuyó hasta alcanzar un nuevo equilibrio a las 50 horas (0.052 meq UO_2^{2+} /g de bentonita). Esto quiere decir que se pierde el 52% del

uranio retenido inicialmente en el sólido.

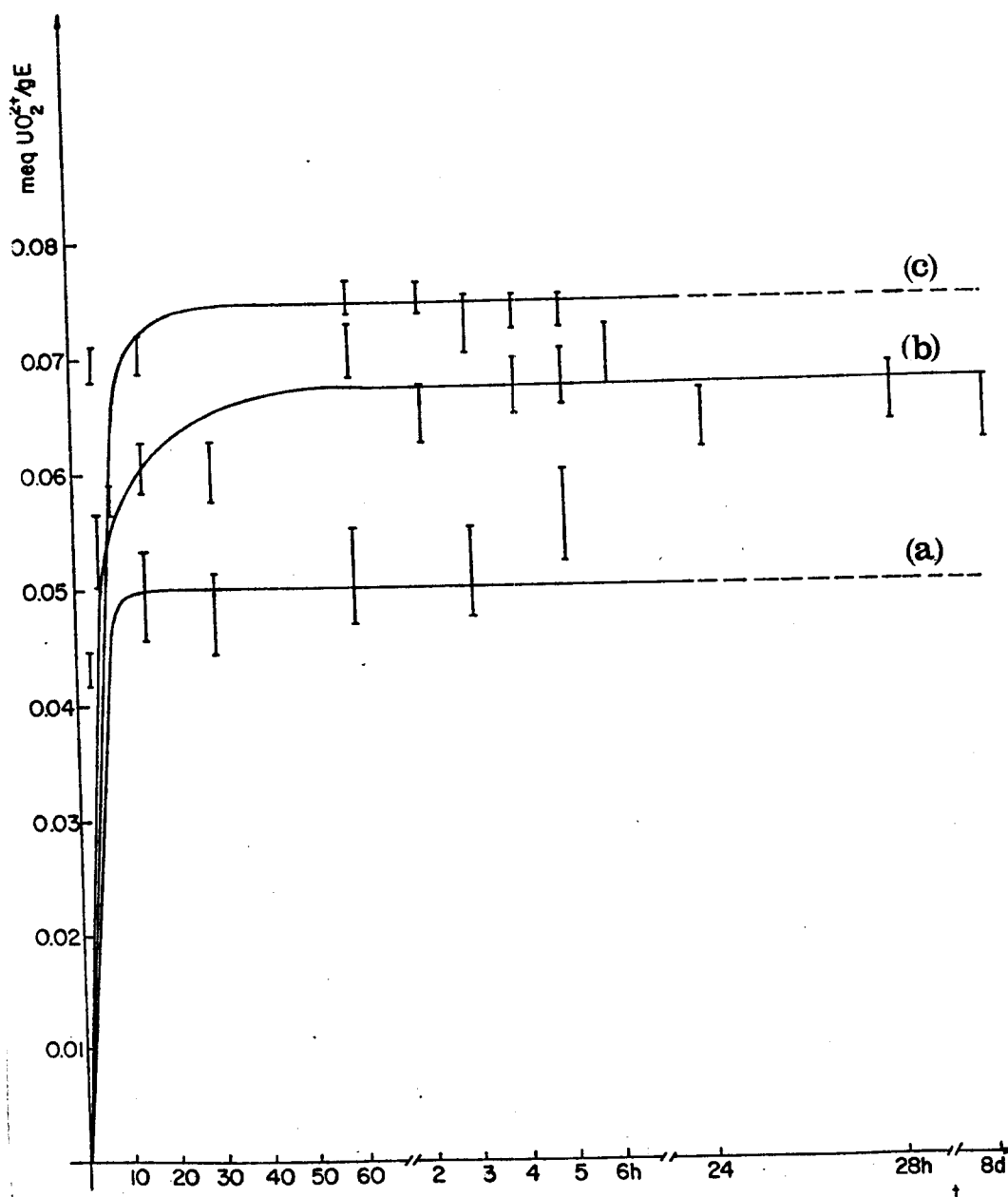


FIGURA 3.1. CURVA DE SORCION DEL UO_2^{2+} EN LA ERIONITA.

- a) A 275 K CON UNA SOLUCION DE NITRATO DE URANILO 0.0010 N, E1a
- b) A 291 K CON UNA SOLUCION DE NITRATO DE URANILO 0.0010 N, E1b
- c) A 291 K CON UNA SOLUCION DE NITRATO DE URANILO 0.0025 N, E1Ib.

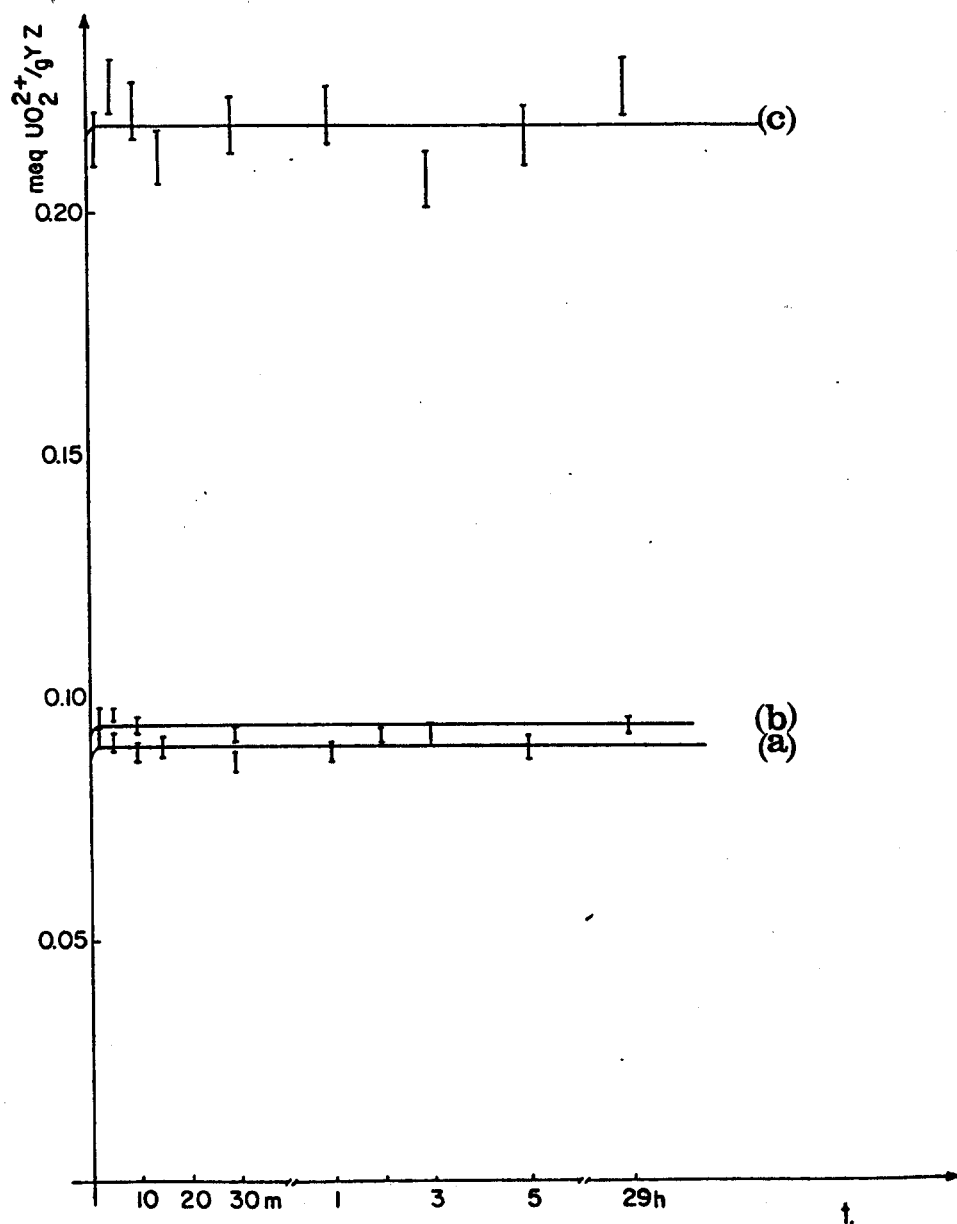


FIGURA 3.2. CURVA DE SORCION DEL UO_2^{2+} EN LA ZEOLITA Y.

- a) A 275 K CON UNA SOLUCION DE NITRATO DE URANILO 0.0010 N, YIa
- b) A 291 K CON UNA SOLUCION DE NITRATO DE URANILO 0.0010 N, YIb
- c) A 291 K CON UNA SOLUCION DE NITRATO DE URANILO 0.0025 N, YIib.

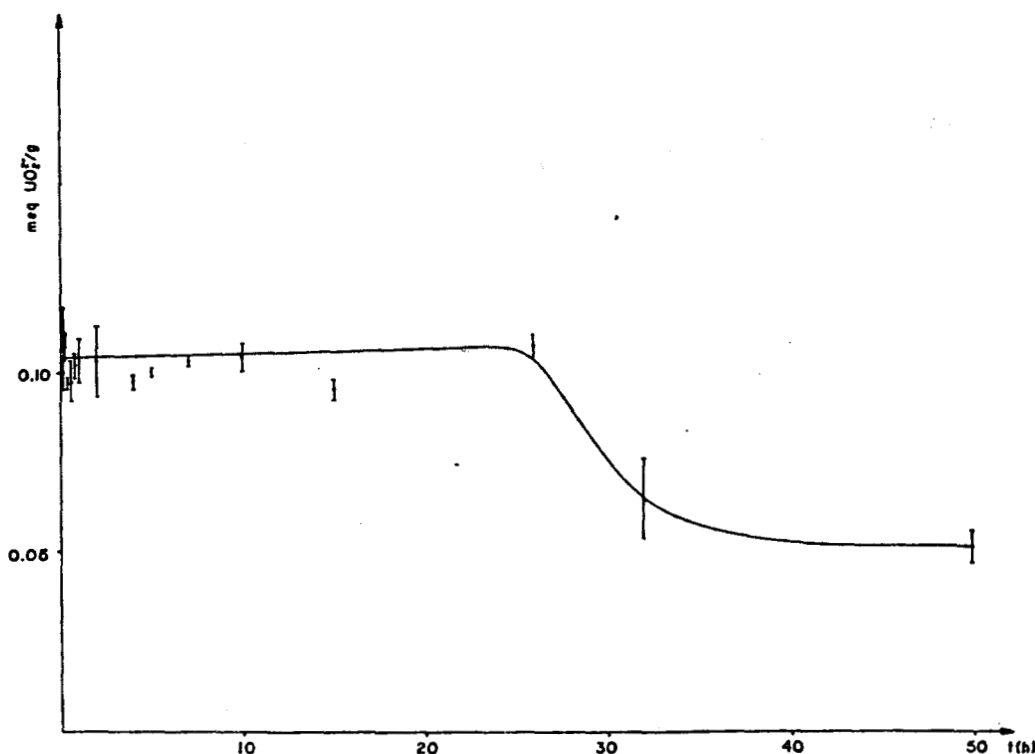


FIGURA 3.3. CURVA DE SORCION DEL UO_2^{2+} EN LA MONTMORILLONITA.
A 291 K CON UNA SOLUCION DE NITRATO DE URANILO 0.001N, Bib.

3.1.a.2. COEFICIENTES DE DIFUSION.

Los coeficientes de difusión aparentes (D_i) se agruparon en dos valores. El primero de ellos, obtenido a partir de las curvas EIa, EIIb y EIIb, fue de $1.0 \pm 0.3 \times 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{s}$ y el segundo valor, correspondiente a las curvas YIa, YIb e YIIb y BIIb fue mayor que $1.0 \times 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{s}$. Andreeva y Col.⁽⁶⁰⁾ obtuvieron (partiendo de soluciones de nitrato de uranilo, de pH entre 2 y 4) un valor de D_i de $1.1 \times 10^{-13} \text{ cm}^2/\text{s}$, para mordenita y clinoptilolita.

Esto significa que la difusión del UO_2^{2+} en la erionita es 100

veces más rápida que en la mordenita y en la clinoptilolita. Tales diferencias pueden atribuirse, ya sea al tamaño de partícula o también al ion intercambiable utilizado en cada caso (en el

presente trabajo se partió de una zeolita sódica mientras Andreeva utilizó zeolitas protonadas).

En las soluciones de uranilo, pueden existir varios hidroxocomplejos de uranilo, dependiendo de la concentración de la solución y del pH. Las especies que se encuentran más comúnmente son UO_2^{2+} , $UO_2(OH)^+$, $(UO_2)_2(OH)_2^{2+}$ y $(UO_2)_2(OH)_2^+$. Según Vochten y Colaboradores⁽⁶¹⁾ en las condiciones del presente trabajo la especie de uranio presente en el proceso de difusión debe ser UO_2^{2+} . En la montmorillonita (Figura 3.3.) se observa una rápida difusión del ion uranilo, similar al caso de la zeolita Y.

Al cabo de 26 horas, el UO_2^{2+} se desorbe de la arcilla con una velocidad de 6.8×10^{-3} meq UO_2^{2+} /hora y llega a un nuevo equilibrio de 0.052 meq UO_2^{2+} /g de montmorillonita, como ya se mencionó anteriormente.

3.1.a.3. ISOTERMAS DE INTERCAMBIO.

Para que las isotermas de intercambio iónico se puedan discutir en términos de un solo compuesto los materiales estudiados no deben contener un alto porcentaje de impurezas. Como la bentonita natural contiene altos porcentajes de minerales micáceos y compuestos no cristalinos, como se mencionará más adelante (sección 3.1.a.4.1.), en el presente trabajo, sólo se efectuaron las isotermas de las zeolitas (zeolita Y y erionita), Figuras 3.4. y 3.5. En ambos casos

no se obtuvo un intercambio completo $\text{Na}^+/\text{UO}_2^{2+}$ y las isothermas quedan por debajo de la línea diagonal que corresponde al intercambio ideal, por lo que los valores del factor de separación α son menores que la unidad. La isoterma que se obtuvo para la zeolita Y fue la esperada, sin embargo en la erionita la selectividad varió con el grado de intercambio y se obtuvo, por lo tanto, una isoterma de tipo sigmoidal.

Los valores máximos $(\text{UO}_2^{2+})_z$ obtenidos con la erionita y con la zeolita Y fueron de aproximadamente 0.3 y 0.4 respectivamente, es decir que la capacidad de intercambio iónico de ambas zeolitas es muy bajo. Estos valores pueden explicarse según alguna de las posibilidades siguientes: a) debido a su tamaño los iones UO_2^{2+}

logran entrar con dificultad en los canales de la zeolita, b) el tamizado del ion puede también estar acompañado de un efecto de exclusión de volumen⁽⁶²⁾. En otras palabras no existe más espacio en las cavidades para acomodar a los iones uranilo, c) finalmente, la hidrólisis pudo producir iones hidronio que compitan con los iones uranilo por los sitios catiónicos.

En la zeolita Y, los cationes de los sitios I de los prismas exagonales son los más difíciles de intercambiar. Muy probablemente, los iones UO_2^{2+} no logran acceder a estos sitios debido a su tamaño (3.84 Å). De hecho, son demasiado grandes bajo condiciones normales para pasar a través de las ventanas de diámetro de 2.4 Å. El valor de $(\text{UO}_2^{2+})_z = 0.4$, para la zeolita Y, puede explicarse de la siguiente manera:

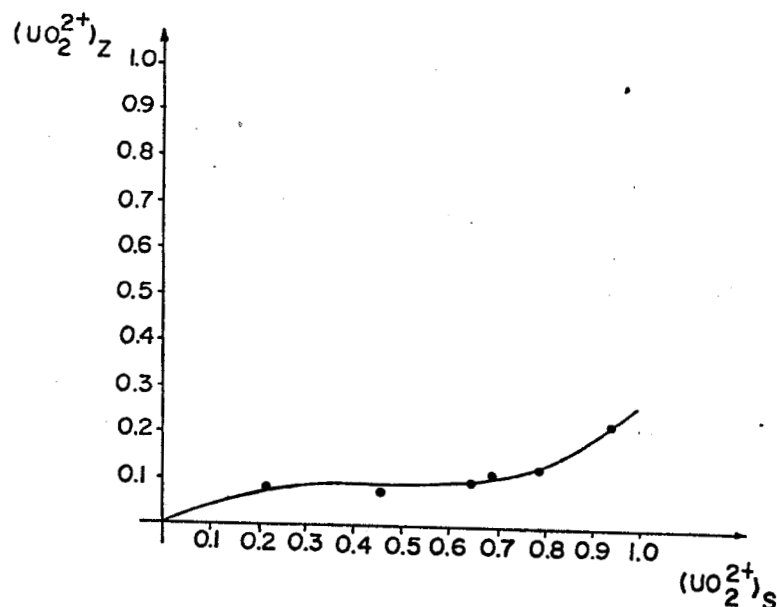


FIGURA 3.4. ISOTERMA DE INTERCAMBIO IONICO PARA LA ERIONITA:
 CONCENTRACION DEL UO_2^{2+} EN LA ZEOLITA $[(UO_2^{2+})_Z]$ VS LA
 CONCENTRACION DEL UO_2^{2+} EN LA SOLUCION EN EQUILIBRIO $[(UO_2^{2+})_S]$.

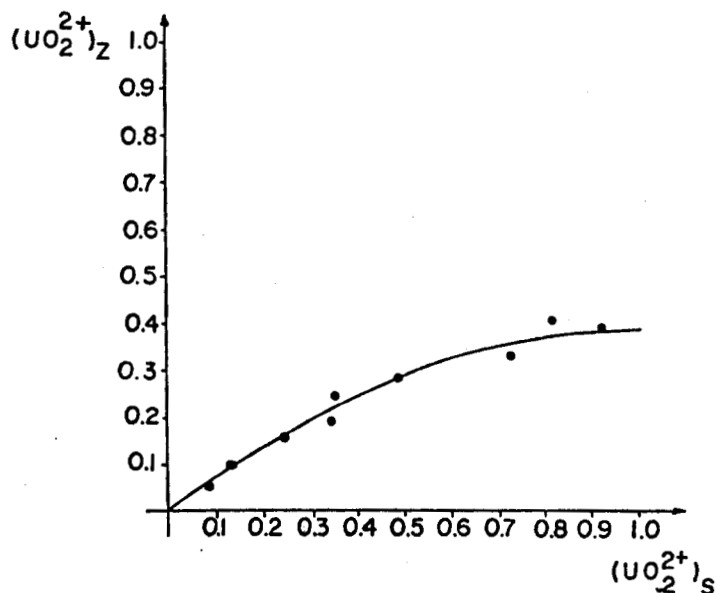


FIGURA 3.5. ISOTERMA DE INTERCAMBIO IONICO PARA LA ZEOLITA Y:
 CONCENTRACION DEL UO_2^{2+} EN LA ZEOLITA $[(UO_2^{2+})_Z]$ VS LA
 CONCENTRACION DEL UO_2^{2+} EN LA SOLUCION EN EQUILIBRIO $[(UO_2^{2+})_S]$..

35 de los 59 iones univalentes en la celda unitaria no están intercambiados, 16 de estos iones le corresponden a los 16 sitios I localizados en los dobles anillos de 6 miembros y los restantes le corresponden a los iones ubicados en los sitios II. Por lo tanto, los iones intercambiados UO_2^{2+} deben estar localizados en los sitios catiónicos más accesibles que son los sitios III y IV ubicados en la gran cavidad, Figura 1.11.

En la erionita, el valor de $(UO_2^{2+})_z = 0.3$, significa que únicamente el 30% del total de los sitios intercambiables por cada celda unitaria están ocupados por los iones UO_2^{2+} . Estos sitios, de acuerdo a Roessner y colaboradores⁽⁴⁹⁾, son probablemente los sitios C, E y H, en donde las densidades de carga son muy altas. De acuerdo a estos autores, los cationes divalentes se colocan preferentemente en esas posiciones que representan el 30% del total de los sitios intercambiables.

3.1.a.4. CARACTERIZACION.

3.1.a.4.1. DIFRACCION DE RAYOS X.

Los patrones de difracción de rayos X de las muestras de zeolitas y arcilla, se muestran en las Figuras 3.6. y 3.7 respectivamente, antes y después del intercambio con iones uranilo.

Se puede comprobar que la cristalinidad se mantiene cuando se utilizan soluciones diluidas de nitrato de uranilo (hasta 0.0100 N para la zeolita Y y 0.0300 N para la erionita). Las zeolitas intercambiadas con soluciones de nitrato de uranilo concentradas, pierden parcialmente su cristalinidad. En la bentonita la

cristalinidad se mantiene aunque se utilicen soluciones 0.1000 N de nitrato de uranilo.

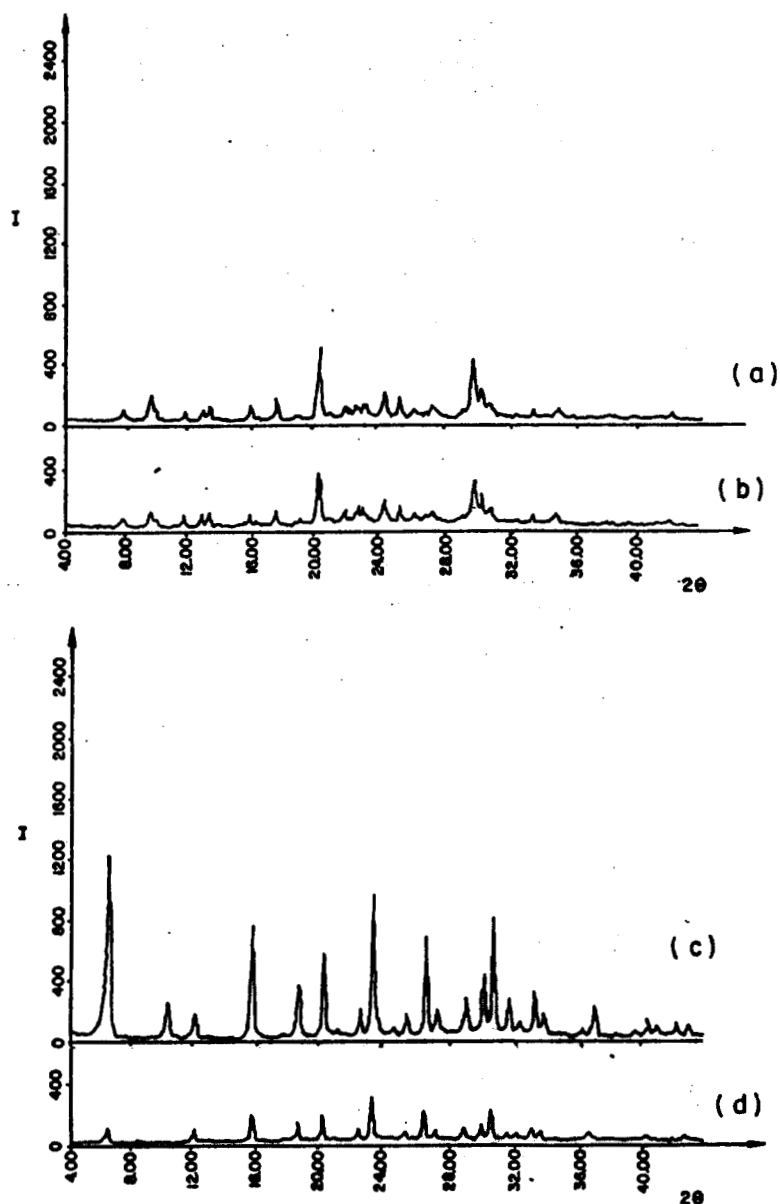


FIGURA 3.6. PATRONES DE DIFRACCION DE RAYOS-X:
a) ERIONITA SODICA, b) ERIONITA INTERCAMBIADA CON IONES URANILO
(0.200 meq UO_2^{2+}/g), c) ZEOLITA Y SODICA, d) ZEOLITA Y
INTERCAMBIADA CON IONES URANILO (0.630 meq UO_2^{2+}/g).

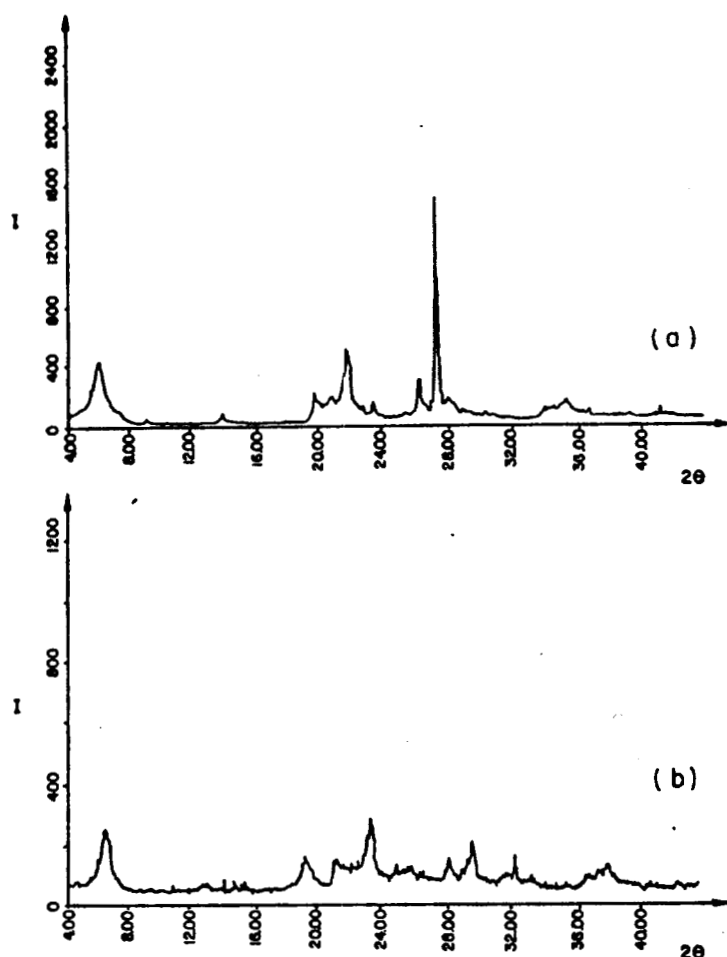


FIGURA 3.7. PATRONES DE DIFRACCION DE RAYOS-X
a) BENTONITA SODICA, b) BENTONITA INTERCAMBIADA CON IONES

URANILO (1.01 meq UO_2^{2+}/g).

En la erionita cuya estructura es exagonal se midieron dos parámetros de red (a_0 y c_0), Tabla 3.I. En la zeolita Y se determinó solamente un parámetro de red (a_0), debido a que su estructura es cúbica, Tabla 3.II. Como ya se mencionó anteriormente (sección 2.1.a.5.1.), la montmorillonita cristaliza en un sistema monoclinico definido por tres parámetros de red a_0 , b_0 y c_0 , el último de los cuales, dadas las propiedades estructurales de esta arcilla, está relacionado con la distancia interplanar $d(001)$, por lo que basta medir dicha distancia para estimar el grado de

expansión en la dirección c_0 de la bentonita intercambiada con iones uranilo. Tabla 3.III.

TABLA 3.I

PARAMETROS DE RED DE LA ERIONITA ANTES Y
DESPUES DEL INTERCAMBIO IONICO (0.200 meq UO_2^{2+}/g).

MUESTRA	PARAMETROS DE RED $\pm 0.005 \text{ \AA}$	
	a_0	c_0
E(Na)	13.159	15.012
$E(UO_2^{2+})$	13.163	14.963

TABLA 3.II

PARAMETROS DE RED DE LA ZEOLITA Y ANTES Y
DESPUES DEL INTERCAMBIO IONICO (0.630 meq UO_2^{2+}/g).

MUESTRA	PARAMETROS DE RED $\pm 0.005 \text{ \AA}$	
	a_0	
Y(Na)	24.696	
$Y(UO_2^{2+})$	24.687	

TABLA 3.III
VARIACION DE LA DISTANCIA INTERPLANAR $d(001)$ DE LA BENTONITA
ANTES Y DESPUES DEL INTERCAMBIO IONICO (1.01 meq UO_2^{2+}/g)

MUESTRA	DISTANCIA INTERPLANAR CORRESPONDIENTE A $d(001) \pm 0.005 \text{ \AA}$
B(Na)	12.25
B(UO_2^{2+})	14.44

Los parámetros de red para la erionita original (Na^+) y la intercambiada (UO_2^{2+}) se alteraron solamente a concentraciones altas de uranilo (0.200 meq/g). En esta muestra el parámetro a_0 permaneció constante, pero el parámetro c_0 disminuyó de 15.012 a 14.963 Å. Se esperaba que los parámetros de red aumentaran debido a la diferencia entre los radios iónicos del sodio y el uranilo que son de 0.90 y 3.84 Å respectivamente. Sin embargo las evidencias experimentales muestran que la red se contrae con el intercambio. Se pueden proponer dos hipótesis para explicar dicho fenómeno: 1) Los iones uranilo pueden estar interaccionando con dos ventanas opuestas, ya que son muy grandes. Por ejemplo, pueden estar localizados en los sitios J de la cavidad gmelinita, no solamente unidos por los dos oxígenos O(4) y un O(5) sino también por tres oxígenos O(5) y tres O(6) característicos del sitio E⁽⁴⁹⁾. 2) Los iones sodio pueden liberarse pero no necesariamente intercambiarse con los iones UO_2^{2+} , y por lo tanto se deben esperar interacciones entre la red y los iones hidronio. En efecto si la zeolita se intercambia con H^+ el valor del parámetro de la red debe disminuir.

Si los dos intercambios se producen simultáneamente, es decir parte de los Na^+ por H^+ y parte de los Na^+ por UO_2^{2+} el parámetro de red será un promedio de las celdas elementales expandidas debido a la presencia del UO_2^{2+} y de las celdas elementales contraídas (debido a la presencia del H^+). El valor experimental c_0 obtenido fue de 14.963 Å que, comparado con el de la zeolita sodada 15.0125 Å muestra una ligera contracción.

La concentración de iones UO_2^{2+} en la zeolita Y (hasta 0.063 meq/g) no altera los parámetros de red, mostrando una de las siguientes posibilidades: 1) que los iones UO_2^{2+} no se intercambian con los cationes de la zeolita Y y por lo tanto no ocupan los sitios catiónicos de la zeolita y 2) que los iones UO_2^{2+} ocupan la gran cavidad en donde caben fácilmente y no alteran la estructura de la zeolita. Los parámetros no se ven afectados, por lo tanto, por la presencia de los iones UO_2^{2+} .

En la bentonita sódica el pico de difracción de rayos X que corresponde a una distancia interplanar de 12.25 Å varía cuando la arcilla entra en contacto con los iones uranilos, siendo la distancia interplanar para este caso de 14.44 Å como lo muestra la Tabla 3.III. Esto indica que existe una expansión de la red en la dirección c_0 , aproximadamente de 2.19 Å.

Esta expansión está relacionada con la distribución de los iones uranilo en los espacios interlaminares. En consecuencia los iones

UO_2^{2+} sustituyen a los iones Na^+ que neutralizan la carga de las láminas de la estructura de la montmorillonita. La expansión observada es del orden de la que otros autores han medido para otros iones⁽⁶³⁾.

Las distancias interplanares que se obtuvieron experimentalmente para las zeolitas y la arcilla se compararon con las de las tarjetas JCPDS⁽⁶⁴⁾. Se encontró que aún cuando la erionita o la zeolita Y estuvieran intercambiadas con iones uranilo no existe la presencia de nuevos picos de difracción de rayos X, como se muestra en la Figura 3.6. Esto sugiere que las estructuras de las zeolitas no cambian debido al proceso de intercambio iónico Na^+/UO_2^{2+} , y que tampoco se encuentra una nueva fase cristalina.⁽⁶⁵⁾

Este comportamiento no se observó en el caso de la bentonita. En la Figura 3.7b. se aprecian otros picos de difracción de rayos X que no aparecen en el patrón de difracción de rayos X de la arcilla sódica. Dichos picos de difracción de rayos X corresponden a las distancias interplanares 4.89 Å y 3.62 Å lo que sugiere la presencia de illita después de que se llevó a cabo el intercambio iónico con los uranilos. En efecto, el patrón de difracción de rayos X de la montmorillonita sódica (Figura 3.7a.) muestra un pico de difracción correspondiente a una distancia interplanar igual a 3.20 Å. Según lo reportado en la literatura⁽⁶⁴⁾, esta distancia puede corresponder a los minerales micáceos, tal como la muscovita. Se propone por lo tanto que, cuando esta mica entra en contacto con la solución de nitrato de uranilo 0.1N (pH ~ 3), existe un cambio de su estructura cristalina y se transforma a illita debido a las condiciones del medio, es decir⁽⁶⁶⁾:



3.1.a.4.2. ANALISIS POR ACTIVACION NEUTRONICA.

La Tabla 3.IV. muestra la cantidad de UO_2^{2+} y Na^+ en los aluminosilicatos originales (Na^+) e intercambiados (UO_2^{2+}). Los

resultados para la erionita muestran que por cada equivalente de sodio que sale de la zeolita, solamente una fracción de equivalentes de uranilo entra en la red. Esta fracción es aproximadamente 0.5 para el caso de soluciones diluidas y aumenta con la concentración de la solución de nitrato de uranilo. Se tiene que concluir, por lo tanto, que durante el intercambio iónico

$2Na^+ - UO_2^{2+}$, un porcentaje considerable de iones sodio se

intercambia por iones hidronio producidos por la hidrólisis⁽⁶⁷⁾. Estos resultados confirman la segunda hipótesis propuesta en la sección de difracción de rayos X, es decir que los Na^+ no necesariamente se intercambian con los UO_2^{2+} . Esta conclusión no

significa que los UO_2^{2+} no estén incorporados en la red.

Los resultados para la zeolita Y muestran que por cada equivalente de sodio que sale de la zeolita Y, se intercambia la misma cantidad de miliequivalentes de iones uranilo, hasta llegar a un límite (Tabla 3.IV.). Estos resultados, junto con los obtenidos por difracción de rayos X sugieren que los UO_2^{2+} se encuentran

probablemente localizados en la gran cavidad, pues sólo así el parámetro de la red no se altera^(65, 68, 69).

TABLA 3.IV.

a) SORCION DE UO_2^{2+} EN ZEOLITA Y, ERIONITA Y BENTONITA

EN CONTACTO CON NITRATO DE URANILO EN SOLUCION,
b) CONTENIDO DE SODIO EN LAS SOLUCIONES DE NITRATO DE
URANILO DESPUES DEL PROCESO DE SORCION.

MUESTRA	CONCENTRACION (N) NITRATO DE URANILO	a) meq UO_2^{2+}/g	b) meq $Na^+/100ml$
E	0.0010	0.0670	0.1300
	0.0020	0.0631	0.1650
	0.0060	0.1000	0.2715
	0.0100	0.1048	0.4250
	0.0200	0.0975	0.6239
	0.2000	0.2037	1.4780
Y	0.0010	0.0914	0.0931
	0.0020	0.1749	0.1718
	0.0030	0.2111	0.2059
	0.0040	0.2948	0.2984
	0.0050	0.3220	0.3367
	0.0075	0.4617	0.5085
	0.0100	0.5060	0.5260
	0.0300	0.6275	0.9000
	0.0500	0.7925	0.9430
	0.1000	0.7345	0.8745
B	0.1000	1.0100	0.7000

El número de sitios intercambiables en la arcilla es 0.840 ± 0.060 meq Na^+/g . Una vez que la arcilla se pone en contacto durante 24 h con la solución de nitrato de uranilo 0.1 N se alcanza el 83% de intercambio ya que en la bentonita uránica permanecen 0.14 meq Na^+/g de arcilla. Esa misma bentonita puesta en contacto con nitrato de uranilo contiene 1.01 ± 0.07 meq UO_2^{2+}/g de arcilla.

Según estos resultados hay 0.31 meq UO_2^{2+} /g de arcilla que no ocupan los sitios catiónicos liberados por el sodio. El ion uranilo por lo tanto se debe encontrar tanto intercalado en la estructura de la montmorillonita como adsorbido sobre la superficie externa de los cristales.

3.1.a.4.3. ANALISIS TERMICOS.

Los resultados de ATD y ATG para los aluminosilicatos sódicos y aquellas muestras en contacto con la solución de nitrato de uranilo, son los siguientes: Para la erionita se encontró un pico endotérmico a 393K, que corresponde a la pérdida de agua de la erionita sódica. Cuando la erionita se intercambia con iones UO_2^{2+} , este pico endotérmico se desplaza 30 K y es más fino. Esto

indica que los iones UO_2^{2+} hacen más débiles las uniones de agua en la estructura de la zeolita. Por lo tanto, el agua en este caso, se elimina a más baja temperatura como se puede apreciar en la Tabla 3.V. Este efecto no se observó en la zeolita Y intercambiada con iones UO_2^{2+} como lo muestra la misma tabla. Las curvas de ATD

y ATG confirman que la naturaleza del intercambio catiónico puede ejercer una influencia importante sobre la estabilidad y el comportamiento de deshidratación de las zeolitas. Las zeolitas puestas en contacto con la solución de nitrato de uranilo son estables de 300 K a 1173 K. Se ha observado, en chabazita, que al aumentar el tamaño del catión univalente, aumenta también la temperatura a la cual se pierde el agua.⁽⁵⁴⁾

En la arcilla se encontró un pico endotérmico a 358 K que corresponde a la pérdida de agua de la bentonita sódica.

TABLA 3.V.

% DE PERDIDA DE MASA, INTERVALO DE TEMPERATURA
DE LA PERDIDA DE MASA Y TEMPERATURA DEL PICO ENDOTERMICO
CORRESPONDIENTE A LA PERDIDA DE AGUA.

MATERIAL	ION DE INTERCAMBIO	PERDIDA DE MASA (%)	INTERVALO DE TEMPERATURA (K)	PICO ENDOTERMICO (K)
ERIONITA	Na ⁺	17	303-563	393
	UO ₂ ²⁺ (0.2037 meq/g)	18	303-563	363
ZEOLITA Y	Na ⁺	25	303-563	353
	UO ₂ ²⁺ (0.6277 meq/g)	23	303-513	353
BENTONITA	Na ⁺	11	303-633	358
	UO ₂ ²⁺ (1.0100 meq/g)	13	303-633	393

Cuando la bentonita se pone en contacto con solución de nitrato de uranilo, este pico endotérmico se desplaza 35 K y se ensancha. Esto indica que los iones UO₂²⁺ retienen el agua interlaminar

provocando que esta pérdida se lleve a cabo en un intervalo más amplio de temperatura y el pico endotérmico se encuentre a 393 K. En la Tabla 3.V. se muestran los resultados de los análisis térmicos tanto de la bentonita sódica como de la bentonita puesta en contacto con la solución de nitrato de uranilo.

Si se comparan las zeolitas con la bentonita, esta última pierde menor cantidad de agua, siendo la zeolita Y la que pierde mayor

cantidad hasta un 25%. No se observa un cambio muy notable en la pérdida del agua de los materiales cuando éstos han sido puestos en contacto con la solución de nitrato de uranilo. El intervalo de temperatura en el que se pierde el agua de las zeolitas es de 303 a 563 K, sin embargo para el caso de la bentonita este intervalo es más amplio, de 303 a 633 K. La estructura y composición de la superficie de la arcilla (sitios octaédricos y tetraédricos) es muy distinta de la de las zeolitas ya que en éstas hay canales.

3.1.a.4.4. MICROSCOPIA ELECTRONICA.

Los estudios de microscopía electrónica se efectuaron en los materiales naturales intercambiados con iones uranilo y los resultados se muestran a continuación.

Las imágenes, que se obtuvieron de las muestras de erionita por microscopía electrónica (TEM), presentan en todos los casos dos configuraciones básicas:

- 1.- Configuraciones laminares con una geometría regular (Figura 3.8., zona marcada con A).
- 2.- Aglomerados de erionita con configuraciones irregulares (Figura 3.8., zona marcada con B).



FIGURA 3.8. MICROGRAFIA DE LA ERIONITA INTERCAMBIADA CON
IONES UO_2^{2+} (0.067 meq UO_2^{2+} /g).

Las imágenes de campo claro y campo oscuro no mostraron modificaciones importantes en la morfología entre una muestra y otra.

Se hizo un análisis de la evolución de las muestras en función del tiempo de impregnación de los iones uranilo empleando los patrones de difracción obtenidos por difracción de electrones (DEAS). Uno de ellos se muestra en la Figura 3.9.

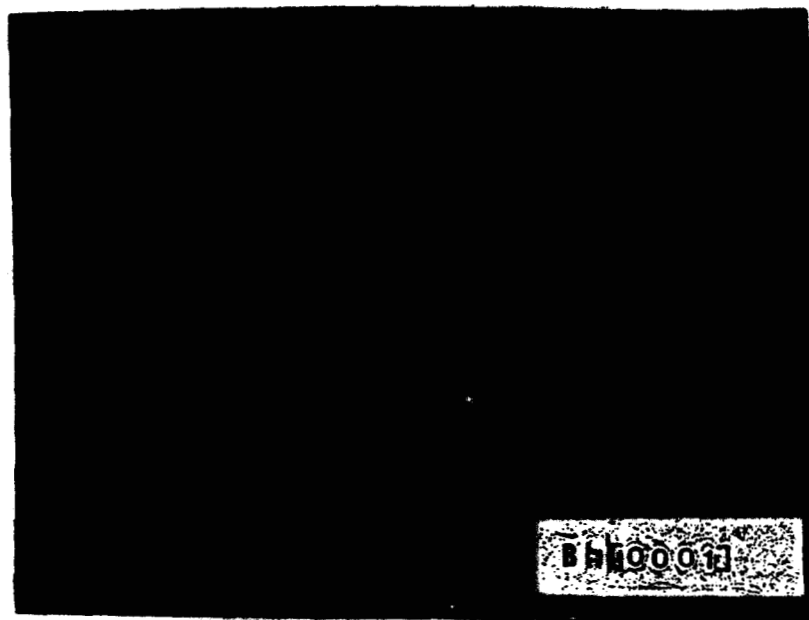


FIGURA 3.9. PATRON DE DIFRACCION DE LA ERIONITA INTERCAMBIADA
CON IONES UO_2^{2+} (SOLUCION DE NITRATO DE
URANILO 0.0010 N Y UN TIEMPO DE CONTACTO DE 24 HORAS).

En todos los casos la erionita mantuvo un alto grado de cristalinidad. La similitud de las distancias interplanares obtenidas experimentalmente con respecto a los de las tarjetas 12-275 y 39-1379 JCPDS es muy buena (95% en algunos casos). Si las distancias interplanares se comparan con la tarjeta 20-832 JCPDS se observa la presencia de ofretita en una baja concentración (menor del 1%).

Para el caso de una muestra que estuvo en contacto 24 horas con la solución I (sección 2.1.a.1.) se detectó también una variación en las distancias interplanares con respecto a las de la erionita o de la ofretita: por ejemplo $d=9.71 \text{ \AA}$, $d=4.80 \text{ \AA}$ y $4.03 \text{ \AA}$. La Tabla 3.VI muestra una comparación de las distancias interplanares de una muestra que estuvo en contacto 8 días con la solución I y las de las tarjetas 12-275 y 39-1379 JCPDS.

Estos resultados pueden indicar que la difusión de los iones uranilo a través de la red de la erionita, provoca cambios locales en la estructura inicial de este material.

Según las imágenes de SEM, hay modificaciones superficiales en los cristales de la zeolita generados como consecuencia del tiempo de contacto con la solución 0.0010 N de nitrato de uranilo, Figura 3.10.

En la Figura 3.10a. se puede comprobar la presencia de aglomerados de cristales zeolíticos y en la Figura 3.10b. se presenta una imagen de una muestra de erionita intercambiada con iones uranilo (tiempo de contacto 5 minutos). En esta misma Figura se observan cristales de erionita con un alto número de agregados sobre la superficie. La Figura 3.10c. es una imagen de una muestra de erionita intercambiada con UO_2^{2+} (tiempo de contacto 8 días).

TABLA 3.VI.

DISTANCIAS INTERPLANARES PARA LA ERIONITA PUESTA EN CONTACTO
CON LA SOLUCION DE NITRATO DE URANILO (TIEMPO DE CONTACTO
8 DIAS EN UNA SOLUCION DE NITRATO DE URANILO 0.0010 N),
COMPARADAS CON LAS DISTANCIAS INTERPLANARES DE LAS TARJETAS
JCPDS 12-275 Y 39-1379.

ERIONITA INTERCAMBIADA (8d) d(Å)	TARJETAS JCPDS	
	12-275 d(Å)	39-1379 d(Å)
9.894	-----	-----
9.710	-----	-----
7.252	-----	-----
6.046	-----	-----
4.535	4.560	4.540
4.319	4.320	4.360
4.251	4.320	4.180
3.163	3.170	3.150
3.090	3.100	2.936
2.305	2.280	2.410

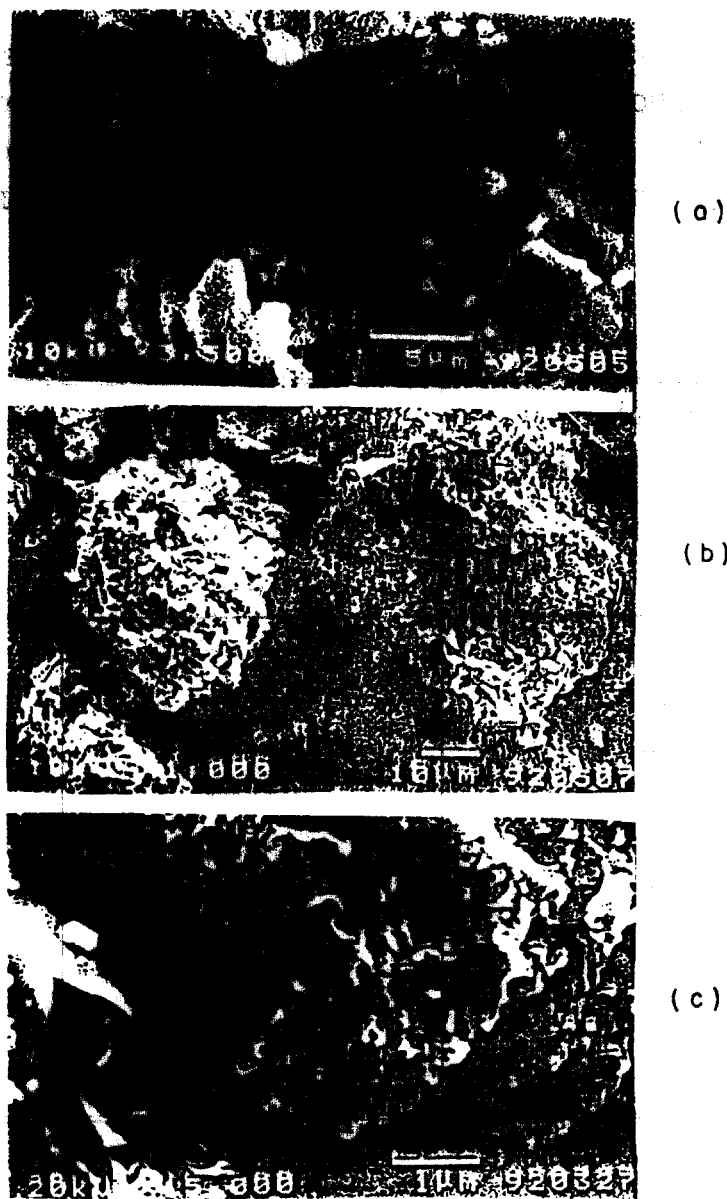


FIGURA 3.10. IMAGENES DE SEM DE LA ERIONITA PUESTA EN CONTACTO CON UNA SOLUCION DE NITRATO DE URANILO
 a) CRISTALITOS DE ERIONITA NATURAL,
 b) MUESTRA DE ERIONITA URANICA, SOLUCION DE NITRATO DE URANILO 0.0010 N Y UN TIEMPO DE CONTACTO DE 5 MINUTOS.
 c) MUESTRA DE ERIONITA URANICA, SOLUCION DE NITRATO DE URANILO 0.0010 N Y UN TIEMPO DE CONTACTO DE 8 DIAS.

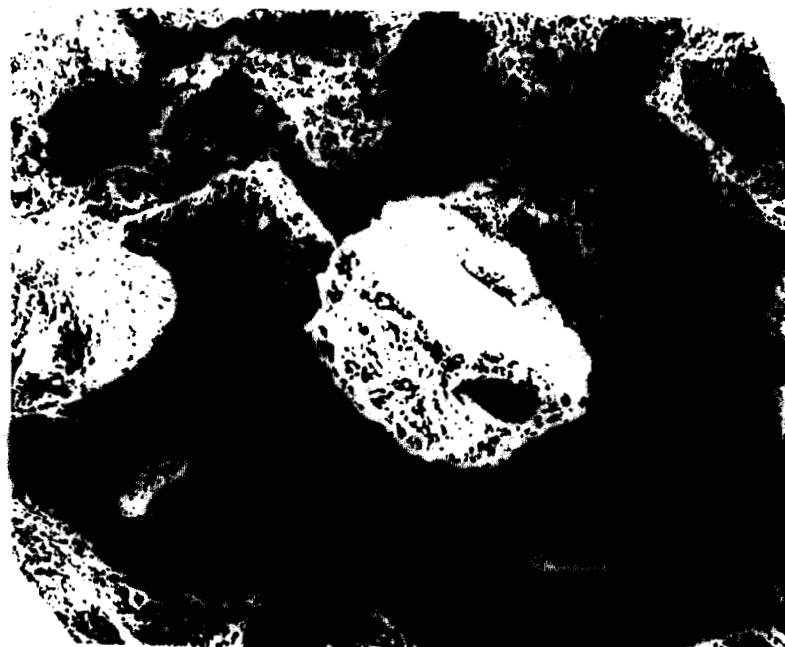
En esta Figura hay dos clases de cristales, uno (cristal A) sin modificaciones notables en la superficie y el otro, B, con poros y otras modificaciones superficiales. También por microscopía electrónica se estudió la morfología y la estructura tanto de la bentonita sódica como de la bentonita tratada, durante 5 y 24 horas, con una solución 0.1000 N de nitrato de uranilo. Los resultados se presentan a continuación.

La Figura 3.11.a. es una imagen de microscopía de barrido (SEM) de una muestra de bentonita natural en donde se aprecian dos tipos de partículas, las primeras con una superficie limpia y los segundos con detalles rugosos. En la Figura 3.11.b. que es una imagen de SEM de la bentonita con uranio, se ven grandes y pequeños agregados de cristales. Queda claro de este grupo de imágenes que no existen diferencias relevantes en la superficie de las muestras a pesar del proceso de impregnación a 5 y 24 horas.

Las Figuras 3.12.a. y b. son imágenes de TEM de cristales individuales de bentonita natural y de bentonita con uranio con una morfología irregular. En general, no se observan cambios debidos a la presencia de los iones uranilo en la bentonita. La Figura 3.13. es un patrón de difracción (SAED) de las muestras de bentonita con uranio (5 horas de tiempo de contacto) y en esta imagen se hacen evidentes las características policristalinas de este material.

Los análisis de los patrones de difracción (SAED) revelaron la presencia de illita-montmorillonita (tarjeta ASTM 29-1496) y montmorillonita (tarjeta ASTM 12-219).

En la bentonita natural no se encontró illita. Esto significa que hubo un cambio de fase debido al proceso de impregnación con iones uranilo. Estos resultados concuerdan con los resultados que se obtuvieron por difracción de rayos X y que se discutieron anteriormente en la sección 3.1.a.4.1.



(a)



(b)

FIGURA 3.11. IMAGENES DE SEM a) DE LA BENTONITA NATURAL,
b) DE LA BENTONITA CON URANIO (5 HORAS DE TIEMPO DE CONTACTO
CON UNA SOLUCION 0.1 N DE NITRATO DE URANILO) .



(a)



(b)

FIGURA 3.12. IMAGENES DE TEM a) DE LA BENTONITA NATURAL
b) DE LA BENTONITA CON URANIO (5 HORAS DE TIEMPO DE CONTACTO
CON UNA SOLUCION 0.1 N DE NITRATO DE URANILO).



FIGURA 3.13. PATRON DE DIFRACCION (SAED) DE UNA MUESTRA DE BENTONITA CON URANIO (5 HORAS DE TIEMPO DE CONTACTO CON UNA SOLUCION 0.1 N DE NITRATO DE URANILO).

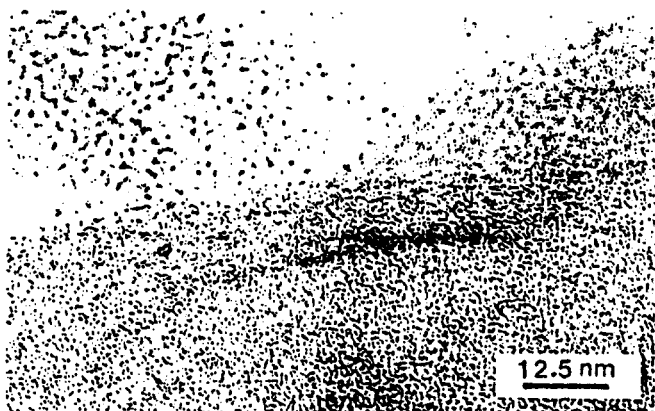
La Figura 3.14a. muestra una imagen de alta resolución (HREM) de una muestra de bentonita con uranio. Se comprueba que la cristalinidad del material es alta pero los bordes de los cristales son amorfos. Las diferentes orientaciones de los planos cristalinos sugieren que la lámina está configurada por agregados de bentonita cristalina en estructura de mosaico aún cuando el límite de las partículas no se distinga.

La Figura 3.14b. es otra imagen de alta resolución (HREM) de la misma muestra de bentonita con uranio (tiempo de contacto 5 horas) y en ella se observan también los bordes amorfos de las partículas de bentonita. Además se aprecia claramente la presencia de otras partículas, muy probablemente compuestas de UO_2 . Estas partículas parecen encontrarse sobre la superficie de la bentonita. Cuando la arcilla tiene un tiempo de contacto de 24 horas con la solución 0.1000 N de uranio, estas partículas de UO_2 no se observan en las imágenes de alta resolución. Esto hace suponer que el ion UO_2^{2+} se

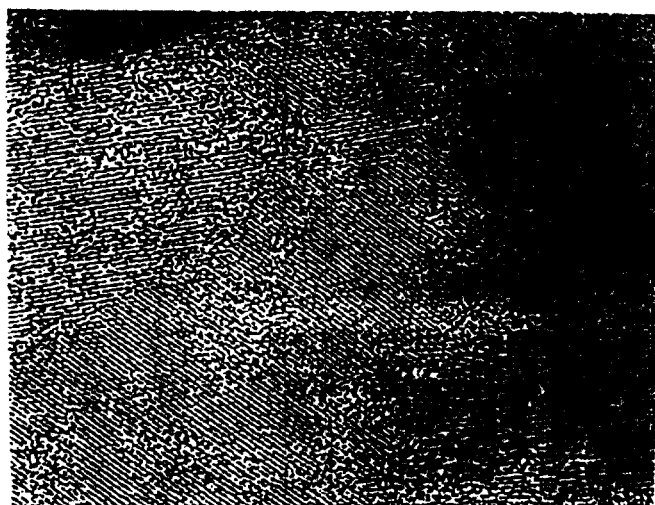
encuentra entercalado en la estructura laminar de la montmorillonita, Figura 3.14c.



(a)



(b)



(c)

FIGURA 3.14. IMAGENES DE ALTA RESOLUCION DE UNA MUESTRA DE BENTONITA INTERCAMBIADA CON IONES URANILO, a y b) TIEMPO DE CONTACTO DE 5 HORAS CON UNA SOLUCION 0.1000 N DE NITRATO DE URANILO Y c) TIEMPO DE CONTACTO DE 24 HORAS CON UNA SOLUCION 0.1000 N DE NITRATO DE URANILO.

3.1.b. PRODUCTOS DE FISION.

3.1.b.1. EFECTO DEL pH SOBRE LA CRISTALINIDAD DE LOS ALUMINOSILICATOS.

Para determinar la cristalinidad de los materiales en función del pH de las soluciones con las que estuvieron en contacto, se efectuaron medidas de cristalinidad por difracción de rayos X. Los resultados se muestran en la Tabla 3.VII. La cristalinidad de las zeolitas se pierde paulatinamente y a partir de 30 minutos de contacto con las soluciones a pH 1: en la zeolita Y 32% y en la erionita 8%. En la montmorillonita no se observó ningún cambio en la cristalinidad. Cuando los materiales y las soluciones a pH 1 se ponen en contacto durante 72 horas, la cristalinidad se pierde completamente en las zeolitas, no así en la arcilla. Con respecto al resto de los valores de pH no se observó ningún efecto sobre la cristalinidad de los materiales tanto para las zeolitas como para la arcilla, en 30 minutos y 3 días de contacto. Se midieron los valores de pH de las soluciones antes y después de que éstas estuvieran en contacto con los diferentes aluminosilicatos. Los valores obtenidos se graficaron como la variación del pH de la solución en el equilibrio (72 horas de contacto) en función del pH inicial de la solución, los resultados se muestran en la Figura 3.15.

La variación del pH en el equilibrio como una función del pH inicial de la solución que está en contacto con la arcilla, según esta Figura, se aproxima a una meseta a partir de un pH inicial igual a 4.5. Esta variación del pH es similar tanto para la zeolita Y como para la erionita natural y en ambos casos las curvas tienden a presentar una meseta para valores de pH iniciales entre 3 y 6. Este comportamiento de los aluminosilicatos indica un alto poder regulador de las fases sólidas hacia las soluciones con las que entran en contacto. Las fases sólidas consumen iones H^+ u OH^- y por ello, los valores de pH iniciales de las soluciones varían. Este

TABLA 3.VII.

% DE CRISTALINIDAD DE LOS ALUMINOSILICATOS
INTERCAMBIADOS CON SODIO COMO UNA FUNCION DEL pH.

pH	ALUMINOSILICATOS					
	ZY		E		B	
	TIEMPO DE CONTACTO					
	30 minutos	3 días	30 minutos	3 días	30 minutos	3 días
1	68.6	0.0	77.5	0.0	78.7	79.0
3	93.7	92.4	86.3	85.3	84.3	82.8
5	93.9	94.1	84.1	85.3	82.3	85.7
7	93.9	94.0	85.6	84.1	87.6	81.4
10	93.5	93.4	85.8	85.6	86.6	83.5

La cristalinidad original de cada material es: ZY = 94.9%, E = 85.8% y B = 82.8%. El error aproximado en las medidas fue del 10%.

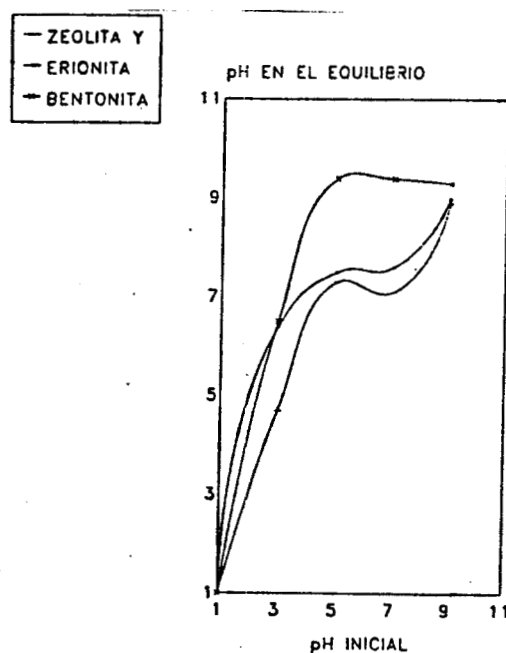
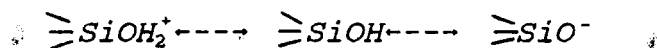


FIGURA 3.15. VARIACION DEL pH EN EL EQUILIBRIO COMO UNA FUNCION DEL pH INICIAL DE LA SOLUCION.

aumento de los valores de pH trae consigo varias consecuencias. Una de ellas puede ser que las especies en solución o las fases sólidas se modifiquen.

Las reacciones superficiales en los aluminosilicatos que se pueden llevar a cabo, en función del pH son las siguientes:⁽⁷⁰⁾



y



estas reacciones muestran que para valores de pH ácidos la fase sólida tiende a cargarse positivamente pero tiende a cargarse negativamente a medida que el pH se vuelve básico.

3.1.b.2. IDENTIFICACION DE LOS PRODUCTOS DE LAS REACCIONES NUCLEARES ^{238}U (n,f) ^{239}U Y ^{235}U (n,f) PRODUCTOS DE FISION.

La Figura 3.16. muestra un espectro gamma de una solución de uranio irradiada, después de 14 días de decaimiento. Existen numerosas señales correspondientes a los diversos isótopos radiactivos producidos durante la fisión del ^{235}U . Se puede observar también, la presencia del ^{239}Np , que es el producto de decaimiento β^- del ^{239}U , formado durante la irradiación del ^{238}U . Como ya se mencionó las características nucleares tanto del Np como de algunos de los productos de fisión que hubo que considerar para su identificación se muestran en la Tabla 2.II. Se identificaron sólo aquellos productos de fisión cuyo rendimiento era mayor o igual al 2%, cuya vida media era del orden de días y que los isótopos radiactivos fueran emisores γ .⁽⁷¹⁾

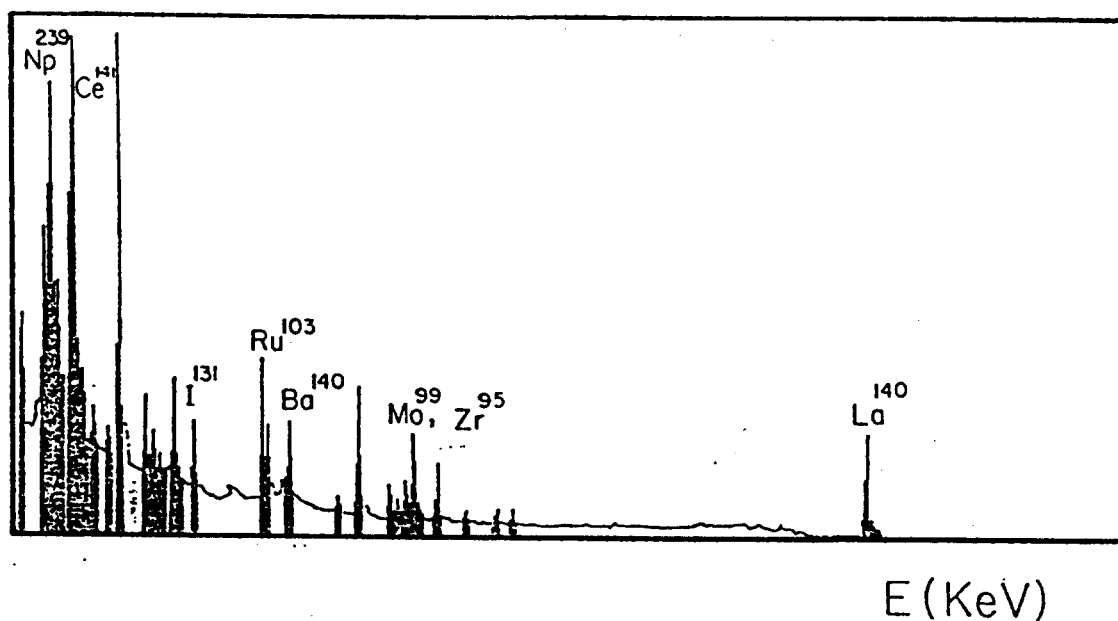


FIGURA 3.16. ESPECTRO GAMMA DEL ^{239}Np Y PRODUCTOS DE FISION DEL ^{235}U (14 DIAS DE DECAIMIENTO).

3.1.b.3. ELECTROFORESIS DE ALTO VOLTAJE (ESPECIES QUIMICAS EN SOLUCION).

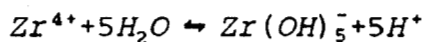
Durante el proceso de sorción de los isótopos radiactivos en los aluminosilicatos es importante considerar que dicha sorción dependerá de las especies químicas que se encuentren en la solución y éstas cambiarán de acuerdo al valor del pH del medio. Es por ello que se efectuaron electroforesis de alto voltaje de cada una de las soluciones conteniendo tanto los productos de fisión como al ^{239}Np . En esta forma se determinó si las especies involucradas durante el proceso de la sorción en los diversos aluminosilicatos eran

especies aniónicas, catiónicas o neutras. Los resultados se muestran a continuación para cada uno de los radionúclidos estudiados.

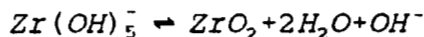
a) ^{95}Zr .

Como se pudo apreciar en los electroforegramas, se encuentran especies aniónicas de Zr para valores de pH 1 y 3. Para valores de pH 5, 7 y 10 las especies predominantes de este isótopo son neutras (Tabla 3.VIII).

Las especies mononucleares de este ion, predominan a muy bajas concentraciones, es decir que en las condiciones experimentales del presente trabajo, en donde se tienen concentraciones de Zr a nivel de trazas (10^{-12} g), se puede suponer la presencia de este tipo de especies químicas. En el caso de los valores de pH 1 y 3, se observa una especie química aniónica que según lo reportado en la literatura⁽⁷²⁾ podría ser la especie $\text{Zr}(\text{OH})_5^-$, de acuerdo a la siguiente reacción:

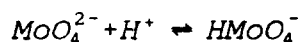


Cuando el valor del pH se incrementa a 5, 7 ó 10, la especie química que se observa es una especie neutra muy probablemente ZrO_2 y se propone su formación a partir de la reacción siguiente:



b) ^{99}Mo .

El ^{99}Mo es un isótopo radiactivo que por decaimiento β^- da origen al $^{99\text{m}}\text{Tc}$ cuyo tiempo de vida media es igual a 6 horas. En los electroforegramas se apreciaron las especies químicas de ambos isótopos radiactivos. Para un valor de pH 1 y 3 se observan tanto una especie aniónica de Mo como una especie aniónica de Tc. La especie de Mo más probable podría ser HMoO_4^- , de acuerdo a la siguiente reacción:



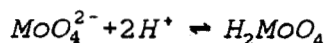
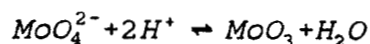
Para el caso del Tc, la especie química más probable sería TcO_4^- de acuerdo a lo reportado en la literatura.^(72,73)

Para valores de pH 5 y 7 se observan dos especies químicas aniónicas. Estas especies podrían ser atribuidas por un lado a la especie de molibdeno MoO_4^{2-} y por el otro lado a la especie de tecnecio TcO_4^- .

Finalmente para un valor de pH 10 se observa un corrimiento de los picos hacia el punto de aplicación, esto hace suponer la presencia de especies químicas hidrolizadas de mayor peso (Tabla 3.VIII.).

Como se pudo observar en un electroforegrama de una solución estándar de ^{99}Mo ($\text{NH}_4^{99}\text{MoO}_4$) a pH3, se encuentra una especie química neutra de Mo, esta especie se podría atribuir tanto al MoO_3 como al

H_2MoO_4 , de acuerdo a las reacciones:

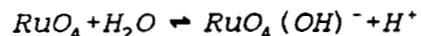


Estas especies no se apreciaron en el electroforegrama de la muestra. En el caso del Tc, aparece una especie química similar a la que aparece en el electroforegrama de la muestra, y como ya se dijo anteriormente, la especie química más probable sería TcO_4^- .

c) ^{103}Ru .

Como se pudo comprobar en los electroforegramas se encuentran especies tanto neutras como aniónicas de Ru para un valor de pH 1. Para valores de pH 3 y 5, la especie neutra casi desaparece y se observa una especie aniónica adicional. Para un valor de pH 7, se aprecia una especie neutra y sólo una especie aniónica. Finalmente para un valor de pH 10 se observa principalmente una especie neutra. De los resultados obtenidos se puede suponer que la especie neutra de Ru, que aparece en los electroforegramas se deba a la especie química RuO_4 , y las dos especies aniónicas posiblemente se deban a las especies químicas RuO_4^- y $RuO_4(OH)^-$ (Tabla 3.VIII.).

La reacción de la formación de esta última especie es:⁽⁷²⁾



Como se pudo observar de un electroforegrama de un estándar de Ru ($^{103}RuCl_3$) pH igual a 3, sólo existe una especie química catiónica,

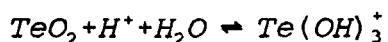
que no se observa en los electroforegramas de la muestra.

d) ^{131}I .

No se aprecia claramente la ubicación de las especies químicas de I a lo largo de los electroforegramas a valores de pH 1, 3 y 5. A valores de pH más altos, 7 ó 10, hay especies aniónicas más definidas. Dependiendo del desplazamiento de los picos en el electroforegrama, la especie química que se desplaza más es la especie química I^- , y en donde el desplazamiento químico es menor, la especie es IO_4^- (Tabla 3.VIII.). Un electroforegrama de un estándar de yoduro de sodio marcado con ^{131}I corrobora los resultados obtenidos para un valor de pH 7.

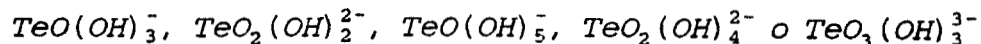
e) ^{132}Te

Para valores de pH 1 y 3 se observan especies catiónicas y neutras, estas especies, según la bibliografía⁽⁷²⁾ son $\text{Te}(\text{OH})_3^+$, TeO_2 o $\text{Te}(\text{OH})_4$ respectivamente, tomando en cuenta las siguientes reacciones químicas:

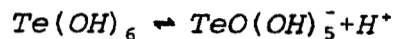
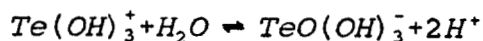
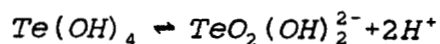
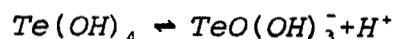


A medida que el pH se incrementa a 5, se observa una especie neutra que, como ya se dijo, son probablemente las especies químicas TeO_2 o $\text{Te}(\text{OH})_4$. Para un valor de pH 7 se observa una especie neutra

además de una especie aniónica, definiéndose completamente dicha especie para un valor de pH 10. Esta especie aniónica se atribuye a la presencia de las especies químicas que a continuación se presentan:

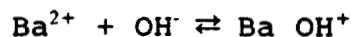


(Tabla 3.VIII). Las reacciones químicas que se llevan a cabo en la solución, son las siguientes:



f) ^{140}Ba .

Se pudo apreciar en los electroforegramas una especie catiónica para valores de pH 1, 3, 5 y 7. Sin embargo, para un valor de pH 10 se observa una especie cerca del origen, esto hace suponer que la especie química en cuestión es más pesada que la observada a los valores de pH anteriores, por lo que de acuerdo a la literatura⁽⁷⁰⁾ se supone la presencia de Ba OH^+ , debido a la reacción:

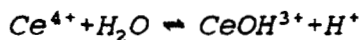


La especie química más ligera se debe a la especie Ba^{2+} (Tabla

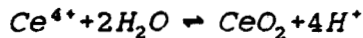
Error

An error occurred while processing this page. See the system log for more details.

Para valores de pH 5, 7 y 10, se observa únicamente una especie neutra. Este comportamiento del ^{141}Ce en solución se puede explicar de la siguiente manera: El cerio posee dos estados de oxidación que son el +3 y el +4, siendo el Ce^{4+} un agente fuertemente oxidante. El comportamiento de estos iones en solución es diferente, pues el Ce^{3+} se hidroliza hasta valores de pH cercanos o mayores a 6; sin embargo, el Ce^{4+} se hidroliza a valores de pH menores a 6. La hidrólisis del ^{141}Ce se inicia a partir de un valor de pH igual a 3, o sea que el Ce^{4+} está presente en la solución de los productos de fisión del ^{235}U . En los electroforegramas de dos patrones de cerio, uno de ellos nitrato cérico y el otro nitrato cérico amónico, ambos marcados con ^{141}Ce , claramente se aprecia la diferencia de su comportamiento en solución ya que el Ce^{4+} se hidroliza a pH 3, lo que no sucede para el caso del Ce^{3+} . Esto corrobora la suposición de tener al Ce^{4+} en la solución como ya se había mencionado anteriormente (Tabla 3.VIII.). Por lo tanto, las especies hidrolizadas de ^{141}Ce que podrían estar presentes en solución, para un valor de pH 3, son, CeOH^{3+} y $\text{Ce}(\text{OH})_2^{2+}$ de acuerdo a las reacciones:⁽⁷²⁾



Por último la especie neutra se debe a la presencia del CeO_2 de acuerdo a la reacción:

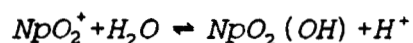


i) ^{239}Np .

Como se pudo apreciar en los electroforegramas, para un valor de pH 1, existe una especie catiónica bien definida de Np y otra especie neutra no bien definida. Para un valor de pH igual a 3, se observan dos especies, una catiónica y otra especie neutra. Para un valor de pH 5, la mayor parte del neptunio se encuentra como una especie neutra. En el caso de un valor de pH 7 se observa además de una especie neutra, una especie aniónica. Finalmente para un valor de pH 10, se observa la especie neutra así como una pequeña contribución de una especie aniónica (Tabla 3.VIII.). Según lo que se encuentra reportado en la literatura^(72,74-77), el estado de oxidación más estable del neptunio es +5. Por lo tanto, se puede asegurar que bajo las condiciones experimentales del presente trabajo, el neptunio se encuentra en la solución que contiene a los productos de la irradiación neutrónica del uranio, con dicho estado de oxidación. Por lo tanto, la especie catiónica del neptunio es

NpO_2^+ . Para el caso de la especie neutra es NpO_2OH , de acuerdo a

la reacción:



Y la especie catiónica es $\text{NpO}_2(\text{OH})_2^-$ de acuerdo a la siguiente

reacción:

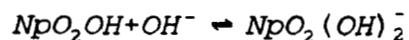


TABLA 3.VIII.
ESPECIES QUIMICAS DE ^{239}Np Y PRODUCTOS DE FISION A DIFERENTES VALORES DE pH.

ESPECIES QUIMICAS					
ISOTOPO	pH				
	1	3	5	7	10
⁹⁰ Zr	Zr(OH) ⁻ ₅		ZrO ₂		
⁹⁹ Mo/ ⁹⁹ Tc	HMoO ₄ ⁻ / TcO ₄ ⁻		MoO ₄ ²⁻ / TcO ₄ ⁻		Especies aniónicas hidroxiadas de mayor peso.
¹⁰¹ Ru	RuO ₄ , RuO ₄ (OH)	RuO ₄ ⁻ , RuO ₄ (OH) ⁻		RuO ₄ , RuO ₄ ⁻	RuO ₄
¹⁰¹ I	IO ₄ ⁻ , I ⁻				
¹²⁷ Te	Te(OH) ₃ ⁺ , TeO ₂ , Te(OH) ₄		TeO ₂ , Te(OH) ₄	TeO ₂ , Te(OH) ₄ , TeO(OH) ₃ ⁻ , TeO ₂ (OH) ₃ ⁻ ; TeO(OH) ₅ ⁻ , TeO ₂ (OH) ₄ ²⁻ , TeO ₃ (OH) ₃ ³⁻	
¹³⁰ Ba	Ba ²⁺				
¹³⁸ La	La ³⁺	La ³⁺ , La(OH) ₂ ⁺		La ³⁺ , La(OH) ₃	La(OH) ₃
¹⁴⁰ Ce	Ce ⁴⁺	CeOH ³⁺ , Ce(OH) ₂ ²⁺		CeO ₂	
²³⁹ Np	NpO ₂ ⁺ , NpO ₂ (OH)		NpO ₂ (OH)	NpO ₂ (OH), NpO ₂ (OH) ₂ ⁻	

3.1.b.4. SORCION DEL ^{239}Np Y DE LOS PRODUCTOS DE FISION A DIFERENTES VALORES DE pH.

El porcentaje de sorción del ^{239}Np y los productos de fisión del ^{235}U en los distintos materiales y a diferentes valores de pH se muestra en las Figuras 3.17. a 3.25. Se puede comprobar que un grupo de elementos se sorben en un alto porcentaje a pH 1 (cuando se pierde la cristalinidad de los materiales) y esta sorción disminuye rápidamente a pH 3 (^{95}Zr y ^{99}Mo , Figuras 3.17. y 3.18.). Este efecto es más importante en la zeolita Y pero también se observa con menor intensidad en la erionita. En la bentonita, la sorción del ^{99}Mo es más alta si el pH es 1.

Otro grupo de radionúclidos (^{140}Ba , ^{140}La y ^{141}Ce) se comportan de manera opuesta al primer grupo mencionado. En las zeolitas, tanto en la Y como en la erionita se observa que la sorción de los radionúclidos a pH 1 es baja, sin embargo a valores de pH mayores esta sorción aumenta considerablemente. En la bentonita los tres radionúclidos de sorben en forma menos variable, pero seguramente más resistente al cambio de pH.

El rutenio y el yodo (^{103}Ru , ^{131}I) son una excepción comparados con los demás radionúclidos estudiados ya que no se sorben a ningún aluminosilicato a ningún pH.

El neptunio se fija muy poco tanto a la zeolita Y así como a la erionita y ligeramente más en la bentonita aunque no rebase el 18%.

3.1.b.5. EFECTO DE LOS PORTADORES SOBRE LA SORCION DE LOS PRODUCTOS DE FISION DEL ^{235}U Y DEL ^{239}Np .

Para modificar los porcentajes de sorción de los diferentes isótopos radiactivos en las zeolitas y en la arcilla, se agregaron

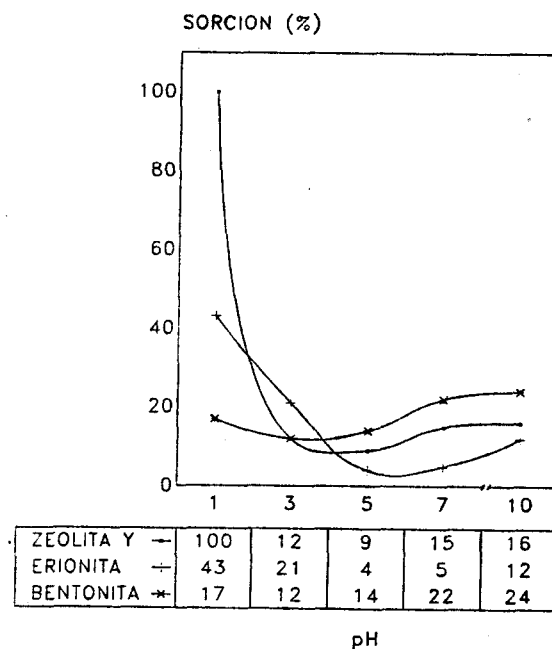


FIGURA 3.17. SORCION DEL Zr-95 EN ALUMINOSILICATOS
EN FUNCION DEL pH.

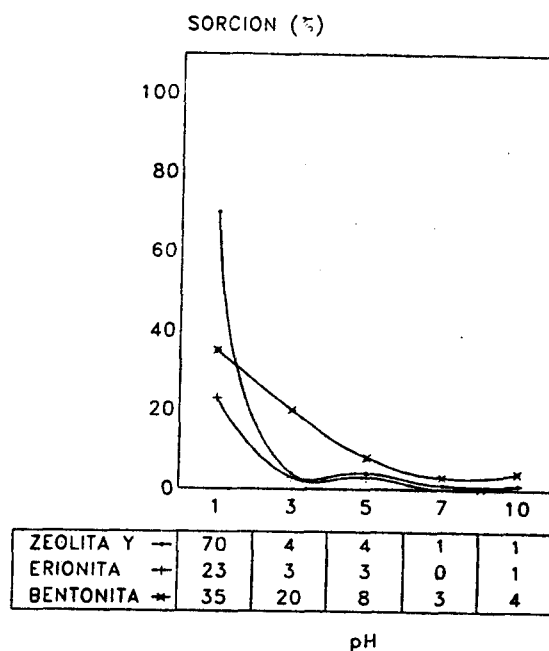


FIGURA 3.18. SORCION DEL Mo-99 EN ALUMINOSILICATOS
EN FUNCION DEL pH.

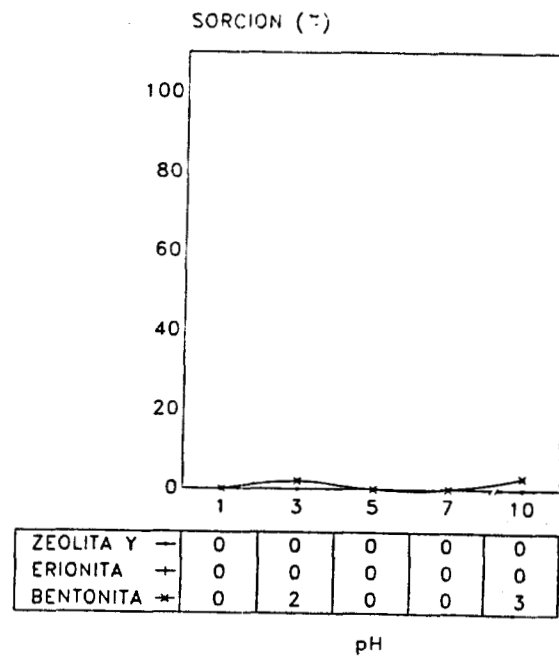


FIGURA 3.19. SORCION DEL Ru-103 EN ALUMINOSILICATOS
EN FUNCION DEL pH.

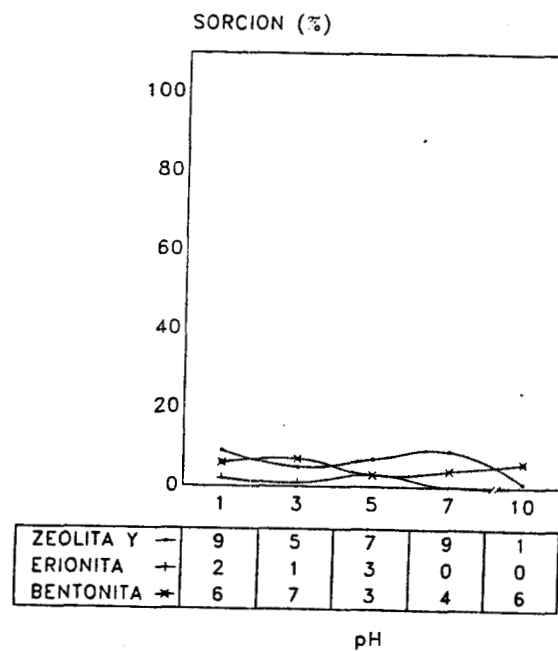


FIGURA 3.20. SORCION DEL I-131 EN ALUMINOSILICATOS
EN FUNCION DEL pH.

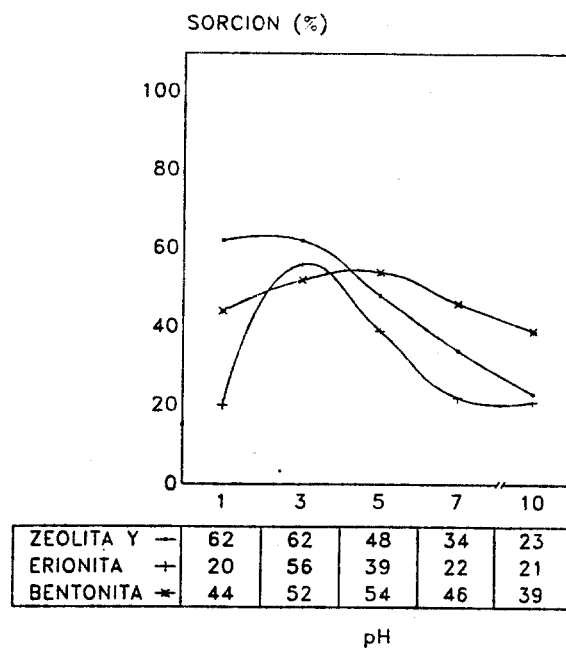


FIGURA 3.21. SORCION DEL Te-132 EN ALUMINOSILICATOS
EN FUNCION DEL pH.

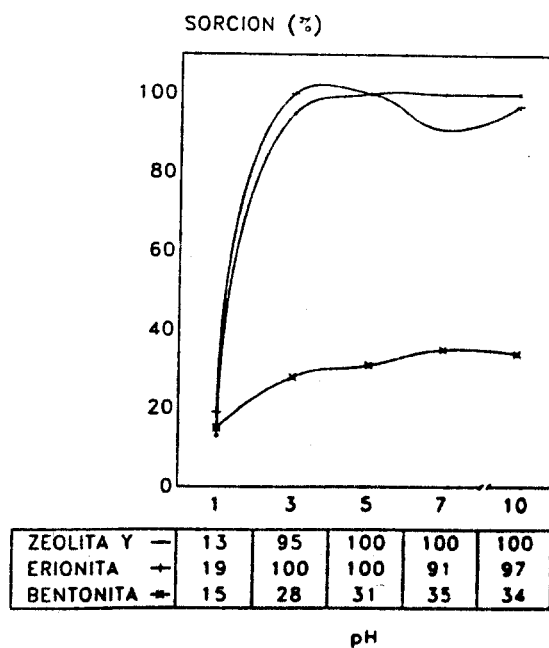


FIGURA 3.22. SORCION DEL Ba-140 EN ALUMINOSILICATOS
EN FUNCION DEL pH.

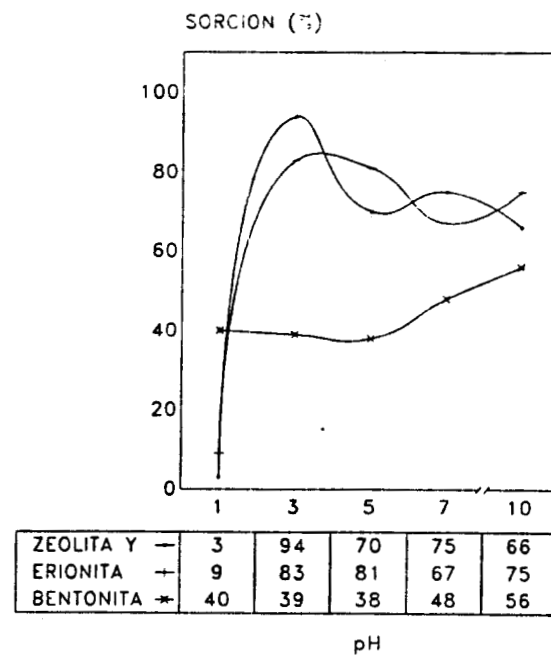


FIGURA 3.23. SORCION DEL La-140 EN ALUMINOSILICATOS EN FUNCION DEL pH.

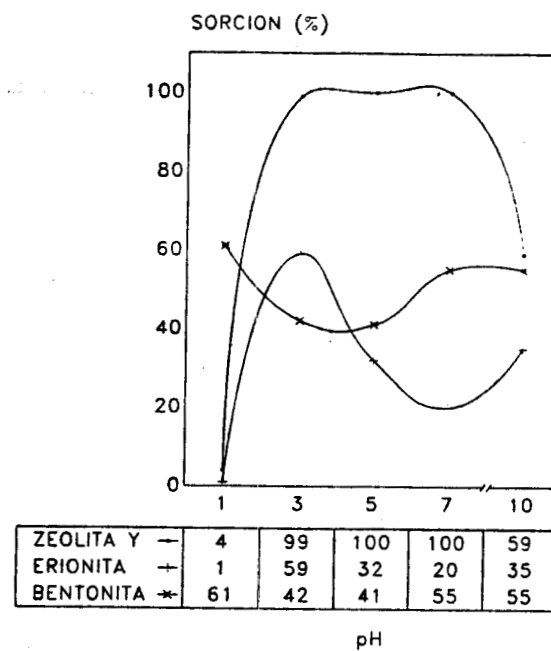


FIGURA 3.24. SORCION DEL Ce-141 EN ALUMINOSILICATOS EN FUNCION DEL pH.

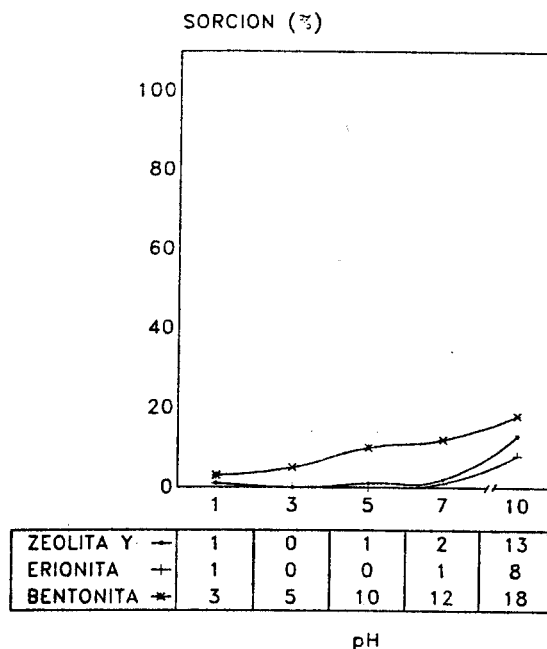


FIGURA 3.25. SORCION DEL Np-239 EN ALUMINOSILICATOS EN FUNCION DEL pH.

sustancias acarreadoras⁽³⁷⁾, las cuales fueron: $\text{RuCl}_3 \equiv \text{Ru(III)}$, $\text{Ce(NO}_3)_3 \equiv \text{Ce(III)}$, $(\text{NH}_4)_2 \text{Ce(NO}_3)_6 \equiv \text{Ce(IV)}$, $\text{ZrOCl}_2 \equiv \text{Zr(IV)}$.

Los resultados que se obtuvieron se presentan a continuación, Figuras 3.26. a 3.34.

En estas figuras se puede comprobar que los acarreadores aumentan el grado de sorción del ^{95}Zr y del ^{99}Mo , cuyo grado de retención aumenta 10 veces usando ya sea Ru(III) para el ^{95}Zr o Ce(IV) para el ^{99}Mo en la zeolita Y. En la erionita, tanto el Ce(III) como el Ce(IV) aumentan la capacidad de sorción del ^{95}Zr y del ^{99}Mo casi hasta el 100%. En la bentonita es el Ce(III) el acarreador que aumenta la retención del ^{95}Zr , pero el Ce(IV) es el que aumenta la retención del ^{99}Mo .

Consideremos ahora el caso del grupo formado por el ^{140}La , ^{140}Ba y ^{141}Ce

que se retienen considerablemente sin portadores. Los acarreadores no afectan esta sorción en la zeolita Y excepto si el acarreador es Ru(III) ya que se disminuye considerablemente la retención. Este patrón se repite para la zeolita erionita en la que la retención del ^{140}Ba , ^{140}La y ^{141}Ce sin acarreador permanece prácticamente constante aunque se advierte un ligero aumento en la sorción del ^{141}Ce en la erionita si los acarreadores son Ce(IV) y el Zr(IV). El comportamiento de la sorción en la bentonita es semejante al mencionado anteriormente. La sorción del ^{140}Ba , que es muy baja sin acarreador, permanece constante independiente del acarreador excepto si el acarreador es Ru(III), en este caso, la sorción disminuye. La sorción del ^{140}La aumenta con la mayoría de los acarreadores, excepto una vez más, con el rutenio que inhibe la sorción. La sorción del ^{141}Ce aumenta con el uso de los acarreadores, siendo el mejor de ellos el Zr(IV) que aumenta la sorción aproximadamente en un 50% como se puede apreciar en la Figura 3.34., la sorción del ^{239}Np en la zeolita Y se incrementa ligeramente con la presencia del acarreador de Zr. En el caso de la erionita y la arcilla la sorción de este isótopo se favorece ligeramente con la presencia de los acarreadores de Ce(III) y Zr(IV).

3.1.b.6. MECANISMOS PROPUESTOS PARA LOS PROCESOS DE SORCION.

Para explicar los resultados obtenidos que ya fueron presentados en las secciones de la 3.1.b.1. a la 3.1.b.5. se pueden proponer los siguientes mecanismos de interacción entre las especies químicas en solución y los materiales:

- a) Interacción electrostática entre las especies químicas y los aluminosilicatos,
- b) Intercambio iónico entre los cationes radiactivos y los iones Na^+ de los aluminosilicatos y

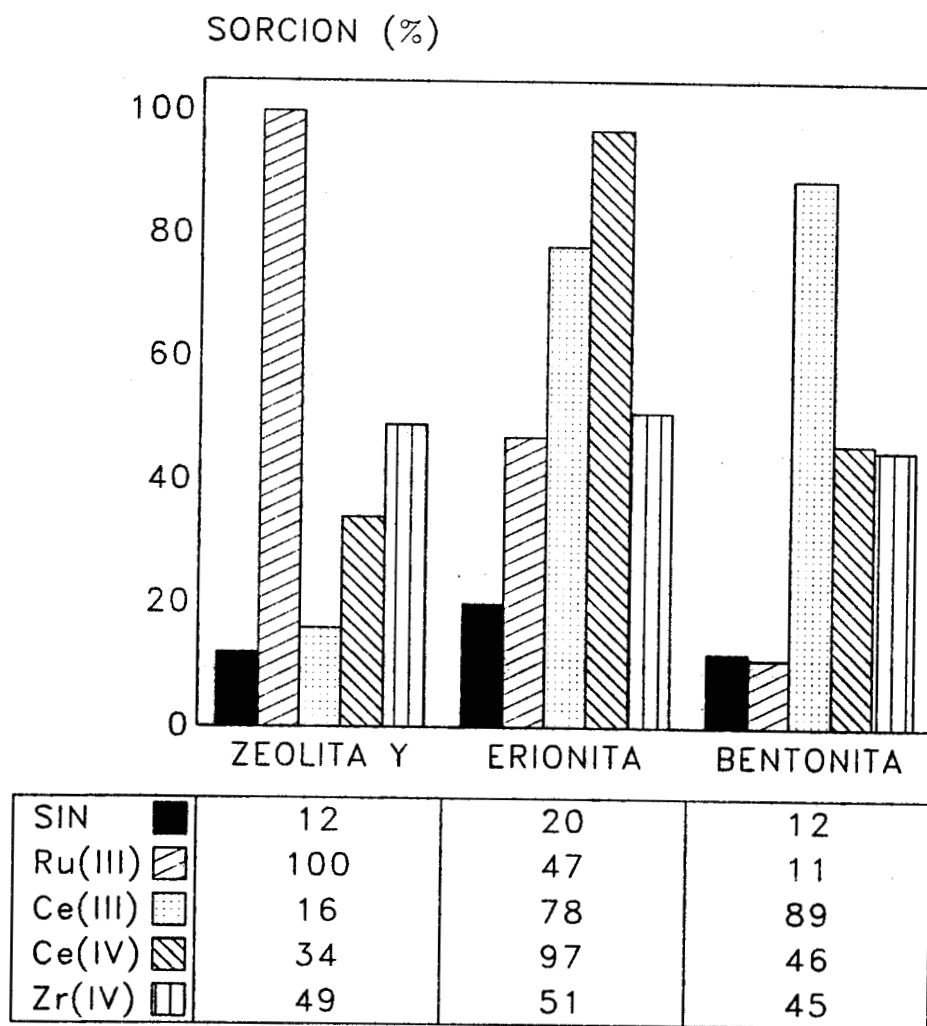


FIGURA 3.26. EFECTO DE LOS ACARREADORES EN LA
SORCION DEL Zr-95 (pH 3).

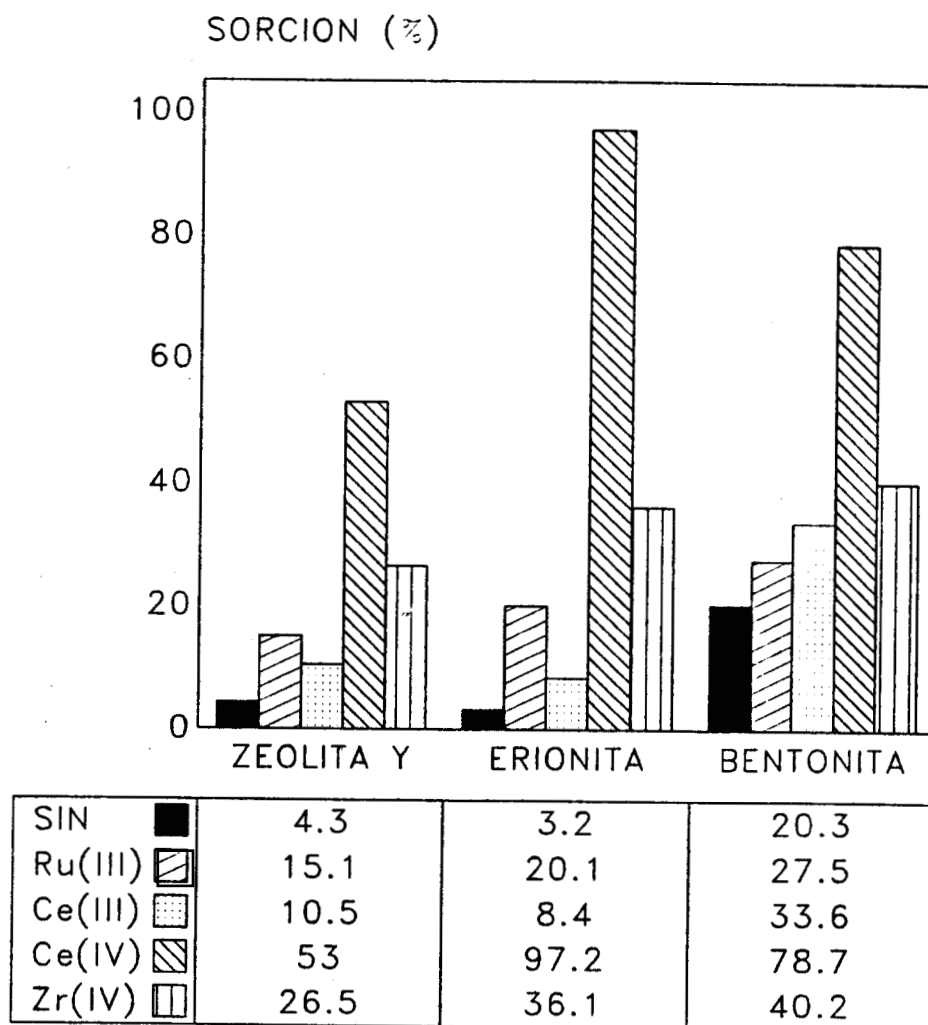
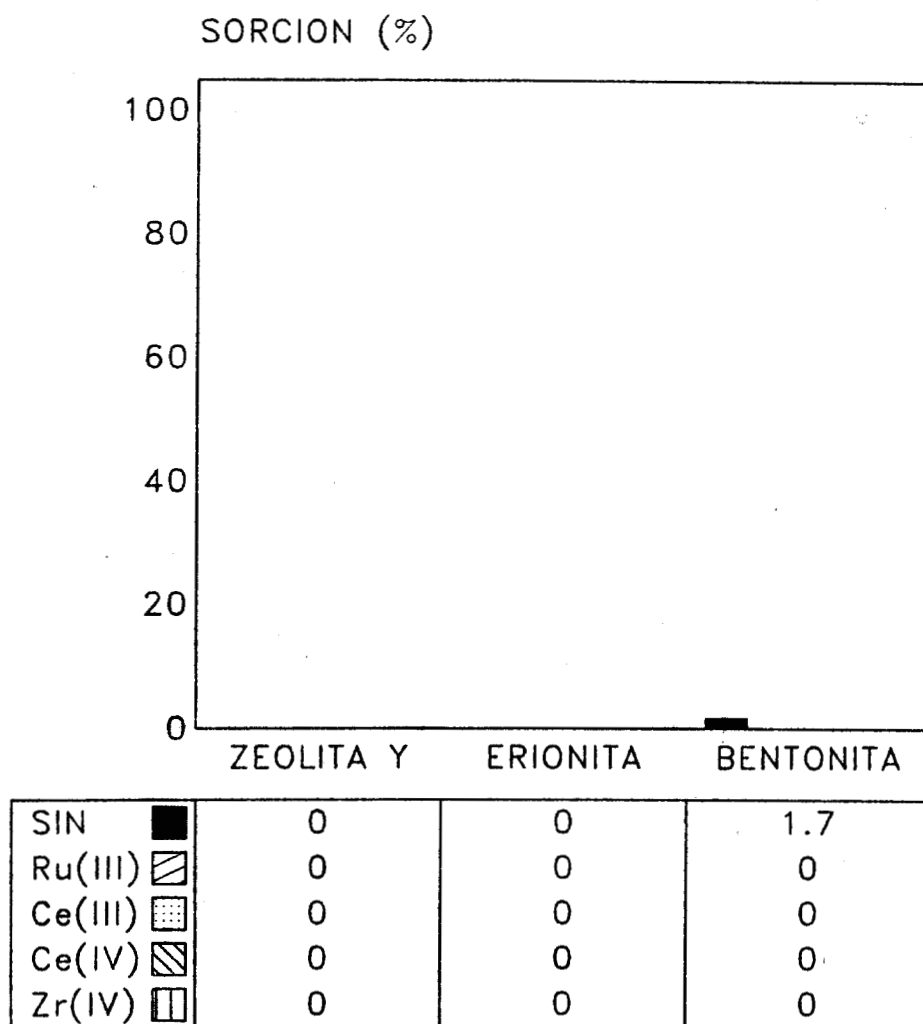


FIGURA 3.27. EFECTO DE LOS ACARREADORES EN LA SORCION DEL Mo-99 (pH 3) .



**FIGURA 3.28. EFECTO DE LOS ACARREADORES EN LA
SORCION DEL Ru-103 (pH 3) .**

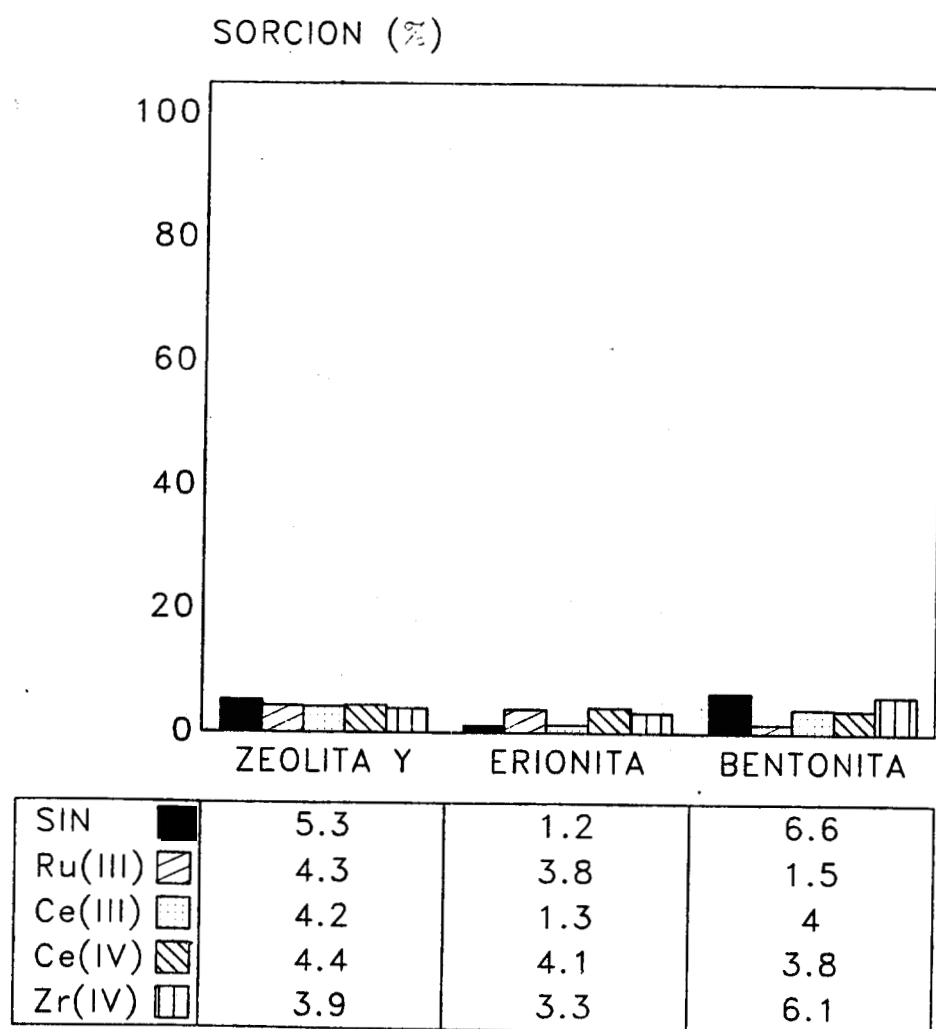


FIGURA 3.29. EFECTO DE LOS ACARREADORES EN LA SORCION DEL I-131 (pH 3).

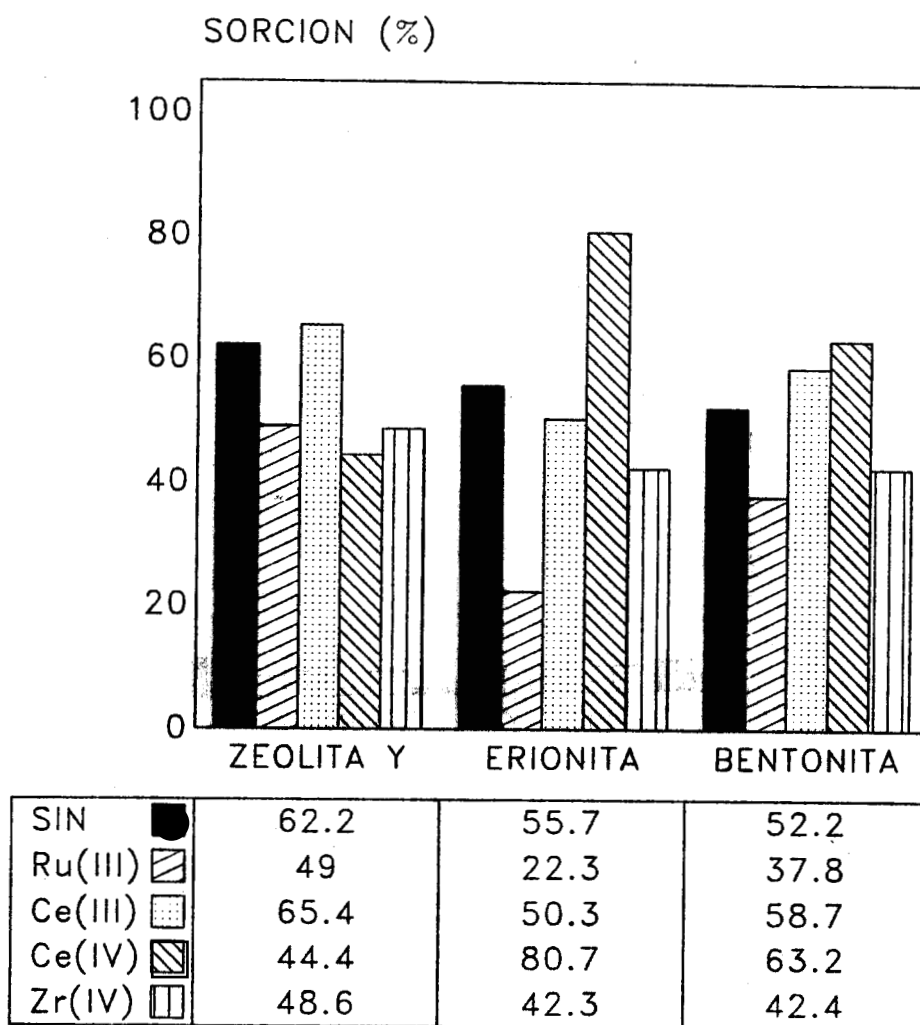


FIGURA 3.30. EFECTO DE LOS ACARREADORES EN LA
SORCION DEL Te-132 (pH 3).

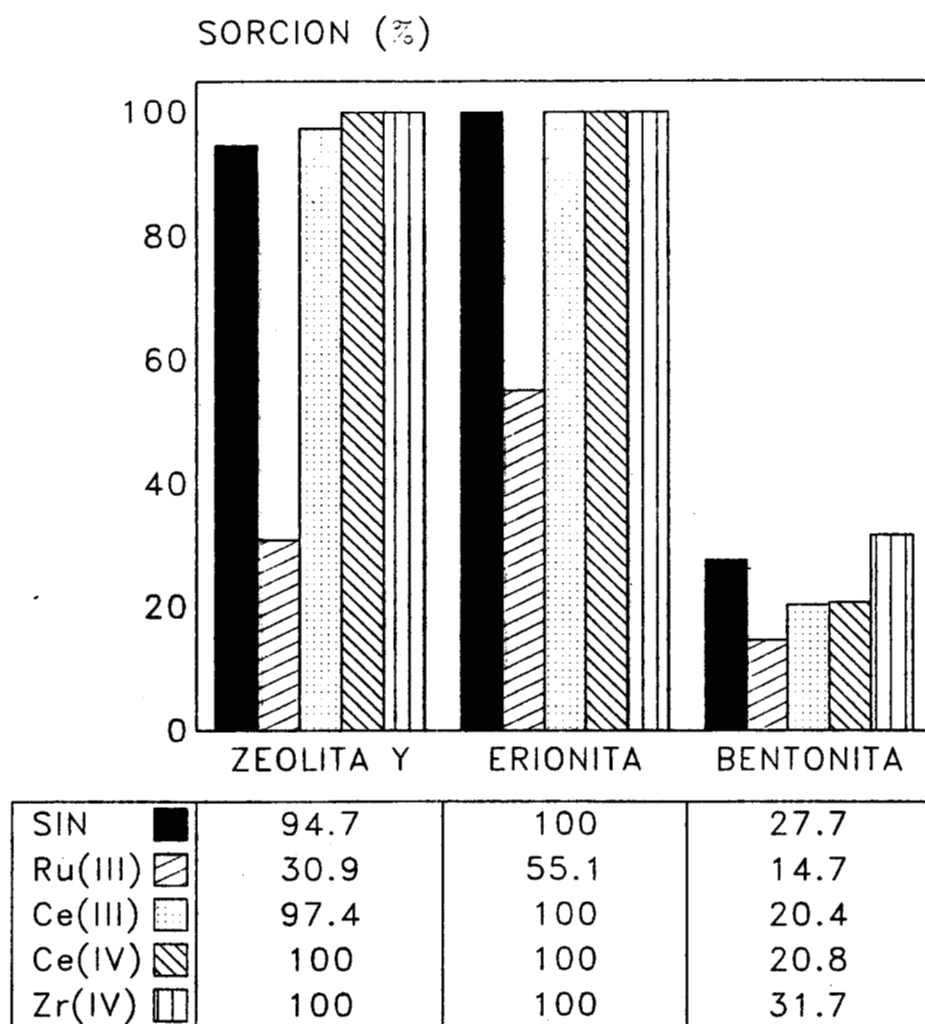


FIGURA 3.31. EFECTO DE LOS ACARREADORES EN LA SORCION DEL Ba-140 (pH 3).

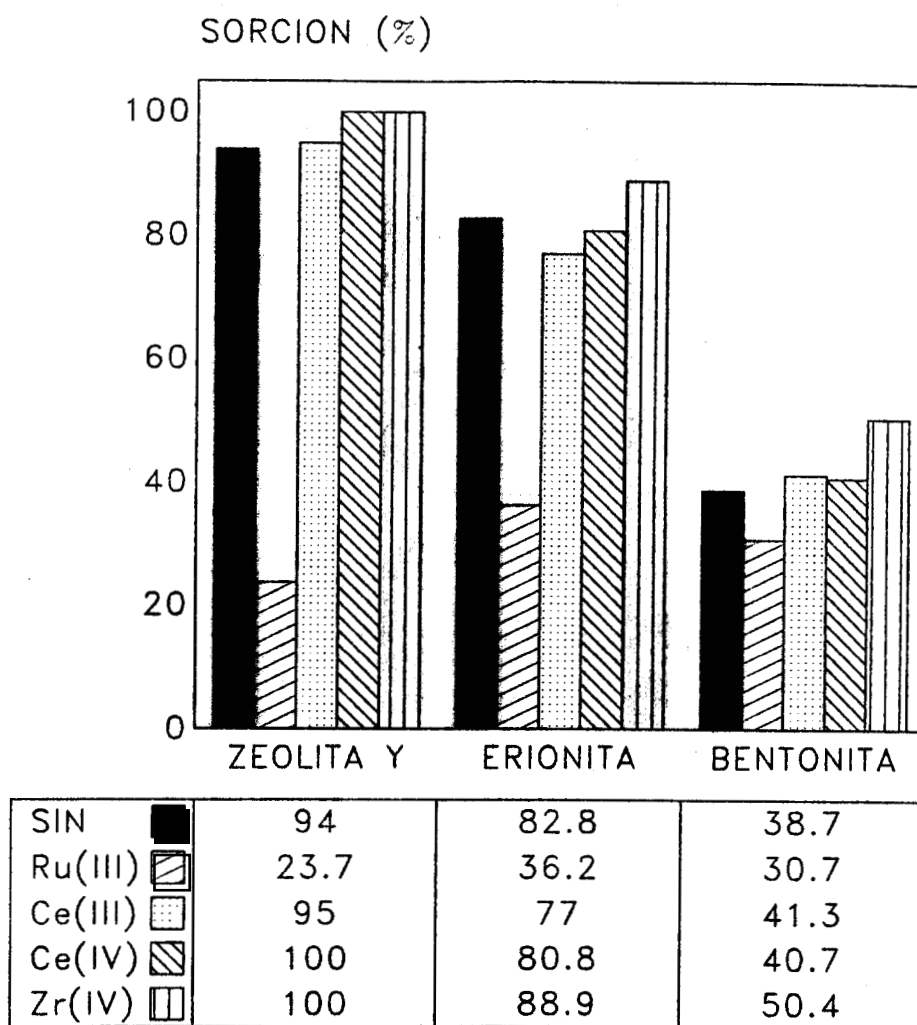


FIGURA 3.32. EFECTO DE LOS ACARREADORES EN LA SORCION DEL La-140 (pH 3).

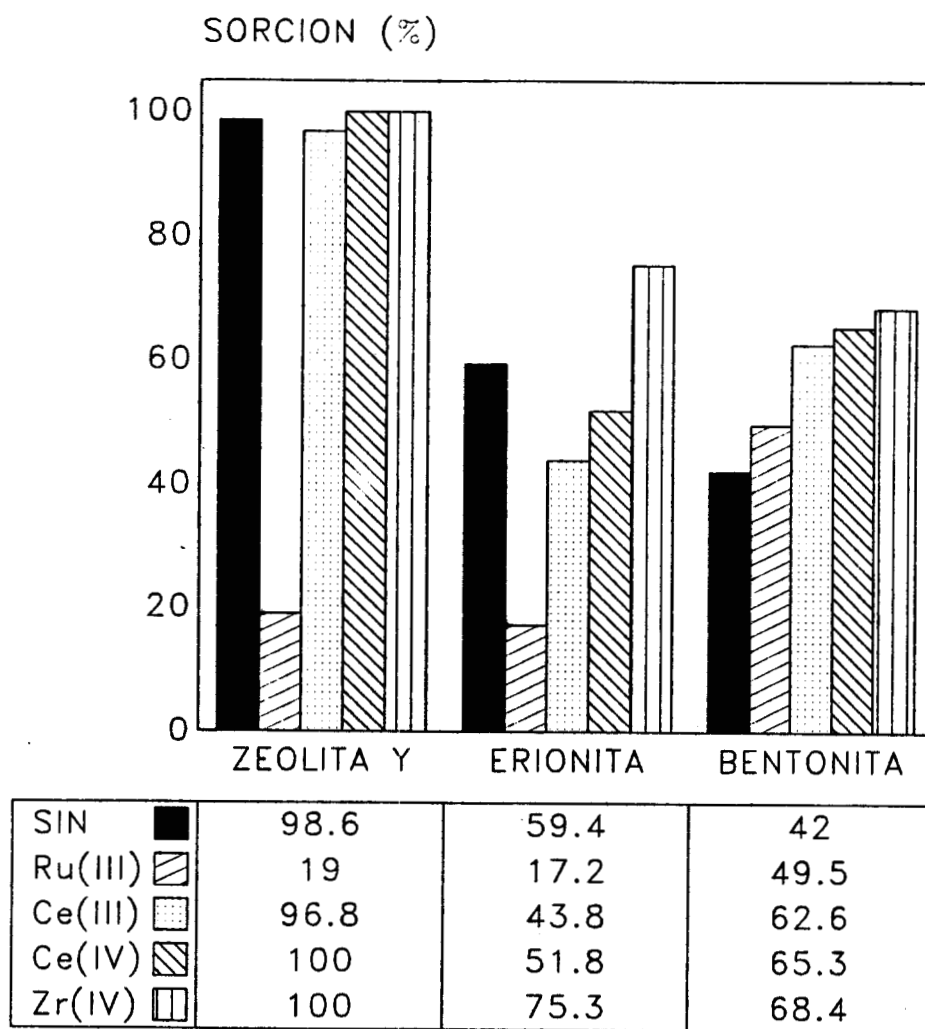


FIGURA 3.33. EFECTO DE LOS ACARREADORES EN LA SORCION DEL
Ce-141 (pH 3).

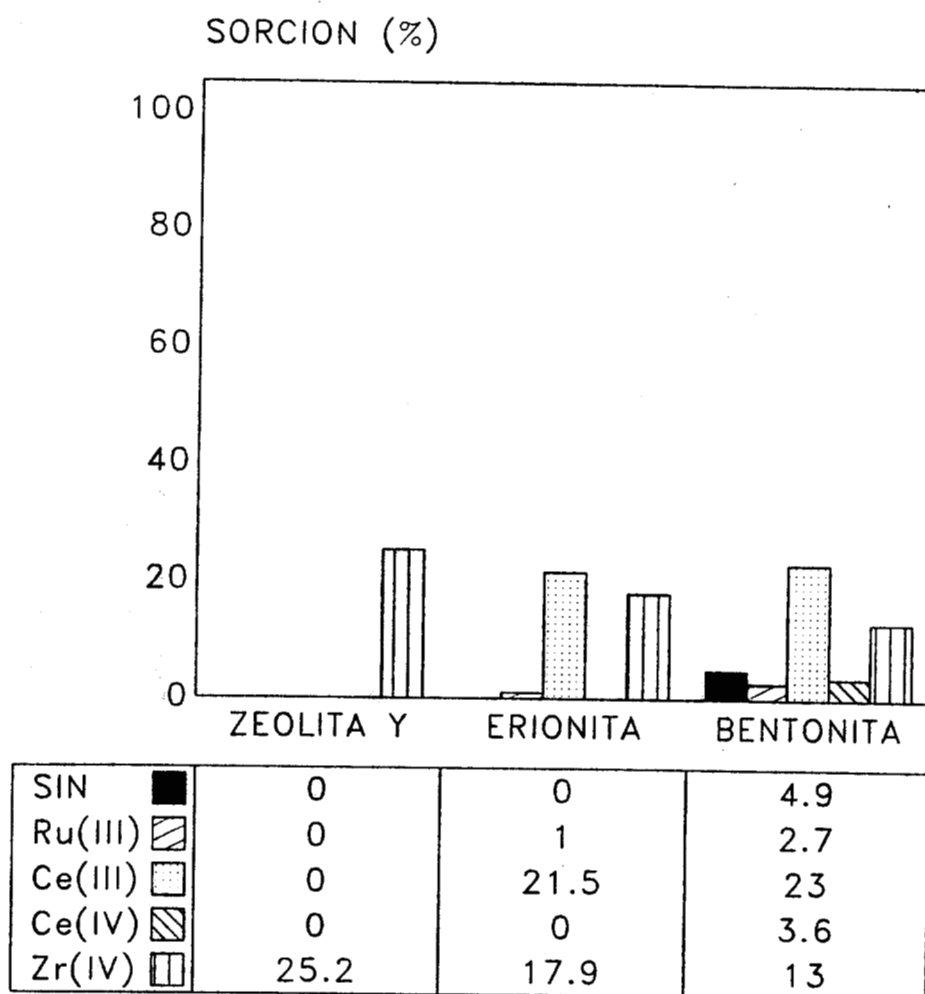


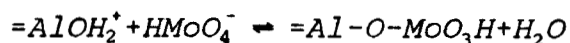
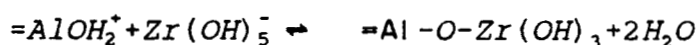
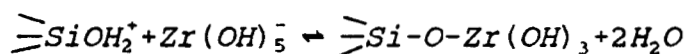
FIGURA 3.34. EFECTO DE LOS ACARREADORES EN LA SORCION DEL
Np-239 (pH 3).

- c) Precipitación o coprecipitación (acarreadores de las especies químicas neutras de los isótopos radiactivos sobre la superficie de los materiales).

A continuación se discutirán con más detalle los mecanismos antes mencionados y que correspondan a cada uno de los radionúclidos en cuestión.

a) ^{95}Zr y ^{99}Mo .

Como ya se mencionó anteriormente en la sección 3.1.b.1., los aluminosilicatos se encuentran cargados positivamente para valores de pH ácidos, esto significa que las especies químicas tanto del Zr como del Mo, ejercen una interacción de tipo electrostático con los materiales pH 1, pues a este pH se encuentran especies negativas de ambos isótopos, $\text{Zr}(\text{OH})_5^-$ y HMoO_4^- . En este caso la sorción de ambos isótopos es máxima (Figuras 3.17. y 3.18.). Las reacciones químicas que se proponen son las siguientes:



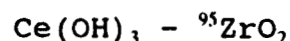
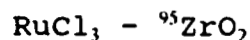
A medida que el pH aumenta, el aluminosilicato se carga negativamente y las especies químicas del Zr cambian provocando una disminución drástica en la sorción del ^{95}Zr en dichos materiales. Esto significa que el ZrO_2 que se forma a un valor de pH 10 se

precipita parcialmente sobre la superficie de las zeolitas y la arcilla.

Para el caso del Mo se observa una especie negativa para un valor de pH 10, por lo tanto, existe una repulsión electrostática entre los materiales cargados negativamente y dicha especie de $Mo(HMoO_4^-)$ y es por ello que la sorción del ^{99}Mo disminuye.

Para un valor de pH inicial igual a 3, se observa que en general los portadores de Ru(III), Zr(IV) y Ce(IV) para la zeolita Y, y para la erionita y de Ce(III), Ce(IV) y Zr(IV) para la arcilla, aumentan la sorción del Zr (Figura 3.26.), lo mismo se observa para el caso del Mo, sólo que el portador de Ce(IV) es el que provoca el aumento de la sorción del ^{99}Mo tanto en las zeolitas como en la arcilla (Figura 3.27.); este efecto se debe probablemente a lo siguiente: Los materiales estuvieron en contacto durante 72 horas con las soluciones que contenían los isótopos radiactivos y los diferentes portadores, a un valor inicial de pH 3. Pasado el tiempo de contacto y debido a la interacción del material con las soluciones, el pH final de las mismas varió considerablemente. Para la zeolita Y el pH varió de 3 a 6.3, para la erionita de 3 a 4.5 y finalmente para la bentonita de 3 a 6.7, por lo tanto existe una variación de las especies químicas de los portadores que originalmente se encontraban en la solución, es decir, el Ce(III) a un pH mayor a 6 se hidroliza formando la especie química $Ce(OH)_3$, el Ce(IV) a valores de pH > 3 se hidroliza formando la especie CeO_2 . El $RuCl_3$ es insoluble en el agua y el $ZrOCl_2$ se descompone para formar ZrO_2 . Por lo tanto estas especies químicas podrían precipitarse junto con los radionúclidos (coprecipitación) y por ende se depositarían sobre la superficie de los materiales, aumentando con ello el porcentaje de la sorción de los radionúclidos en estos aluminosilicatos.

Para el caso particular del ^{95}Zr la especie química presente a $\text{pH} > 3$ es ZrO_2 , por lo tanto las especies químicas de los portadores coprecipita al ^{95}Zr de la siguiente manera:



Como se puede apreciar en la Figura 3.26. para la zeolita Y la coprecipitación RuCl_3 - $^{95}\text{ZrO}_2$ es la que más se favorece, para la erionita CeO_2 - $^{95}\text{ZrO}_2$ y para la bentonita $\text{Ce}(\text{OH})_3$ - $^{95}\text{ZrO}_2$.

Para el ^{99}Mo , la especie química presente a un $\text{pH} > 3$ es MoO_4^{2-} , por lo tanto, la especie química del portador de Ce(IV) coprecipita al ^{99}Mo de la siguiente manera CeO_2 - $^{99}\text{MoO}_4^{2-}$ tanto en las zeolitas como en la arcilla, pues es el Ce(IV) el que aumenta considerablemente el porcentaje de sorción del ^{99}Mo en todos los aluminosilicatos en estudio.

b) ^{131}I y ^{103}Ru .

En el caso del Ru y del I no se observa ningún tipo de interacción entre los materiales y los isótopos en cuestión, esto significa que ni aún para valores de pH ácidos en donde los materiales están cargados positivamente, existe una atracción de tipo electrostático entre las especies químicas de ambos radionúclidos y los aluminosilicatos en estudio. Se observa además, que tampoco los

acarreadores aumentan la sorción de dichos isótopos radiactivos en las zeolitas y la arcilla.

c) ^{132}Te .

De acuerdo con los resultados de electroforesis de alto voltaje para un valor de pH 3, la especie química del Te que predomina es la especie $\text{Te}(\text{OH})_3^+$. De acuerdo con los resultados de la sorción

de este isótopo en los diferentes materiales se supone que el proceso de sorción es por intercambio iónico. Se observa además en la Figura 3.21. que a medida que el pH se incrementa, la sorción de Te en los aluminosilicatos disminuye, esto se debe a que las especies químicas de Te cambian con el valor del pH de la solución y, de ser especies químicas positivas o neutras para valores de pH ácidos, cambian a especies químicas negativas y neutras para valores de pH básicos, provocando que haya una repulsión electrostática entre dichas especies aniónicas y la carga negativa que poseen los materiales para valores de pH básicos.

En la Figura 3.30. se observa que un portador de Ce(IV) aumenta la sorción del Te en la erionita y en la arcilla, esto hace suponer que además de un probable intercambio iónico, $\text{Na}^+/\text{Te}(\text{OH})_3^+$,

también puede existir la coprecipitación $\text{CeO}_2\text{-TeO}_2$ o $\text{Te}(\text{OH})_4$ sobre la superficie de dichos materiales, de manera similar como ya se discutió previamente para el ^{90}Zr . También en la misma figura se puede observar, que un portador de Ru tiene un efecto contrario, es decir que dicho portador arrastra al Te sin precipitarse sobre los materiales, lo cual conduce a una disminución en la sorción de este isótopo radiactivo en los aluminosilicatos.

d) ^{140}Ba .

En este caso, las especies químicas de Ba en solución son: Ba^{2+} para valores de pH entre 1 y 7 y BaOH^+ para un valor de pH 10. De acuerdo con los resultados que se obtuvieron de la sorción de este isótopo en los materiales en estudio, Figura 3.22., se propone que dicha sorción para valores de pH entre 3 y 10 se debe a un intercambio iónico entre los iones Ba^{2+} y BaOH^+ que se encuentran en solución, con los iones Na^+ de los aluminosilicatos. Para un valor de pH 1 se observa que la sorción de ^{140}Ba es muy baja, esto se debe a que existe una repulsión electrostática debido a que tienen cargas positivas tanto las especies de bario como los aluminosilicatos a este valor de pH.

En la Figura 3.31. se observa que si a la solución que contiene al ^{140}Ba se le agrega un portador de Ru, la sorción de dicho isótopo radiactivo disminuye, debido a que el portador acarrea consigo al bario y ambos quedan en solución sin tener ningún tipo de interacción con los materiales en estudio.

e) ^{140}La y ^{141}Ce .

Para un valor de pH igual a 1, las especies químicas en solución del La y del Ce son: La^{3+} y Ce^{4+} respectivamente. Para este mismo valor de pH, las zeolitas se encuentran cargadas positivamente, esto implica que existe una repulsión electrostática entre las especies positivas del lantano y cerio y la carga de los materiales, de aquí que la sorción de estos isótopos sea muy baja en la zeolita Y y en la erionita, Figuras 3.23. y 3.24. Este comportamiento no se observa en la arcilla. Para un valor de pH 3 se observa que tanto el ^{140}La como el ^{141}Ce se sorben en las zeolitas en más del 60% lo que hace suponer que puede existir un intercambio iónico entre los iones sodio de las zeolitas y los iones La^{3+} y Ce^{4+} que se encuentran en la solución.

De nuevo, cuando el valor de pH se incrementa la sorción disminuye, esto se puede atribuir al hecho de que las especies del La y del Ce son especies hidrolizadas del tipo $\text{La}(\text{OH})_3$ y CeO_2 para valores de pH igual a 10. Lo que hace suponer que la baja sorción se debe a que estas especies precipitan y sólo una parte del precipitado se deposita sobre la superficie de las zeolitas. Para el caso de la arcilla no se observa gran variación y esto se explica en función de la diferencia de estructura entre las zeolitas y la arcilla, ya que quizás estos isótopos están ubicados entre las láminas que componen la estructura de la arcilla.

Cuando se agrega a la solución que contiene tanto al La como al Ce un portador de Ru (Figuras 3.32. y 3.33.), la sorción de estos isótopos radiactivos en los aluminosilicatos disminuye, debido a que este portador de rutenio acarrea consigo tanto al ^{140}La como al ^{141}Ce sin tener ningún tipo de interacción con los materiales quedando ambos en la solución. Se observa además que, si a la solución se le agrega un portador de Zr (ZrOCl_2), la sorción, tanto en la erionita como en la arcilla, aumenta ligeramente. En efecto el portador precipita junto con los isótopos del La y del Ce sobre la superficie de los materiales, como $\text{ZrO}_2\text{-}^{140}\text{La}^{3+}$ o $^{140}\text{La}(\text{OH})_3$, $\text{ZrO}_2\text{-}^{141}\text{CeO}_2$ de acuerdo a lo que se mencionó anteriormente para el ^{95}Zr .

f) ^{239}Np .

Las especies químicas del neptunio en solución cambian de acuerdo al valor del pH. Para valores de pH ácidos, se observan las especies químicas NpO_2^+ y $\text{NpO}_2(\text{OH})$, para un valor de pH 7 se observa la especie NpO_2OH y finalmente para valores de pH básicos las especies $\text{NpO}_2(\text{OH})$ y $\text{NpO}_2(\text{OH})_2^-$. De los resultados de la sorción de este isótopo radiactivo que se muestran en la Figura 3.25. se

observa que sólo a valores de pH básicos el neptunio se sorbe en una pequeña cantidad en los diferentes aluminosilicatos en estudio, alrededor del 10% para las zeolitas y 20% para la arcilla. Esto hace suponer que sólo una pequeña parte de la especie $\text{NpO}_2(\text{OH})$ se deposita sobre la superficie de estos materiales y que el resto queda en la solución, o que la especie NpOH^{3+} interacciona electrostáticamente con el material y debido a la diferencia de cargas se sorbe sobre la superficie de dichos aluminosilicatos como ya ha sido reportado en la literatura⁽⁶⁰⁾. No se podría suponer que la otra especie química del neptunio presente a este valor de pH (10) interaccionara con el material debido a que dicha especie posee una carga negativa y a este valor de pH el material se encuentra también cargado negativamente por lo tanto existe una repulsión electrostática entre ambos.

Cuando a la solución que contiene al ^{239}Np se le agrega un acarreador de ZrOCl_2 y se pone en contacto con la zeolita y la sorción se incrementa ligeramente, esto debido probablemente a que el acarreador coprecipita con la especie química del neptunio sobre la superficie de este material como $\text{ZrO}_2\text{-}^{239}\text{NpO}_2(\text{OH})$. Este mismo comportamiento se observa en el caso de la erionita y la arcilla, sólo que el acarreador en ambos casos, es el CeIII , $\text{Ce}(\text{OH})_3\text{-}^{239}\text{NpO}_2(\text{OH})$ como se muestra en la Figura 3.34.

3.2. UTILIDAD DE UN PRODUCTO DE FISION.

Como se mencionó en la introducción, en esta parte se habla de la utilización de uno de los productos de fisión, en particular el ^{99}Mo . En este trabajo se estudió el comportamiento de la zeolita intercambiada con molibdeno preparando el ^{99}Mo especialmente por una reacción (n, γ) . Se escogió este radioisótopo porque su producto de decaimiento β^- , el ^{99m}Tc , es un radionúclido muy utilizado en medicina nuclear y cuya venta en México alcanza en promedio 20 Ci/semana.

En un trabajo anterior, se encontraron las ventajas de contar con una zeolita marcada con ^{99}Mo ; enlazado a la red de la zeolita el ^{99}Mo decae a $^{99\text{m}}\text{Tc}$. En esta forma se encontró que el ^{99}Mo permanece enlazado a la red de la zeolita, mientras que el $^{99\text{m}}\text{Tc}$ puede difundirse a través del sólido si sólo se aplica un tratamiento químico apropiado y temperatura. Se encontró que cuando la zeolita utilizada es la zeolita Y, la separación del $^{99\text{m}}\text{Tc}$ es muy eficiente y el producto separado por difusión es muy puro. Sin embargo, este proceso requiere de una investigación muy amplia ya que no ha quedado claro si el tratamiento químico que se le proporciona al sólido (paso de una corriente de cloro a alta temperatura) y la temperatura durante el proceso de difusión del Tc modifica la estructura de la zeolita. No se sabe si la cristalinidad de la zeolita es un parámetro fundamental. Así pues, el propósito de esta parte del trabajo de investigación fue proporcionar información sobre las condiciones para preparar aluminosilicatos de molibdeno marcados con ^{99}Mo y correlacionar el proceso de difusión del Tc en la zeolita con la cristalinidad y finalmente encontrar las condiciones más adecuadas para lograr una buena separación del $^{99\text{m}}\text{Tc}$ de su progenitor el ^{99}Mo .

3.2.1. PREPARACION DE ZEOLITA Y-Mo.

La zeolita de molibdeno marcada con ^{99}Mo se preparó calentando al vacío una mezcla de zeolita Y protonada (HY) y $^{99}\text{Mo}-\text{MoCl}_5$. En esta reacción se produce HCl como producto de la reacción. El HCl podría atacar la estructura cristalina de la zeolita. Por lo tanto, para establecer la mejor técnica de preparación del aluminosilicato marcado con ^{99}Mo , a la menor temperatura se midió la relación Cl/Mo durante el proceso de calentamiento. Se encontró la relación más conveniente de Cl/Mo a la temperatura más baja. Cuando la zeolita se calienta a 503K y a vacío, y cuando la relación Cl/Mo es igual a 0.28, se mantiene la integridad de la estructura de la zeolita Y, como se comprobó mediante difracción de rayos X. La relación Cl/Mo

en las zeolitas que se sintetizaron nunca llegó a cero, siempre se observó un valor mínimo de Cl/Mo igual a 0.14⁽⁵⁸⁾. Tal límite se puede deber a la presencia de una pequeña cantidad de MoCl₃.

3.2.2. MODIFICACIONES ESTRUCTURALES DE LA ZEOLITA Y-Mo.

Para separar al ^{99m}Tc del ⁹⁹Mo, se calentó la muestra de ⁹⁹Mo-Y en presencia de un flujo de cloro molecular. La muestra de ⁹⁹Mo-Y se trató primero bajo corriente de cloro a temperatura ambiente y posteriormente durante 1, 5 y 20 minutos a 523K con el fin de estudiar si la temperatura y el periodo de calentamiento afecta la estructura de la muestra. Se encontró que, a temperatura ambiente, el cloro no afecta la cristalinidad de la zeolita (Figura 3.35.a y b.), pero a 523K la cristalinidad de este aluminosilicato decrece con el tiempo de calentamiento (Figura 3.35.c.).

Por espectrofotometría infrarroja se observaron las modificaciones estructurales de las zeolitas tratadas (Figura 3.36.), considerando para ello la banda de absorción a 378 cm⁻¹, que está relacionada con la abertura de los poros de las zeolitas⁽⁵⁴⁾. Cuando se incrementa el tiempo de calentamiento de la muestra, dicha banda de 378 cm⁻¹ desaparece, lo que indica a su vez, que se colapsa la estructura de la zeolita.

Para estudiar los efectos de los cambios de cristalinidad de las zeolitas sobre el comportamiento químico de la separación del ^{99m}Tc del ⁹⁹Mo, se realizaron dos experimentos comparativos. El primero de ellos se realizó con una muestra de zeolita cristalina marcada con ⁹⁹Mo y el otro con una muestra de zeolita no cristalina marcada con el mismo isótopo, ⁹⁹Mo-Y-Am.

En el primer experimento, la muestra cristalina de zeolita, ⁹⁹Mo-Y, se colocó en un tubo de cuarzo al cual se le hizo pasar una corriente de cloro y se calentó a 523, 573 y 623K, durante una hora. Bajo

estas condiciones, se separó al ^{99m}Tc del ^{99}Mo , los resultados que se obtuvieron se muestran en la Tabla 3.IX. El ^{99m}Tc se separó preferentemente (63-72%) de la zeolita $^{99}\text{Mo-Y}$, y el molibdeno no excedió al 0.1%. El molibdeno que se encuentra enlazado a los átomos de la estructura de la zeolita, no reacciona con el cloro molecular bajo las condiciones antes mencionadas. Al finalizar el proceso de separación, los análisis de difracción de rayos X revelan que la estructura cristalina original de la zeolita se pierde como era de suponer y que se transforma en un sólido no cristalino, $^{99}\text{Mo-Y-Am}$. En el segundo experimento se colocó la muestra de $^{99}\text{Mo-Y-Am}$ (muestra que se almacenó durante 48 horas, hasta que se alcanzó el equilibrio $^{99}\text{Mo}/^{99m}\text{Tc}$) en un tubo de cuarzo al cual se le hizo pasar una corriente de cloro y se calentó a 523, 573 y 623K durante 1 hora. Los resultados que se obtuvieron mostraron que el comportamiento de la separación del ^{99m}Tc fue muy similar al que se obtuvo para el caso de la muestra $^{99}\text{Mo-Y}$, como lo indican los resultados de la Tabla 3.IX. Esto implica que es posible separar al ^{99m}Tc , tanto de una muestra de zeolita cristalina, $^{99}\text{Mo-Y}$, como de una muestra de aluminosilicato no cristalino, del tipo $^{99}\text{Mo-Y-Am}$.

La Tabla 3.IX. también muestra los resultados que se obtuvieron de la separación del ^{99m}Tc del ^{99}Mo de las muestras $^{99}\text{Mo-Pum}$ (muestra de piedra pómez marcada con ^{99}Mo) e $\text{Y-Am-}^{99}\text{Mo}$ (muestra de "zeolita amorfa" marcada con ^{99}Mo). Estos aluminosilicatos se sometieron a un proceso similar de calentamiento a 523 y 573K durante 1 hora y en presencia de una corriente de cloro molecular. En los dos casos la separación del ^{99m}Tc del ^{99}Mo no fue posible, debido a que ambos isótopos se difundieron simultáneamente. Para comprobar dichos resultados, se realizó un experimento con una mezcla de Al_2O_3 y de $^{99}\text{Mo-MoO}_3$, que se sometió al mismo proceso de separación. Los resultados fueron análogos y demuestran que el comportamiento de la separación del ^{99m}Tc es similar tanto para la $^{99}\text{Mo-Y}$ como para la $^{99}\text{Mo-Y-Am}$ pero es muy diferente con la $\text{Y-Am-}^{99}\text{Mo}$ y con la $^{99}\text{Mo-Pum}$.

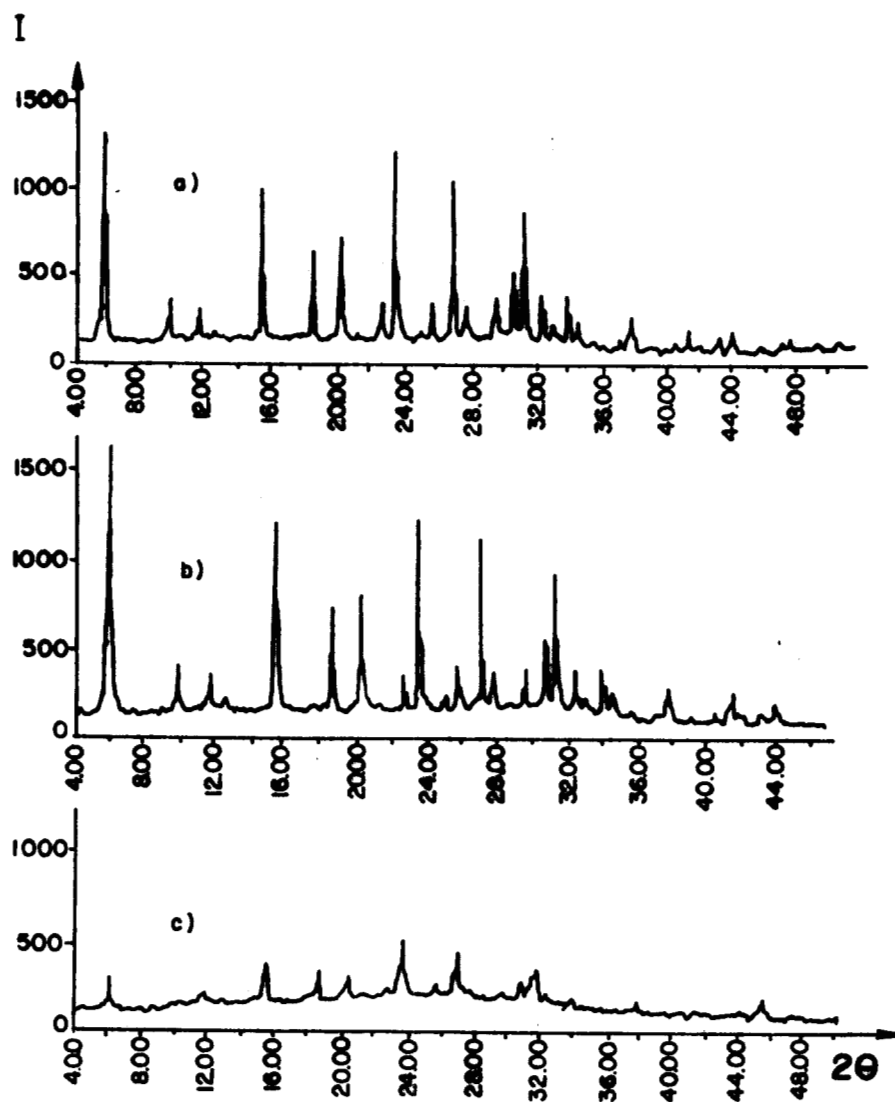


FIGURA 3.35. DIFRACTOGRAMAS DE RAYOS X a) Mo-Y; b) Mo-Y TRATADA DURANTE 30 MINUTOS CON UN FLUJO DE CLORO A TEMPERATURA AMBIENTE; c) Mo-Y TRATADA POR 20 MINUTOS CON UN FLUJO DE CLORO A 523K.

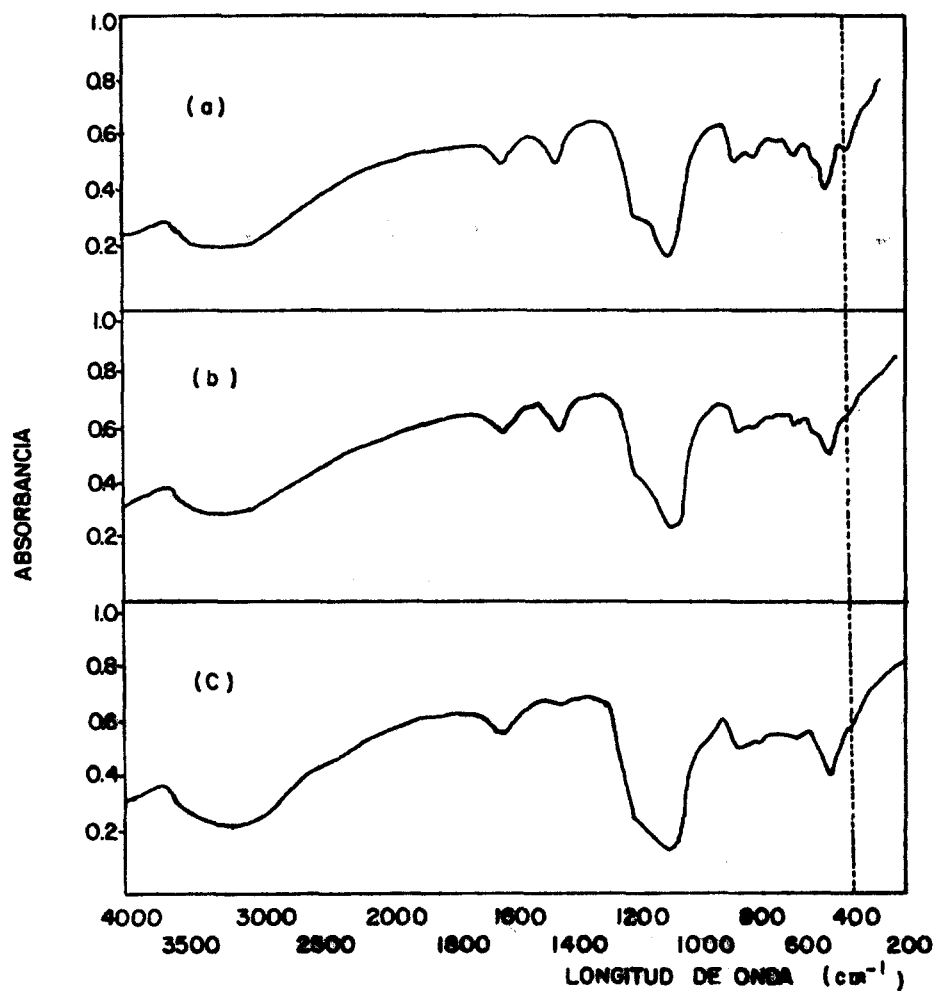


FIGURA 3.36. ESPECTROS INFRARROJOS DE a) Mo-Y, SIN TRATAR;
b) Mo-Y TRATADA DURANTE 30 MINUTOS CON UN FLUJO DE CLORO
A TEMPERATURA AMBIENTE; c) Mo-Y TRATADA POR 20 MINUTOS
CON UN FLUJO DE CLORO A 523K.

TABLA 3.IX.

PORCENTAJE DE ELUCION DEL ^{99}Mo Y $^{99\text{m}}\text{Tc}$ A TRAVES DE LOS
ALUMINOSILICATOS CALENTADOS EN PRESENCIA
DE CLORO A 523, 573 Y 623K.

TEMPERATURA (K)	ISOTOPO RADIOACTIVO ELUIDO	MUESTRAS			
		^{99}Mo -Y	^{99}Mo -Y-Am	^{99}Mo -Pum	Y-Am- ^{99}Mo
523	^{99}Mo	< 0.1	< 0.1	24.0	39.1
	$^{99\text{m}}\text{Tc}$	63.2	63.0	64.3	28.1
573	^{99}Mo	< 0.1	< 0.1	51.5	67.5
	$^{99\text{m}}\text{Tc}$	63.3	65.8	58.6	56.3
623	^{99}Mo	< 0.1	< 0.1	-	-
	$^{99\text{m}}\text{Tc}$	72.0	71.4	-	-

En la Figura 3.37. se muestra la difusión del $^{99\text{m}}\text{Tc}$ de las muestras ^{99}Mo -Pum e Y-Am- ^{99}Mo , entre 343 y 573K en presencia de cloro molecular. La línea punteada muestra⁽⁵⁹⁾ la separación del $^{99\text{m}}\text{Tc}$ del ^{99}Mo . La Figura 3.37. muestra que, el Tc se separa fácilmente de la faujasita Y intercambiada con ^{99}Mo y el Mo permanece unido al sólido en el intervalo de temperatura entre 313 y 773K. Sin embargo este comportamiento es muy diferente al de los otros aluminosilicatos, se puede apreciar en esta Figura que el $^{99\text{m}}\text{Tc}$ se difunde junto con el ^{99}Mo de los materiales ^{99}Mo -Pum (a) e Y-Am- ^{99}Mo (b), esto significa que el ^{99}Mo no permanece unido a la estructura de estos aluminosilicatos y por lo tanto el ^{99}Mo y el $^{99\text{m}}\text{Tc}$ se difunden juntos a través de los sólidos a muy bajas temperaturas.

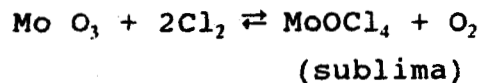
Si se compara el comportamiento de la separación del $^{99\text{m}}\text{Tc}$ en los diferentes materiales, observamos lo siguiente: a) ^{99}Mo -Pum e Y-Am- ^{99}Mo , ambos difieren en su composición elemental y su relación Si/Al es igual a 6.9 y 3.2 respectivamente y ambos materiales no

son cristalinos. Como el comportamiento de la separación del ^{99m}Tc es el mismo en los dos casos, entonces la relación Si/Al no parece determinar la separación de dicho isótopo radiactivo. b) Y-Am- ^{99}Mo , ^{99}Mo -Y y ^{99}Mo -Y-Am, las últimas dos muestras en este caso son tecnecio-selectivas y la primera no lo es. Las tres tienen la misma relación Si/Al; dos son amorfas y sólo una es cristalina. El único parámetro que se podría correlacionar con la separación selectiva del tecnecio es la cristalinidad durante el proceso de separación de las zeolitas marcadas con ^{99}Mo . Esto parece indicar entonces que, en la faujasita Y, el Mo se encuentra en sitios definitivamente diferentes que en la piedra pomez o en la zeolita Y previamente colapsada y que los primeros vecinos del Mo (orden a corto alcance) se mantienen aunque la estructura de la zeolita se destruya posteriormente (orden a largo alcance).

3.2.3. COMPORTAMIENTO DEL MOLIBDENO EN LOS ALUMINOSILICATOS MARCADOS CON ^{99}Mo .

3.2.3.1. COMPUESTOS NO CRISTALINOS MARCADOS CON ^{99}Mo .

Los resultados obtenidos mostraron que tanto en la piedra pomez (^{99}Mo -Pum) como en la zeolita colapsada (Y-Am- ^{99}Mo) el molibdeno puede reaccionar con el cloro, esto muestra que este molibdeno no se encuentra ligado de ninguna forma al SiO_2 o al Al_2O_3 , pero además, que el MoCl_3 se descompone de la siguiente manera, cuando entra en contacto con los hidroxilos de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$: el Mo^{3+} se puede oxidar a Mo^{6+} encontrándose en coordinación tetraédrica sobre la superficie de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (a bajas concentraciones de molibdeno⁽⁷⁸⁾) y se combina cuando se calienta en presencia de cloro según la reacción:



así, el MoOCl_4 sale del material a temperaturas relativamente bajas.

3.2.3.2. COMPUESTOS CRISTALINOS MARCADOS CON ^{99}Mo .

En la zeolita Y intercambiada con molibdeno ($^{99}\text{Mo-Y}$), los iones molibdeno en la estructura de la zeolita pueden estar localizados en los sitios II según lo reportado por Shing y sus colaboradores⁽⁵⁶⁾ como lo muestra la Figura 3.38.

Estas especies de molibdeno son estables y reaccionan con el cloro únicamente a muy altas temperaturas ($> 773\text{K}$). Su estructura se mantiene aún después de que la zeolita se colapsa, formando $^{99}\text{Mo-Y-Am}$.

3.2.4. COMPORTAMIENTO DEL TECNECIO EN LOS ALUMINOSILICATOS MARCADOS CON ^{99}Mo .

En la mayoría de los estudios sobre los efectos químicos del decaimiento β^- , la densidad de los eventos que tienen lugar en la muestra sólida es demasiado baja para la mayoría de las técnicas de medida in situ. Una concentración de menos de 10^{12} eventos por cm^3 del sólido es la más común. El sólido irradiado generalmente se disuelve antes del análisis radioquímico. La acción de disolver, generalmente, provoca cambios en el estado químico de los productos radiactivos por un proceso redox o por la solvatación de los reactantes.

La oxidación que podría acompañar el decaimiento β^- ,

$^{99}\text{Mo}^{6+} \xrightarrow{\beta^-} ^{99\text{m}}\text{Tc}^{7+}$, no siempre se observa⁽⁷⁹⁾. El TcVII no reacciona

con el cloro para producir un producto volátil, por lo tanto se tiene que eliminar la posibilidad de que se forme Tc^{7+} como resultado del decaimiento β^- del $^{99}\text{Mo}^{6+}$. De hecho, sólo se puede determinar la valencia del tecnecio, en el producto final del

calentamiento en presencia de cloro. Los estudios de Rao y

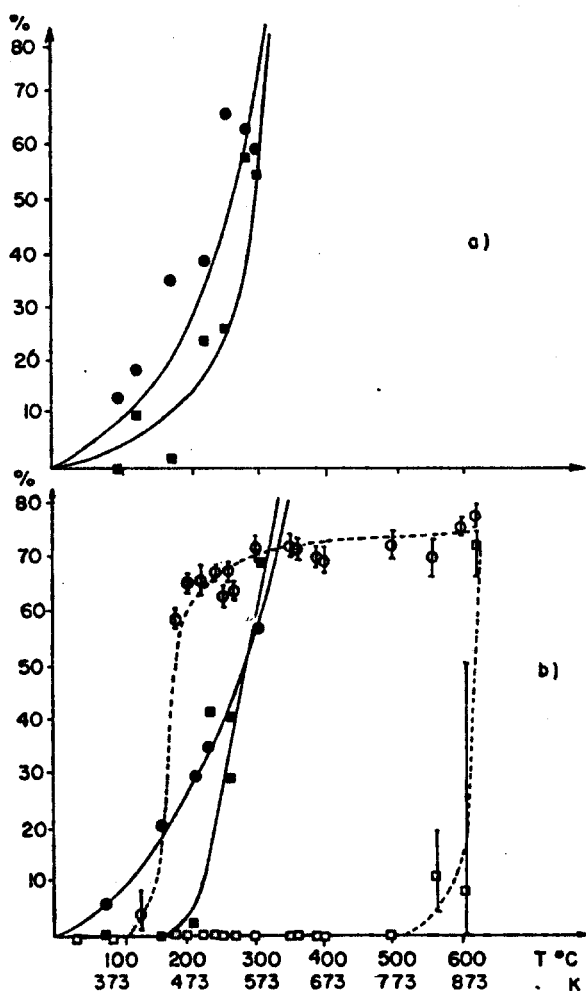


FIGURA 3.37. ELUCION DE $^{99\text{m}}\text{Tc}$ (-●-) y ^{99}Mo (-■-) A TRAVES DE a) ^{99}Mo -Pum y b) Y-Am- ^{99}Mo CALENTADAS EN PRESENCIA DE CLORO. ELUCION DE $^{99\text{m}}\text{Tc}$ (-○-) y ^{99}Mo (-□-) A TRAVES DE ^{99}Mo -Y. (59)

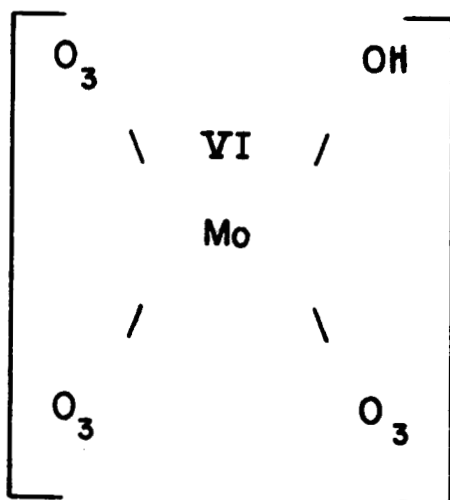
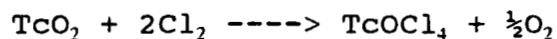


FIGURA 3.38. COORDINACION DEL MOLIBDENO EN LAS ZEOLITAS
PROPUESTA POR SHING Y COLABORADORES.⁽⁵⁶⁾

colaboradores⁽⁸⁰⁾ han demostrado que en el sistema Tc-O, TcO_2 es el único óxido estable a temperaturas elevadas. Por lo tanto, se puede suponer que el TcO_2 reacciona con el cloro a temperaturas superiores a 423K para formar especies volátiles que se subliman entre los 353 y 363K⁽⁸¹⁾, la reacción química sería la siguiente:



CONCLUSIONES.

En la mayor parte de los trabajos publicados sobre el tratamiento (resinas de intercambio iónico) de aguas contaminadas con desechos radiactivos, en particular con productos de fisión del ^{235}U , se analiza el comportamiento de los isótopos radiactivos de vidas medias largas, en efecto, son éstos los radisótopos de mayor toxicidad. Sin embargo, es la retención de los isótopos radiactivos de vidas medias más cortas el problema que se presenta con mayor frecuencia ya que son los radisótopos que se utilizan en los laboratorios radioquímicos o en las instituciones de investigación de ciencias nucleares. Uno de los enfoques originales de esta investigación ha sido precisamente orientar el trabajo al estudio de los radisótopos de vida media corta, consiguiendo así un tema que hasta la fecha se había relegado. En este sentido, el uso de aluminosilicatos sintéticos y naturales, cuyas propiedades de intercambio están bien establecidas en otros campos de la química, es también novedoso.

Se comprobó que el comportamiento de los minerales mexicanos es comparable y en ocasiones más adecuado que el de la zeolita sintética Y. En efecto, si se desea retener iones uranilo presentes en soluciones acuosas, la bentonita retiene mayor cantidad de uranio que la zeolita Y y la erionita.

Se encontró además, que la difusión del ion uranilo es mucho más rápida en la bentonita y la zeolita Y, no así en la erionita. La temperatura y la concentración del uranio en la solución acuosa, son parámetros que determinan la cantidad de uranio sorbido en las zeolitas. Para el caso particular de la bentonita se encontró que el ion uranilo queda fijo en el aluminosilicato durante un tiempo de hasta 24 horas, pero a partir de ese tiempo se observó una desorción de este ion. Se concluye pues que las zeolitas de uranio son más estables que la bentonita uránica. Se verificó que en el

proceso de intercambio en la bentonita con los iones uranilo, existe un cambio de la fase cristalina inicial. Este fenómeno no se observó en el caso de las zeolitas. Los sitios de intercambio que se encuentran en la gran cavidad (III y IV) están ocupados por los iones UO_2^{2+} en el caso de la zeolita Y y los sitios cuya densidad de carga es mayor, es decir en los sitios C, E y H, en la erionita. En la bentonita se encuentran intercalados entre las láminas de este material.

Se comprobó que durante la sorción competitiva de los distintos radioelementos (productos de fisión del ^{235}U) en las zeolitas y en la arcilla, cada uno de ellos se retiene según mecanismos de sorción diferentes, es decir por precipitación, por intercambio iónico o por adsorción física o química. Se retiene un gran porcentaje el ^{140}La , el ^{140}Ba y el ^{141}Ce que generalmente siguen un mecanismo de intercambio catiónico. El ^{99}Mo y el ^{95}Zr se precipitan sobre la superficie de los cristales a valores de pH mayores que 1, pero a pH 1 estos mismos radionúclidos se adsorben sobre la superficie del sólido. El ^{132}Te se fija en los sólidos por diversos mecanismos, ya sea de sorción, por intercambio iónico, como precipitación o adsorción.

No se sorben ni el ^{103}Ru ni el ^{131}I en ninguno de los sólidos estudiados a ninguno de los valores de pH. El ^{239}Lp se adsorbe en pequeña proporción a pH básico. Se probó que la utilización de acarreadores puede mejorar significativamente el grado de sorción de muchos de los radionúclidos. Para el caso del ^{95}Zr los acarreadores de $Ru(III)$, $Ce(IV)$ y $Ce(III)$ favorecen la sorción dependiendo del aluminosilicato en estudio. El uso de un acarreador de $Ce(IV)$ aumenta la sorción del ^{99}Mo en todos los casos. El ^{132}Te se sorbe en mayor cantidad al utilizar $Ce(IV)$ como acarreador, sin embargo no se recomienda la utilización de un acarreador de $Ru(III)$ pues disminuye considerablemente la retención de este radionúclido

en los aluminosilicatos. El uso de acarreadores no aumenta considerablemente la sorción del ^{239}Np en los aluminosilicatos en estudio.

Por lo tanto, las especies químicas en solución y las reacciones superficiales de los materiales a los diferentes valores de pH determinan en gran medida la sorción de los radionúclidos. La selectividad de los aluminosilicatos hacia ciertos elementos, está determinada por el intercambio catiónico, en efecto si este mecanismo se sigue, la cantidad de material retenido es mayor. La sorción de los radionúclidos en los aluminosilicatos en estudio se puede ver alterada con la utilización de acarreadores, que en ocasiones aumenta la posibilidad de separar el radionúclido de la solución acuosa (^{99}Mo , ^{90}Zr).

La mayor parte de los trabajos publicados sobre el ^{99}Mo están enfocados hacia la generación del $^{99\text{m}}\text{Tc}$, producido por el decaimiento β^- de dicho isótopo radiactivo soportados sobre óxidos inorgánicos tales como la alúmina o la sílice. En este caso se estudió el mecanismo de fijación en la zeolita del ^{99}Mo y se utilizó este material para generar al $^{99\text{m}}\text{Tc}$. La zeolita Y intercambiada con $^{99}\text{Mo}^{5+}$ es estable, mientras que el $^{99\text{m}}\text{Tc}$ formado en la red cristalina por el decaimiento β^- del ^{99}Mo no queda atrapado y reacciona fácilmente con el Cl^2 que se hace pasar a través de la zeolita Y, de esta manera, se separa de su progenitor el ^{99}Mo . Durante la elución del $^{99\text{m}}\text{Tc}$ con corriente de cloro y calentamiento a través de la zeolita de ^{99}Mo , la cristalinidad se pierde, sin embargo la selectividad para separar el $^{99\text{m}}\text{Tc}$ del ^{99}Mo se sigue manteniendo. El estudio comparativo con materiales con diferentes estructuras y composiciones, muestra que sólo en la zeolita Y la unión del molibdeno es tal que cuando el ^{99}Mo decae a $^{99\text{m}}\text{Tc}$, el tecnecio se eluye a través del aluminosilicato, cristalino o no, pero el molibdeno sigue fijo en la estructura.

REFERENCIAS.

- 1.- Milutin V. V., Gelis V. M. and Penzin R. A., Proceedings of the International Conference on Nuclear waste Management and Environmental Remediation, 2, 379 (1993).
- 2.- Myochin M., Kawase K., Wada Y., Kishimoto A., Hatta M. and Arita K., Proceedings of the International Conference on Nuclear Waste Management and Environmental Remediation, 2, 663 (1993).
- 3.- Zabrodsky V. N., Davidov Y. P., Toropov I. G., Glushko A. S. and Efremenkov V. M., Proceedings of the International Conference on Nuclear Waste Management and Environmental Remediation , 2, 729 (1993).
- 4.- El-Naggar I. M., El-Dessouky M. I. and Aly H. F., Proceedings of the International Conference on Nuclear Waste Management and Environmental Remediation, 2, 749 (1993).
- 5.- Loos-Neskovic C., These de Doctorat d' Etat, Faculte des Sciences de Paris VI (1986).
- 6.- Management of low and intermediate level radioactive wastes 2, Proceedings of the Symposium, Stockholm (1988).
- 7.- Mecherri O. M., Budiman-Sastrowardoyo p., Kanaal L., Rouchaud J. C. and Fedoroff M., Radiochimica Acta 58/59, 267 (1992).
- 8.- Satmark B. and Albinsson Y., Radiochimica Acta 58/59, 155 (1992).
- 9.- Bors J., Radiochimica Acta 58/59, 235 (1992).

- 10.- Grossi G., Pietrelli L. and Troiani F., EUR-13644/1 (1992).
- 11.- Dyer A., Enamy H. and Afshang M., J. Radioanal. Nucl. Chem. Letters 154, 4, 265 (1991).
- 12.- Aggarwal S., Thesis Ph. D., Available from British Library Document Supply Centre, Boston spa, Wetherbay, West Yorks. L5237 BQ. N. D78598 (1989).
- 13.- Albinsson Y., Radiochimica Acta 52/53, 283 (1991).
- 14.- Mercer B. W. and Schmidt W. C., AEC Access No. 14466, Rep. No. RL-SA-5B (1965).
- 15.- Bray L. A. and Fullman H. T., Advan. Chem. Ser. 101, 450 (1971).
- 16.- Adam L., Katasy G., Pallos I., Banyasz. Kut. Int. Kozlem. 15, 89 (1971).
- 17.- Mimura H. and Kanno T., Bull. Rec. Inst. Min. Dress. Met. Tohoku Univ. Sendai, Japan 36, 1 (1980).
- 18.- Al-Suhybani A. A., J. Radioanal. Nucl. Chem. Articles 141, 1, 25 (1990).
- 19.- Erten H. N., Aksoyoglu S., Hatipoglu S. and Gokturk H., Radiochimica Acta 44/45, 147 (1988).
- 20.- Folipovic-Vincekovic N. and Skrtic D., J. Radioanal. Nucl. Chem. Articles 163, 2, 205 (1992).
- 21.- Le-Van-So, INIS-mf-13681 (1991).
- 22.- Mitta A. E. A., Revista Argentina Nuclear 4, 28, 23 (1991).

- 23.- Amano R., Ando A., Hiraki T., Mori H., Matsuda H. and Hisada K., J. Radioanal. Nucl. Chem. Letters 146, 5, 359 (1990).
- 24.- Desai C. N., INIS-mf-13025 (1991).
- 25.- Srivastava S. C., Mausner L. F. and Mease R. C., CONF 9109287 (1991).
- 26.- Sand L. B. and Mumpton F. A., "Natural Zeolites, Occurrence, Properties, Use", Pergamon Press (1978).
- 27.- Stannard J. N., Fundamentals of radiation toxicology Handbook of radiation measurement and protection, Section A, II Biological and Mathematical information CRC Press (1982).
- 28.- Chalco Suarez G. y Castillo Gomez R., Nucleous 2, 22 (1987).
- 29.- Garcia I., Solache-Rios M., Bosch P. and Bulbulian S., J. Phys. Chem. 97, 6, 1249 (1993)
- 30.- Bosch P. and Bulbulian S., Rev. Mexicana de Fis., 38 suplemento I, 237 (1992).
- 31.- Sauders J. R., Transactions of the American Nuclear Society 57, 514 (1988).
- 32.- Ajuria S., Comunicacion Personal
- 33.- Comision Federal de Electricidad, "Del Fuego a la Energia Nuclear" (1988).
- 34.- Beiser A., "Concepts of Modern Physics", McGraw Hill (1973).

- 35.- Fernandez-Valverde S., Iturbe J. L., Bulbulian S. y Segovia N., " Detrminacion de los cocientes de actividad U235/U238 por AXA, Espectrometria alfa y Trazas nucleares, Inf. Tec. Q03-90 ININ (1990).
- 36.- Murray R. L., "Nuclear Energy", Pergamon Press (1988).
- 37.- Friedlander G., Kennedy J. and Miller J., "Nuclear and Radiochemistry", John Wiley and Sons Inc., New York-London (1964).
- 38.- Muddukrishna S.N., Narasimhan D. V. S. and Desai C. N., J. Radioanal. Nucl. Chem. Letters 145, 4, 311 (1990).
- 39.- Van-der-Walt T. N. and Fourie J., INIS-mf-12733 (1990).
- 40.- Muddukrishna S.N., Narasimhan D. V. S. and Desai C.N., J. Radioanal. Nucl. Chem. Articles 140, 1, 153 (1990).
- 41.- El-Abgy A. and Bayoumg S., Isotopenpraxis 26, 2, 60 (1990).
- 42.- Acar M. E. D. and Silva C. P. G., INIS-BR-1773 (1989).
- 43.- Nair A. G. C., Das S.k., Deshmukh S. M. and Prakash S., Radiochimica Acta 57, 1, 29 (1992).
- 44.- Kothari K. K. and Pillai M. R. A., INIS-mf-13025 (1991).
- 45.- El-Absy M. A. and Aly H. F., Radiochimica Acta 57, 4, 213 (1992).
- 46.- El-Kolaly M. T. and Mausner L. F., Nuclear Medicine and Biology 17, 2, 229 (1990).
- 47.- El-Absy M. A., Radiochimica Acta 55, 1, 23 (1991).

- 48.- Bulbulian S., Bauer B. and Sarantin H., Informe ch-18
Osterreichische Studiengesellschaft fur Atomenergie. GmbH
(1965).
- 49.- Roessner F., Steinberg K.H., Rudolf A. and Staudte B.,
Zeolites 9, 371 (1989).
- 50.- Amphlett C.B., "Inorganic Ion Exchangers", Chapter 2 Elsevier
Publishing Company Amsterdam (1964).
- 51.- Aguilar G., Aguilar J., Diaz G., De Ita A. y Maubert A.,
Informe semestral CyTED-D (1991).
- 52.- Asociacion de Ingenieros de Minas, Metalurgistas y Geologos de
Mexico, XX Convencion AIMMGM, Acapulco Gro. Mexico (1993).
- 53.- Salas G. P., Cartas Metalogenicas de la Republica Mexicana,
kaolin, fosfatos y diatomita, Instituto de Geologia UNAM
(1966).
- 54.- Breck W., "Zeolite molecular sieves", Wiley Interscience, New
York (1974).
- 55.- Garcia I. y Solache-Rios M. J., Comunicacion Personal.
- 56.- Dai P. E. and Lunsford J. H., J. Catal. 64, 173 (1980).
- 57.- Audrieth F., "Inorganic Synthesis" , Vol. IX Mc Graw Hill, New
York (1967).
- 58.- Pichardo P. E., Olguin M. T. y Bosch P., Inf. Tec. QN AA-153
ININ (1990).
- 59.- Bulbulian S., Olguin M.T. and Bosch P., Zeolites 10, 588
(1990).

- 60.- Andreeva N. R. and Chernyavskaya N. B., Radiokhimiya 24, 9 (1982).
- 61.- Vochten R. F. C., Haverbeke L. and Goovaerts F., J. Chem. Soc. Faraday Trans. 86, 4095 (1990).
- 62.- Bekkum H., Flanigen E. M. and Jansen J. C. (editors), "Introduction to zeolite science and practice", chapter 10, Elsevier Science Publishers B. U. Amsterdam (1991).
- 63.- Schultz L. G., Clay Clay Miner. 17, 115 (1969).
- 64.- Diffraction Data Cards JCPDS, USA (1974).
- 65.- Hocevar S., Drzaj B. and Zajc A., J. Inorg. Nucl. Chem. 41, 91 (1979).
- 66.- Jackson J., J. Phys. and Colloid Chem. 52, 1237 (1948).
- 67.- Franklin K.R. and Townsend R. P., J. Chem. Soc. Faraday Trans. I 84, 2755 (1988).
- 68.- Suib S. L. and Carrado K. A., Inorg. Chem. 24, 200 (1985).
- 69.- Suib S. L. and Carrado K. A., Inorg. Chem. 24, 863 (1985).
- 70.- Legoux Y., Blain G., Guillaumont R., Ouzounian G., Brillard L. and Hussonnois M., Kd Measurements of Activation Fission and Heavy Elements in Water/ Solid Phase Systems, Radiochimica Acta (1992).
- 71.- Lederer C. M., Hollander J. M. and Perlman I., Tables of isotopes, John Wiley and Sons. Inc. (1968).

- 72.- Baes Ch. F. and Mesmer R. E., "The Hydrolysis of Cations", John Wiley and Sons. Inc. (1976).
- 73.- Iturbe J. L., Appl. Radiat. Isot. 41, 7, 693 (1990).
- 74.- Nagasaki S., Tanaka S. and Takahashi Y., J. Radioanal. Nucl. Chem. Articles 124, 2, 383 (1988).
- 75.- Itagaki H., Tanaka S. and Yamawaki M., Radiochimica Acta 52/53, 91 (1991).
- 76.- Itagaki H., Nakayama S. Tanaka S. and Yamawaki M., Radiochimica Acta 546, 1 (1992).
- 77.- Kaimin E. P. and Konstantinova L. I., Radiokimiya 33, 4, 210 (1991).
- 78.- Kiselev V. F. and Krylov O. V., Springer-Verlag, Berlin (1988).
- 79.- Maddock A. G., "Radiochemistry", Butterworths, London Ser. 2, Vol. 8 (1975).
- 80.- Rao C. N. R. and Subba Rao G. V., "Transition metal oxides, Crystal Chemistry, Phase Transition and Related Aspects", Department of Commerce and National Bureau of Standards, Washington (1974).
- 81.- Maddock A. G., "Current Topics in Radiochemistry", GQNN-81-01 ININ (1981).

