



**UNIVERSIDAD AUTONOMA METROPOLITANA**

**IZTAPALAPA**

**SORCION DE CESIO RADIOACTIVO EN ARCILLAS NATURALES**

**T E S I S**

**QUE PARA OBTENER EL GRADO DE  
MAESTRO EN CIENCIAS (QUIMICA)**

**PRESENTA:**

**ENRIQUE JAIME LIMA MUÑOZ**

**MEXICO, D.F.**

**1997**

EL PRESENTE TRABAJO SE LLEVO A CABO EN INSTALACIONES DE LA UNIVERSIDAD AUTONOMA METROPOLITANA (UNIDAD IZTAPALAPA) Y DEL INSTITUTO NACIONAL DE INVESTIGACIONES NUCLEARES BAJO LA DIRECCION DE LOS DOCTORES PEDRO BOSCH Y SILVIA BULBULIAN.

AGRADEZCO A LAS AUTORIDADES DE AMBAS INSTITUCIONES LAS FACILIDADES BRINDADAS PARA LA REALIZACION DE ESTA TESIS.

## AGRADECIMIENTOS

Agradezco sinceramente a CONACYT por la ayuda económica brindada para la realización de este trabajo.

## AGRADECIMIENTOS

Al Dr. Pedro Bosch por su comprensión y apoyo durante el desarrollo de mi trabajo.

Mis más sinceros agradecimientos a la Dra. Silvia Bulbulian por su ayuda y consejos para llevar a cabo mi proyecto.

Agradezco la ayuda técnica brindada por Víctor Hugo Lara (UAM-I).



## INDICE

### INTRODUCCION

#### 1. GENERALIDADES

##### 1.1 ENERGIA NUCLEAR

##### 1.2 CENTRALES NUCLEARES

##### 1.3 REPROCESAMIENTO DE COMBUSTIBLE NUCLEAR

##### 1.4 FISION NUCLEAR Y PRODUCTOS DE FISION

##### 1.5 CARACTERISTICAS DEL $^{137}\text{Cs}$

##### 1.6 TRATAMIENTO DE DESECHOS RADIACTIVOS

##### 1.7 REACCION (n, $\gamma$ ) EN LA PRODUCCION DE RADIOISOTOPOS

##### 1.8 DETECCION DE LA RADIACION

##### 1.9 ARCILLAS

###### 1.91 ESTRUCTURA LAMINAR

###### 1.92 MONTMORILLONITA

##### 1.10 TECNICAS DE CARACTERIZACION

###### 1.10.1 DIFRACCION DE RAYOS X

###### 1.10.2 ESPECTROFOTOMETRIA IR

###### 1.10.3 ESPECTROSCOPIA GAMMA

#### 2. EXPERIMENTACION

##### 2.1 MATERIAL UTILIZADO

##### 2.2 METODOLOGIA

###### 2.2.1 PREPARACIÓN DE $^{134}\text{Cs}$

###### 2.2.2 SOLUCION MARCADA CON $^{134}\text{Cs}$

###### 2.2.3 SORCION DE IONES $^{134}\text{Cs}^+$

###### 2.2.4 DESORCION DE IONES $^{134}\text{Cs}^+$

###### 2.2.5 PURIFICACION DE LA ARCILLA

###### 2.2.6 TRATAMIENTO DE LA ARCILLA PARA MEJORAR LA SORCION

### 3 INSTALACIONES Y EQUIPO

#### 3.1 REACTOR NUCLEAR

#### 3.2 DIFRACTOMETRO DE RAYOS X

#### 3.3 DETECTORES DE RADIACION

### 4. RESULTADOS Y DISCUSION

#### 4.1 CARACTERIZACION DE LA ARCILLA ANTES DEL PROCESO DE SORCION

##### 4.1.1 DIFRACCION DE RAYOS X

##### 4.1.2 ESPECTROFOTOMETRIA IR

##### 4.1.3 ANALISIS TERMOGRAVIMETRICO

#### 4.2 SORCION DE IONES $^{134}\text{Cs}^+$

##### 4.2.1 EN ARCILLA NATURAL

##### 4.2.2 EN MONTMORILLONITA CALCICA

##### 4.2.3 EN MONTORILLONITA SODICA

#### 4.3 DESORCION DE IONES $^{134}\text{Cs}^+$

##### 4.3.1 ARCILLA NATURAL

##### 4.3.2 MONTMORILLONITA CALCICA

##### 4.3.2 MONTMORILLONITA SODICA

#### 4.4 CARACTERIZACION DE LA ARCILLA DESPUES DEL PROCESO DE SORCION

##### 4.4.1 DIFRACCION DE RAYOS X

##### 4.4.2 ANALISIS POR ACTIVACION NEUTRONICA

##### 4.4.3 ESPECTROFOTOMETRIA IR

### CONCLUSIONES

### BIBLIOGRAFIA

## INTRODUCCION

En los procesos que involucran material radiactivo, ya sea en laboratorios o en centrales nucleares, es frecuente que las aguas de desecho se contaminen con radionúclidos. Por su naturaleza radiactiva, es necesario eliminar sobre todo los radionúclidos que posean una larga vida media, que sean altamente energéticos y que se produzcan más abundantemente; entre ellos se encuentra el  $^{137}\text{Cs}$  que tiene una vida media de 30.1 años, y que emite una energía gamma de 0.667 MeV.

La manera más frecuente de tratar efluentes líquidos que contengan radionúclidos es someterlos a un proceso de intercambio iónico mediante materiales de diferente tipo, entre ellos las resinas, que retengan las partículas radiactivas. Posteriormente, las resinas intercambiadas con los radionúclidos pueden descargarse al exterior, verificando previamente que su nivel radiactivo no altere el ambiente. En caso de que sí lo altere, las resinas intercambiadas se almacenan en minas hasta que sus niveles de radiación sean lo suficientemente bajos.

Una de las alternativas para el tratamiento de los desechos radiactivos consiste en retener las especies radiactivas en el interior de las redes cristalinas de ciertos materiales, por ejemplo las zeolitas y las arcillas; posteriormente, al material que retiene las especies radiactivas se le da un tratamiento térmico con el fin de destruir la red cristalina y de asegurarse de que los radionúclidos queden atrapados y no se vuelvan a intercambiar. Sin embargo, se sabe poco sobre la capacidad de intercambio de las zeolitas y arcillas naturales mexicanas. Además, no está claro el mecanismo según el cual estos radionúclidos se retienen en las zeolitas y en las arcillas ya que no sólo interviene el intercambio iónico. Así mismo resulta interesante saber si la capacidad de sorción se puede mejorar con tratamientos de purificación, o alterando la composición natural del aluminosilicato.

Cabe mencionar que en México, el Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares (ININ) recolecta todos los desechos radiactivos producidos en el país, para tratarlos, acondicionarlos y envasarlos en la planta de tratamiento de desechos del Departamento de Desechos Radiactivos. Finalmente, los desechos radiactivos se envían al Centro de Almacenamiento de Desechos Radiactivos, CADER en Maquixco, Estado de Hidalgo.

En este trabajo se presenta el estudio de la retención de cesio radiactivo en solución acuosa en una arcilla natural mexicana. Dichos estudios responden al objetivo planteado en un principio: efectuar la sorción de  $^{134}\text{Cs}^+$  en una arcilla natural caracterizando el proceso mediante diferentes técnicas fisicoquímicas. Para este estudio se eligió el radioisótopo  $^{134}\text{Cs}$  por la facilidad de producirlo en un reactor nuclear. Los resultados obtenidos en este trabajo son igualmente válidos para el  $^{137}\text{Cs}$  que se produce por una reacción de fisión nuclear.

Los resultados de nuestra investigación se presentan como sigue : En el capítulo 1 se discuten las bases teóricas en las que se fundamenta el trabajo incluyendo algunos de los aspectos que justifican la realización de la presente investigación.

En los capítulos 2 y 3 se describe la metodología seguida para determinar la capacidad de sorción de cesio radiactivo en las diferentes muestras de arcilla, también se describen los tratamientos dados a la arcilla natural con el fin de mejorar la sorción de este elemento radiactivo en la arcilla.

En el capítulo 4 se presentan los resultados obtenidos, así mismo se presenta la discusión de estos resultados, en este capítulo se fundamenta la conclusión que se presenta en la parte final de la tesis.

## 1. GENERALIDADES

Actualmente una de las fuentes de energía que tiene mayor demanda es la energía nuclear. Los últimos informes publicados sobre este tema hablan de la existencia de 437 reactores nucleares en operación en el mundo. El total de energía producida por estos reactores corresponde a 343,712 Mwe de electricidad.

De acuerdo con la figura 1.1., existen 26 países en donde la industria nuclear está bien establecida, así por ejemplo en países como Lituania el 85% de la producción total de energía es energía producida por reactores nucleares. En Francia, la producción de energía nuclear alcanza el 76% de la energía total y en México el 6%.

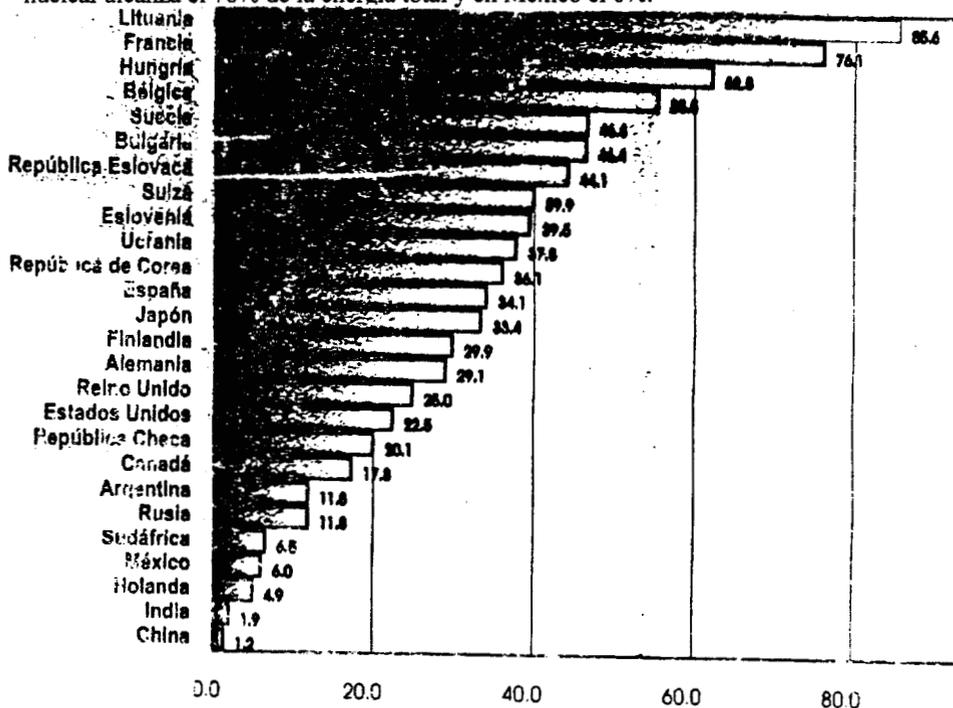


Fig. 1.1 Energía nuclear producida por país y expresada como porcentaje de la energía total correspondiente.

## 1.1 ENERGIA NUCLEAR

Los experimentos llevados a cabo inicialmente (1902) por Henrie Becquerel y Pierre y Marie Curie, junto con la formulación de Einstein  $E = mc^2$ , así como los descubrimientos de los Joliot-Curie, permitieron entender que la manipulación de la desintegración de los átomos podría conducir a la obtención de grandes cantidades de energía.

En efecto, en 1938 Otto Hahn, Fritz Strassman y Lise Meitner comprobaron que, bombardeando con neutrones núcleos del isótopo Uranio 235, se producía la fisión nuclear.

En esta reacción (que es una reacción en cadena) los núcleos de uranio se parten en dos núcleos de masas inferiores, emiten radiaciones y liberan energía en forma de calor y se emiten dos o tres neutrones más, fig.1.2.

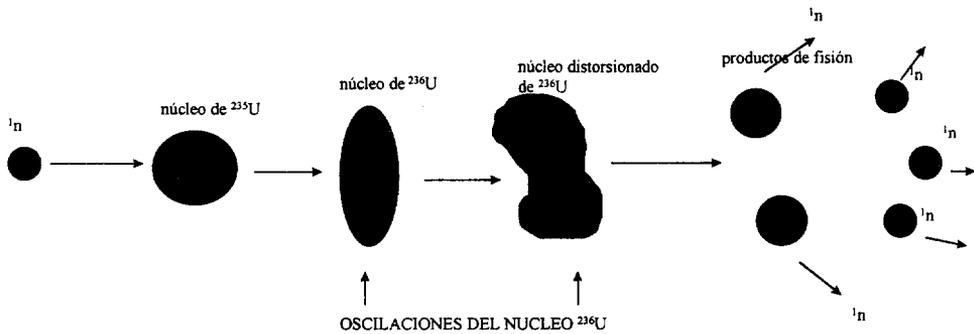


Fig. 1.2 Fisión nuclear del  $^{235}\text{U}$  según el modelo de la gota líquida

## 1.2 CENTRALES NUCLEARES

El centro de cualquier central nuclear es, desde luego, el reactor nuclear en el que se libera la energía de la fisión del  $^{235}\text{U}$ . la energía se libera en forma de calor, que se usa para a producir vapor de agua. El vapor, a su vez, se usa para generar electricidad con un equipo eléctrico convencional.

En un reactor se puede emplear como combustible uranio natural, o sea una mezcla de isótopos  $^{238}\text{U}$  ( 99.3%) y  $^{235}\text{U}$  (0.7%), pero lo más común es que los reactores de fisión nuclear utilicen uranio enriquecido, que contiene aproximadamente 3% de  $^{235}\text{U}$ . Desde luego, el  $^{235}\text{U}$  no es el único isótopo fisionable, existen otros como el  $^{239}\text{Pu}$  y el  $^{233}\text{U}$ .

### 1.3 REPROCESAMIENTO DE COMBUSTIBLE

Cuando el combustible de un reactor nuclear se gasta, es necesario entonces realizar las recargas de combustible; esta etapa consiste en cambiar el combustible agotado por combustible enriquecido con el material fisionable.

La composición del material descargado (combustible gastado) no es fija, ya que no sólo está presente el material que no se fisionó ( $^{235}\text{U}$ ,  $^{239}\text{Pu}$ , ...) sino también grandes cantidades de productos de fisión. Es entonces cuando el material gastado pasa a la etapa de reprocesamiento de combustible. Dicha etapa tiene como fin, por un lado, recuperar los isótopos fisionables para volver a usarlos como combustible nuclear y, por otro lado, de ser posible, recuperar individualmente los productos de fisión como lo son el  $^{137}\text{Cs}$  y el  $^{90}\text{Sr}$  para usarlos como fuentes de radiación (Benedict, 1981). En la fig. 1.3 se muestra un esquema general de la etapa de reprocesamiento, las operaciones físicas y químicas que se marcan en el esquema pueden ser de lo más variadas.

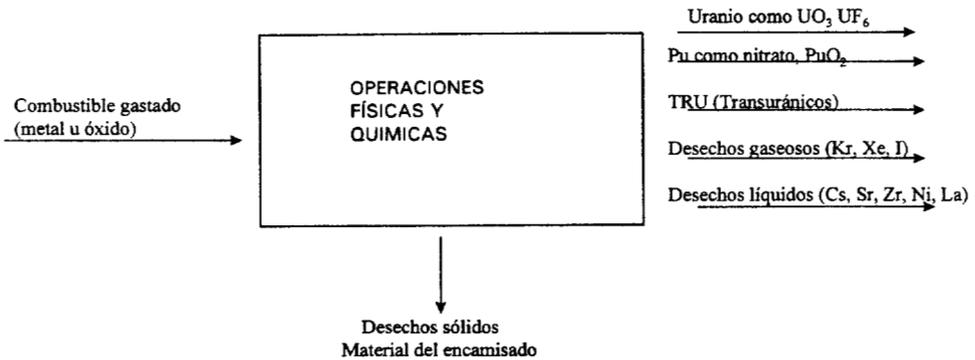


Fig. 1.3 Tratamiento del combustible nuclear gastado.

#### 1.4 FISION NUCLEAR Y PRODUCTOS DE FISION

La fisión del uranio-235 se puede describir por medio de la siguiente ecuación:



en donde  $F_1$  y  $F_2$  son dos de los núcleos originados por la fisión y que pueden tener diferentes números de masa. En la mayoría de los casos estos núcleos son de naturaleza radiactiva. La figura 1.4 muestra la producción de productos de fisión en función del número de masa. El  ${}^{137}\text{Cs}$  pertenece al conjunto de isótopos con número de masa entre 128 y 157 que tiene un alto rendimiento como producto de fisión



Fig. 1.4 Productos de la fisión nuclear del  $^{235}\text{U}$ .

Aún cuando muchos de estos isótopos tienen alguna aplicación en un proceso subsecuente, por lo general se consideran como desechos radiactivos de difícil manejo. Por lo tanto es necesario separarlos de los efluentes.

Los desechos radiactivos no sólo provienen de un proceso de fisión nuclear sino también de los procesos para producir radioisótopos en centros de investigación, medicina e industria, así como de la clausura de las instalaciones que han finalizado su vida útil.

Los desechos producidos en las instalaciones radiactivas y nucleares sólidos, líquidos o gaseosos. Los desechos radiactivos pueden ser de alta, mediana o baja concentración y de larga, mediana o corta vida media. La vida media es el tiempo que tarda cierta cantidad de material radiactivo en perder la mitad de su actividad. Los desechos líquidos generalmente son de mediana o corta vida media, aunque existen excepciones como la del Cs-137 en solución, que posee una vida media de 30 años.

## 1.5 CARACTERISTICAS DEL CESIO 137

Las características más importantes que le dan al  $^{137}\text{Cs}$  el carácter de contaminante de alto riesgo dentro de la industria nuclear son:

Vida media: 30 años

Emisor:  $\gamma$

Energía emitida (0.661 MeV)

Producción: Fisión nuclear

El decaimiento del  $^{137}\text{Cs}$  es un típico decaimiento beta-gamma y se representa en la figura 1.5, se puede observar que el  $^{137}\text{Cs}$  emite una partícula  $\beta$ , pasando a un estado metaestable del  $^{137}\text{Ba}$ , que a su vez emite radiación gamma para pasar a su estado estable ( $^{137}\text{Ba}$ ).

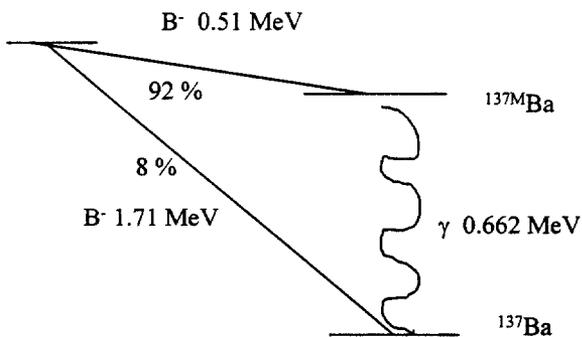


Fig. 1. 5 Decaimiento beta- gamma del  $^{137}\text{Cs}$

## 1.6 TRATAMIENTO DE DESECHOS RADIATIVOS

El uso de los radioisótopos, en la medicina, la industria, y más particularmente el desarrollo de la industria nuclear para generar energía ha provocado un incremento en la cantidad de desechos radiactivos. En la actualidad se tiene experiencia para emplear diversos métodos en el tratamiento y el acondicionamiento de los desechos radiactivos. Un esquema global de la gestión de desechos radiactivos incluye las siguientes etapas: recolección y separación, caracterización, tratamiento, acondicionamiento y almacenamiento temporal (interino), Transporte, Disposición final en un cementerio.

En lo que se refiere al tratamiento de los desechos radiactivos y más específicamente a los desechos radiactivos en estado líquido, éstos generalmente se almacenan por algún tiempo en tanque especiales. Sin embargo, siempre existe el peligro de derrame, goteo, etc. Por esta razón se ha hecho un gran esfuerzo para desarrollar procesos adecuados para tratar este tipo de efluentes. Algunos de los existentes y más utilizados son:

- i) Calcinación por calor radiante: El proceso consiste en la alimentación del agua contaminada a través de válvulas neumáticas en el domo de una torre mientras las paredes de la torre se calientan a 850 °C, al pasar una corriente de voltaje a través de toda la columna. De esta manera se logra evaporar el solvente, quedando en la parte inferior de la torre un residuo que, en la mayoría de los casos, es una mezcla de óxidos (de los elementos radiactivos que contiene el agua contaminada).
- ii) Fijación en material cerámico: En este proceso, el agua radiactiva se absorbe en materiales cerámicos. El proceso involucra la preparación de un material altamente poroso, el cual se calcina a 1100 °C, después se sumerge varias veces en el agua radiactiva y se seca varias veces, finalmente el material se trata a 1300 °C para fijar permanentemente los radionúclidos en el material cerámico, destruyendo su red. Así los átomos radiactivos quedan ocluidos y no pueden desorberse.

iii) Intercambio iónico: El intercambio iónico es un tratamiento muy utilizado para retener especies radiactivas. Los materiales que se usan como intercambiadores son de lo más variado, existen resinas orgánicas, polímeros inorgánicos, óxidos, etc.

Una variante para el tratamiento de los desechos radiactivos consiste en retener las especies radiactivas en el interior de las redes cristalinas de ciertos sólidos. Una vez captada la especie radiactiva en el sólido cristalino, se le da un tratamiento térmico con el fin de destruir la red cristalina y asegurarse de que la especie radiactiva no saldrá de ella. Debido a la estructura que presentan algunos aluminosilicatos cristalinos, como las arcillas y las zeolitas, estos materiales se han estudiado como intercambiadores iónicos en la retención de iones radiactivos (Bulbulian et al, 1993).

La sorción de especies radiactivas en zeolitas se ha aplicado ya con bastante éxito, por ejemplo, en las operaciones de limpieza en el accidente de Three Mile Island, U.S.A. El agua contaminada (que contenía  $^{137}\text{Cs}$  y  $^{90}\text{Sr}$ ) se bombeó a través de una serie de columnas empacadas con 10 m<sup>3</sup> de una mezcla de zeolitas (naturales y sintéticas). Cuando una columna se saturaba era reemplazada por otra. Con este procedimiento se trataron 0.6 millones de galones de agua contaminada y se eliminaron aproximadamente 0.5 millones de curies de radiactividad (Roskill, 1988).

iv) Depósito de desechos radiactivos en suelos: La capacidad de los suelos para retener especies radiactivas ha sido aprovechada para depositar desechos líquidos con baja actividad.

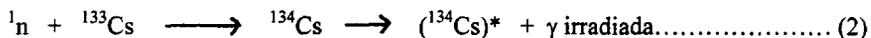
La retención de especies radiactivas se lleva a cabo al menos por tres mecanismos (Justin, 1970):

- 1.- Adsorción por material coloidal
- 2.- Intercambio iónico (principalmente con el material arcilloso presente en el suelo)
- 3.- Precipitación al reaccionar con cationes polivalentes con suelos alcalinos o con el dióxido de carbono disuelto.

Cuando se elige el procedimiento de disponer de los desechos radiactivos en el material arcilloso presente en suelos, resulta interesante estudiar la migración de los radionúclidos en los materiales del suelo. El-Naggar (1990) estudió la sorción de  $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{60}\text{Co}$ ,  $^{74}\text{Am}$  y  $^{152}\text{Eu}$  en varias muestras de suelo arcilloso. En este estudio se mostró que la sorción depende de factores como el pH, la competencia entre iones presentes, la composición del suelo, etc. En el caso del  $^{137}\text{Cs}$  se encontró que el pH poseía mayor influencia en el proceso de sorción y que existen otros factores como la presencia de agentes complejantes (ácido húmico) de los cuales no depende la sorción de  $^{137}\text{Cs}$  en suelos arcillosos.

### 1.7 REACCION (n, $\gamma$ ) PARA LA PRODUCCION DE RADIOISOTOPOS

Este tipo de reacción consiste en que un núcleo blanco captura una partícula incidente (neutrón) y forma, por una captura radiativa, un núcleo compuesto excitado. Este a su vez, por emisión de radiación gamma, se transforma en otro núcleo en un estado menos excitado. En la parte experimental del presente trabajo se usó la siguiente reacción para la preparación de  $^{134}\text{Cs}$ .



que se expresa más comúnmente en la siguiente forma:



El  $^{134}\text{Cs}$  a su vez decae de acuerdo con el siguiente diagrama:

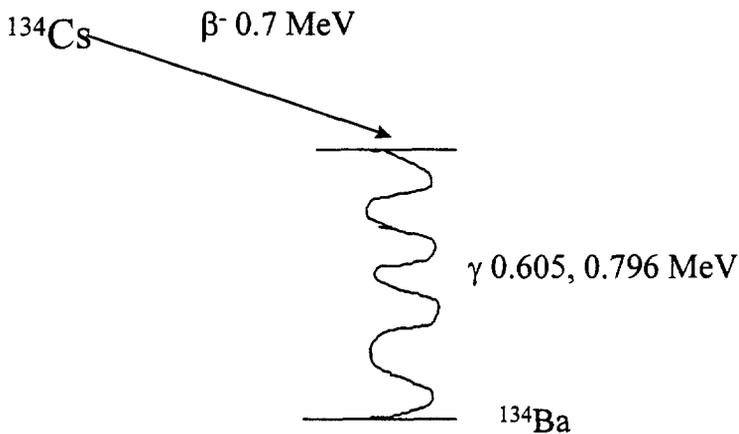


Fig. 1.6 Decaimiento beta-gamma del  $^{134}\text{Cs}$

### 1.8 DETECCION DE LA RADIATIVIDAD

La detección de la radiactividad se basa en el efecto que produce dicha radiación sobre la materia con la que interacciona. Los métodos más empleados utilizan placas fotográficas, detectores por ionización en gases, centelladores, detectores semiconductores, termoluminiscentes, etc.

A continuación se describen brevemente los diferentes tipos de detectores:

## **Detectores por ionización en gases**

El paso de un fotón, neutrón o partícula cargada a través de la materia, puede ser capaz de extraer un electrón de un átomo o molécula neutra, dando lugar a la formación de un par de iones. Las partículas cargadas como las alfa y las beta, producen pares de iones en forma directa. Los fotones y los neutrones producen pares de iones por acción indirecta, ya que no tienen carga eléctrica.

Uno de los sistemas más empleados en la detección de la radiación se basa en la recolección de los iones que ésta produce al interaccionar con la materia. El dispositivo adecuado para coleccionar los iones es de diseño sencillo ya que, con dos electrodos cargados, los iones se dirigen a ellos y son colectados, particularmente cuando se aplica una diferencia de potencial eléctrico.

## **Detectores por centelleo**

Este tipo de detectores utiliza el hecho de que las radiaciones, al interaccionar con ciertos materiales, emiten luz. La cantidad de luz emitida es proporcional a la cantidad de radiación incidente. Con la ayuda de un tubo fotomultiplicador se pueden contar los destellos luminosos producidos por la radiación. Los centelleadores sólidos se construyen de diversas formas y dimensiones según las necesidades específicas.

El detector sólido más usado en la actualidad es un cristal de NaI(Tl). Los detectores de centelleo presentan varias ventajas frente a otros detectores para contar radiación gamma.

Las más importantes son las siguientes: mayor eficiencia de conteo, tiempo de resolución menor, las correcciones por tiempo muerto son despreciables para conteos menores que un millón de cuentas por minuto y la estabilidad es mayor.

## **Detectores semiconductores**

Al incidir las radiaciones sobre los materiales semiconductores (por ejemplo germanio hiperpuro, silicio dopado con litio, etc) se producen pulsos eléctricos que pueden medirse. Es común que este tipo de detectores esté acoplado a un analizador multicanal. Este tipo de detectores son de alta precisión y se utilizan sobre todo en espectrometría de energía.

### **1.9 ARCILLAS**

Los filosilicatos (del griego “phullon” que significa lámina) constituyen la mayor parte de los minerales arcillosos. Desde el punto de vista químico, la arcilla es un sílico aluminato hidratado, es decir, está compuesto de silicio, aluminio, oxígeno e hidrógeno. Con la ayuda de técnicas de análisis como la difracción de rayos X y la microscopía electrónica (acoplada a la difracción de electrones) y, debido a que las arcillas son compuestos cristalinos, ha sido posible estudiar la estructura de las arcillas.

#### **1.9.1 ESTRUCTURA LAMINAR DE LAS ARCILLAS**

La unidad básica de los silicatos es el ion  $(\text{SiO}_4)^{4-}$  el cual se dispone en el espacio en forma de tetraedro :

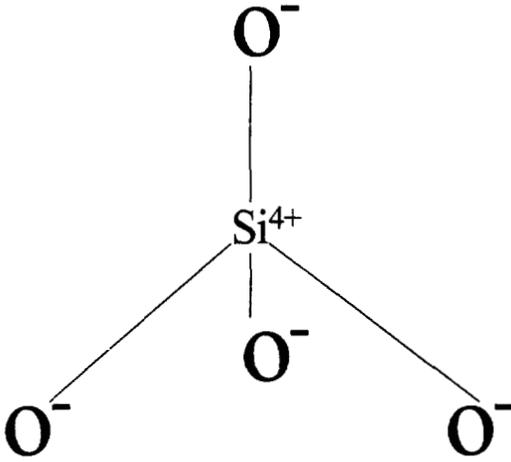


Fig. 1.7 Estructura del ion ortosilicato

Como se puede ver el átomo de Silicio se encuentra saturado, mientras que los átomos de oxígeno aún poseen una carga negativa para enlazarse a otro átomo con carga positiva. Se pueden unir entonces varios tetraédros entre sí, y las posibilidades de combinación son muy. En la siguiente figura se reúnen todas las posibles combinaciones de tetraedros que dan origen a diversas geometrías, cada una de estas geometrías corresponde a un silicato en particular.

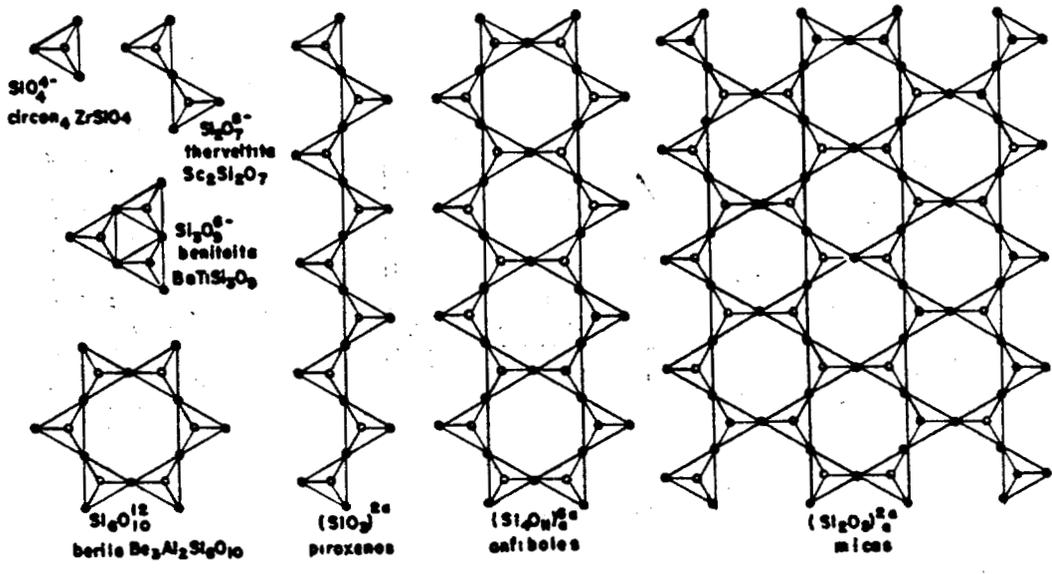


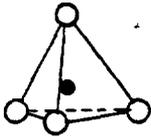
Fig. 1.8 Proyección de las estructuras de los silicatos, en donde ● = oxígeno

○ = silicio

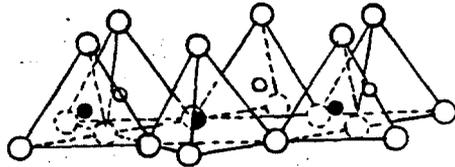
La unión de varios tetraedros entre sí da lugar a la formación de hojas. A la repetición de anillos de seis tetraedros sobre un plano se le conoce como una hoja tetraédrica (tipo T)

De igual manera que se pueden unir tetraedros en los silicatos, se pueden unir otros cuerpos geométricos, como es el caso de los octaedros en los compuestos de aluminio. Al unir octaedros se obtiene “una hoja octaédrica” (tipo O).

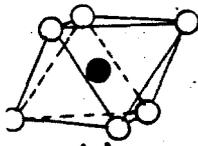
Tetraedro de  $\text{SiO}_4$



HOJA TETRAEDRICA



Octaedro de  $\text{AlO}_3$



HOJA OCTAEDRICA

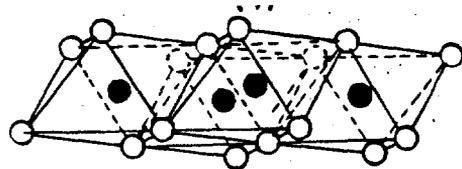
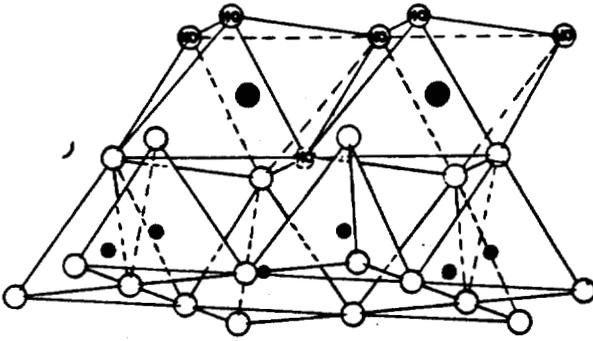
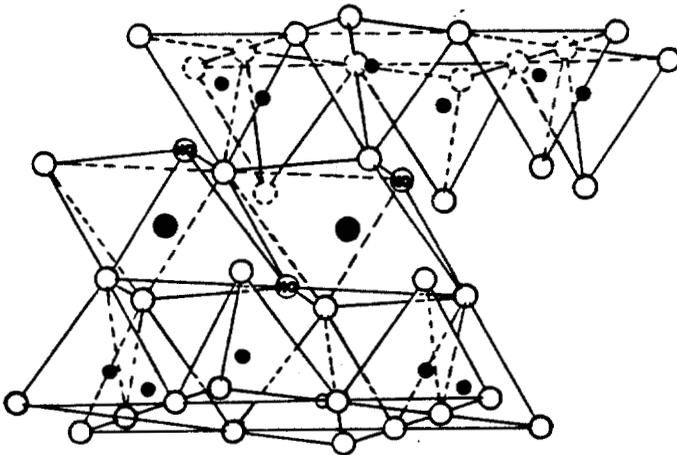


Fig. 1.9 Hoja octaédrica y tetraédrica en las arcillas

La combinación de dos hojas, ya sea del mismo tipo o de diferente dan origen a "láminas".  
Dependiendo de la combinación de las hojas se pueden tener láminas (y arcillas) de tipo  
T-O (también llamadas 1 :1) o láminas T-O-T (2 :1).



LAMINA 1:1



LAMINA 2:1

Fig. 1.10 Dos diferentes tipos de láminas en la clasificación de las arcillas donde O = oxígeno, ● = silicio, ● = aluminio.

## 1.9.2 MONTMORILLONITA

Entre las arcillas de tipo 2 :1 destaca la montmorillonita cuyo nombre se deriva del francés montmorillon, lugar de Francia en donde se encontró esta arcilla en 1874. La composición química de una arcilla montmorillonita (cálcica) es la siguiente :



En la formula anterior n depende del grado de hidratación de la arcilla, este factor junto con la naturaleza de los cationes compensadores determinan la magnitud del espacio interlaminar. La sustitución de aluminio (octaédrico) y silicio (tetraédrico) por un catión de menor carga eléctrica, por ejemplo  $\text{Mg}^{++}$  origina una deficiencia de carga. Cabe mencionar que en el caso de la montmorillonita la mayoría de las sustituciones se compensa por los cationes interlaminares (en este caso  $\text{Ca}^{++}$ ). Este efecto es el responsable de las propiedades más importantes de la montmorillonita: la capacidad de intercambio catiónico, la adsorción de moléculas polares, etc.

La figura 1.11 muestra un esquema bidimensional de la montmorillonita (plano bc), también se han especificado los átomos que componen cada hoja (tetraédrica y octaédrica), así como un ejemplo de catión interlaminar y su distancia interplanar.

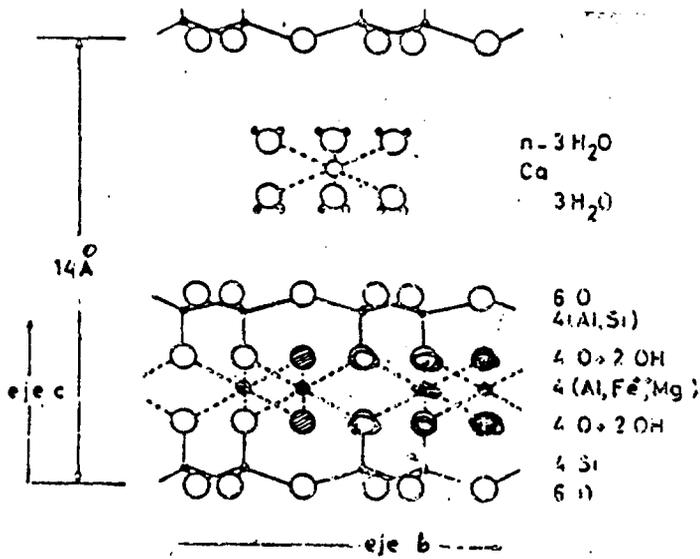


Fig. 1.11 Estructura bidimensional de la montmorillonita (plano bc).

Debido a que las moléculas de agua y orgánicas se intercalan fácilmente entre las láminas de la montmorillonita, ésta tiene aplicaciones que van desde la extracción de esencias naturales hasta la fabricación de catalizadores para procesar los hidrocarburos derivados del petróleo. Debido a su versatilidad es, seguramente, un material adecuado para retener elementos radiactivos (Olguín, 1994).

## **1.10 TECNICAS DE CARACTERIZACION**

### **1.10.1 DIFRACCION DE RAYOS X**

Los patrones de difracción de rayos X de un sólido cristalino se pueden usar de manera cualitativa para identificar la fase cristalina de interés así como la existencia de otras fases cristalinas y de manera cuantitativa para determinar el grado de pureza, cristalinidad y parámetros de la celda unitaria.

En la práctica, la identificación de los compuestos se hace por comparación con los datos reportados por el Joint Committee of Powder Difraccion Standards (JCPDS). En el estudio de las arcillas por difracción de rayos x es común basarse en el estudio de la reflexión 001, ya que esta reflexión da información acerca de los cambios en la dirección del eje c, estos cambios se relacionan directamente con el espacio interlamilar en las arcillas y por lo tanto con la presencia de ciertos cationes.

### **1.10.2 ESPECTROFOTOMETRIA IR**

La espectrofotometría IR es útil en el estudio de las arcillas ya que es una técnica eficaz para decidir sobre la presencia de moléculas de agua y grupos hidróxido. Esta técnica es muy útil en el estudio de las arcillas ya que es muy sensible a la presencia de protones (Srasra, 1987), además de que existen bandas bien definidas que caracterizan un determinado grupo de arcillas. Por ejemplo, se ha mostrado que las bandas que aparecen a 3620 y 915  $\text{cm}^{-1}$  corresponden a la vibración de los enlaces Al-OH y este grupo funcional es característico de una arcilla dioctaédrica (Caillere, 1982), es decir una arcilla cuyas láminas estructurales se componen de dos hojas tetraédricas y una hoja octaédrica.

Generalmente, en espectroscopía IR, la asignación de bandas se hace comparando los espectros con un espectro de referencia. En el caso de las arcillas es común recurrir a los espectros publicados por Farmer (1974), Van Der Marel y Beutelspacher (1976).

### **1.10.3 ANALISIS TERMOGRAVIMETRICO**

En un análisis termogravimétrico (TGA) se puede seguir la variación de peso de un cierto compuesto al variar la temperatura. Este análisis generalmente se hace en atmósfera inerte para evitar la oxidación de las especies químicas. En el caso de las arcillas esta técnica es muy útil para constatar el grado de hidratación que tienen las arcillas (Mering, 1946).

### **1.10.4 ESPECTROSCOPIA GAMMA**

La radiación gamma y en general cualquier tipo de radiación emitida por núcleos radiactivos produce un efecto al interaccionar con la materia. El mecanismo de la absorción de los rayos gamma es muy diferente del mecanismo de absorción de partículas cargadas debido al mayor poder de penetración que tienen las radiaciones gamma. Los tres efectos producidos en una interacción radiación-materia son: efecto Compton, efecto fotoeléctrico y producción de pares, figura 1.12.

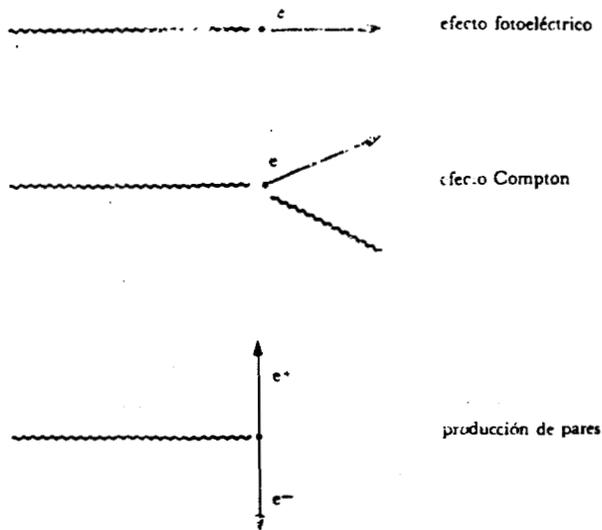


Figura 1.12 Las tres maneras principales en que interaccionan los rayos  $\gamma$  con la materia.

En los tres casos citados y para el mismo material la magnitud del efecto dependerá de la cantidad de radiación así como de la energía de la radiación emitida. La espectroscopía gamma se basa en el hecho de que un radionúclido en particular emite radiación con una energía bien definida, pudiéndose así identificar los radionúclidos correspondientes. Aún más, con la ayuda de un patrón, se puede cuantificar la concentración de isótopos radiactivos. A manera de ejemplo se ha incluido el espectro de energías del  $^{137}\text{Cs}$ , figura 1.13, en donde se han marcado las siguientes regiones:

Rayos X: Región donde se producen rayos X del  $^{137}\text{Ba}$  (isótopo estable al que decae el  $^{137}\text{Cs}$ ).

Región Compton: En esta región predomina el efecto Compton.

Pico de retrodispersión: Los fotones sólo se dispersan , sin que se produzca alguno de los tres efectos citados.

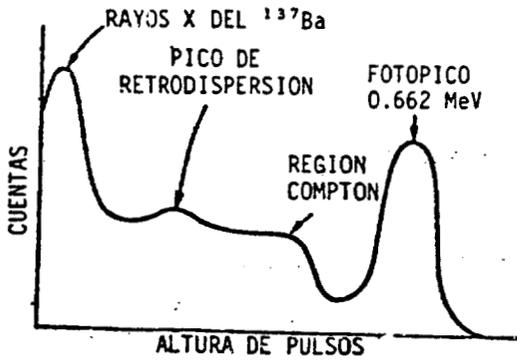


Fig. 1.13 Espectro de energías del  $^{137}\text{Cs}$ .

## 2. EXPERIMENTACION

### 2.1 MATERIAL UTILIZADO

Para determinar la capacidad de sorción de  $\text{Cs}^+$  de una arcilla mexicana se partió de los siguientes materiales :

- a) La arcilla natural, proviene de los yacimientos “Las Margaritas”, Durango, al norte de la República Mexicana. La relación  $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$  de esta arcilla es de 4.3, lo cual indica que es una arcilla dioctaédrica.
  
- b) Los reactivos analíticos utilizados tanto en la purificación de la arcilla como en el tratamiento de la misma fueron de la marca Merck y se usó agua desionizada para la preparación de las soluciones de  $\text{CsNO}_3$ .

### 2.2 METODOLOGIAS

#### 2.2.1 PREPARACIÓN DE $^{134}\text{Cs}$

Se eligió el  $^{134}\text{Cs}$  para utilizarlo como trazador en una solución acuosa de  $\text{CsNO}_3$ . Esta solución se usó posteriormente para determinar la capacidad de sorción de  $\text{Cs}^+$  de la arcilla. El procedimiento para la obtención del  $^{134}\text{Cs}$  fue el siguiente:

Se pesaron 50 mg de nitrato de cesio ( $\text{CsNO}_3$ ) y se colocaron en un contenedor de polietileno, que se selló y se colocó en una bolsa de polietileno que también se selló y se colocó entonces, en un contenedor de aluminio puro para irradiar con neutrones.

La muestra de  $\text{CsNO}_3$  se irradió 20 minutos en el reactor nuclear Triga Marck III en el agua cerca del núcleo, en una posición de irradiación fija (SIFCA). Una vez terminada la irradiación se dejó reposar 24 horas en la alberca del reactor con el propósito de que decayera el isótopo  $^{134m}\text{Cs}$  y todos los radioisótopos de vida

media corta, del orden de minutos, (aunque en muy bajas concentraciones  $^{16}\text{N}$  y  $^{19}\text{O}$ ). Finalmente se llevó la muestra al laboratorio de radioquímica para la preparación de la solución marcada con  $^{134}\text{Cs}$ .

### 2.2.2 SOLUCION MARCADA CON $^{134}\text{Cs}$

Se preparó una solución acuosa 0.05 N de  $\text{CsNO}_3$ . Se usaron 50 mg de  $\text{CsNO}_3$  irradiado según se describió en 2.2.1 para marcar la solución preparada.

### 2.2.3 SORCION DE IONES $^{134}\text{Cs}^+$

La capacidad de sorción de  $^{134}\text{Cs}^+$  de la arcilla se determinó de la siguiente forma : se colocaron 100 mg de arcilla en tubos para centrifugar y se le adicionaron 10 ml de solución marcada con  $^{134}\text{Cs}$ . Se agitó la mezcla, se separó el líquido del sólido y se midió la actividad de una alícuota de 5 ml de la solución remanente. Este procedimiento se repitió para diferentes tiempos de contacto y en cada ocasión se comparó la medida con la de una solución conocida.

La sorción se calculó utilizando la siguiente expresión :

$$A_{\text{rel}} = ((A_1 - A_2)/A_1) * 100 \dots\dots\dots (4)$$

en donde  $A_{\text{rel}}$  es la sorción relativa de  $^{134}\text{Cs}$ ,  $A_1$  y  $A_2$  representan la actividad de  $^{134}\text{Cs}$  en la solución antes y después del intercambio respectivamente. Los resultados obtenidos se expresaron en unidades de  $\text{meq } ^{134}\text{Cs}^+/\text{g}$  de mineral.

## **2.2.4 DESORCION DE IONES $^{134}\text{Cs}^+$ RETENIDOS PREVIAMENTE EN LA ARCILLA**

Con el propósito de determinar la estabilidad de la retención de  $^{134}\text{Cs}$  en la arcilla se midió el  $^{134}\text{Cs}^+$  desorbido de la arcilla después del intercambio con  $^{134}\text{Cs}^+$  al ponerla en contacto con agua pura. El proceso seguido fue el siguiente :

La arcilla tratada con la solución de  $^{134}\text{Cs}^+$  durante 14 días, se separó del líquido. Se secó el sólido a temperatura ambiente, se puso en contacto con agua desionizada y se midió la radiactividad de una alícuota de 5 ml en función del tiempo.

## **2.2.5 PURIFICACION DE LA ARCILLA**

La arcilla natural se purificó siguiendo dos técnicas convencionales que se detallan a continuación:

### **2.2.5.1 SEDIMENTACION**

Se pusieron en contacto y con agitación vigorosa 1 L de solución 1 M de  $\text{CaCl}_2$  con 50 g de arcilla natural durante 24 horas, esto con el objetivo de saturar la arcilla con iones  $\text{Ca}^{++}$ . Al cabo de este tiempo y debido al tamaño de partícula de la arcilla (2-5 micrones) el material arcilloso formó una emulsión con la solución y las impurezas tendieron a precipitarse. Posteriormente la arcilla se separó por centrifugación.

Este proceso se repitió 10 veces; sin embargo según los análisis de difracción de rayos X no se observaron cambios considerables en la composición del mineral, por lo que se trató la arcilla ya purificada según esta técnica con el proceso que a continuación se describe.

#### **2.2.5.2 TRATAMIENTO ACIDO.**

Se preparó una solución buffer (pH=5) de ácido acético-acetato de sodio (en relación molar 1 : 2). Se pusieron en contacto 10 g de arcilla con 250 ml de la solución buffer. Se agitó e inmediatamente se observó el desprendimiento de gases: CO<sub>2</sub> por la descomposición de la calcita (CaCO<sub>3</sub>) que está presente como impureza en la arcilla natural según los análisis de difracción de rayos X. Una vez que la solución terminó de burbujear, se calentó lentamente sin llegar a la ebullición, esto para evitar una reacción violenta que podría traer como consecuencia una pérdida de muestra.

#### **2.2.6 TRATAMIENTO DE LA ARCILLA PARA MEJORAR LA SORCION**

La arcilla natural purificada se trató con hidróxido de sodio de acuerdo con la patente No. 4,542,002 (CORMA, A., 1985). Esta patente se usó inicialmente para mejorar la sorción de una sepiolita. El procedimiento seguido fue el siguiente: Se pesaron 8 g de arcilla y se le adicionaron 80 ml de una solución 2 molar de hidróxido de sodio. La mezcla se calentó hasta 220°C durante 4 horas y después se dejó enfriar a temperatura ambiente. El sólido obtenido se lavó con agua destilada y se secó en la estufa a 110°C durante 20 horas. A 1 gramo de este material se le agregaron 10 ml de una solución 0.6 M de KCl. La mezcla se mantuvo con agitación constante a temperatura ambiente y finalmente se lavó y se secó a 110°C durante 20 horas.

### **3. INSTALACIONES Y EQUIPO UTILIZADO**

#### **3.1 REACTOR NUCLEAR**

El reactor TRIGA MARK III del centro nuclear de México es un reactor de investigación, tipo piscina . Como combustible utiliza uranio enriquecido al 20 y al 70% y como moderador se usa hidruro de circonio.

Dentro del núcleo del reactor se cuenta con varias posiciones para irradiar :

- Sistema Fijo de Irradiación de Cápsulas (SIFCA). Se utiliza cuando se requiere irradiar simultáneamente un gran número de muestras durante tiempos largos (en esta posición el flujo aproximado de neutrones es de  $10^{12}$  n/cm<sup>2</sup> s)
- Sistema neumático de irradiación de cápsulas (SINCA). Se utiliza para la producción de radioisótopos de vida media muy corta (algunos segundos). En esta posición el flujo de neutrones es del orden de  $10^{13}$  n/cm<sup>2</sup> s)
- Dedal Central. Es el sitio con el flujo de neutrones más elevado, esta posición es útil si se requiere elevar la precisión del análisis.

#### **3.2 DIFRACTOMETRO DE RAYOS X**

Las arcillas se caracterizaron por difracción de rayos X (método de polvos) con un difractómetro Siemens D - 500 usando radiación K $\alpha$  de Cu (monocromador de haz difractado).

### **3.3 ESPECTROFOTOMETRO IR**

Los espectros IR se obtuvieron en un espectrofotometro IR Perkin Elmer Modelo 1600.

Las muestras se corrieron en forma de pastilla con KBr al 90% en peso.

### **3.4 ANALIZADOR TERMICO**

Las arcillas se analizaron térmicamente en un Simultaneous Thermal Analysis STA 409EP NIETZSCH.

La velocidad de calentamiento en el análisis termogravimétrico fue de 10° por minuto.

### **3.5 MEDIDA DE LA RADIATIVIDAD**

#### **A) DETECTOR DE GERMANIO HIPERPURO**

La identificación de  $^{134}\text{Cs}$  se hizo con un detector en estado sólido Ge/hiperpuro acoplado a un analizador de pulsos de 2048 canales.

#### **B) DETECTOR DE NaI(Tl)**

La medida de la radiactividad se efectuó con un detector de centelleo con cristal de NaI(Tl) acoplado a un monocanal Picker.

## **4. RESULTADOS Y DISCUSION**

### **4.1 CARACTERIZACION DE LA ARCILLA ANTES DEL PROCESO DE SORCION**

#### **4.1.1 DIFRACCION DE RAYOS X**

##### **A) ARCILLA NATURAL**

El difractograma del mineral se presenta en la figura 4.1 en el cual se han asignado los índices de Miller a las reflexiones encontradas. Las fases cristalinas identificadas en el mineral natural fueron montmorillonita, calcita y cuarzo.

Por la forma del pico correspondiente a la reflexión 001 (simétrica) en la montmorillonita, se deduce que los cationes interlaminares estaban distribuidos uniformemente y por tanto se esperaba que la arcilla pudiera ser un buen intercambiador iónico.

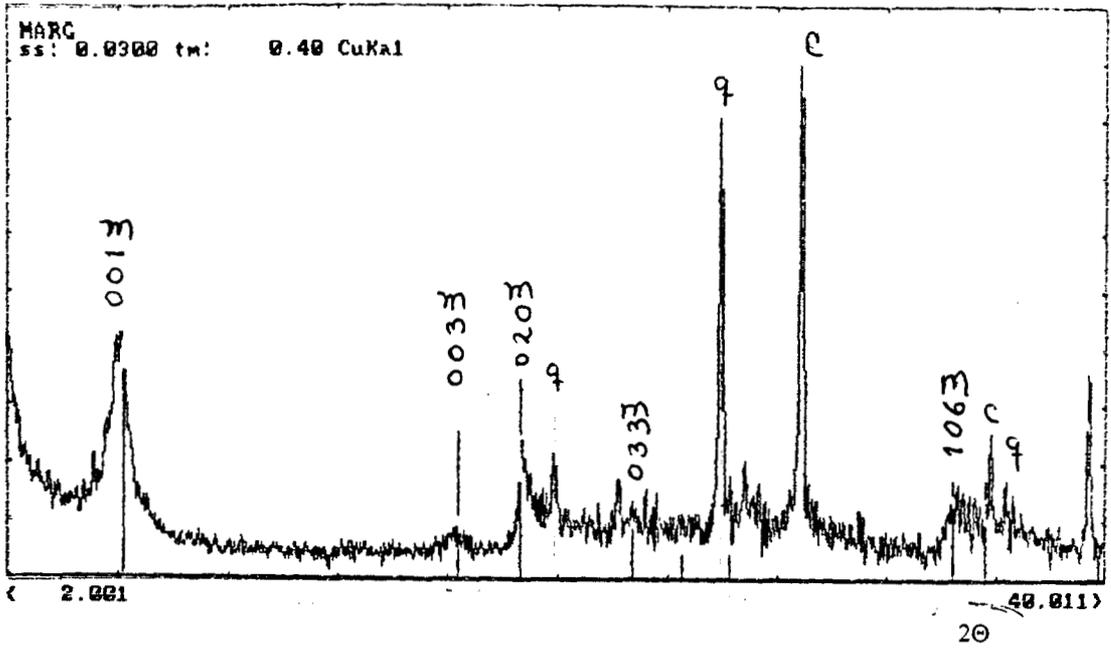


Fig. 4.1 Difractograma de la arcilla natural, los picos de difracción se han marcado con m (=montmorillonita), c(=calcita), q(=cuarzo)

## **B) ARCILLA PURIFICADA**

La figura 4.2 muestra el patrón de difracción de rayos X de la arcilla después del tratamiento especificado en 2.2.5.1 y 2.2.5.2. Al final del tratamiento se logró eliminar las impurezas cristalinas que se presentaban originalmente. Sin embargo, como consecuencia del tratamiento, la arcilla se encontró mezclada con acetato de sodio. Este compuesto se eliminó fácilmente por ser soluble en agua. Con 5 lavados con agua destilada fue posible purificar la arcilla tal y como se puede observar en el patrón de difracción de la figura 4.3.

Tomando en cuenta que el contenido de impurezas en la arcilla después de la purificación se ha reducido considerablemente y con el fin de tener una nomenclatura que no se confunda, la arcilla purificada se nombrará en adelante como montmorillonita cálcica.

## **C) ARCILLA TRATADA CON NaOH**

En la figura 4.4 se muestra el patrón de difracción de rayos X de la arcilla tratada con hidróxido de sodio. Se comprueba que en lo referente a la estructura cristalina no existen cambios apreciables con respecto al difractograma de la arcilla cálcica : el contenido de montmorillonita es casi el mismo y el tratamiento con NaOH no destruyó más que una fracción muy pequeña de la red de la montmorillonita, sólo los iones de compensación han cambiado (calcio por sodio). De aquí en adelante se nombrará la arcilla tratada con hidróxido de sodio como montmorillonita sódica.

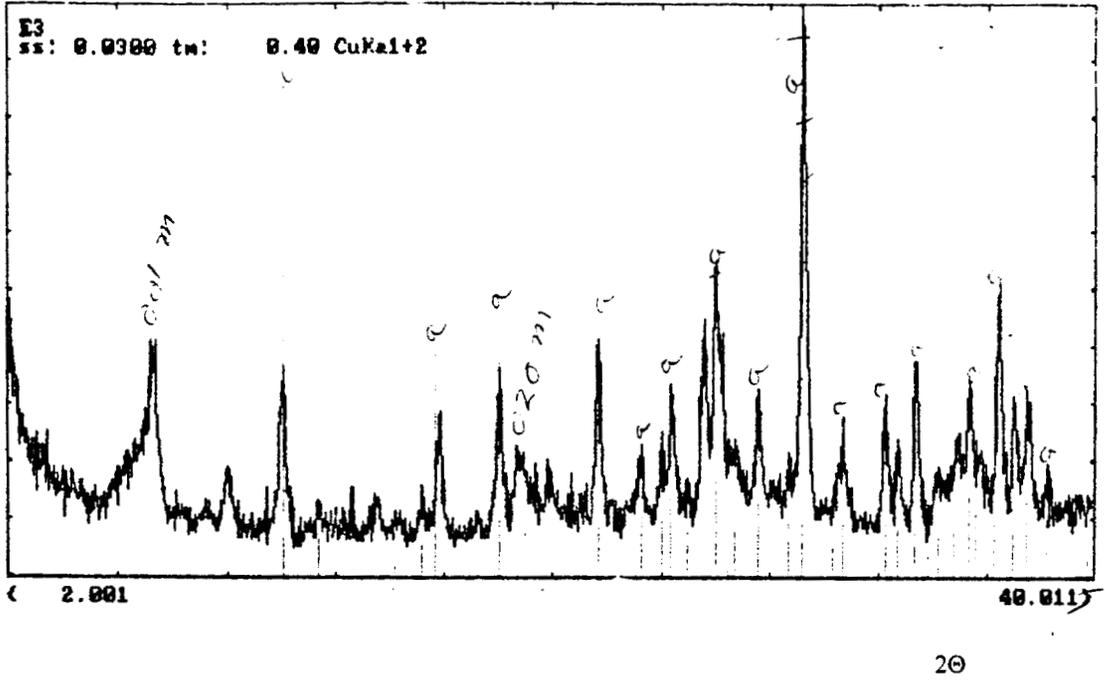
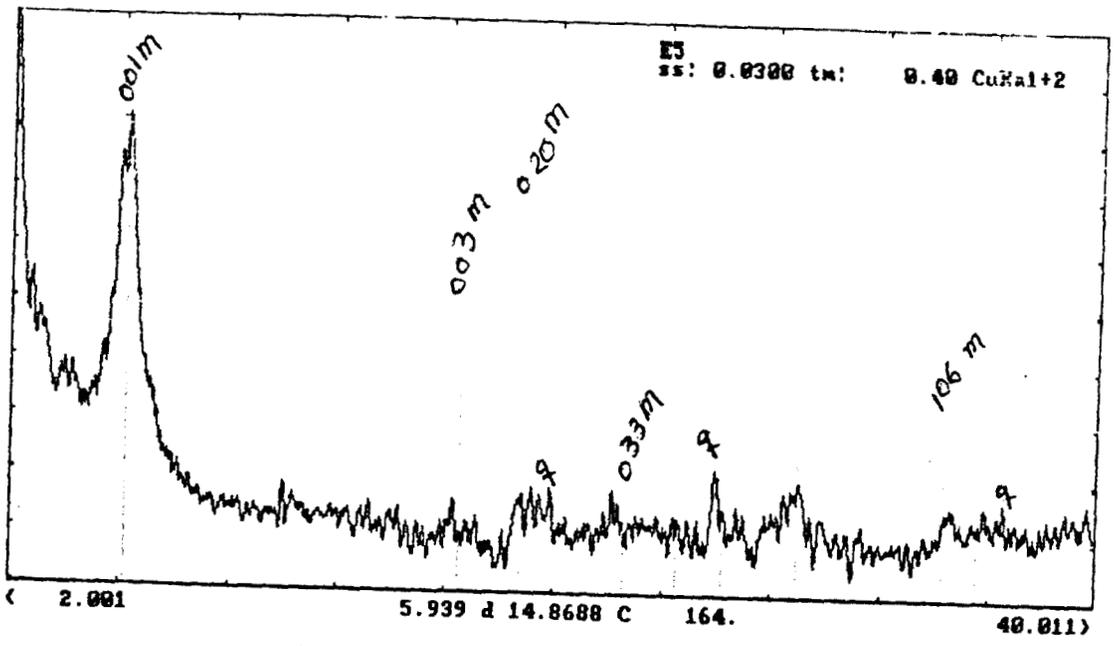


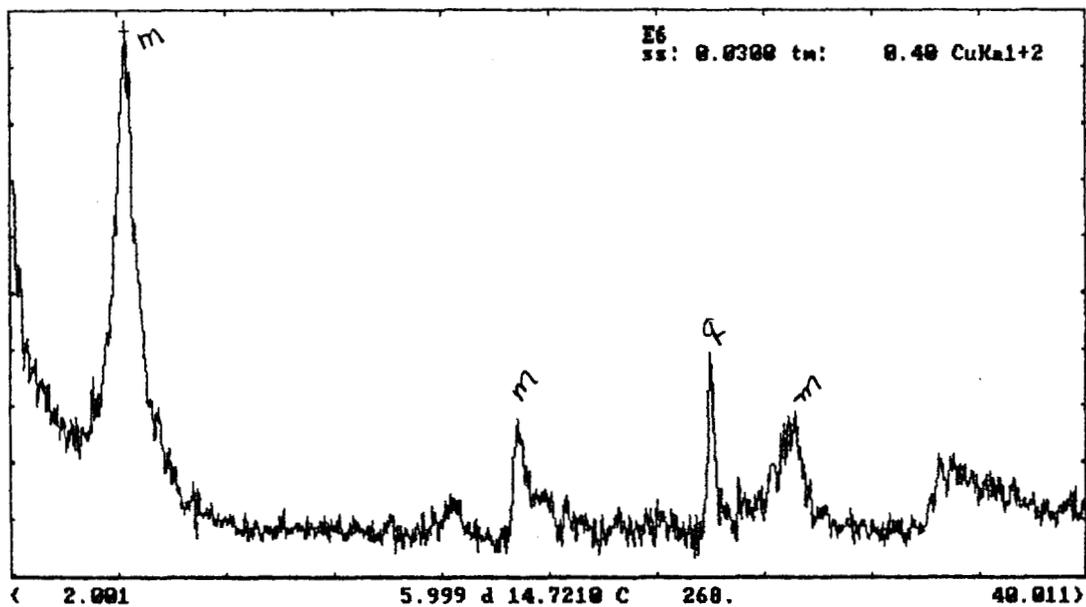
Fig. 4.2 Difractograma de la rcilla despues del tratamiento ácido. Los picos de difracción se marcaron con a (= acetato de sodio), m (= montmorillonita).

1



20

Fig. 4.3 Difractograma de la arcilla purificada . La letra m significa que el pico de difracción corresponde a montmorillonita y q que el pico se debe a cuarzo.



20

Fig. 4.4 Difractograma de la arcilla tratada con NaOH, en donde m (= montmorillonita), q (= cuarzo)

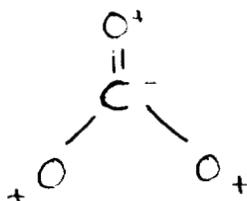
#### 4.1.2 ESPECTROFOTOMETRIA IR

El espectro IR de la arcilla natural se muestra en la figura 4.5. De acuerdo con Farmer (1974) se han asignado las bandas correspondientes a los siguientes grupos funcionales:

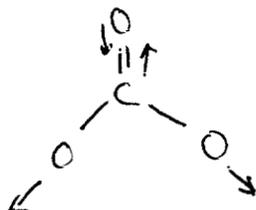
$\nu_1 = 797$ y $7778 \text{ cm}^{-1}$	vibración típica del $\text{SiO}_2$ (cuarzo)
$\nu_2 = 1031 \text{ cm}^{-1}$	vibración del ión silicato ( $\text{SiO}_4$ )
$\nu_3 = 453 \text{ cm}^{-1}$	vibración de $\text{CaCO}_3$ (calcita)
$\nu_4 = 3431 \text{ cm}^{-1}$	vibración OH
$\nu_5 = 3623 \text{ cm}^{-1}$	vibración Al-Al-OH
$\nu_6 = 872 \text{ cm}^{-1}$	vibración Fe(III) - Al-OH

Las vibraciones del ion carbonato están bien establecidas. Debido al carbonato de calcio (calcita) presente como impureza en la arcilla natural, se asignaron las siguientes frecuencias a su correspondiente modo normal de vibración :

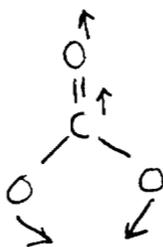
$$\nu_7 = 873 \text{ cm}^{-1}$$



$$\nu_8 = 1453 \text{ cm}^{-1}$$



$\nu_9 = 712 \text{ cm}^{-1}$



$\nu_{10} = 1797 \text{ cm}^{-1}$

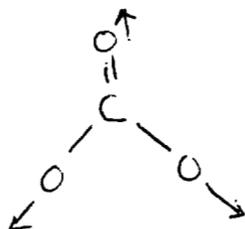


Fig. 4.6 Modos normales de vibración del ion carbonato

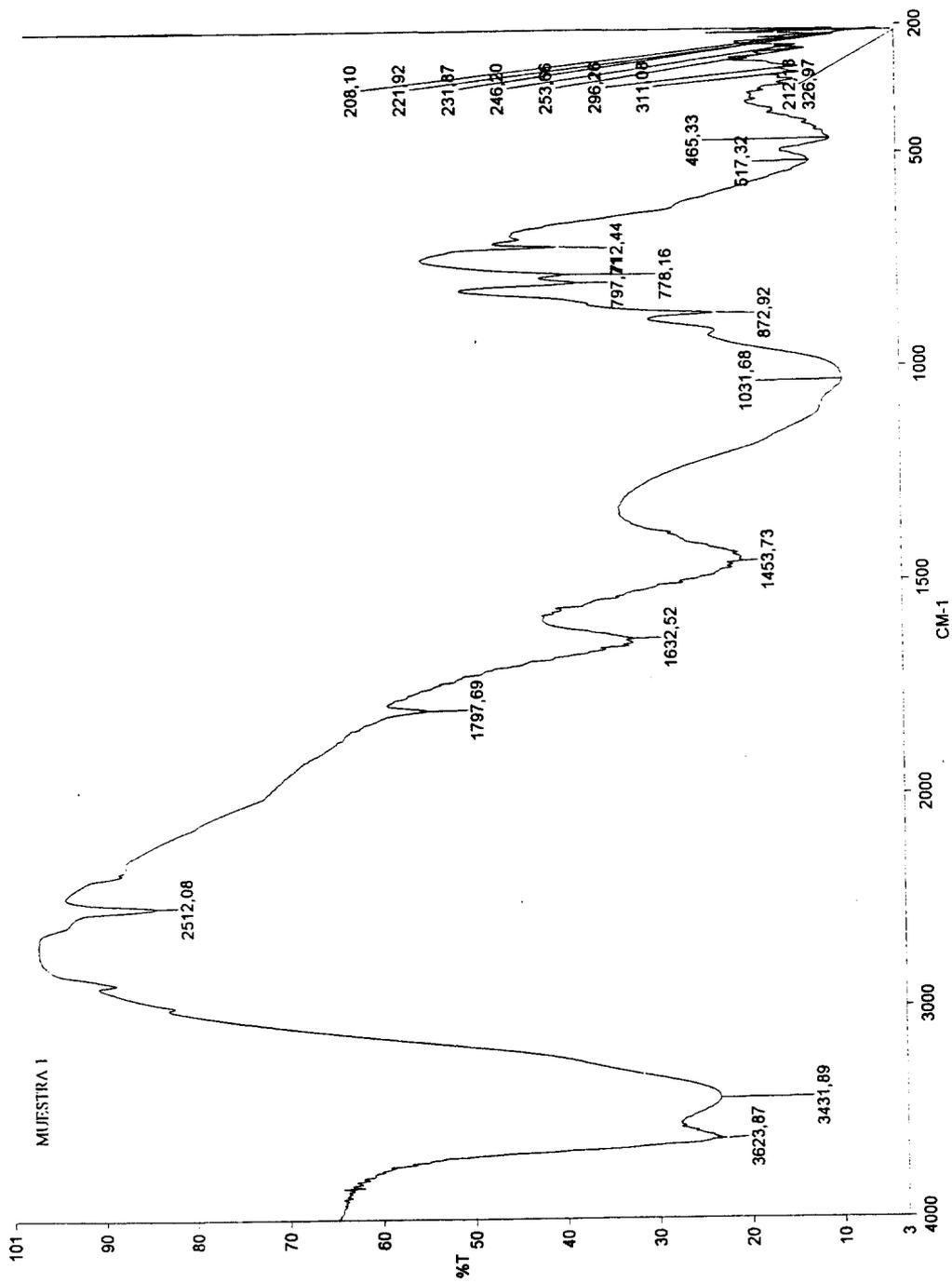


Fig. 4.5 Espectro IR de la arcilla natural.

De igual manera que se asignaron frecuencias de vibración en el ion carbonato, se asignaron frecuencias de vibración al ion ortosilicato, que como ya se mencionó anteriormente, dicho ion es la unidad primaria de los silicatos.

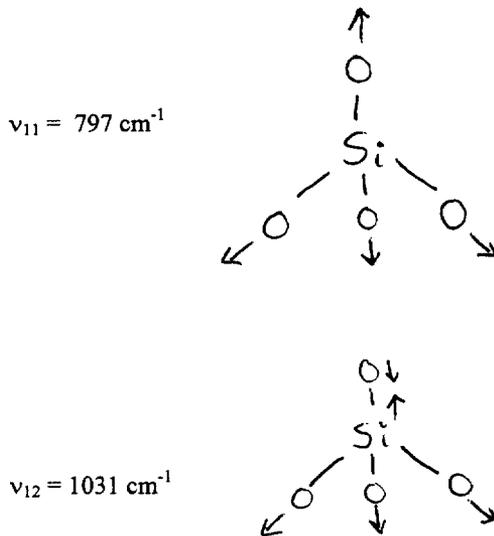


Figura 4.7 modos normales de vibración en el ion ortosilicato

### 4.1.3 ANALISIS TERMOGRAVIMETRICO

#### A) ARCILLA NATURAL

Los resultados del análisis termogravimétrico de la arcilla natural se presentan en la figura 4.8. El análisis termogravimétrico resultó estar formado por dos etapas de pérdida de peso, la primera ocurrió de 75 a 180 °C, mientras que la segunda comprendió el intervalo de 350 a 750°C. Las dos etapas se atribuyeron a pérdida de agua, la primera al agua molecular (fisisorbida) y la segunda al agua de constitución (estructural) (GREEN, 1957). La segunda etapa en que se pierde

agua comprende la salida del agua interlaminar, asociada a los cationes de compensación.

En el caso de la arcilla natural la pendiente de la curva se modifica al menos tres veces, esto puede deberse a la deshidratación de diferentes cationes interlaminares, presentes en la arcilla natural.

## **B) MONTMORILLONITA CALCICA**

Los resultados del análisis termogravimétrico de la montmorillonita cálcica se muestran en la figura 4.9, se pueden observar dos etapas bien definidas de pérdida de peso. La primera etapa, comprendida en el intervalo 70 - 190 °C corresponde a la pérdida de agua fisisorbida mientras que la segunda etapa (entre 450 y 780 °C) se atribuye a la salida del agua interlaminar de la arcilla.

Se puede notar que la forma de la curva que caracteriza la salida de agua interlaminar es diferente en la montmorillonita cálcica comparada con la forma de la curva en la arcilla natural. Para el caso de la montmorillonita cálcica la pendiente no varía demasiado ya que como se describió en la arcilla se saturó con iones  $\text{Ca}^{++}$  y, si acaso existen otros cationes interlaminares diferentes al  $\text{Ca}^{++}$ , su concentración es muy baja.

## **C) MONTMORILLONITA SODICA**

En la figura 4.10 se presentan los resultados del análisis termogravimétrico de la arcilla sódica. Al igual que en las otras muestras de arcilla, la curva se compone de dos etapas de pérdida de peso (agua). En el caso de esta arcilla el agua fisisorbida sale en el intervalo de temperatura de 80 a 160 °C mientras que el agua interlaminar sale entre 380 y 720 °C.

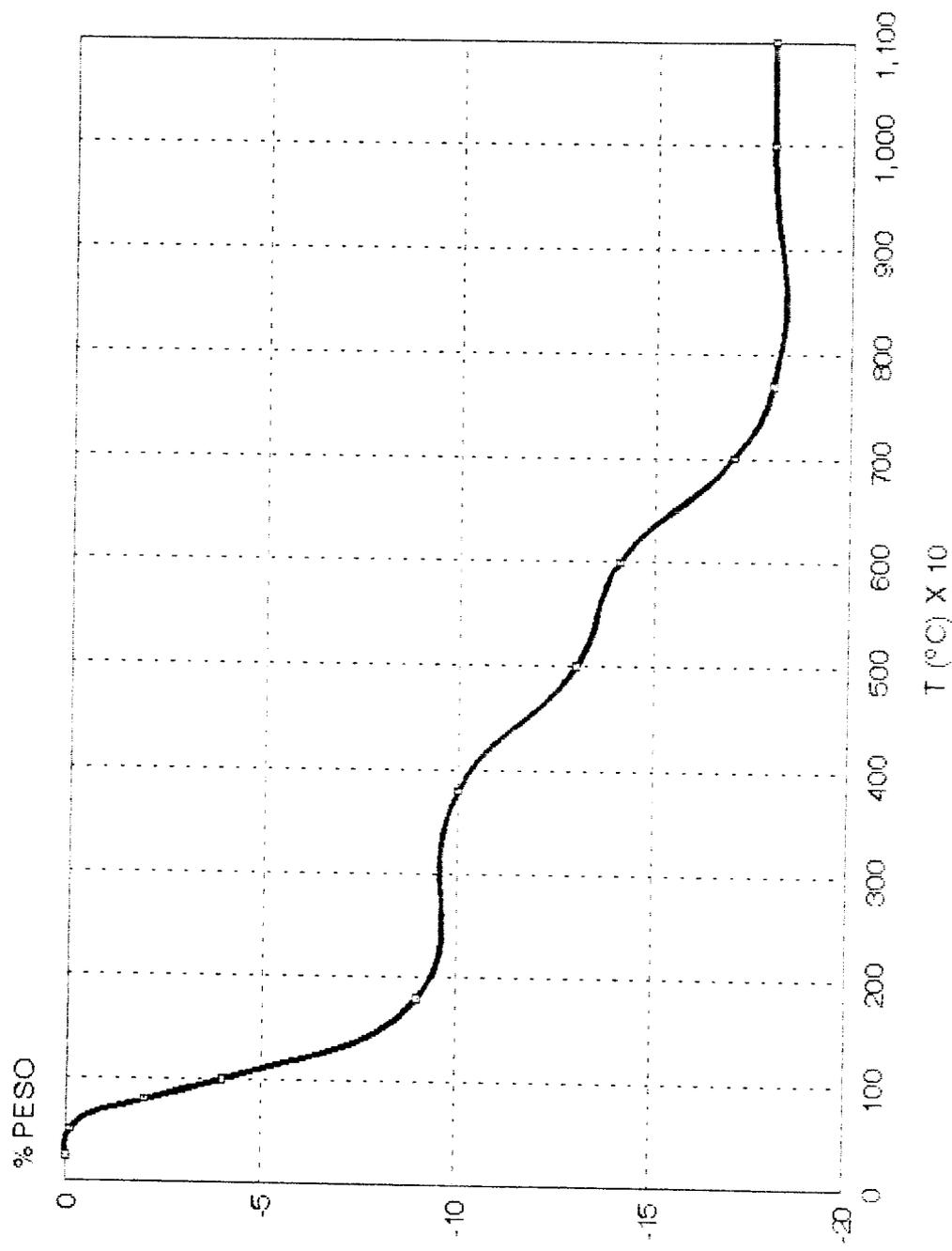


Fig. 4.8  
ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO DE LA ARCILLA NATURAL (% PESO VS. T)

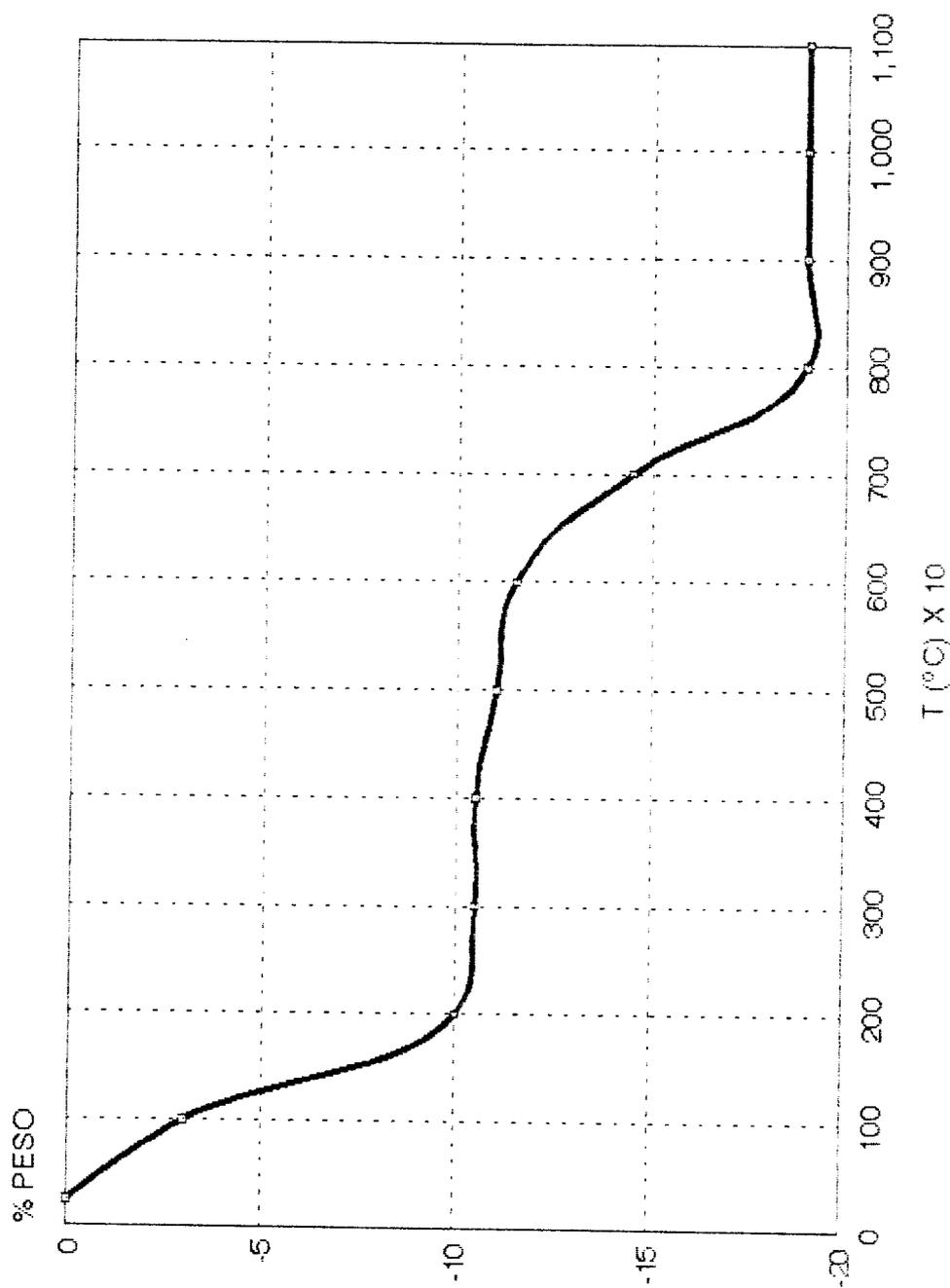


Fig. 4.9  
 ANALISIS TERMOGRAVIMETRICO (TGA) DE LA MONTMORILLONITA  
 CALCICA (% PESO Vs T)

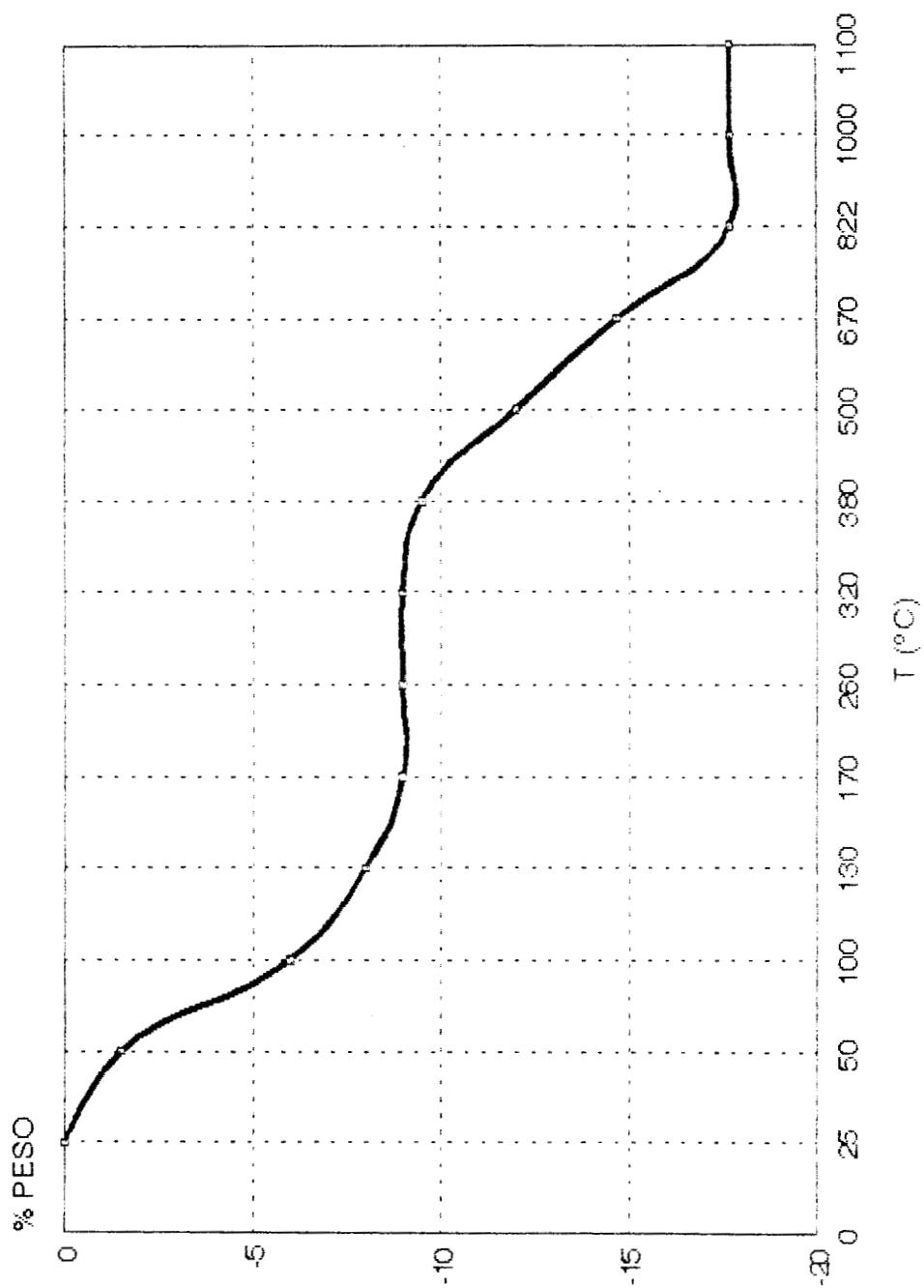


Fig. 4.10  
ANALISIS TERMOGRAVIMETRICO (TGA) DE LA MONTMORILLONITA  
SODICA (% PESO Vs T)

Cabe hacer notar que las temperaturas de deshidratación varían de una arcilla a otra, esto por la naturaleza de los cationes interlaminares que existen en una arcilla y otra.

## 4.2 SORCIÓN DE IONES $^{134}\text{Cs}^+$

### 4.2.1 EN ARCILLA NATURAL

La figura 4.11 muestra la sorción de  $^{134}\text{Cs}^+$  en la arcilla natural. Se puede observar que el proceso fue notablemente rápido al inicio, después siguió a una velocidad más baja hasta llegar a un equilibrio, que se caracterizó por no retener ni liberar  $^{134}\text{Cs}$  de la arcilla. En equilibrio se retuvieron 2.6 meq  $\text{Cs}^+$ /g mineral. Sin embargo, se sabe que la montmorillonita tiene una capacidad de intercambio catiónico de aproximadamente 1 meq/g arcilla, por ejemplo para una montmorillonita con composición  $\text{Si}_8(\text{Al}_{13.33}\text{Na}_{0.67})\text{O}_{20}(\text{OH})_4$  Van Olphen (1963) demostró que la montmorillonita tiene una capacidad de intercambio de 0.9 meq/g arcilla. Por otro lado se sabe que las impurezas presentes en la arcilla de "Margaritas" son inertes ante el intercambio catiónico. Por lo tanto, en el proceso que se efectuó existen al menos dos mecanismos de sorción, uno el intercambio catiónico responsable de la retención de cerca de 1 meq/g y otro, posiblemente, de adsorción responsable de la retención de aproximadamente 1.6 meq/g.

### 4.2.2 EN MONTMORILLONITA CALCICA

La curva de sorción de  $^{134}\text{Cs}^+$  en la montmorillonita cálcica se muestra en la figura 4.12 en donde se puede observar que en el equilibrio se retuvieron 0.72 meq/g arcilla, posiblemente por intercambio iónico, sin embargo no se descarta la posibilidad de que al igual que en la arcilla natural se haya presentado algún tipo de adsorción.

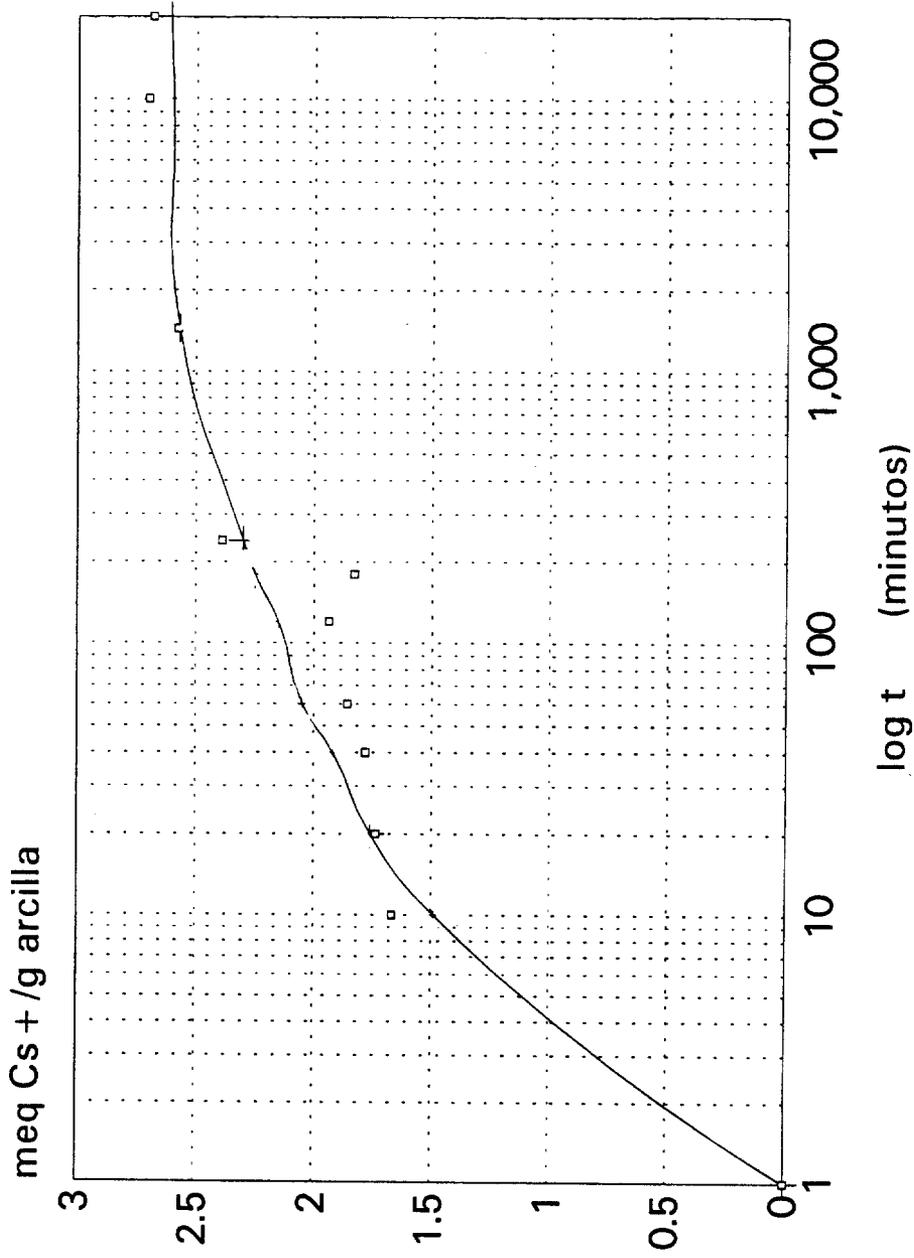


figura 4.11 meq Cs + /g arcilla vs. log t  
 Curva de sorcion de iones Cs + en la arcilla natural

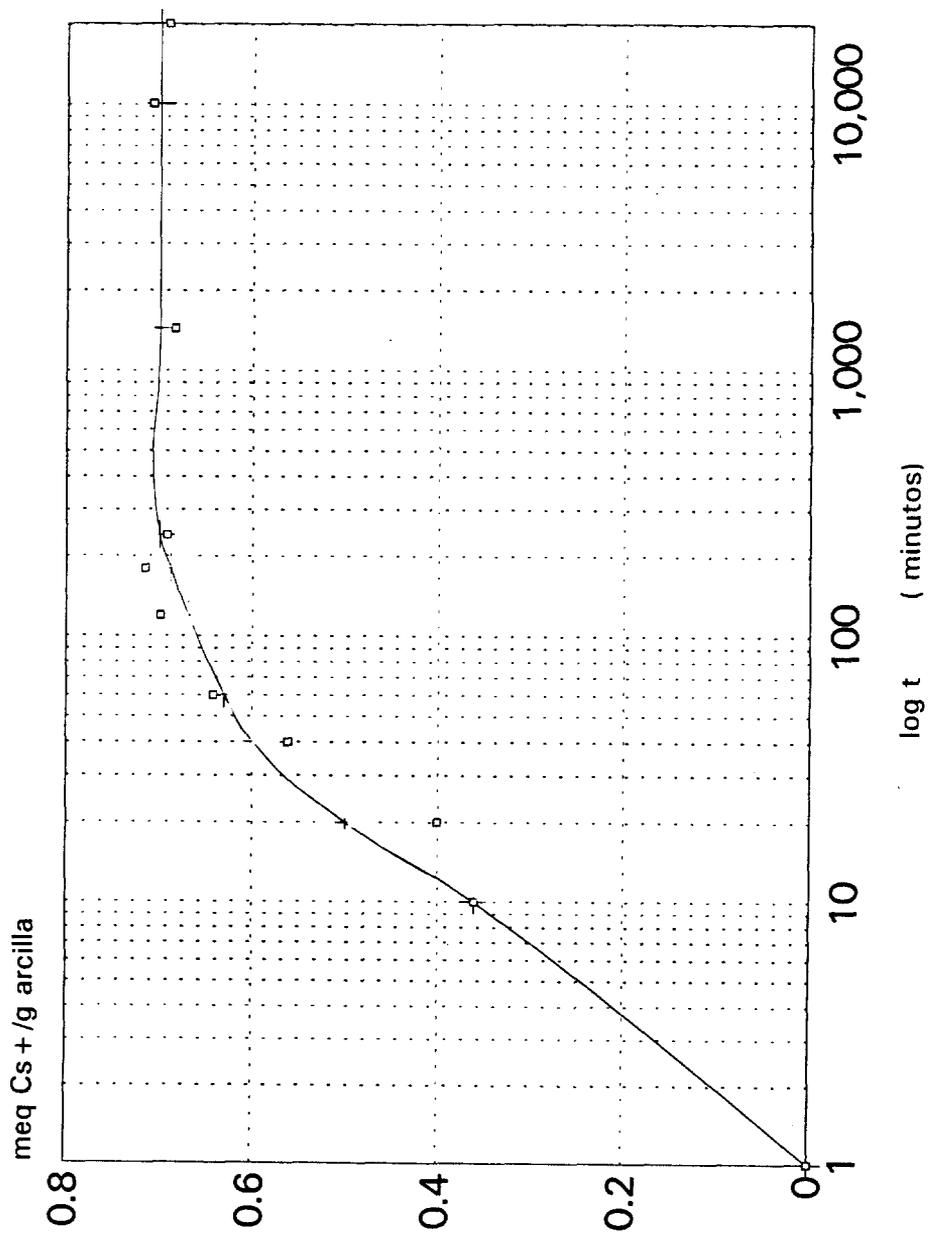


Figura 4.12 meq Cs + /g arcilla vs. log t  
 Curva de sorción de Cs + en la montmorillonita cálcica

Cabe mencionar que en el proceso de sorción con la montmorillonita cálcica se midió el pH al inicio y al final del proceso. El pH de la solución inicial fue de 6.5 y el pH al final del proceso fue de aproximadamente 7.0.

#### 4.2.3 EN MONTMORILLONITA SODICA

Los resultados del experimento de sorción efectuado en la montmorillonita sódica se presentan graficados en la figura 4.13. Se puede observar que la forma de la curva es similar a la de las curvas obtenidas con las otras muestras de arcilla, aunque los tiempos para alcanzar el equilibrio varíen notablemente. Así puede observarse que la arcilla natural llega al equilibrio en un tiempo mucho mayor que las otras arcillas, esto se debe a que en la arcilla natural, comparado con las otras arcillas, existe una composición más heterogénea de cationes interlaminares, dificultando así el proceso de difusión de los iones ( $\text{Cs}^+$ ) en el proceso de sorción. El tratamiento de la arcilla con NaOH favorece el proceso de sorción ya que con este tratamiento la arcilla logra retener en el equilibrio 0.82 meq  $\text{Cs}^+$ /g arcilla. El intercambio iónico es mayor cuando la montmorillonita es sódica que cuando es cálcica. En este caso, como en las zeolitas, el  $\text{Na}^+$  es más lábil que el  $\text{Ca}^{++}$  (BONIFACIO, 1994). El alto rendimiento del intercambio  $\text{Na}^+$  -  $\text{Cs}^+$  en arcillas de tipo montmorillonita se atribuye a la alta diferencia en los valores de blandura entre los iones  $\text{Cs}^+$  y  $\text{Na}^+$  (XU Y HARSH, 1992). El principio de dureza y blandura de ácidos y bases (HSAB) fue introducido por Pearson (1990) para generalizar varios tipos de interacciones ion - ligando. El principio HSAB establece que un ácido duro prefiere coordinarse con una base blanda, mientras que un ácido blando prefiere coordinarse con una base blanda. Para modelar el intercambio iónico en las arcillas se asume que los grupos funcionales superficiales cargados negativamente pueden ser vistos como los ligandos, según HSAB con propiedades de base blanda.

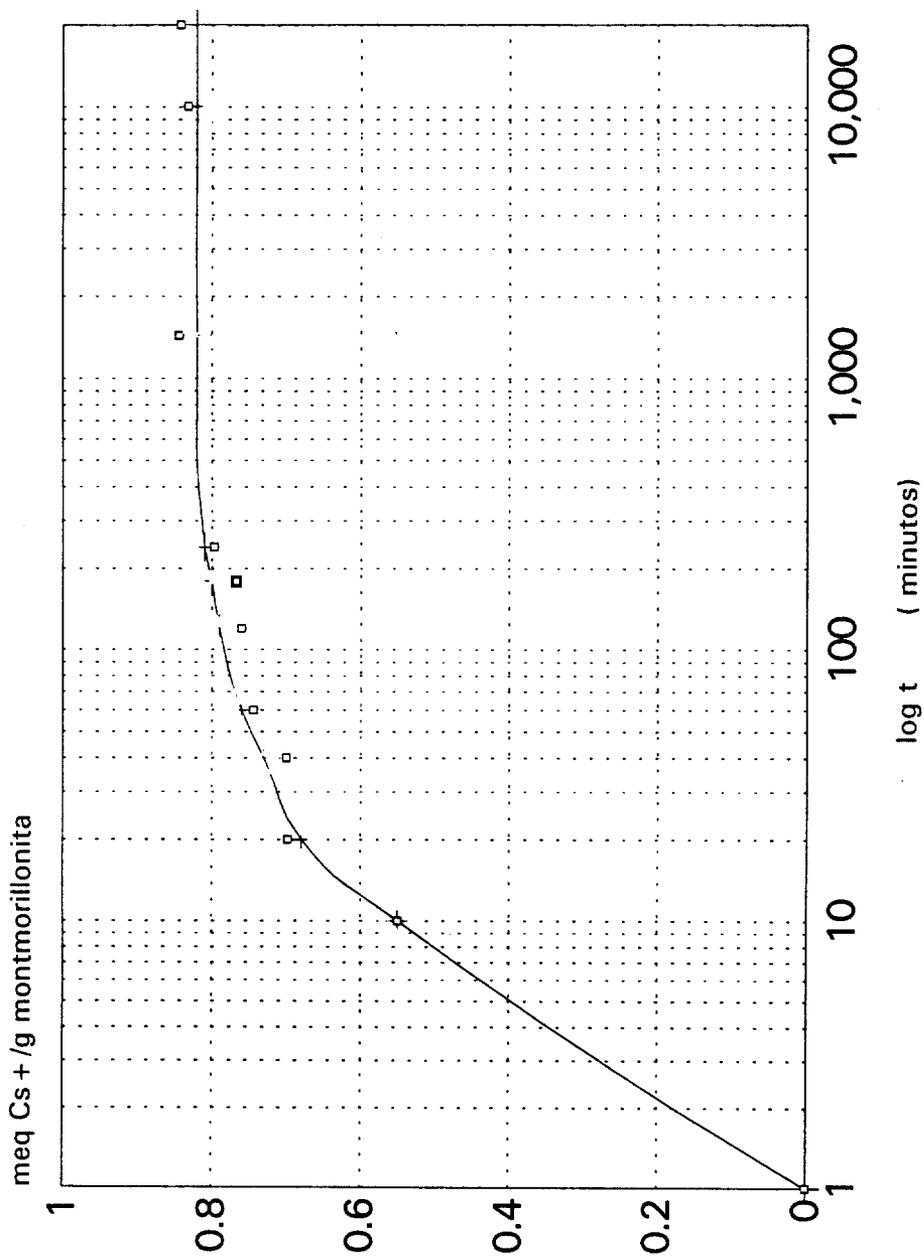


fig 4.13 meq Cs + /g montmorillonita vs. log t  
 Sorción de Cs-134 en montmorillonita sódica

### **4.3 DESORCION DE IONES $^{134}\text{Cs}^+$**

#### **4.3.1 ARCILLA NATURAL**

La figura 4.14 muestra la curva de desorción que se obtuvo según se describió en 2.2.4. En esta figura se puede observar que el  $^{134}\text{Cs}^+$  se fue desorbiendo y después de 4 días el proceso llegó al equilibrio y el sólido aún retenía 1.7 meq/g. mineral, o sea el 65%. Lo que quiere decir que 0.9 meq se adsorbieron débilmente en la superficie mientras que 1.7 meq se transfirieron al interior de la estructura del sólido, ya sea por intercambio iónico o por oclusión en material amorfo.

#### **4.3.2 MONTMORILLONITA CALCICA**

En la figura 4.15 se presenta la curva de desorción de  $^{134}\text{Cs}^+$  en la muestra de montmorillonita cálcica que llegó al equilibrio en el proceso de sorción. Se puede observar que al igual que en la arcilla natural el equilibrio se alcanzó a los 3 días. Al cabo de este tiempo el sólido aún retenía 0.5 meq de  $^{134}\text{Cs}^+$ /g. arcilla, que representan el 71% de lo retenido al final del proceso de sorción.

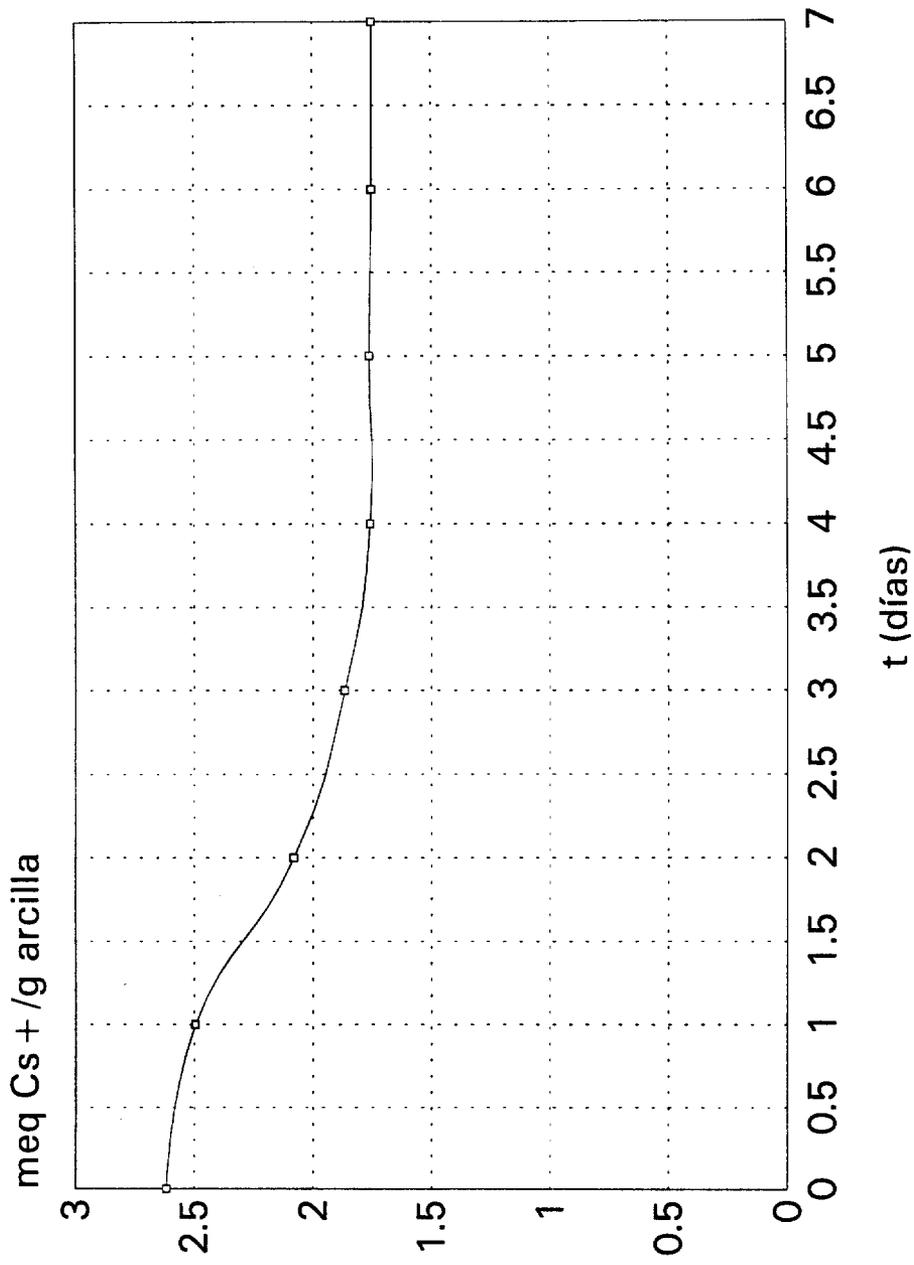


figura 4. 14 meq Cs + /g arcilla vs. t  
Curva de desorción de iones Cs + en la arcilla natural

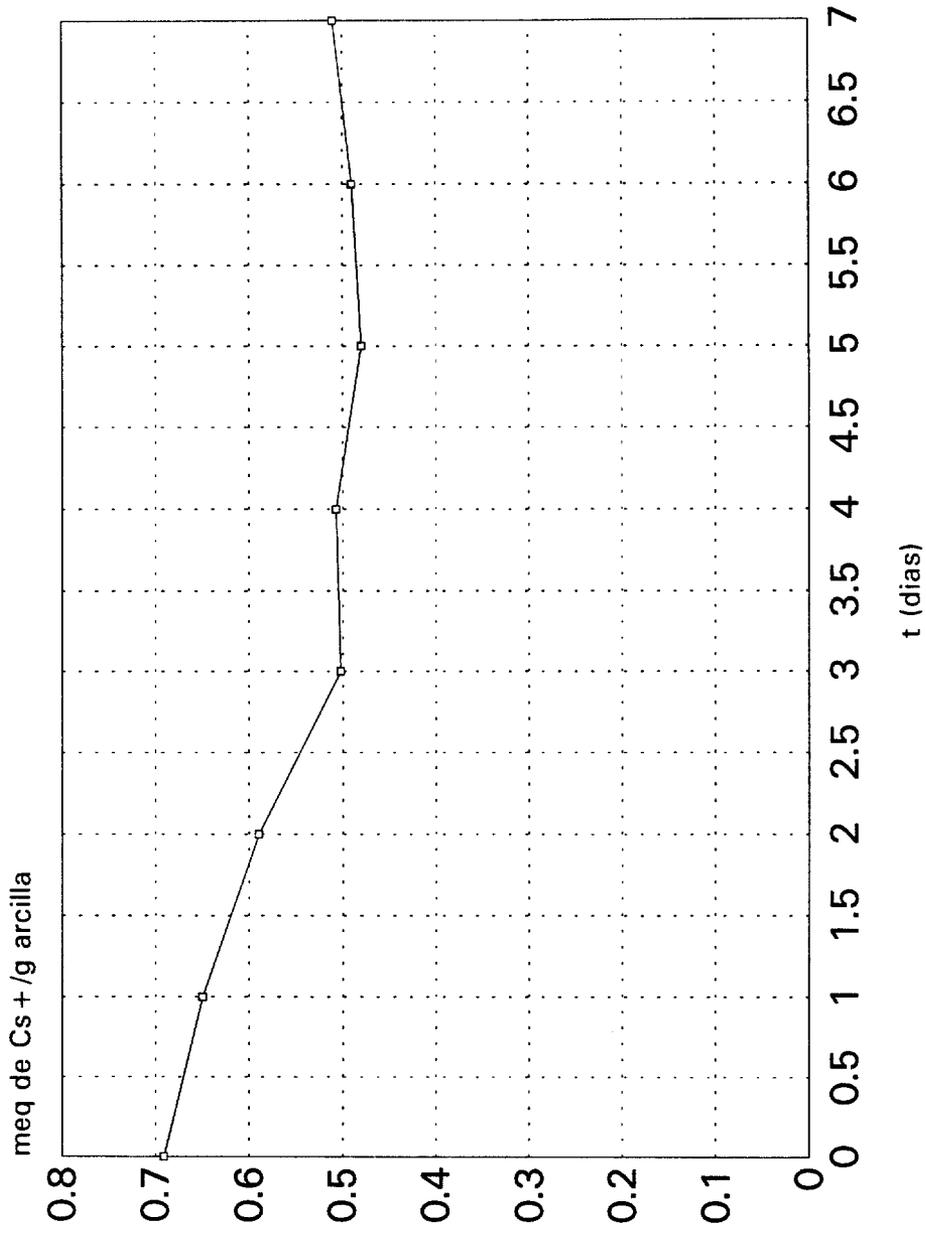


FIGURA 4.15 meq Cs+ /g arcilla vs. t  
Desorción de iones Cs+ en la montmorillonita cálcica

### **4.3.3 MONTMORILLONITA SODICA**

El proceso de desorción en esta arcilla se puede seguir en la figura 4.16, se observa que a diferencia de las otras muestras de arcilla esta vez sólo se desorbieron 0.1 meq  $\text{Cs}^+$ /g arcilla, es decir el tratamiento dado a la arcilla sí favorece el intercambio iónico (se intercambian 0.72 meq  $\text{Cs}^+$ /g arcilla) y también inhibe el proceso de adsorción superficial. Este último punto se debe a que cuando se tienen como cationes compensadores a los iones  $\text{Ca}^{++}$  se crea en la superficie una deficiencia de carga mayor que cuando los cationes interlaminares son iones  $\text{Na}^+$ . (BRECK, 1974)

## **4.4 CARACTERIZACION DE LA ARCILLA DESPUES DEL PROCESO DE SORCION**

### **4.4.1 DIFRACCION DE RAYOS X**

#### **A) ARCILLA NATURAL**

El difractograma de la arcilla intercambiada (al final del proceso de desorción) se muestra en la figura 4.17, en él se observa que la estructura de la arcilla se destruyó parcialmente. Como resultado de esta destrucción se pudo comprobar la formación de material amorfo. Por otro lado, las impurezas cristalinas en la arcilla parecían ser las mismas antes y después del proceso de sorción, por lo que se puede afirmar que las impurezas no participaron durante el intercambio.

En lo que se refiere al intercambio catiónico, la distancia interlaminares de la arcilla (característica del pico 001) ha disminuido como se puede ver en el difractograma. La disminución debe atribuirse a que la solvatación es menor en el

cesio que en el calcio (HUHEEY, 1980), de manera esquemática se puede representar como se indica en la figura 4.18.

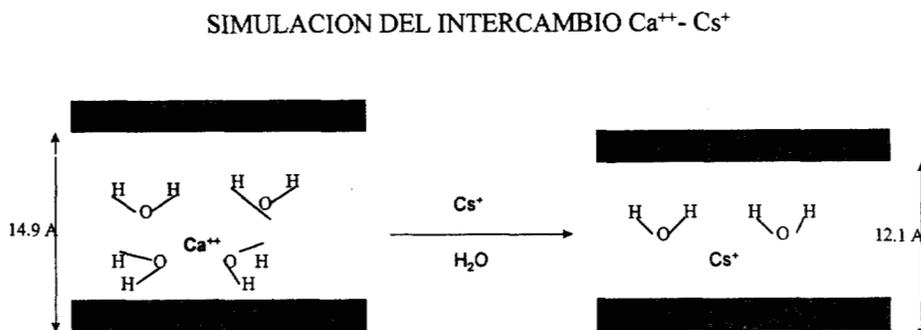


Fig. 4.18 Efecto del catión interlaminar en la distancia interplanar 001

### B) MONTMORILLONITA CALCICA

El difractograma de la montmorillonita cálcica intercambiada se presenta en la figura 4.19 en donde se hace una comparación con el difractograma de la arcilla antes del intercambio. Se comprobó que al igual que en la arcilla natural la distancia interplanar del plano 001 disminuyó de 14.9 Å a 12.1 Å, con esto se confirma que sí hubo intercambio iónico. Además en esta ocasión la red cristalina de la arcilla no se destruyó y no hubo formación de material amorfo.

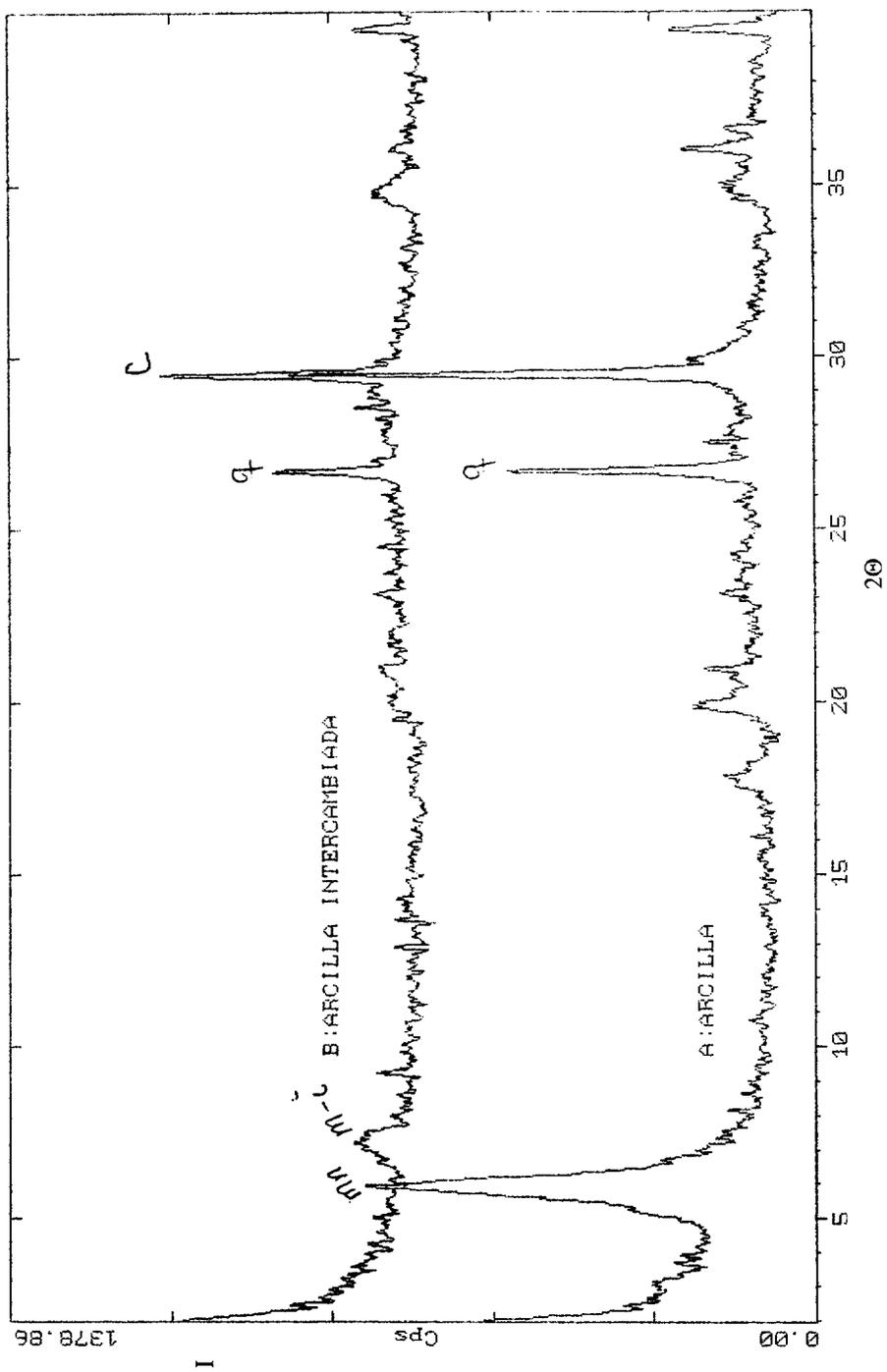


Fig. 4.17 Modificación de la arcilla natural por efecto del intercambio iónico, las letras en los picos de difracción significan mn (= montmorillonita natural), m-i (= montmorillonita natural intercambiada), q (= cuarzo), c (= calcita).

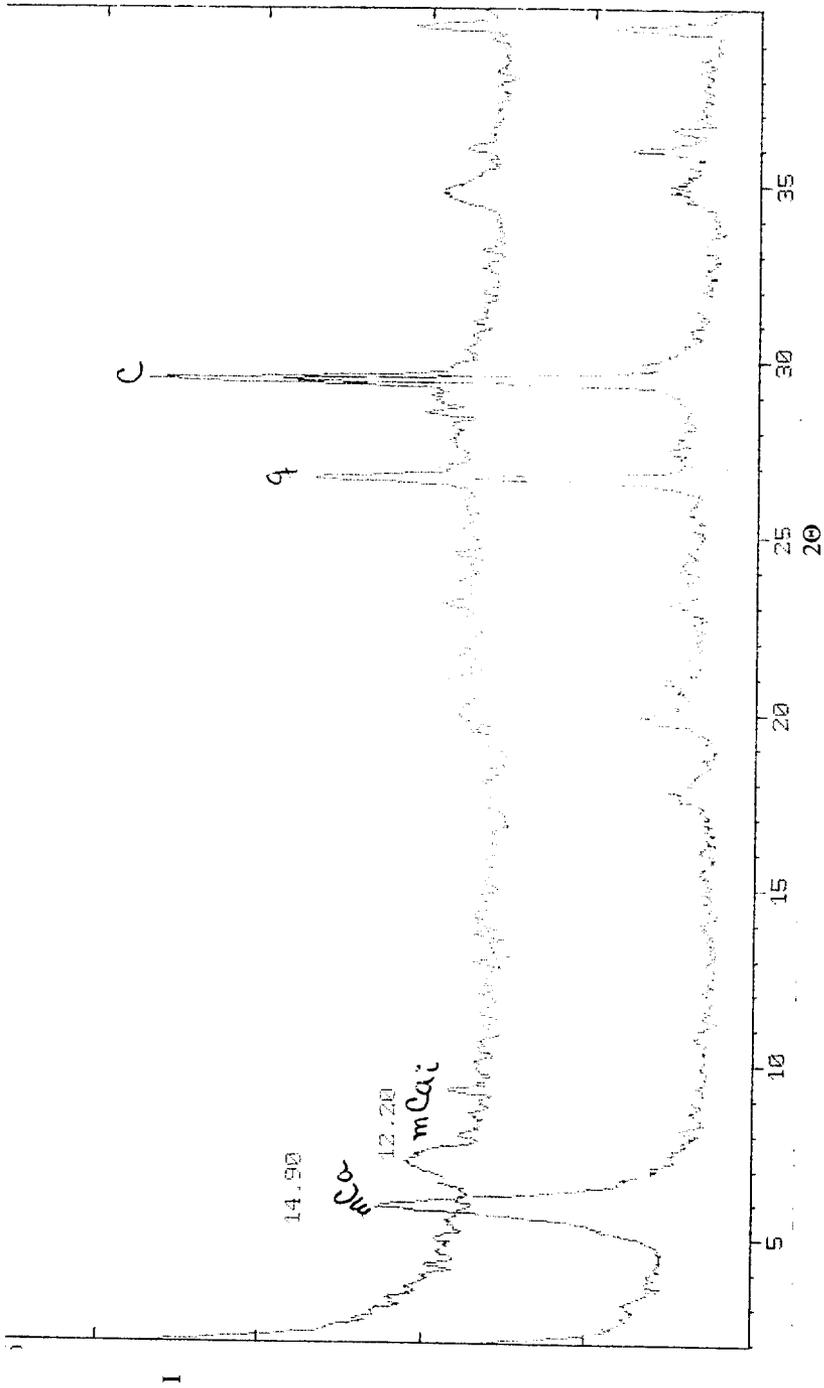


Fig. 4.19 Modificación en el difractograma de la montmorillonita cálcica por efecto del intercambio con  $\text{Cs}^+$ , mCa  
 (=montmorillonita cálcica), mCa, (=montmorillonita cálcica intercambiada)

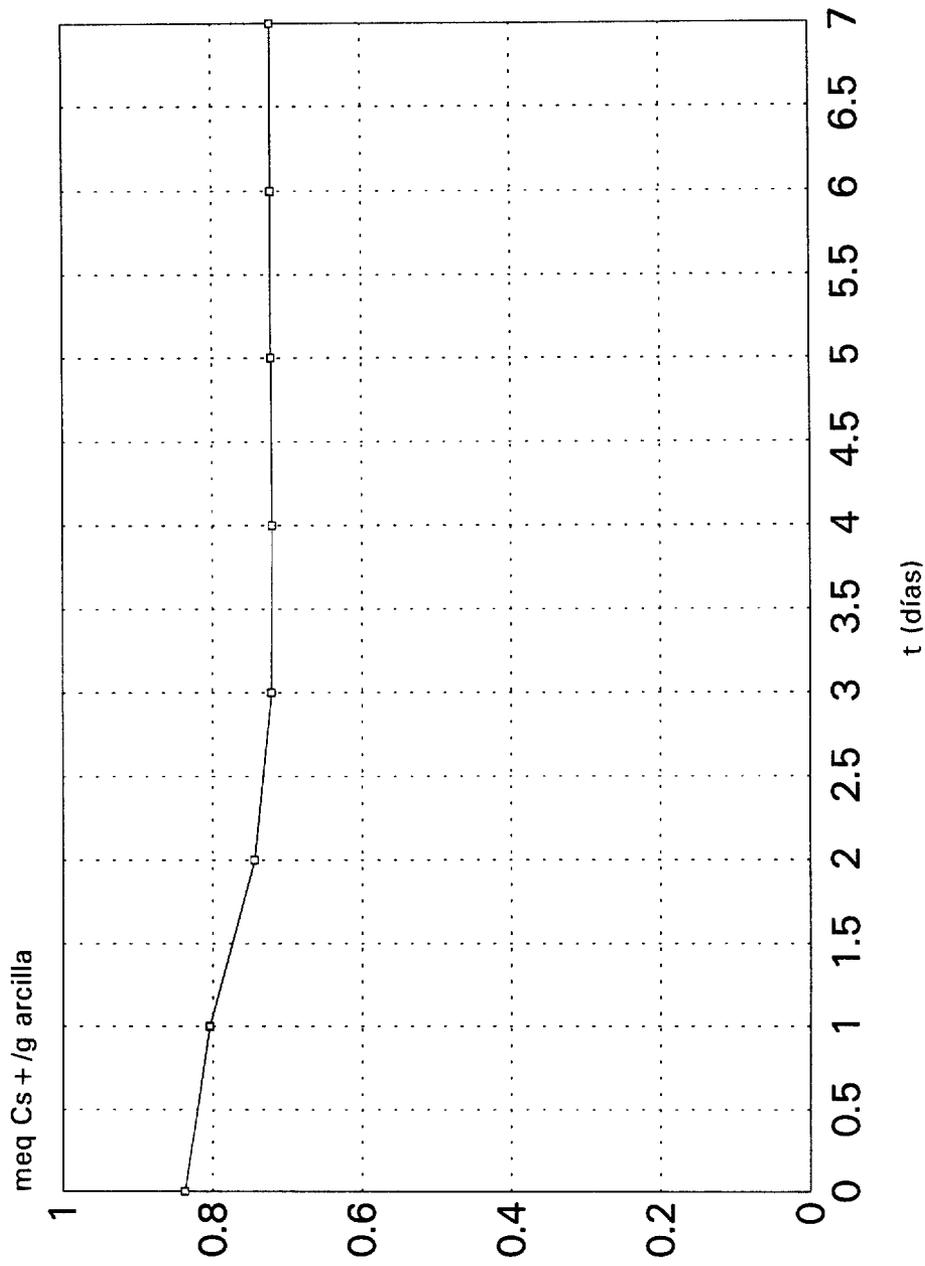


FIGURA 4.16 meq Cs + /g arcilla vs. t  
Desorción de iones Cs + en la montmorillonita sódica

### **C) MONTMORILLONITA SODICA**

La figura 4.20 compara los difractogramas de la montmorillonita sódica antes y después del proceso de sorción observándose que la distancia interlaminar disminuyó de 14.75 Å a 12 Å. También se observa que no hubo destrucción de la red cristalina ni formación de material amorfo.

#### **4.4.2 ANALISIS POR ACTIVACION NEUTRONICA**

Con el propósito de confirmar si la cantidad de cesio retenido por la arcilla después de que se llevó a cabo la etapa de desorción se debía a un proceso de intercambio iónico, se midió, utilizando la técnica de activación neutrónica, la cantidad de Na presente en la montmorillonita sódica antes del intercambio y después del intercambio (al final de la etapa de desorción). Los resultados se muestran en la siguiente tabla :

RESULTADOS DEL ANALISIS POR ACTIVACION NEUTRONICA  
 PARA DETERMINAR LA CANTIDAD DE Cs<sup>+</sup> INTERCAMBIADO

	% Na <sup>*</sup> en peso	meq Na/g arcilla
<b>Montmorillonita sódica</b>		
antes del intercambio con Cs <sup>+</sup>	1.76	0.76
<b>Montmorillonita sódica intercambiada con Cs<sup>+</sup></b>		
	0.28	0.12

\* El isótopo usado para el análisis fue el <sup>24</sup>Na (E<sub>γ</sub> = 1370 KeV)

Anteriormente, en 4.3.3, se obtuvo que la montmorillonita sódica retenía, después del proceso de desorción, 0.72 meq Cs<sup>+</sup>/g arcilla, sin embargo el valor determinado por activación neutrónica es de 0.64 meq Na<sup>+</sup>/g arcilla intercambiados (0.76 - 0.12 = 0.64), lo que quiere decir que 0.08 meq Cs<sup>+</sup>/g arcilla permanecen adsorbidos en la superficie de la arcilla.

#### 4.4.3 ESPECTROSCOPIA IR

El espectro IR de la arcilla intercambiada (Figura 4.21) no presentó bandas adicionales al compararlo con el espectro de la arcilla natural, no obstante, se puede observar una disminución en la intensidad de las bandas asignadas a los grupos OH y Al-Al-OH, esta banda es la que caracteriza la presencia de la arcilla dioctaédrica (formada por dos hojas tetraédricas y una hoja octaédrica). Por lo tanto, la disminución de la banda confirma que hubo una disminución en la concentración de la arcilla, lo cual concuerda con los resultados de difracción de rayos X, en donde también se observó que como consecuencia de la destrucción de la red de la montmorillonita hubo formación de material amorfo.

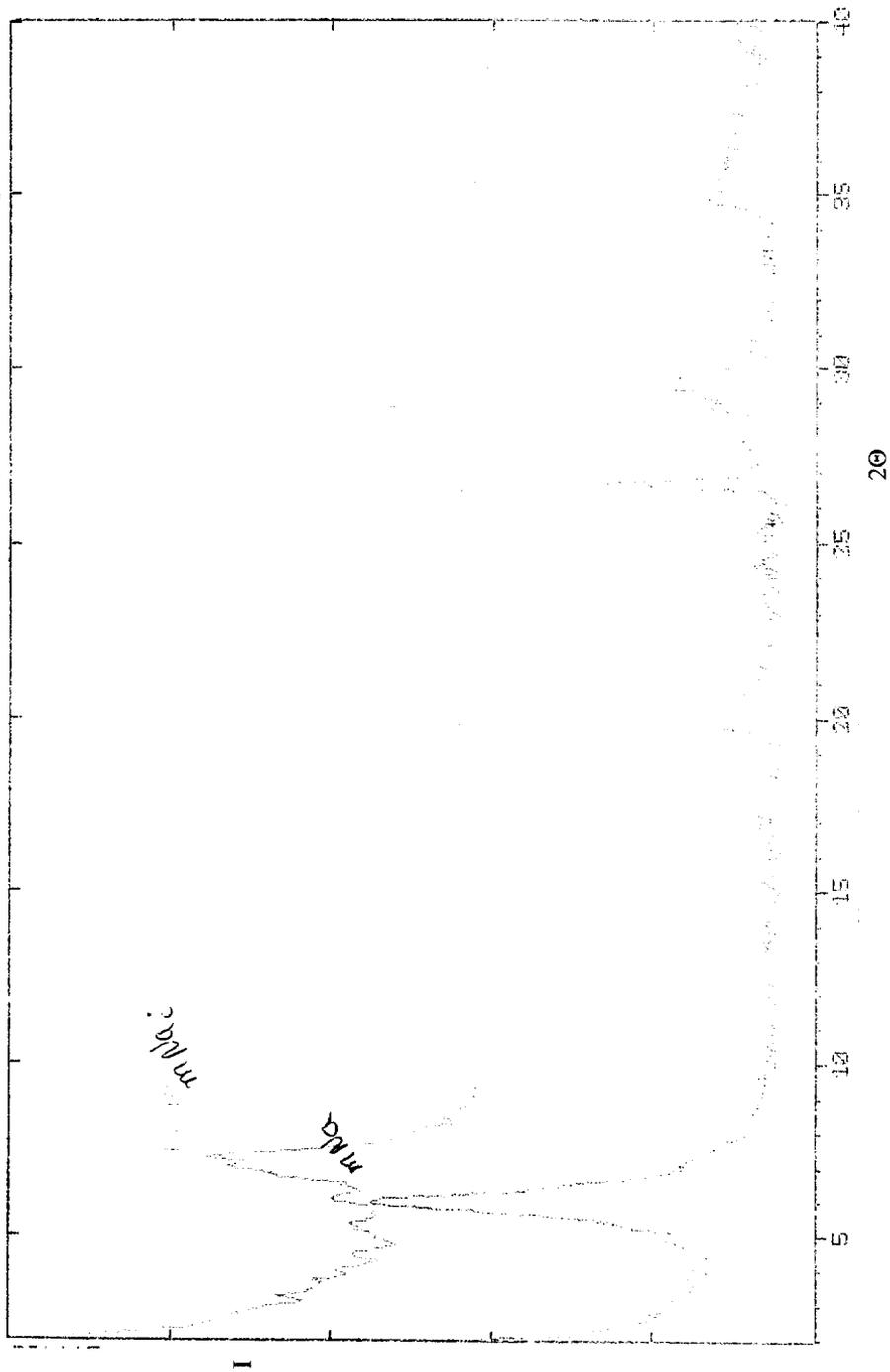


Fig. 4.20 Modificación en el difractograma de la montmorillonita sódica por efecto del intercambio iónico con  $\text{Cs}^+$ , mNa (= montmorillonita sódica), mNa<sub>c</sub> (=montmorillonita sódica intercambiada).

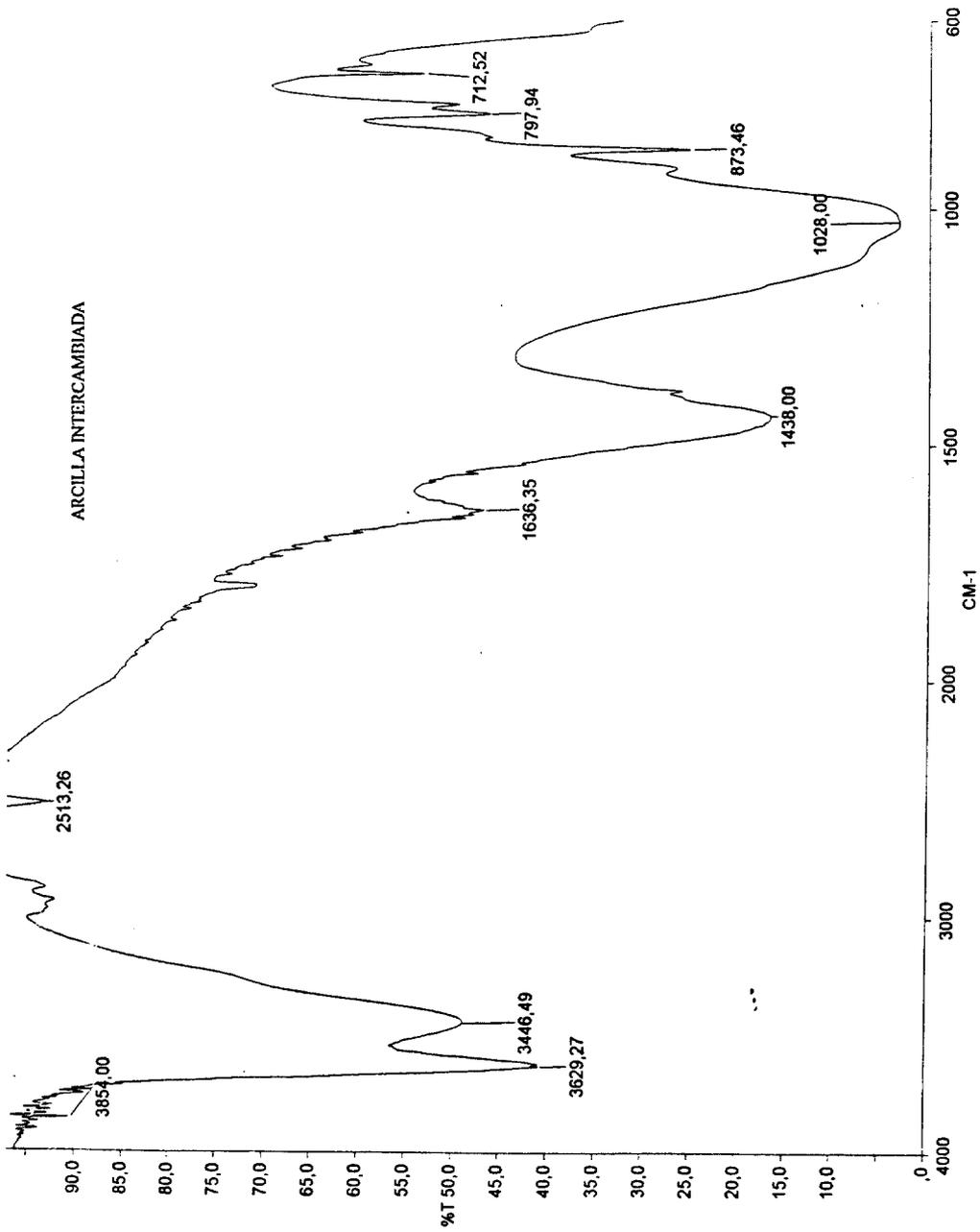


Fig. 4.21 Espectro IR de la arcilla natural intercambiada.

## CONCLUSION

En el proceso de sorción que se llevó a cabo con la arcilla de Margaritas (natural y purificada según dos métodos) hubo intercambio catiónico entre los cationes interlaminares de la arcilla y los cationes  $^{134}\text{Cs}^+$ . En la arcilla natural, la destrucción parcial del material cristalino y la formación de material amorfo propiciaron que se llevara a cabo un proceso de adsorción débil que se pudo cuantificar por el proceso de desorción. Por otra parte, los cationes retenidos después de la desorción no corresponden a los valores típicos de un intercambio catiónico en una montmorillonita, existen, por lo tanto, cationes  $^{134}\text{Cs}^+$  ocluidos en el material amorfo que se formó como consecuencia de la destrucción parcial de la red cristalina.

Los resultados obtenidos con las arcillas purificadas muestran que se logró eliminar una cantidad apreciable de las impurezas cristalinas iniciales. Así el contenido de montmorillonita es superior al 90%.

El tratamiento de la arcilla con hidróxido de sodio no modifica la estructura de la arcilla pero sustituye los iones  $\text{Ca}^{++}$  originales por iones  $\text{Na}^+$ . El tratamiento de la arcilla con hidróxido de sodio favorece el proceso de intercambio iónico y por otro lado inhibe el proceso de adsorción débil y fácilmente reversible.

Concluimos entonces que si se requiere sorber una cantidad alta de cesio (aproximadamente 2.7 meq /g arcilla) la arcilla natural de Margaritas, sin tratamiento previo, es adecuada. Pero, si lo que es necesario es una retención segura, es decir un intercambio iónico según el cual los iones no vuelvan a solvatare en presencia de agua, se requiere la utilización de la arcilla tratada con NaOH que retiene, por intercambio iónico aproximadamente 0.72 meq/g arcilla.

Se demostró, por activación neutrónica, que no es suficiente con la etapa de desorción para desorber la totalidad de iones retenidos en la superficie de la arcilla sino que junto con los iones retenidos por intercambio iónico permanece un pequeño porcentaje material adsorbido inicialmente.

## BIBLIOGRAFIA

BENEDICT, m., Pigford Thomas H, Nuclear chemical Engineering 2a. ed.  
Ed. McGraw-Hill. 1981.

BESOAIN, E., Mineralogía de arcillas de suelos. Instituto Interamericano de Cooperación para la Agricultura. San José, Costa Rica. 1985.

BONIFACIO, G., Sorción de cobalto radiactivo con sepiolita y con erionita. Tesis de maestría. UAM-I. México. 1994.

BULBULIAN, S., Bosch, P., Carrera, L.M., Gómez S., Zeolites, 13, 622, 1993

CAILLERE, S., Henin, S., Mineralogie des argiles, tomo I y II, Masson, 1982

CORMA, A., Mifsud, A. y Pérez-Pariente, J., U.S., Patent 4.542.002. 1985.

COTTON, A., Química Inorgánica Básica. Limusa, México, 1980.

EL-NAGGAR , H.A., EL DIN EZZ, M.R., Transport of Radionuclides in the Environment Groundwater. Atomic Energy Authority. Egipto. 1990.

FARMER, V. C., The Infrared spectra of Minerals, mineralogical society, London. 1974

FRIPIAT, J.J. y d'Espinoze de la Caillere, J.B., Catalysis Today, 14, 125, 1992.

GIUSEPPE, G.P., Características, Propiedades y Aplicaciones Industriales de las Zeolitas. Innovación Tecnológica., Venezuela. 1992.

L'ANNUNZIATA, M.F., Radionuclides Tracers. Academic Press Inc. Great Britain . 1987.

JUSTING LONG T, Engineering for Nuclear Fuel Reprocessing. Gordon and Breach Science Publishers Inc. England 1970.

MERING, J., Trans. Faraday Soc. **42B**, 205. 1946

OLGUIN. G. M. T., Fijación de Uranio y Productos de Fisión de Uranio 235 en Arcillas y Zeolitas, Tesis de doctorado UAMI, México, D.F., 1994.

OLPHEN, H.V., An Introduction to clay colloid chemistry. Interscience. Nueva York. 1963.

PREISINGER, A., Clays and Clay Minerals., 6, 61. 1959.

ROSKILL, Zeolites Economy, 1a. ed. Information Services Ltd. 1988

SRASRA EZZEDINE, Caracterisation Mineralogique, Proprietes physico-quimiques et application de l'argile du gisement haidouidi. Tesis doctoral. Tunes. 1987.

TANG, Y. S., Radioactive waste management . Hemisphere Publishing Corporation. U.S.A. 1990.

XU, S., HARSH, B., Clays and Clay Minerals, **40**,(5), 567-574. 1992