



# MEMORIAS

Sección Química Nuclear

44° Congreso Mexicano de Química  
28° Congreso Nacional de Educación Química  
26 al 30 de septiembre de 2009, Puebla, México

## ESTUDIO DE LA RETENCIÓN DE URANIO (VI) SOBRE OXOFOSFATO DE ZIRCONIO

María Guadalupe Almazán Torres, 1,2 Romuald Drot<sup>2</sup> and Eric Simoni.<sup>2</sup>

1Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares, AP 18-1027, México D.F., México. 2Instituto de Física Nuclear, Universidad Paris-Sud 11, 91406 Orsay Cedex, Francia.  
guadalupe.almazan@inin.gob.mx

### Resumen

Este trabajo presenta un estudio de la retención de uranio (VI) sobre oxofosfato de zirconio:  $Zr_2O(PO_4)_2$ . En la primera parte, algunos de los parámetros característicos de la superficie del oxofosfato de zirconio, tales como: punto de carga cero ( $pH_{pcc}=4.8$ ) y densidad de sitios ( $4.2 \text{ sitios}\cdot\text{nm}^{-2}$ ), fueron determinados experimentalmente mediante titulaciones en masa y ácido-base, respectivamente. La simulación de los datos de la titulación ácido-base permitió además determinar las constantes de acidez/basicidad de la superficie del compuesto, considerando la presencia de dos sitios reactivos ( $\equiv Zr-O$  y  $\equiv P-O$ ) en la superficie del  $Zr_2O(PO_4)_2$ . Los experimentos de retención de uranio(VI) sobre el oxofosfato de zirconio fueron efectuados en medio  $NaClO_4$  0.1M a diferentes valores de pH (2.5-7) y temperatura ambiente. Los equilibrios de complejación superficial para el sistema U(VI)/  $Zr_2O(PO_4)_2$  fueron entonces determinados por simulación de los datos experimentales (pH vs. % de U(VI) retenido), usando el modelo de Capacitancia Constante, incluido en el programa de cálculo FITEQL v.4.0. Los resultados de la simulación del sistema bajo estudio, indican la formación de dos complejos de superficie:  $(\equiv ZrOH)_2UO_2^{2+}$  y  $(\equiv PO)_2UO_2$ .

### Introducción

El concepto de almacenamiento de desechos radiactivos a largo plazo, se basa en interponer una serie de barreras, naturales y de ingeniería, entre los desechos y la biosfera [1]. Uno de los principales riesgos asociados con la seguridad de una instalación de almacenamiento es la infiltración de aguas superficiales o subterráneas, lo que podría contribuir a la degradación de las barreras y la liberación potencial de los radionúclidos contenidos en los paquetes de desechos a la biosfera. El estudio sobre las capacidades de retención de las matrices constituyentes de las barreras, es por tanto fundamental para evaluar y acrecentar la seguridad de una instalación de almacenamiento de desechos radiactivos.

# MEMORIAS

## Sección Química Nuclear

44° Congreso Mexicano de Química  
28° Congreso Nacional de Educación Química  
26 al 30 de septiembre de 2009, Puebla, México

Entre los diferentes minerales que han sido estudiados, los fosfatos han mostrado buenas propiedades para la retención de radionúclidos [i]. Además, estos compuestos presentan una estabilidad notable desde el punto de vista térmico y químico, que se traduce por una buena resistencia a la alteración e irradiación. Entre estos materiales, se seleccionó para este estudio un compuesto sintetizado en el laboratorio, el oxofosfato de zirconio, el cual fue posible obtener como fase pura. Entre los actínidos que podrían estar presentes en los desechos radiactivos, el uranio (en su forma  $\text{UO}_2^{2+}$ ) es conocido por su gran afinidad por los compuestos fosfatados [iii].

La retención de iones sobre superficies minerales está regulada por las propiedades de superficie del material. Por lo que, la metodología adoptada en este estudio consistió primeramente en la caracterización de la superficie del  $\text{Zr}_2\text{O}(\text{PO}_4)_2$  en suspensión. Posteriormente, se efectuó el estudio de retención de uranio(VI) sobre este compuesto a diferentes condiciones de pH. Finalmente, los equilibrios de complejación para el sistema U(VI)/ $\text{Zr}_2\text{O}(\text{PO}_4)_2$ , fueron determinados mediante la simulación de la curva: *pH vs. % de U(VI) retenido*, usando el modelo de Capacitancia Constante, incluido en el programa de cálculo FITEQL v.4.0.

## 1. Materiales y Métodos

### 1.1. Material

El compuesto fue sintetizado por vía húmeda de acuerdo con el procedimiento descrito en la referencia [4]. La formación del compuesto puro fue comprobada con el patrón de difracción de rayos X, el cual estaba en perfecto acuerdo con la ficha JCPDS No. 36-352, la cual pertenece a la fase ortorrómbica del oxofosfato de zirconio. La superficie específica del material fue determinada mediante el método BET de adsorción de  $\text{N}_2$  con un aparato Coulter SA 3100. El valor de superficie específica obtenido fue  $1.2 \pm 0.2 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ .

### 1.2. Métodos

#### 1.2.1. Titulación en masa

Los experimentos de titulación en masa fueron ejecutados a temperatura ambiente ( $22 \pm 0.3$ )°C, de acuerdo con el procedimiento experimental descrito por Noh and Schwarz [iv]. Dado que el sólido en suspensión actúa como un buffer-pH, cantidades crecientes de  $\text{Zr}_2\text{O}(\text{PO}_4)_2$  fueron adicionadas a 10 ml de solución de  $\text{NaClO}_4$  0.1M, resultando suspensiones de 0.2, 1, 3, 5, 15 y 20 % en peso. Las

# MEMORIAS

## Sección Química Nuclear

44° Congreso Mexicano de Química  
28° Congreso Nacional de Educación Química  
26 al 30 de septiembre de 2009, Puebla, México

suspensiones fueron agitadas por 10 horas. Este tiempo fue encontrado suficiente para alcanzar el equilibrio pH. Para cada suspensión, el pH de equilibrio fue medido y un valor constante fue alcanzado para la suspensión a  $\text{pH}=4.8\pm 0.2$ , el cual corresponde al valor de punto de carga cero.

### 1.2.2. Titulación ácido-base

Los experimentos de titulación ácido-base fueron realizados con suspensiones acuosas de  $100 \text{ gL}^{-1}$  (10 g de  $\text{Zr}_2\text{O}(\text{PO}_4)_2$  en 100 mL de solución  $\text{KNO}_3$  0.1M). Para evitar la presencia de especies carbonatadas, todas las soluciones fueron preparadas con agua desionizada bajo una atmósfera de argón.

Previo a los experimentos de titulación, las suspensiones fueron agitadas durante 10 horas a temperatura ambiente. El pH inicial de las suspensiones fue entonces ajustado a un valor de  $\text{pH} \sim 2.5$ , usando una solución de  $\text{HNO}_3$  5M. Después de la hidratación del material, la suspensión fue titulada por adición de volúmenes crecientes de una solución de  $\text{KOH}$  0.1M, libre de  $\text{CO}_2$ . Adicionalmente, un blanco preparado con la solución de  $\text{KNO}_3$  0.1M, sin el sólido, fue titulado en condiciones similares.

### 1.2.3. Experimentos de retención

Los experimentos de retención de U(VI) sobre  $\text{Zr}_2\text{O}(\text{PO}_4)_2$  fueron ejecutados de acuerdo al procedimiento descrito en referencia [v]. Las muestras fueron preparadas con 150 mg del material y 10 ml de solución de  $\text{NaClO}_4$  0.1 M, cuyo pH (2.5 - 7) fue ajustado adicionando pequeñas cantidades de soluciones concentradas de  $\text{HClO}_4$  o  $\text{NaOH}$ . Las suspensiones fueron agitadas durante 24 horas a 45 rpm para permitir la hidratación del sólido. Posteriormente, 40  $\mu\text{L}$  de una solución de U(VI) de concentración  $1.5 \times 10^{-2} \text{ M}$  fue adicionada a cada una de las muestras (resultando una concentración inicial de uranio(VI) igual a  $6 \times 10^{-5} \text{ M}$ ). Las suspensiones fueron entonces agitadas (45 rpm) durante 24 horas más. Experimentos previos de cinética mostraron que en esas condiciones se alcanzaba el equilibrio de hidratación y de retención. Después de centrifugar las muestras a 3000 rpm por 30 minutos, el pH de equilibrio final fue medido y la concentración de uranio(VI) en la solución fue determinada por el método de centelleo líquido usando un equipo PACKARD 2700 TRICARB. El tiempo de conteo fue de 2 horas.

# MEMORIAS

Sección Química Nuclear

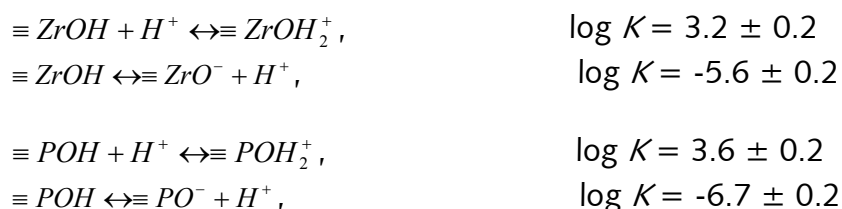
44° Congreso Mexicano de Química  
28° Congreso Nacional de Educación Química  
26 al 30 de septiembre de 2009, Puebla, México

## 2. Resultados y Discusión

### 2.1 Caracterización de la superficie

Para comprender los mecanismos de interacción a la interface  $U(VI)/Zr_2O(PO_4)_2$  fue necesario primeramente conocer algunos de los parámetros característicos de la superficie del  $Zr_2O(PO_4)_2$ , tales como: punto de carga cero ( $pH_{pzc}=4.8\pm 0.2$ ) y la densidad de sitios de superficie ( $4.2\pm 0.3$  sitios. $nm^{-2}$ ), los cuales fueron determinados experimentalmente por titulaciones en masa y acido-base, respectivamente.

De acuerdo con estudios previos [vi], la superficie de  $Zr_2O(PO_4)_2$  presenta dos sitios de superficie reactivos:  $\equiv Zr-O$  y  $\equiv P-O$ . Las constantes de equilibrio acido/base del compuesto en suspensión, considerando ambos sitios, fueron calculadas mediante la simulación de la curva de titulación acido-base, usando el modelo de Capacitancia Constante. Los valores de las constantes de acidez/basicidad con las cuales se obtuvo el mejor ajuste, fueron:



En el ajuste de la curva de titulación ácido-base se utilizó un valor de capacitancia de  $3.1 Fm^{-2}$ , valor que ha sido encontrado satisfactorio para los compuestos fosfatados.

#### 2.1.Retención de uranio(VI)

En la Figura 1 se presenta la curva  $pH$  vs. %  $U(VI)$  retenido. La retención de  $U(VI)$  sobre el material se observa a partir de  $pH \sim 3$  y se incrementa a medida que el valor de  $pH$  aumenta, hasta alcanzar un valor máximo constante a  $pH \sim 6.0$ .

# MEMORIAS

Sección Química Nuclear

44° Congreso Mexicano de Química  
28° Congreso Nacional de Educación Química  
26 al 30 de septiembre de 2009, Puebla, México

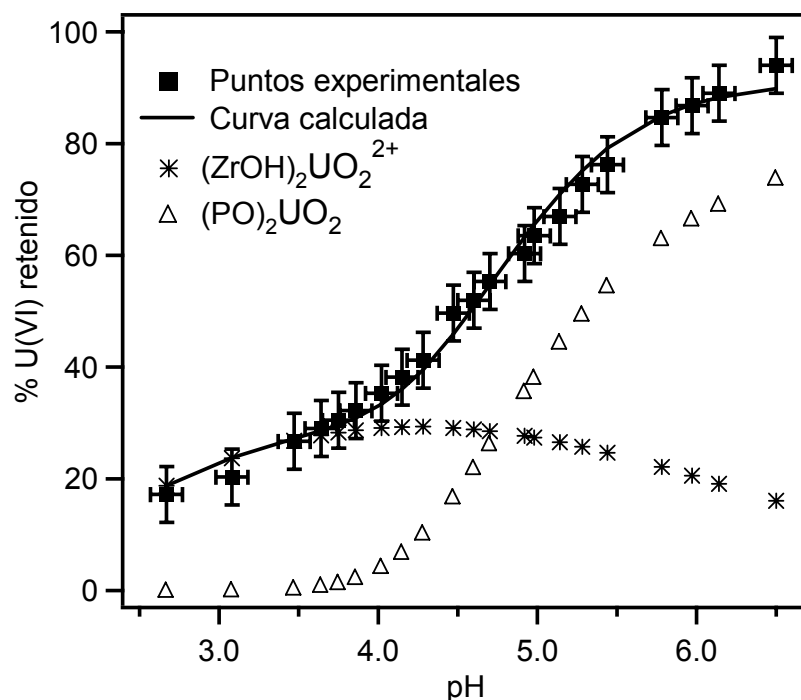


Figura 1. Curva *pH vs. % U(VI) retenido* para el sistema  $U(VI)/Zr_2O(PO_4)_2$ , experimental y simulada, incluida la repartición de complejos de superficie con los que se obtuvo el mejor ajuste.

El rango de retención de U(VI), de más de dos unidades de pH, sugiere que más de un tipo de complejo es formado en la superficie del  $Zr_2O(PO_4)_2$ , lo que no sería sorprendente considerando que el compuesto presenta dos diferentes sitios de superficie reactivos. Por otro lado, el diagrama de especiación del uranio(VI) en solución (Figura 2), obtenido con ayuda del programa CHESSE v.2.5, muestra que hasta un  $pH \sim 5$ , la especie mayoritaria es  $UO_2^{2+}$ , mientras que a valores de pH entre 5.5 y 6.5 la especie mayoritaria es  $(UO_2)_3(OH)_5^+$ .

# MEMORIAS

## Sección Química Nuclear

44° Congreso Mexicano de Química  
28° Congreso Nacional de Educación Química  
26 al 30 de septiembre de 2009, Puebla, México

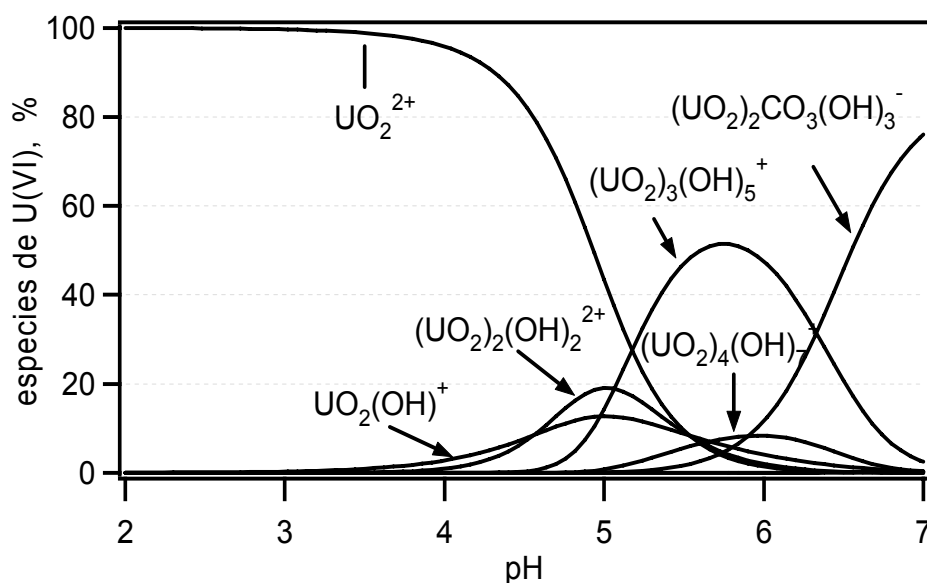
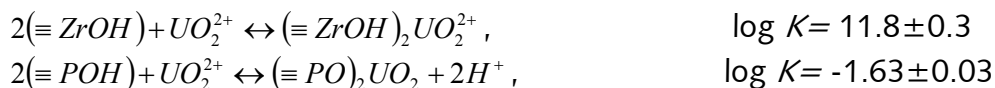


Figura 2. Diagrama de especies de U(VI) en solución ( $[U(VI)] = 6 \times 10^{-5}$ ,  $\text{NaClO}_4$  0.1M).

## 2.2. Simulación del sistema U(VI)/ $\text{Zr}_2\text{O}(\text{PO}_4)_2$

La simulación de la *curva pH vs. % U(VI) retenido* (ver Figura 1) fue realizada considerando los dos sitios reactivos en la superficie del  $\text{Zr}_2\text{O}(\text{PO}_4)_2$ , y las especies en solución  $\text{UO}_2^{2+}$  y  $(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_5^+$ . Asimismo, se consideraron los parámetros de superficie determinados experimentalmente ( $\text{pH}_{\text{pccr}}$ , densidad de sitios de superficie, constantes de acidez/basicidad), lo que permitió disminuir los grados de libertad del sistema, y un valor de capacitancia igual a  $3.1 \text{ Fm}^{-2}$ . Los equilibrios de complejación de U(VI) sobre  $\text{Zr}_2\text{O}(\text{PO}_4)_2$ , así como las constantes de formación asociadas, con las cuales se obtuvo el mejor ajuste fueron:



La ausencia de complejos de superficie formados con la especie  $(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_5^+$ , podría explicarse por la inestabilidad del complejo debido a efectos estéricos.

# MEMORIAS

## Sección Química Nuclear

44° Congreso Mexicano de Química  
28° Congreso Nacional de Educación Química  
26 al 30 de septiembre de 2009, Puebla, México

### 3. Conclusiones

La retención de uranio(VI) sobre  $Zr_2O(PO_4)_2$  a diferentes condiciones de pH y temperatura ambiente, fue estudiada. La metodología empleada, que comprendió la caracterización de la superficie, retención de uranio(VI) y la simulación de los datos experimentales, permitió poner en evidencia la formación de dos complejos de superficie en el sistema bajo estudio:  $(\equiv ZrOH)_2UO_2^{2+}$  y  $(\equiv PO)_2UO_2$ , así como los valores de las constantes de formación asociadas.

El presente trabajo permitió así aportar datos fiables que podrán ser usados en la simulación del comportamiento global de una instalación de almacenamiento de desechos radiactivos a largo plazo.

### Bibliografía

- i. Colegio Oficial de Físicos, "Origen y Gestión de residuos radiactivos", ENRESA (2000).
- ii. N. Finck, R. Drod and E. Simoni, *J. Colloid Interface Sci.*, 312(2007)230.
- iii. E. Ordoñez-Regil, R. Drot, E. Simoni, *Lagmuir*, 18(2002)7977-7984.
- iv. J.S. Noh, J.A. Schawarz, *J. Colloid Interface Sci.*, 139(1990)139-148.
- v. Drot R. and Simoni E., *Lagmuir*, 15(1999)4820-4827.
- vi. M.G. Almazán-Torres, *Tesis Universidad Paris Sud-11* (2007).