



todo de los indicadores radiactivos), se arriva después del reajuste matemático a la expresión siguiente:

$$K_d = \frac{I_o - I_m}{I_m} \cdot \frac{V}{M} \quad (1)$$

donde:

$I_o$  velocidad de conteo específica de la disolución blanco [imp/(s · mL)].

$I_m$  velocidad de conteo específica de la disolución después de la sorción [imp/(s · mL)].

V volumen de disolución radiactiva (mL).

M masa del sorbente (g).

### Determinación de la capacidad de intercambio iónica

En columnas de vidrio de 10mm de diámetro y en tres réplicas cargadas con 1 ó 2 g de zeolita en dependencia del ión a intercambiar, se hicieron pasar a temperatura ambiente, disoluciones diluidas de las sales correspondientes de  $Cs^+$ ,  $Sr^{2+}$ ,  $Co^{2+}$  y  $Ce^{3+}$  de 1,33; 0,22; 0,15 y 0,23 g/L respectivamente a pH entre 6,0y 6,5, marcadas con los correspondientes radionúclidos a una velocidad de flujo de  $2,6 \cdot 10^{-6} m^3/(s \cdot m^2)$ .

Se recogieron fracciones de 10mL hasta la completa saturación del sorbente, la cual se comprobó por la medición de las actividades del efluente a la entrada y salida de la columna. De acuerdo con las expresiones 2y3 para adar ración se determinó la cantidad de meq intercambiados, la suma de los cuales por gramo del sorbente expresa su capacidad de intercambio iónico (expresión 4).

$$C_{Disoln.} = \frac{I_{Disoln.}}{I_o} C_o \quad (2)$$

$$q_3 = C_o V_o - C_{Disoln.} \cdot V_{Disoln.} \quad (3)$$

donde:

$C_{Disoln.}$  concentración de la disolución después del intercambio (meq/mL).

$C_o$  concentración de la disolución antes del intercambio (meq/mL).

$q_3$  cantidad meq intercambiados.

$I_o$  velocidad de conteo de la disolución antes del intercambio [imp/(s · mL)].

$I_{Disoln.}$  velocidad de conteo de la disolución después del intercambio [imp/(s · mL)].

$V_{Disoln.}$  volumen de la disolución (mL).

$$C_d = \frac{q_3}{m} \quad (4)$$

donde:

$C_d$  capacidad de intercambio iónica.

m masa del sorbente.

Con la actividad medida de cada fracción se determinaron los meq intercambiados en el sistema y a partir de ahí la capacidad de intercambio iónica. Como soporte del lecho zeolítico en las columnas se utilizó lana de vidrio. Antes de cargarlas, el sorbente se puso en contacto con aproximadamente 10a 15 veces un volumen de agua destilada durante 24 h (Tabla I).

### Influencia de cationes y agentes formadores de complejos con relación al intercambio del $^{137}Cs^+$ , $^{60}Co^{2+}$ y $^{144}Ce^{3+}$

En el estudio se emplearon muestras del yacimiento "El Piojillo", sin tratamiento previo, lavadas con agua desionizada y secadas a 80 °C.

Estos experimentos se realizaron a partir de la interacción en forma discontinua durante 30 h de una masa del sorbente con un volumen de disolución, de modo que la relación volumen/masa fuera igual a 100.

Para el intercambio se utilizaron disoluciones de CsCl,  $CoCl_2$  y  $Ce(NO_3)_3$  a 1,68; 0,68 y 1,08 g/L respectivamente con cada uno de los radionúclidos estudiados ( $^{137}Cs$ ,  $^{60}Co$  y  $^{144}Ce$ ).

El estudio de la concurrencia (la combinación simultánea) de las diferentes especies químicas se realizó primeramente, con las disoluciones de NaCl, KCl,  $CaCl_2$ ,  $MgCl_2$  y  $CeCl_3$  a concentraciones de 5,8; 7,4; 5,5; 9,5 y 8,2 g/L respectivamente, los ácidos cítrico, oxálico, tartárico y bórico, neutralizados con disolución de NaOH y con el EDTA, todos ellos preparados a 0,01 mol/L (Tabla II). Los experimentos se realizaron a  $(27 \pm 2)$  °C.

### Influencia del pH, la temperatura y la concentración salina con relación a la sorción de $^{137}Cs^+$

Debido a que en cualquier proceso de tratamiento de desechos radiactivos estas variables desempeñan un papel importante, se realizó este estudio, para el cual se utilizó la zeolita del yacimiento de "El Piojillo". Para ello, se elaboró un diseño de experimento factorial  $2^3$  el cual consideró dichas variables en dos niveles cada uno, según los resultados de trabajos anteriores.<sup>11,12</sup>

Se utilizó una disolución con  $NaNO_3$  y  $Ca(NO_3)_2$  en relación másica de 7:3. Los experimentos se realizaron en tres réplicas en condiciones de temperatura controlada a partir de la interacción de 10m L de esta disolución en forma discontinua y durante 30 h con 0,1 g de zeolita. Posteriormente, se tomaron alícuotas del líquido sobrenadante para las mediciones radiométricas. Con estos resultados se determinaron los  $K_d$  y los coeficientes significativos del polinomio. Seguidamente, se realizó un experimento de control a 80 °C, pH entre 7 y 10y se mantuvo la concentración salina en 0,84 g/L (Tabla III).

### Descontaminación de soluciones radiactivas en columnas de intercambio con lecho zeolítico

A partir de los resultados anteriores, se seleccionaron las condiciones experimentales para la descontaminación de disoluciones radiactivas de  $^{137}Cs$ ,  $^{85}Sr$  y de una mezcla de los radionúclidos  $^{137}Cs$ ,  $^{85}Sr$ ,  $^{60}Co$  y  $^{144}Ce$ .

Para su ejecución, se emplearon columnas de vidrio de 8 mm de diámetro interior con camisa exterior para circulación de agua que garantizaba el intercambio de calor a las temperaturas deseadas. Dichas columnas se cargaron con 5 g de zeolita sin tratamiento para el  $^{137}Cs$  y para la mezcla de los cuatro radionúclidos se utilizó zeolita tratada con  $NaNO_3$ . A través de las columnas se pasó a una velocidad de flujo de  $8,3 \cdot 10^{-4} m^3/(s \cdot m^2)$  la disolución radiactiva de  $NaNO_3$  y  $Ca(NO_3)_2$  de concentración total 5 g/L en relación másica de 7:3 respectivamente, que contenía los radionúclidos correspondientes. Se recogieron fracciones de 100 mL del efluente para su medición radiométrica. Estos experimentos se realizaron a  $(80 \pm 1)$  °C y a temperatura ambiente  $[(2 \pm 72)$  °C]. Con estos resultados se obtuvo el Volumen de Ruptura (volumen a partir del cual comienza a aparecer el

elemento radiactivo en el efluente que pasa a través de la columna y el Factor de Reducción de Volumen, que es la relación entre el Volumen de Ruptura y el Volumen del lecho del sorbente donde fue concentrada la radiactividad.

## RESULTADOS Y DISCUSION

Los resultados (Figuras 1-3) corroboraron el comportamiento selectivo de los sorbentes frente a los iones estudiados. Los Kd de los diferentes radionúclidos, en la zeolita tratada con NaNO<sub>3</sub> resultaron superiores a los de la que no recibió tratamiento. Al parecer, el efecto positivo que reporta el posible enriquecimiento del sorbente en Na<sup>+</sup>, ión fácilmente intercambiable gracias a su gran movilidad y relativamente pequeño potencial iónico es predominante en la sorción de estos iones. Estos estudios permitieron conocer los sistemas de mayor interés para continuar los estudios posteriores. A varios de estos sistemas se les determinó la capacidad de intercambio iónico (Tabla I).

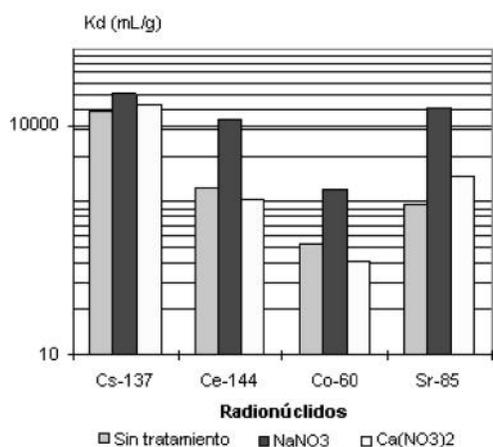


Fig. 1. Coeficientes de distribución correspondientes a los radionúclidos <sup>137</sup>Cs, <sup>60</sup>Co, <sup>85</sup>Sr y <sup>144</sup>Ce en zeolita del yacimiento "El Piojillo".

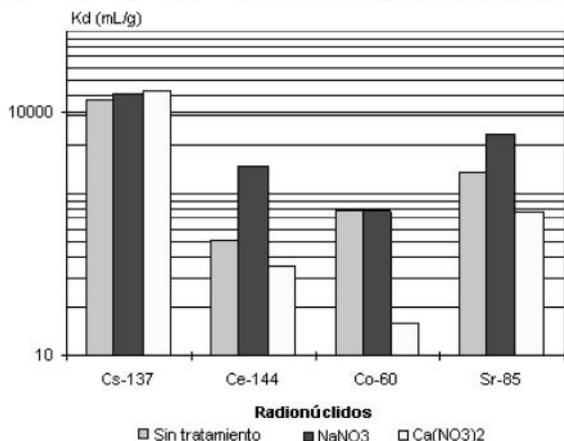


Fig. 2. Coeficientes de distribución correspondientes a los radionúclidos <sup>137</sup>Cs, <sup>60</sup>Co, <sup>85</sup>Sr y <sup>144</sup>Ce en zeolita del yacimiento "Palmarito".

Estos resultados demostraron la buena selectividad que presenta la zeolita del yacimiento "El Piojillo" para <sup>137</sup>Cs, <sup>60</sup>Co, <sup>85</sup>Sr y <sup>144</sup>Ce respectivamente.

Se observó que la sorción disminuye por la influencia de cada uno de los iones estudiados (Tabla II). Se comprobó que para el Cs<sup>+</sup> (para el cual la selectividad de la zeolita es mayor), la competencia más marcada ocurre con el K<sup>+</sup>, lo que coincide con el hecho de que es el de mayor radio iónico (1,33 Å) y menor energía de hidratación (322,2 kJ/mol). Sin

embargo, la sorción del propio Cs<sup>+</sup> se ve pobremente disminuida en presencia de Mg<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup> y Mn<sup>2+</sup> cuyos radios iónicos son 0,65; 0,72 y 0,80 Å respectivamente, lo que demuestra que la concurrencia de cationes en la sorción del Cs<sup>+</sup> en la zeolita estudiada está estrechamente relacionada con sus radios iónicos y energías de hidratación, siendo la competencia mayor cuanto mayor radio iónico y menor energía de hidratación tiene el ión que concurre en el sistema.

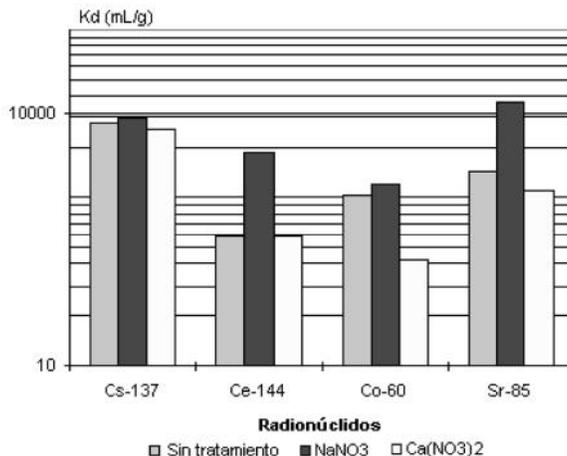


Fig. 3. Coeficientes de distribución correspondientes a los radionúclidos <sup>137</sup>Cs, <sup>60</sup>Co, <sup>85</sup>Sr y <sup>144</sup>Ce en zeolita del yacimiento "Orozco".

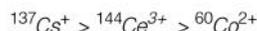
**TABLA I**  
Capacidad de intercambio iónico en condiciones dinámicas de las diferentes zeolitas estudiadas

Ión	Sorbente	Capacidad de sorción (meq/g)
<sup>137</sup> Cs <sup>+</sup>	Z-El Piojillo sin tratamiento.	1,55 ± 0,06
	Z-El Piojillo enriquecida en Ca <sup>2+</sup> .	1,20 ± 0,09
	Z-Palmarito sin tratamiento.	1,43 ± 0,05
<sup>85</sup> Sr <sup>2+</sup>	Z-Orozco sin tratamiento.	0,91 ± 0,06
	Z-El Piojillo sin tratamiento.	0,51 ± 0,07
	Z-El Piojillo enriquecida en Na <sup>+</sup> .	0,88 ± 0,05
<sup>60</sup> Co <sup>2+</sup>	Z-Palmarito sin tratamiento.	0,40 ± 0,08
	Z-Orozco sin tratamiento.	0,43 ± 0,07
	Z-El Piojillo sin tratamiento.	0,25 ± 0,04
<sup>144</sup> Ce <sup>3+</sup>	Z-El Piojillo enriquecida en Na <sup>+</sup> .	0,35 ± 0,03
	Z-Palmarito sin tratamiento.	0,14 ± 0,03
	Z-Orozco sin tratamiento.	0,21 ± 0,03
Z Zeolita.	Z-El Piojillo sin tratamiento.	0,28 ± 0,04
	Z-El Piojillo enriquecida en Na <sup>+</sup> .	0,65 ± 0,03
	Z-Palmarito sin tratamiento.	0,20 ± 0,05
	Z-Orozco sin tratamiento.	0,29 ± 0,04

Z Zeolita.

Por otra parte, se observó que la sorción de <sup>60</sup>Co y <sup>144</sup>Ce en la roca zeolítica, que es relativamente más baja que la del <sup>137</sup>Cs, se afecta significativamente cuando compiten en el sistema cualesquiera de los cationes estudiados, que generalmente son más selectivos para este sorbente que los men-

cionados iones, precisamente por las características que presenta en cada caso el radio iónico, el tamaño y la carga respectivamente. Estos resultados demostraron que el orden de selectividad que posee la zeolita de "El Piojillo" en relación con los iones estudiados, en presencia de los cationes es el siguiente:



Se observó una influencia negativa de la concurrencia de agentes formadores de complejos sobre la sorción de estos radionúclidos, lo que se pudo atribuir principalmente a la presencia de los iones  $\text{Na}^+$  en el sistema, debido a que estos ácidos fueron neutralizados con  $\text{NaOH}$ , así como a la formación de complejos o productos insolubles que limitan el proceso de sorción. Resultados similares obtuvieron Gradev y col. en estudios con este tipo de material.<sup>13</sup>

**TABLA II**  
Coeficientes de distribución de  $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{60}\text{Co}$  y  $^{144}\text{Ce}$  en presencia de cationes, ácido bórico, y agentes formadores de complejos en roca zeolítica del yacimiento "El Piojillo"

Especies concurrentes	$^{137}\text{Cs}$	$^{60}\text{Co}$	$^{144}\text{Ce}$
	Kd (mL/g)		
—6	45 ± 11	22 ± 2,38	40 ± 3,52
$\text{Na}^+$	431 ± 76	± 1,89	22 ± 1,88
$\text{Ca}^{2+}$	292 ± 72	± 0,82	3 ± 0,32
$\text{K}^+$	98 ± 33	± 0,99	5 ± 1,60
$\text{Co}^{2+}$	530 ± 11	—	12 ± 1,79
$\text{Ce}^{3+}$	408 ± 7	0,62 ± 0,18	—
$\text{Mn}^{2+}$	441 ± 8	2,41 ± 0,72	15 ± 1,78
$\text{Mg}^{2+}$	585 ± 10	5 ± 1,87	17 ± 1,53
Acido bórico	682 ± 13	13 ± 1,24	6 ± 1,12
Acido cítrico	394 ± 8	5,10 ± 1,20—	—
Acido oxálico	425 ± 7—	—	—
Acido tartárico	438 ± 8—	—	35 ± 5,1
EDTA	302 ± 5—	—	8 ± 1,40

Sin embargo, se comprobó que la presencia de ácido bórico en el sistema no ejerce ninguna influencia en la sorción de  $^{137}\text{Cs}$  y  $^{60}\text{Co}$  y relativamente muy poco en la sorción de  $^{144}\text{Ce}$ , lo que puede considerarse un resultado positivo y ventajoso si se tiene en cuenta, que es común que dicho agente esté presente en la composición química de los desechos radiactivos procedentes de centrales nucleares.

En relación con la posible influencia del pH, la temperatura y la concentración salina sobre el intercambio de  $\text{Cs}^+$ , a partir del diseño experimental se encontró la ecuación polinómica siguiente:

$$Kd = 177,5 + 17,5\text{pH} + 19,5\text{T} - 103,75\text{C} - 8,75\text{pH}\text{C} - 16,75\text{T}\text{C}$$

De acuerdo con ella, el factor que influye en mayor cuantía en la magnitud del intercambio es la concentración salina, lo que resulta lógico, ya que en un proceso de este tipo la presencia de sales constituye una desventaja, por la concurrencia de iones, que compiten en el sistema. Según se sabe, un sistema de este tipo es más eficiente a concentraciones salinas inferiores a 1 g/L, incluyendo las resinas sintéticas.<sup>14</sup> El incremento del pH y la temperatura parecen favorecer a este proceso. Experimentos adicionales, demostraron que a pH entre 7 y 10y una concentración salina en el nivel mínimo, la variable que mejor favorece al intercambio es la temperatura. Resultados similares para el pH fueron obtenidos con anterioridad con este tipo de material,<sup>15</sup> en los que se demuestra que en un medio suficientemente ácido (pH < 5) el ión hidronio compite con el  $\text{Cs}^+$ , disminuyendo el intercambio de este último.

A partir de los resultados del diseño experimental aplicado a la zeolita de "El Piojillo" (Tabla III) se seleccionaron las condiciones experimentales para la descontaminación de disoluciones radiactivas simuladas de  $^{137}\text{Cs}$  en columnas con lecho zeolítico y se logró establecer, a escala de laboratorio, el esquema de trabajo correspondiente, el cual fue posteriormente aplicado para descontaminar soluciones de  $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{85}\text{Sr}$  y una mezcla de los radionúclidos  $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{85}\text{Sr}$ ,  $^{60}\text{Co}$  y  $^{144}\text{Ce}$  (Tabla IV) lo que demostró las posibilidades de empleo de estos materiales en este importante y sensible campo de la gestión de los desechos radiactivos.

**TABLA III**  
Matriz experimental y coeficientes de distribución de  $^{137}\text{Cs}$  en la influencia de pH, temperatura y concentración salina

pH	Temperatura (°C)	Concentración (meq/mL)	Kd (mL/g)
2	25	0,01	224 ± 4
10	25	0,01	264 ± 7
2	70	0,01	293 ± 7
10	70	0,01	345 ± 9
22	5	1,07	2 ± 1
10	25	1,072	± 1
2	701,	0	71 ± 2
10	70	1,096	± 2
7	80	0,01	390 ± 10
10	80	0,01	419 ± 8

**TABLA IV**  
**Descontaminación de disoluciones radiactivas**  
**en condiciones pre-establecidas**

Composición radionuclídica de la disolución	Temperatura (°C)	Volumen de Ruptura (mL)	Factor de Reducción de Volumen
<sup>137</sup> Cs	30	65 00	26 31
<sup>137</sup> Cs	80	69 00	27 30
<sup>85</sup> Sr	80	700	283
<sup>137</sup> Cs, <sup>85</sup> Sr, <sup>60</sup> Co, <sup>144</sup> Ce	30	300	120
<sup>137</sup> Cs, <sup>85</sup> Sr, <sup>60</sup> Co, <sup>144</sup> Ce	80	1 000	404

Se obtuvieron factores de reducción de volúmenes de  $2,7 \cdot 10^3$  y  $4,0 \cdot 10^2$  para el <sup>137</sup>Cs y la mezcla de radionúclidos respectivamente, excelentes resultados para este tipo de sorbente comparados con los que han sido obtenidos para otros materiales que se aplican industrialmente en el tratamiento de desechos radiactivos.<sup>16</sup> Se corroboró además, la influencia positiva, que ejerce el incremento de la temperatura para una mayor descontaminación en el sistema.

### CONCLUSIONES

Se comprobó que en Cuba existen yacimientos de rocas zeolíticas con excelentes características como sorbentes para su aplicación en la descontaminación de efluentes radiactivos.

Se demostró que el enriquecimiento de la zeolita en iones sodio incrementa la selectividad para los radionúclidos estudiados en el orden siguiente:



Se corroboró que la temperatura y el pH favorecen el proceso de descontaminación de efluentes radiactivos cuando se emplean zeolitas naturales como sorbentes.

### BIBLIOGRAFIA

1. Chang C. Y. Gestión de Desechos Radiactivos: Perspectiva Internacional. **Boletín OIEA**, 34, No.3, 1992.
2. International Atomic Energy Agency. Advances in technologies for the treatment of low and intermediate level radioactive liquid wastes. Technical Report Serie No. 370, IAEA, Vienna, 1994.
3. International Atomic Energy Agency. Treatment of low and intermediate level liquid radioactive wastes. Technical Report Serie No. 236. IAEA, Vienna, 1984.
4. International Atomic Energy Agency. Chemical precipitation processes for the treatment of aqueous radioactive wastes. Technical Report Serie No. 337, IAEA, Vienna, 1994.
5. International Atomic Energy Agency. Operation and control of ionic-exchange process for the treatment of radioactive wastes. Technical Report Serie No. 78, IAEA, Vienna, 1967.
6. Tusa E.H. Industrial scale removal of cesium with hexacyano ferrate exchanger process realization and test run waste management, Proc Symp. University Arizona, Tucson, Vol. 2, 1993.
7. International Atomic Energy Agency. Use of inorganic sorbents for treatment of liquid wastes and backfill of underground repositories. IAEA-TECDOC 675, Vienna, 1992.
8. Martínez M. Sorption of  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cs}^+$  and  $\text{Ba}^{2+}$  in zeolite x INIS-mf-14584, 1994.
9. Pabalan R.T. and Bertetti F. P. Thermodynamics of ion-exchange between Ni/Sr solutions and the zeolite mineral clinoptilolite. PA-15237, 1994.
10. Coutin D. y Brito A. Estudio de los yacimientos de rocas zeolíticas de Cuba. C.D.U. (549.67) (729.1). Informe final del tema 1102 Instituto de Geología y Paleontología, 1979.
11. Chales S.G. Jova L. Castillo R. De la Cruz O. Descontaminación de desechos radiactivos mediante tratamiento químico y sorción empleando zeolita natural. **Nucleus**, No. 2, 1989.
12. Gradev G. Milanov M.N. Estudios de las propiedades de sorción de la clinoptilolita, vermiculita y bentonita con el objetivo de su empleo en la descontaminación de aguas residuales. **Nuclear Energy**, 7, 1978.
13. Novoa B.J., Chales S.G. y otros Caracterización de la zeolita del yacimiento "El Piojillo" para su empleo en la Gestión de Desechos Radiactivos. **Nucleus**, No. 3, 1989.
14. International Atomic Energy Agency. Use of local minerals in the treatment of radioactive wastes TRS N. 136. 1978.
15. Chelishchev N. Bernshtejn B. Tseolity novyj tip mineralogo supya. Moscow. Nedra, 1987.
16. Kanno T. and Mimura H. Ion exchange properties of zeolites and their application to processing of high-level liquid wastes. Proceeding of a technical committee organized by the IAEA. Vienna 12-15 June, 1984. IAEA-TECDOC-337, 1985.