

Modelamiento matemático de la adsorción del Cesio-137 sobre ferrocianuro de níquel ($\text{Ni}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$)

César Pérez¹ cesar_vipega@hotmail.com, Genaro Rodríguez² grodriguez@ipen.gob.pe

¹ Facultad de Ingeniería Química y Textil, Universidad Nacional de Ingeniería, Lima 25, Perú

² Instituto Peruano de Energía Nuclear, Lima 41, Perú.

Resumen

Debido a que el Cesio-137 puede coprecipitar con el Ferrocianuro de Níquel por adsorción sobre la superficie de este último, nos planteamos obtener una correlación entre la cantidad de Cs-137 adsorbido por unidad de masa del precipitado y la cantidad de Cs-137 en solución por unidad de masa de solvente (H_2O). En vista de que el proceso de adsorción es dependiente de las condiciones de pH y de la cantidad del portador por unidad de masa de solvente, es necesario en primer lugar, determinar las condiciones óptimas de estos 2 parámetros que permitan obtener factores de descontaminación apropiados para el proceso en la planta de tratamiento químico de residuos líquidos radiactivos.

Abstract

Because Cesio-137 can precipitate with Nickel Ferrocyanide by adsorption on the surface of this, we considered to obtain a correlation between the amount of Cs-137 adsorbed by unit of mass of precipitated and the amount of Cs-137 in solution by unit of mass of solvent (H_2O). In view of which the adsorption process is employee of the conditions of pH and the amount of the carrier by unit of mass of reliable, it is necessary in the first place, to determine the optimal conditions of these 2 parameters that allow to obtain appropriate factors of decontamination for the process in the plant of chemical treatment of radioactive liquid waste.

1. Introducción

Los residuos radioactivos de baja e intermedia actividad son generados en la producción de los radioisótopos y por el uso de material radioactivo en las diversas aplicaciones en la industria, medicina, agricultura e investigación. Los residuos radiactivos, requieren un sistema de gestión. Una de sus etapas es el tratamiento de los líquidos generados.

En la Planta de Gestión de Residuos Radioactivos (PGR) del Centro Nuclear RACSO, se han realizado técnicas de precipitación química para el tratamiento adecuado de los efluentes líquidos contaminados procedentes del reactor RP-10 y de la Planta de Producción de Radioisótopos (PPR). Estas técnicas se orientan a:

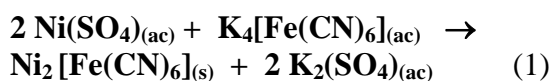
- Predecir el comportamiento del equilibrio sólido - líquido producido entre el agua y el precipitado de Ferrocianuro de Níquel a efectos de lograr que el Cesio 137 - considerado como elemento de riesgo sanitario por la OIEA - pueda ser separado de los efluentes líquidos radioactivos. De este modo se obtendrá una expresión matemática

que relacione la cantidad de Cesio 137, adsorbido por unidad de masa de Ferrocianuro de Níquel (sólido), con la cantidad de Cesio 137 en solución por unidad de masa de agua (disolvente).

- La obtención de esta correlación matemática nos permitirá optimizar las condiciones de tiempo de operación, conservando los parámetros adecuados que demanda la técnica y con ello mejorar la seguridad radiológica operacional. La base de datos para la obtención del modelo se apoya en el trabajo experimental de M.M Rhaman [2].

2. Metodología Experimental

El proceso de separación del Cesio 137 de los efluentes líquidos esta basado en la coprecipitación de este último con el Ferrocianuro de Níquel, el cual es producido por medio de la reacción.



La reacción anterior es del tipo de doble desplazamiento o metátesis, es decir la reacción entre dos compuestos que intercambian sus elementos para formar compuestos químicamente análogos al anterior. De los componentes que participan en la reacción podemos aprovechar las siguientes propiedades

- Debido a que los sulfatos de elementos tales como el Ba, Sr, Pb son prácticamente insolubles en agua, y la mayoría de las demás sulfatos son solubles como el sulfato de potasio.
- Además como los ferrocianuros de metales alcalinos y alcalinos térreos; debido a su bajo producto de solubilidad, son solubles en agua; los complejos como el ferrocianuro de Níquel (metal de transición) son insolubles en agua y se obtiene como precipitado.

El precipitado de níquel es aprovechado para la adsorción del elemento radioactivo. La adsorción del Cesio radioactivo (que se alimenta con el portador químico cloruro de cesio), se produce porque los iones $Ni^{2+}_{(aq)}$ y $[Fe(CN)_6]^{4-}$ dispuestos sobre la superficie del precipitado, generan fuerzas de atracción que permite atraer también a los iones Cesio en su superficie incluyendo los Cs-137.

Los iones están unidos a las partículas vecinas en todas las direcciones de modo que las fuerzas que actúan entre ellas se compensan recíprocamente, mientras que en el caso de las partículas de la capa superficial se amplía la recepción de iones. Por esto, en la superficie se crea un campo de fuerzas libres y las partículas pueden atraer iones de la solución.

La correlación matemática que se va utilizar es la isoterma de Freundlich, la cual en el rango pequeño de concentraciones de soluto [1], y en particular de soluciones diluidas es muy apropiada, su forma es:

$$Y = m * X^n \quad (2)$$

donde m y n son constantes empíricas que se obtienen mediante ajuste por mínimos cuadrados de los datos experimentales, X es la cantidad de masa adsorbida por unidad de masa de sólido e Y es la cantidad de soluto en solución por unidad de masa de disolvente.

La forma de la ecuación indica que si se gráfica Y vs X en coordenadas logarítmicas se obtendrá una línea recta de pendiente n e intersección $\log(m)$.

Debido a que la cantidad de Cs-137 es muy pequeña en el líquido radioactivo, se usa el portador CsCl, para tener una idea de la masa de la masa Cs-137, en una actividad de 1 KBq, se tiene 3.1053 E-27 mg.

La coprecipitación fue realizada a diferentes valores de pH en donde la relación molar de Ni^{2+} y $[Fe(CN)_6]^{4-}$ fue de 1.5 : 1, teniendo al CsCl como sustancia portadora a la concentración de 10^{-3} M. La adición de sustancias fue realizada bajo rápida agitación. Después de 1 minuto de mezclado, la velocidad fue reducida y se dejó sedimentar por 24 h, luego la solución sobrenadante fue separada por filtración y la cantidad de Cesio 137 fue determinada mediante espectrometría gamma [3]. Los factores de descontaminación (DF) se definen como

$$DF = \frac{A_o}{A_f} \quad (3)$$

donde:

- Ao = Actividad Inicial.
- Af = Actividad Final.

Materiales:

Se utilizó un sistema de espectrometría gamma de cristal NaI(Tl), un monitor de radiación gamma e instrumental de laboratorio.

3. Resultados y Discusión

Tabla 1. Efecto del pH.

Vol. de CsCl 10^{-3} Molar (ml)	pH	Vol. de $K_4[Fe(CN)_6]$ 0.5 Molar (ml)	Vol. de $NiSO_4$ 0.5 Molar (ml)	DF
10	2	1	1	220
10	4	1	1	98
10	6	1	1	347
10	8	1	1	497
10	9	1	1	618
10	10	1	1	654
10	11	1	1	598
10	12	1	1	93

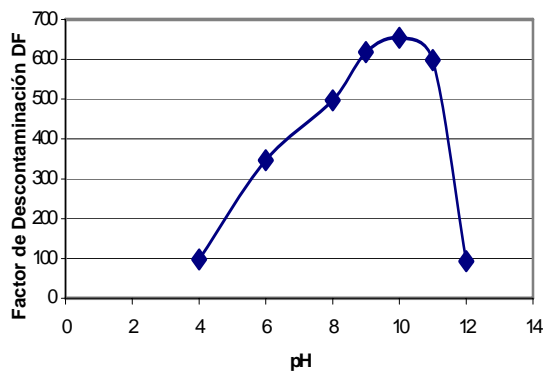


Figura 1. Factor de descontaminación como función del pH.

De este gráfico puede apreciarse que hay un valor óptimo de DF y este se obtiene a pH 10. También nos indica que el rango para poder obtener DF cercanos al óptimo es 9 – 11 y además que si superamos el límite superior el valor de DF cae abruptamente. Lo que se desprende que en la automatización del proceso de precipitación química el control de pH, adquiere una importancia vital para los resultados óptimos.

Tabla 2. Efecto de la cantidad de CsCl.

Vol de CsCl 10 ⁻³ Molar (ml)	Vol. de K ₄ [Fe(CN) ₆] 0,5 Molar (ml)	Vol. de NiSO ₄ 0,75 Molar (ml)	DF
2	1	1	45
4	1	1	80
6	1	1	130
8	1	1	180
10	1	1	296
12	1	1	293

KBq Cs-137 adsorbido /
KBq Cs-137 solución

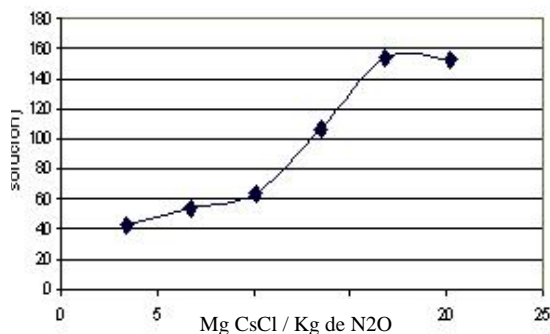


Figura 2. Efecto de la cantidad de CsCl por unidad de masa de solvente (H₂O).

Este gráfico se obtuvo trabajando a pH 10, valor al cual se obtienen valores óptimos de descontaminación, del gráfico se aprecia que hay un óptimo en la relación masa adsorbida de Cesio 137 por unidad de masa en solución de Cesio- 137 y este valor se obtiene para 17 mg CsCl por Kg de H₂O; ante lo cual se observa que el proceso se debe llevar cerca de este valor pues de lo contrario la cantidad adsorbida va a ver desfavorecida respecto a la cantidad en solución del elemento radioactivo.

Tabla 3. Efecto del K₄[Fe(CN)₆].

Vol. de CsCl 10 ⁻³ Molar (ml)	Vol. De K ₄ [Fe(CN) ₆] 0.5 Molar μL	Vol. de NiSO ₄ 0.5 Molar (ml)	DF
10	10	1	60
10	50	1	95
10	100	1	140
10	500	1	160
10	1 000	1	280
10	2 000	1	275

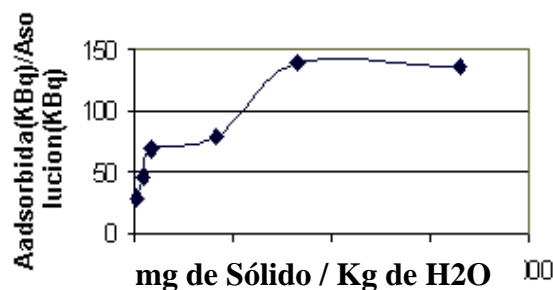


Figura 3. Efecto del K₄[Fe(CN)₆]

En la figura 3 podemos apreciar que existe un máximo de la relación cantidad adsorbida por unidad de cantidad en solución; este se alcanza cuando la relación de la masa del sólido (mg) respecto a la cantidad de H₂O (Kg) es 1 640. Sin embargo, cuando este último valor excede la cantidad adsorbida de Cesio-137, respecto a la que está en solución presenta una pequeña disminución; cabe mencionar que el valor máximo de la variable dependiente se obtiene cuando el Ni(SO₄) actúa como reactivo limitante para formar el sólido y además cuando se mantiene esta condición se presenta la disminución en la separación del Cesio 137 de la fase líquida.

Tabla 4. Efecto de Ni(SO₄).

Vol. de CsCl 10 ⁻³ Molar (ml)	Vol. de K ₄ [Fe(CN) ₆] 0.5 Molar (ml)	Vol. De NiSO ₄ 0.5 M (μL)	DF
10	1	10	45
10	1	50	80
10	1	100	130
10	1	500	180
10	1	1000	296
10	1	2000	293

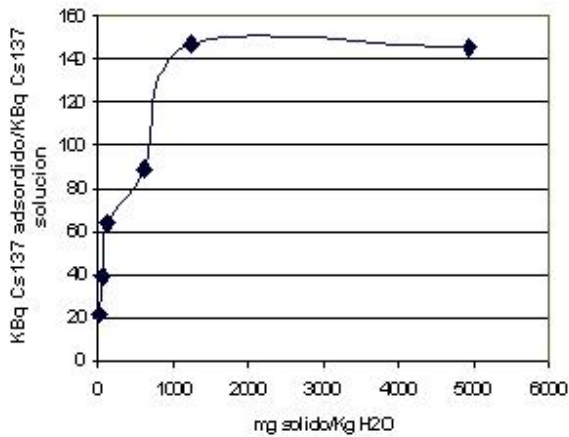


Figura 4. Efecto del Ni(SO₄).

En la figura 4 -al igual que en las anteriores- también se presenta un óptimo en la separación del Cesio 137 del efluente líquido por parte del sólido formado. Hay que notar que la disminución se presenta cuando el Ni(SO₄) deja de ser el reactivo limitante en la reacción de formación del sólido; por ello es que realizaremos el ajuste de datos por mínimos cuadrados tomando en cuenta solo los primeros 5 puntos y el último lo tomaremos como límite superior para saber hasta que valor es adecuada nuestra correlación.

- **Modelamiento matemático.** La expresión (1), se representa:

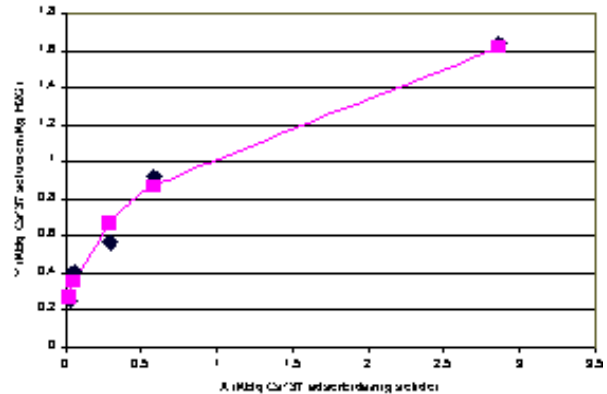
$$X = \text{KBq Cs } 137/\text{Kg H}_2\text{O}$$

$$Y = \text{KBq Cs } 137/\text{mg sólido}$$

Da el siguiente ajuste:

$$Y = 1.0729 * X^{0.3933}$$

(Con un factor de correlación R² = 0,97)



- ◆ Datos Experimentales
- Isoterma de Freundlich

4. Conclusiones

- La correlación obtenida R² = 0.97 indica que el modelo representa bien los datos experimentales.
- Esta correlación solo podrá ser utilizada cuando se trabaja a pH 10 y bajo una relación de masa de CsCl (mg) por masa de agua (Kg) de 16.8.
- El Ni(SO₄) se debe mantener como reactivo limitante en la reacción de formación del sólido.

5. Bibliografía

- [1] Robert E. Treybal. *Operaciones de Transferencia de Masa*. Editorial McGraw-Hill, 2^{da} Edición. p. 641–643.
- [2] M.M. Rahman. *Development of improved liquid radioactive effluents treatment by precipitation and ion exchange and the related analytical control system*. Final Report of Co-ordinated Research Programme, International Atomic Energy Agency, Viena (1991-1996). p. 129-134.
- [3] International Atomic Energy Agency. *Chemical Precipitation Processes for the treatment of Aqueous Radioactive Waste*. Technical Reports Series N° 337, Viena (1992). p. 47-91.