

ADSORCION DE BAJAS CONCENTRACIONES DE URANIO EN GRANITO

Eduardo Usunoff () y
Jesús Carrera (#)*

RESUMEN

Este trabajo contiene los resultados de la reelaboración de datos experimentales emergentes de la adsorción de uranio en granito. Partiendo de una isoterma de Freundlich, se consideró que ciertas hipótesis experimentales no eran enteramente correctas y se obtuvo una nueva isoterma. Puesto que ambas isotermas sugieren una adsorción de uranio mayor a lo esperable y que no son lineales, se efectuó la consideración del efecto del contenido natural de uranio del agua que albergaba el granito. Fue así posible comprobar que la adsorción no constituía un fenómeno relevante con bajas concentraciones de uranio en solución, y que era factible considerar que el modelo de adsorción era lo suficientemente lineal como para poderlo incluir en la instancia posterior de modelación del mecanismo de flujo de agua y transporte de uranio.

INTRODUCCION

Cuando se estudia el flujo de agua y el transporte de solutos en medios porosos o fracturados, en particular en aquellos casos donde se utilizarán modelos matemáticos, el establecimiento de un modelo conceptual razonable se constituye en una etapa crítica. Deben considerarse fenómenos

() Instituto de Hidrología de Llanuras, Azul, Provincia de Buenos Aires, Argentina.*

(#) Escuela Técnica Superior de Ingenieros de Caminos, Canales y Puertos, Universidad Politécnica de Cataluña, Barcelona, España.

como advección, difusión molecular y matricial, dispersión, adsorción y la existencia de fuentes/sumideros, tanto desde el punto de vista de su real existencia así como de la forma de expresarlos matemáticamente (identificación de procesos), y de la definición de la variabilidad de los parámetros, las condiciones de contorno, etc. (identificación estructural). Ello supone que para calibrar y, eventualmente, validar modelos, debe contarse con estimaciones independientes de sus parámetros.

El caso a presentar es una segregación del proyecto 1b, inscripto en el marco del esfuerzo internacional cooperativo conocido como INTRAVAL. El proyecto 1b contó con datos de experimentos de transporte de uranio (U^{233} en bajas concentraciones) a través de muestras de granito (Haderman y Jakob, 1987), y el propósito fue la formulación y calibración de modelos que justificaran los datos recogidos.

La adsorción, uno de los mecanismos actuantes, puede ser modelada si el fenómeno es lineal, reversible e instantáneo. En esas condiciones, y previa obtención experimental del coeficiente de partición (K_d), se calcula el factor de retardo (R) y se lo ingresa convenientemente al modelo (Freeze y Cherry, 1979).

EXPERIMENTO Y RESULTADOS

La información independiente sobre el grado de adsorción de uranio en granito fue obtenida a partir de ensayos "batch", es decir sin renovación de las soluciones en contacto con las muestras de granito. Los informes elaborados (Wernli et al., 1984; Aksoyoglu et al., 1988) contenían las siguientes conclusiones:

a) Los datos experimentales se ajustaron razonablemente bien a una isoterma de Freundlich, para concentraciones iniciales de uranio entre 1.2 y 108 $\mu\text{g/ml}$. La isoterma de Freundlich responde a la ecuación:

$$U_s = K_d U_i^N$$

U_s : masa de uranio en la fase sólida ($\mu\text{g/g}$)

U_i : concentración de uranio en la fase líquida ($\mu\text{g/ml}$)

K_d : coeficiente de partición (ml/g)

N : constante representativa de la linealidad del fenómeno

En concreto, la expresión ajustada fue:

$$U_s = 1.402U_i^{0.616}; r^2 = 0.998 \quad (1)$$

b) El fenómeno no es enteramente reversible, pues los coeficientes de partición para adsorción resultaron algo menores que aquellos para desorción.

c) El volumen de muestra tomado al final de cada ensayo batch fue pequeño (menos del 5% del volumen total de solución), lo que permitió definir el balance de masas como sigue:

$$mU_s = VU_i^0 - VU_i \quad (2)$$

m: cantidad de granito (g)

V: volumen de solución (ml)

U_i^0 : concentración inicial de uranio en solución ($\mu\text{g/ml}$)

U_i : concentración final de uranio en solución ($\mu\text{g/ml}$)

U_s : masa de uranio adsorbido por unidad de masa del sólido ($\mu\text{g/g}$)

DISCUSION Y RESULTADOS DE MODELOS ALTERNATIVOS

El volumen de muestra despreciado en c) podría ser importante para la mejor interpretación de los ensayos batch. Si se lo tiene en cuenta, el balance de masa de uranio puede reescribirse así:

$$V^0U_i = mU_s + VU_i + (V^0 - V)\bar{U} \quad (3)$$

V^0 : volumen inicial de solución (ml)

V: volumen final de solución (ml)

$\bar{U} = (U_i^0 + U_i)/2$ ($\mu\text{g/ml}$)

m, U_s , U_i^0 , U_i : definidos anteriormente

El empleo de [3] para el cálculo de U_s conduce a la siguiente isoterma:

$$U_s = 2.145U_i^{0.616}; r^2 = 0.997 \quad (4)$$

En cualquier caso, ni [2] ni [4] son isotermas directamente utilizables en un modelo. Aún cuando se pueda despreciar el escaso efecto de la irreversibilidad del proceso detectado por Aksoyoglu et al. (1988), y se acepte que la adsorción es instantánea siempre que en primera instancia actúe la difusión en la matriz, queda por resolver el problema de la aparente fal-

ta de linealidad. Hodgkinson y Lever (1982) lo juzgan como un inconveniente matemático debido a la no derivabilidad de la función en el origen (observar que, si $N < 1$, dU_s/dU_l tiende a infinito a medida que U_l se aproxima a cero).

Sin embargo, el hecho que el agua contenida en el granito naturalmente posee cantidades medibles de uranio implica que su concentración nunca alcanza el valor cero durante el mecanismo de flujo y transporte. En efecto, según Wernli et al. (1984), el agua utilizada en los experimentos contiene unos 0.011 mg/l de uranio en solución. Es evidente, por lo tanto, que cualquier isoterma debe ser capaz de incorporar en su cálculo tal valor de fondo. Así lo hicieron Jakob et al. (1989), quienes supusieron que [2] y [4] son expresiones válidas, pero usando concentraciones totales de uranio (uranio natural más U^{233}). La expresión utilizada, respetando la notación usada por los autores, es la siguiente:

$$K_d (C_{233} + C_u)^N = S_{233} + S_u \quad (5)$$

C_{233} : concentración añadida de U^{233}

C_u : concentración natural de isótopos de uranio

S_{233} : masa de U^{233} adsorbida en la fase sólida

S_u : masa de uranio natural adsorbida en la fase sólida

La hipótesis que subyace a este modelo es que las variaciones de C_u y S_u pueden despreciarse. Por ende, C_u sería igual al contenido de uranio en condiciones naturales (0.011 mg/l) y S_u correspondería a la masa adsorbida (obtenida insertando tal valor de C_u en [4]).

La propuesta de este trabajo se basa en la observación que los incrementos en C_{233} y S_{233} conducen a una reducción en la distribución entre el uranio disuelto y el adsorbido que, a condición que no se registre fraccionamiento, produce una reducción en S_u . Por lo tanto, se propone a [5] como una isoterma válida, pero eliminando C_u y S_u sobre las bases de la conservación de masa y la inexistencia de fraccionamiento, que se expresan así:

$$C_u + aS_u = U_t \quad (6)$$

$a = \rho_b/\theta$ (utilizado para expresar la masa adsorbida por unidad de volumen del fluido)

U_t : uranio natural total (expresado por unidad de volumen del fluido)

$$\frac{C_{233}}{C_u} = \frac{S_{233}}{S_u} = \frac{C_{233} + aS_{233}}{C_u + aS_u} \quad (7)$$

La ecuación [6] expresa la conservación del uranio natural, en tanto que la [7] indica que la relación entre el U^{233} y el uranio natural es la misma en las fases sólida y líquida. Despejando C_u y S_u en [6] y [7] e insertando sus valores en [5], conduce a:

$$K_d C_{233}^N \left(1 + \frac{U_t}{U_{233}}\right)^{N-1} = S_{233} \quad (8)$$

donde $U_{233} = C_{233} + aS_{233}$ es la masa total de U^{233} (disuelto más adsorbido), expresado por unidad de volumen del líquido. Debe indicarse que [8] es una relación válida siempre que U_t y U_{233} se expresen en las mismas unidades.

El principal problema con [8] es que S_{233} no puede escribirse como una función explícita de C_{233} , por lo que es necesario implementar un esquema iterativo de cómputo. A fin de evaluar las diferencias entre los tres modelos descritos, se han preparado la Tabla 1 y las Figuras 1 y 2. La Tabla 1 muestra el cociente C_{233}/S_{233} (inverso del K_d efectivo a utilizar en el modelo) en función de la concentración de uranio en solución. Las tres isotermas para un amplio rango de concentraciones se dibujan en la Figura 1, en tanto que la Figura 2 muestra el formato de dichas isotermas para el rango de concentraciones de uranio realmente utilizado en el experimento de percolación de muestras de granitos.

CONCLUSIONES

De la Figura 1 resulta claro que las tres isotermas son virtualmente idénticas para altas concentraciones de uranio, mucho mayores que aquellas correspondientes al contenido natural de uranio en el agua. La situación, sin embargo, no es la misma en el rango de concentraciones bajas. Aunque el efecto de adsorción es muy débil, el modelo de Jakob et al. (1989) y el propuesto en este trabajo se comportan de forma aproximadamente lineal cerca del origen, lo que permite utilizar la noción de adsorción lineal en el modelo a utilizar posteriormente.

Debe indicarse que Bajo et al. (1985) habían consignado que la adsorción de uranio en granito es en, general, muy poco relevante, en particular en el rango de concentraciones utilizadas en el experimento INTRAVAL 1b. Ello supone que el fenómeno de adsorción es mucho menos importante que el sugerido por las ecuaciones [1] o [4]. En todo caso,

este trabajo tuvo el valor de investigar este aspecto en profundidad y justificar apropiadamente su inclusión en el modelo a utilizar, justificación que alcanza tanto para asegurar la relevancia del fenómeno como la de los valores de los parámetros que lo caracterizan.

Nota: Este trabajo forma parte del informe "Interpretation of tracer experiments on granite samples (INTRAVAL Test Case 1b)", preparado en 1991 por un grupo de trabajo del Departamento de Ingeniería del Terreno y Cartográfica, Escuela Técnica Superior de Ingenieros de Caminos, Canales y Puertos, Universidad Politécnica de Cataluña, Barcelona, España.

BIBLIOGRAFIA:

- Aksoyoglu, S., C. Bajo y M. Mantovani. 1988. Sorption of U(VI) on granite. Paul Scherrer Institute, TM-43-88-307, Suiza.
- Bajo, C., M. Mantovani y D. Orciuolo. 1985. VH Aktinidenmigration-Influence du temps de contact sur la determination du coefficient de partage de l'U(VI) sur la granite. Paul Scherrer Institute, TM-42-85-40, Suiza.
- Freeze, A. y J. Cherry. 1979. Groudwater. Prentice-Hall, New Jersey, 604 p.
- Hadermann, J. y A. Jakob. 1987. Modelling small scale infiltration experiments into bore cores of crystalline rock and break-through curves. Swiss Federal Institute for Reactor Research, EIR-Bericht N° 622.
- Hodgkinson, D. y D. Lever. 1982. Interpretation of a field experiment on the transport of sorbed and nonsorbed tracers through a fracture in crystalline rock. Harwell, Aere-R.10702.
- Jakob, A., J. Hadermann y F. Rosel. 1989. Radionuclide chain transport with matrix diffusion and non-linear sorption. PSI-Bericht N° 54, Wurenlingen, y NTB 90-13, NAGRA, Baden, Febrero 1990.
- Wernli, B., C. Bajo y K. Bischoff. 1984. Bestimmung des Sorptionskoeffizienten von Uran(VI) an Grimsel und Bottsteingranit. EIR-Bericht N° 543.

Relación $U_{\text{disuelto}}/U_{\text{adsorbido}}$			
Concentración en solución	Modelo de Aksoyoglu et al. (1988)	Modelo de Jakob et al. (1989)	Modelo de este trabajo
0.0001	76.8	7.6	12.3
0.0003	50.1	7.5	12.2
0.0006	38.3	7.5	12.0
0.001	31.4	7.4	11.7
0.003	20.5	7.2	10.8
0.006	15.7	6.9	9.8
0.01	12.8	6.6	9.0
0.03	8.4	5.6	6.9
0.06	6.4	4.8	5.6
0.1	5.2	4.2	4.8
0.3	3.4	3.0	3.3
0.6	2.6	2.4	2.5
1.0	2.1	2.0	2.1
3.0	1.4	1.4	1.4
6.0	1.1	1.0	1.1
10.0	0.9	0.9	0.9

Tabla 1. Relación entre el uranio en solución (mg/l) y adsorbido en la fase sólida (kg/l) para concentraciones variables y tres modelos de isothermas.

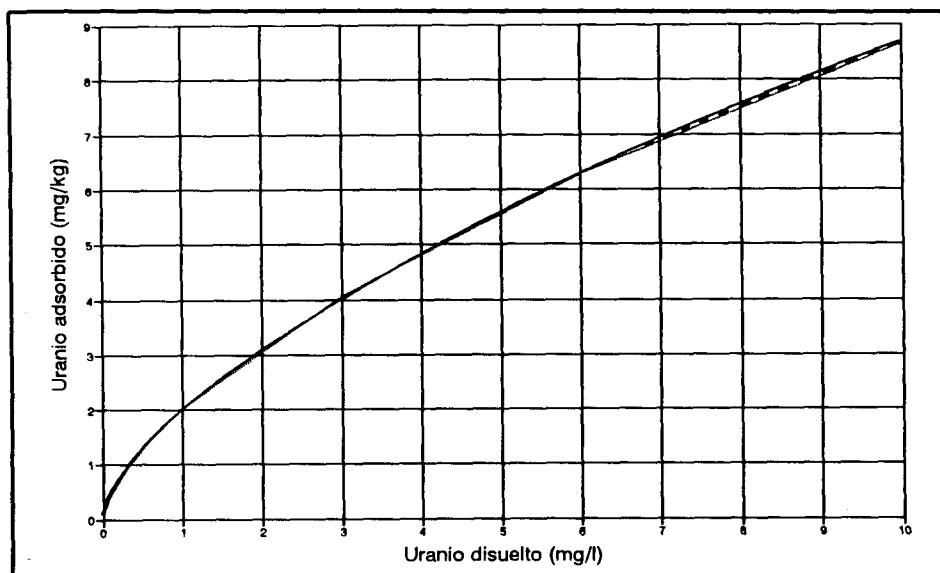


Figura 1. Tres isothermas de adsorción de uranio (uranio natural: 0.011 mg/l) para un amplio rango de concentraciones de la especie (línea rayada: Aksoyoglu et al., 1988; línea punteada: Jakob et al., 1989; línea llena: este trabajo).

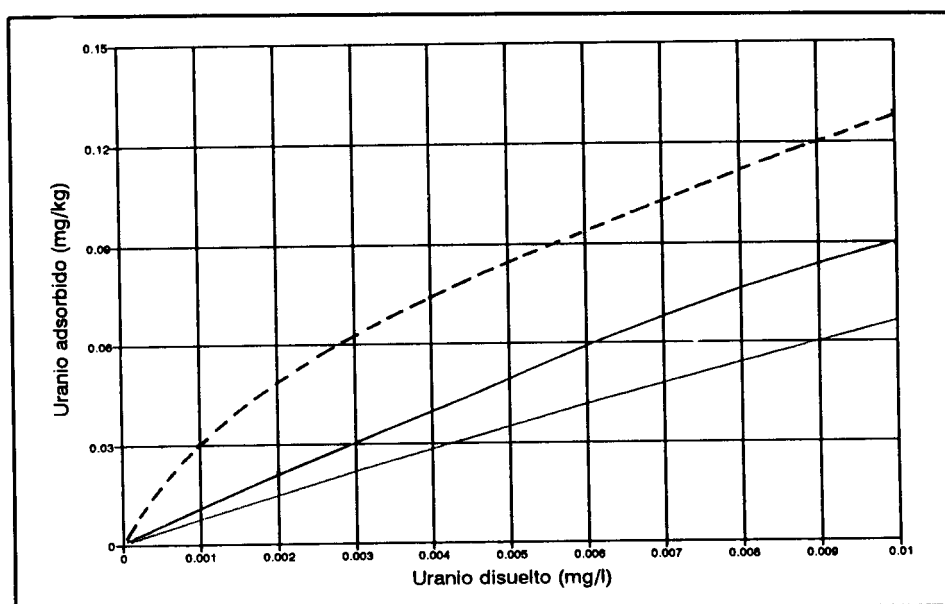


Figura 2. Tres isotermas de adsorción de uranio (uranio natural: 0.011 mg/l) para el rango de concentraciones de la especie utilizado en el experimento (línea rayada: Aksoyoglu et al., 1988; línea punteada: Jakob et al., 1989; línea llena: este trabajo).