



REPÚBLICA ARGENTINA
PODER EJECUTIVO NACIONAL
MINISTERIO DE PRODUCCIÓN

INSTITUTO NACIONAL de la PROPIEDAD INDUSTRIAL

TÍTULO DE PATENTE DE INVENCION

AR115805B1

LA ADMINISTRACIÓN NACIONAL DE PATENTES, CONFORME LO RESUELTO EN EL EXPEDIENTE RESPECTIVO Y EN VIRTUD DE LO DISPUESTO POR LA LEY 24.481 (T.O.1996), Y SU DECRETO REGLAMENTARIO(DECRETO 260/96, ANEXO II), EXTIENDE EN NOMBRE DE LA NACIÓN ARGENTINA EL PRESENTE TÍTULO A COMISIÓN NACIONAL DE ENERGÍA ATÓMICA; CONSEJO NACIONAL DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS Y TÉCNICAS (CONICET). INVENTOR / ES NICOLAS SILIN; CARLOS JULIAN ROSENDO GONZÁLEZ OLIVER; HECTOR ANTONIO ZOLOTUCHO; SILVINA GABRIELA PÉREZ FORNELLS; ANALIA LETICIA SOLDATI VALENTE; ARTURO MIGUEL BEVILACQUA; AFRA FERNANDEZ ZUVICH.

QUE ACREDITA LA CONCESIÓN DE PATENTE DE INVENCION SOBRE: MÉTODO PARA LA OBTENCIÓN DE CENIZAS NANOPARTICULADAS DE ÓXIDOS DE ACTÍNIDOS, LANTÁNIDOS, METALES Y NO METALES PROVENIENTES DE UNA SOLUCIÓN DE NITRATOS Ó SUSPENSIÓN DE NITRATOS, ÓXIDOS, METALES Y NO METALES.

CUYA DOCUMENTACIÓN ANEXA ES COPIA FIEL DE LA DEPOSITADA EN EL INSTITUTO NACIONAL DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL CONFORME A LO ESTABLECIDO EN EL ART. 35 DE LA LEY 24.481(DECRETO 260/96 - ANEXO I), EL TÉRMINO POR EL QUE SE ACUERDA LA PATENTE ES POR VEINTE AÑOS IMPRRORROGABLES CONTADOS A PARTIR DE LA PRESENTACIÓN DE LA SOLICITUD, POR LO CUAL EXPIRARÁ EL DÍA: 10 DE JUNIO DE 2039.

BUENOS AIRES, 30 DE JUNIO DE 2021.



Patentes de Invención
Modelos de Utilidad



Marcas



Modelos y Diseños
Industriales



Transferencia de
Tecnología



Información
Tecnológica

Memoria Descriptiva de la Patente de invención.

Sobre:

**“MÉTODO PARA LA OBTENCIÓN DE CENIZAS
NANOPARTICULADAS DE ÓXIDOS DE ACTÍNIDOS,
LANTÁNIDOS, METALES Y NO METALES PROVENIENTES
DE UNA SOLUCIÓN DE NITRATOS Ó SUSPENSIÓN DE
NITRATOS, ÓXIDOS, METALES Y NO METALES”**

Solicitada por:

**Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas. (CONICET) y
Comision Nacional de Energía Atómica (CNEA)**

Inventores:

**SOLDATI, ANALIA LETICIA
FERNÁNDEZ ZUVICH, AFRA
ZOLOTUCHO, HECTOR ANTONIO
BEVILACQUA, ARTURO MIGUEL**

Domicilio:

Godoy cruz 2290, Piso 10 (C.P.: 1425), Dirección de Vinculación Tecnológica;

Por el plazo de: 20 años

Pat. 2019-79540292-APN-ANP#INPI

MÉTODO PARA LA OBTENCIÓN DE CENIZAS NANOPARTICULADAS DE ÓXIDOS DE ACTÍNIDOS, LANTÁNIDOS, METALES Y NO METALES PROVENIENTES DE UNA SOLUCIÓN DE NITRATOS Ó SUSPENSIÓN DE NITRATOS, ÓXIDOS, METALES Y NO METALES

CAMPO TÉCNICO DE LA INVENCION

La invención refiere a métodos para la preparación de óxidos simples o mixtos de actínidos y/o lantánidos para la fabricación de combustibles nucleares y para la preparación de óxidos de actínidos, lantánidos, metales y no metales con el agregado opcional de material vítreo, vitrocerámico o cerámico para el acondicionamiento y la inmovilización de residuos radiactivos provenientes del reprocesamiento del combustible gastado.

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

La desnitrificación es un proceso químico por el cual una solución acuosa de ácido nítrico que contiene nitratos disueltos u óxidos, metales y/o no metales disueltos o en suspensión pierde el grupo nitrato como gas NO_x , dando por resultado un producto sólido.

En general se utiliza este tipo de procesos de desnitrificación con el fin de obtener óxidos de actínidos a partir de nitratos para formar pastillas combustibles nucleares y también para tratar corrientes de residuos radiactivos provenientes del reprocesamiento del combustible gastado.

Uno de los métodos más comunes de desnitrificación utilizado en este ámbito consiste en un secado de la solución nítrica seguido de un proceso de descomposición térmica a temperaturas superiores a 500°C durante varias horas [1, 2].

El secado puede realizarse en estufa, por microondas, por liofilización, etc. El tratamiento térmico suele realizarse en muflas, hornos rotativos, hornos de microondas[3, 4], por pirólisis[5] o flama[6], en recipientes sellados[7], etc. Estos tratamientos térmicos producen la volatilización parcial de especies radiactivas de baja presión de vapor como tecnecio y rutenio entre otros. Asimismo, cuando se desnitrifica uranio a partir de nitrato de uranilo, el mismo

se convierte a la fase U_3O_8 o a la fase UO_3 , las cuales deben ser transformadas a la fase UO_2 (requerida para fabricar pastillas combustibles) mediante un tratamiento reductor posterior[2].

Otros procesos de desnitrificación utilizados para preparar combustibles nucleares hacen uso de un lecho fluidizado[8-10]. Por ejemplo, un lecho fluidizado de UO_3 a 270°C , donde el nitrato de uranilo se desnitrifica a UO_3 nucleándose sobre las partículas del lecho. Este UO_3 luego se convierte a UO_2 a través de una fluoración y posterior reducción.

Alternativamente, desnitrificaciones químicas parciales con **formaldehído, ácido fórmico y azúcar alrededor de 100°C , seguida de una calcinación por sobre 400°C para descomponer los nitratos residuales**, han sido implementadas para tratar residuos de nivel alto a escala de laboratorio e industrial desde principios de los 80'[11, 12].

En el método de la presente invención, la temperatura de proceso no supera los 225°C y el tiempo de tratamiento es menor que 2 horas, lo cual no sólo evita la volatilización de especies radiactivas, sino también reduce el costo de la operación. Asimismo, este tratamiento no requiere una calcinación posterior a temperaturas por sobre 400°C , ya que la totalidad de los compuestos son desnitrificados en un único paso.

Además, aplicando el método de la presente invención a uranio, torio, mezclas de uranio-torio, y/o mezclas de estos actínidos con venenos quemables como el gadolinio, el samario, el europio y el erbio se obtienen en forma controlada, variando ciertos parámetros del proceso, las fases nanoparticuladas deseadas sin necesidad de tratamientos posteriores (entre otros: U_3O_8 , UO_2 , ThO_2 , $(U,Th)O_2$, $(U,Gd)O_2$, $(Th,Gd)O_2$, $(Th,Sm)O_2$ y $(U,Th,Gd)O_2$).

En el ámbito de la fabricación de materiales combustibles nanoparticulados existen pocas síntesis publicadas que produzcan dióxido de uranio con tamaños de partícula menores que 100 nm. Entre ellas pueden destacarse dos ramas principales: síntesis asistida por radiación (gamma y electrones) y síntesis químicas por vía húmeda o gaseosa.

Dentro del primer grupo se destacan los métodos denominados "radiationchemicalsynthesis". Esta ruta fuerza la reducción de $U(VI)$ a $U(IV)$,

con la consecuente coalescencia y precipitación de nanopartículas de dióxido de uranio, a partir de agentes reductores u oxidantes obtenidos exponiendo un solvente precursor a radiaciones ionizantes. Por ejemplo, nanopartículas de 80 nm y de 9 nm fueron obtenidas sintetizadas a partir de una solución de nitrato de uranilo en presencia de 2-Propanol utilizando radiación gamma de una fuente de Co-60 ó electrones de 6 MeV, respectivamente[13].

Asimismo, nanopartículas de UO_2 empobrecido fueron obtenidas a través de la irradiación gamma durante al menos 7 días de una solución ácida de nitrato de uranilo con una fuente de Co-60. La solución final reportada aún contiene una mezcla de nanopartículas de dióxido de uranio y nitrato de uranilo remanente en solución [14].

A diferencia de estas rutas, el presente método utilizado para generar nanopartículas de UO_2 en ese rango de tamaños no precisa de ninguna fuente radiactiva, es mucho más breve (menor que 2 horas) y tiene una eficiencia de conversión del nitrato de uranilo de 100% (no queda nitrato de uranilo remanente ni efluentes líquidos). Además, las nanopartículas se sintetizan y se procesan en aire, no requiriendo cajas de guantes ni atmósfera controlada y/o vacío.

Dentro del grupo de las rutas químicas húmedas, la coprecipitación seguida de desnitrificación térmica y reducción es uno de los métodos más conocidos para obtener dióxido de uranio[2]. Dentro de este tipo se encuentran la coprecipitación vía formación de diuranato de amonio (ADU) o vía formación de uranilcarbonato de amonio (AUC). Estas rutas son combinaciones de diferentes procesos fisico-químicos que involucran tratamientos en distintas atmósferas y a temperaturas elevadas para obtener finalmente UO_2 , de tamaño de aproximadamente 100 nm. Según nuestra experiencia, la síntesis de 100g de UO_2 por el método de ADU requiere de unas 48 horas de preparación, utilizando un proceso de secado en estufa a 100°C , un tratamiento en aire hasta temperaturas de 800°C por 6 a 8 horas para pasar el ADU a la fase cristalina U_3O_8 , y un tercer tratamiento térmico de unas 6 a 8 horas a 700°C en atmósfera reductora para pasar del U_3O_8 al UO_2 . Adicionalmente, este proceso genera unos 2 litros de residuos amoniacaes líquidos contaminados

con uranio, más papel de filtrado. A diferencia de éstas rutas, nuestro proceso es más corto, requiere un sólo paso de horno y no requiere de una atmósfera especial (se realiza en aire).

Otras síntesis por vía húmeda utilizan la descomposición térmica de un precursor orgánico. Por ejemplo, Wu et al. (2006)[15] parten de una solución de acetilacetato de uranio con ácido oleico, oleylamina y 1-octadeceno para producir nanopartículas de UO_2 coloidal de alrededor de 5nm por descomposición térmica del precursor a 295°C. Esta síntesis requiere un paso de extracción en mezclas de hexano y acetona, y posterior filtrado. A diferencia de ella, nuestro proceso de desnitrificación y conversión a nanopartículas de óxido de uranio no utiliza solventes orgánicos ni requiere un paso de extracción/filtrado, ocurriendo la reacción a temperaturas unos 70-110°C menores y sin generar efluentes líquidos. Además, en nuestro caso las partículas no son monodispersas, favoreciendo el conformado de un compacto. También existe una síntesis no acuosa, basada parcialmente en la síntesis de Wu[15], en la cual acetilacetato de uranio se introduce en una mezcla de dibenzil-ether con ácido oleico, oleylamina, trioctylamina, y trioctilphosfina, y es calentado a 280°C [16]. Las nanopartículas de UO_2 , de alrededor de 5 nm, son precipitadas luego en etanol. En este caso valen nuevamente las mismas consideraciones que para la síntesis de Wu[15].

Otra síntesis de este tipo se basa en la descomposición térmica del oxalato de uranio. Tyrpekel et al. (2015)[17] por ejemplo, reporta la obtención de partículas de UO_2 de alrededor de 10 nm a partir de una mezcla de nitrato de uranio electro-reducida a U(IV) en solución de ácido oxálico, ácido nítrico e hidrazina y tratado a 600°C por una hora en atmósfera de argón. A diferencia de esta síntesis nuestro método no precisa de un paso previo de reducción, se realiza a una temperatura unos 400°C menor y no requiere una atmósfera inerte dado que tiene lugar en aire.

Una variación de estas síntesis orgánicas es la reportada por Wang et al.(2008)[18]. En esta síntesis, $\text{UO}_2(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ se mezcla con agua y etanoldiamina formando una solución que se procesa dentro de un autoclave durante 48 horas a 160°C. La extracción requiere de pasos de lavado en etanol,

centrifugado y secado. Las nanopartículas de dióxido de uranio obtenidas presentan un tamaño aproximado entre 100-150 nm con un rendimiento reportado del 85%. A diferencia de esta ruta, nuestro proceso no involucra el uso de autoclaves ni procesos de lavado y centrifugado y, además, el tiempo requerido por nuestro proceso es más de un orden de magnitud menor.

Además, de los métodos de rutas químicas y radiólisis, se han reportado también métodos biológicos para obtener nanopartículas de UO_2 . Sin embargo, éstos requieren del uso de células o bacterias, ausentes en nuestra síntesis.

Adicionalmente, en el estado de la técnica se conocen métodos que permiten la conversión de lantánidos en óxidos de dichos elementos que incorporan polímeros. Por ejemplo, se conoce la patente rumana RU2008147496 (A) que revela un proceso para la preparación de polvos de óxidos de lantánidos, que comprende precipitar una sal de lantánido a partir de soluciones de ácido nítrico, separarlo, lavarlo, secarlo, tratarlo térmicamente para producir óxidos de lantánidos. La precipitación de la sal se lleva a cabo a partir de soluciones de nitrato del lantánido y una concentración de 30-50 g/l para el ácido oxálico con la introducción continua de poliacrilamida (grupos $\text{C}_3\text{H}_3\text{ONH}_2$) en forma de una solución con una concentración de 0.005-0.015% en una cantidad de 5,0-10,0 mg por 1,0 kg de óxido del lantánido, mientras que el oxalato se precipita como una sal del lantánido, el tratamiento térmico se lleva a cabo durante 2,0-2,2 horas en el rango de temperatura de 380-825°C, dependiendo de las propiedades de los lantánidos individuales.

El secado se lleva a cabo a 60-65°C hasta un contenido de humedad residual de 5-6%.

En dicho proceso se requieren de varios pasos donde se precipitan de sales y rangos de temperatura más elevados que los utilizados por la presente invención haciendo que dichos métodos sean complejos y costosos de implementar. Por el contrario, la presente invención introduce notables ventajas respecto de este antecedente conocido por los inventores:

En el método de la presente invención, la desnitrificación termoquímica total a baja temperatura en aire y a presión atmosférica permite obtener en una sola etapa cenizas nanoparticuladas desde una solución o suspensión de nitratos,

óxidos de actínidos y/o lantánidos, metales y no metales en ácido nítrico, adicionando al menos un monómero o polímero con grupos funcionales acrilonitrilo (C_3H_3N), logrando la desnitrificación termoquímica en forma total en atmósfera de aire, bajopresión atmosférica y a una temperatura entre 185°C y 225°C – dependiendo de la composición de la solución de nitratos o suspensión de nitratos, óxidos, metales y no metales que se requiera desnitrificar – durante cortos periodos tiempo comprendidos entre 11 y 114 minutos, mediante un tratamiento térmico a velocidad de calentamiento constante (entre 1,8 y 10°C/min) y sin necesidad de un posterior tratamiento térmico a temperatura constante (calcinación).

El método de la presente invención no requiere utilizar fuentes radiactivas, ni pasos de reducción previos ni posteriores, ni tratamientos térmicos a temperatura constante (calcinaciones) posteriores. Además, no genera efluentes líquidos ni sólidos, no involucra etapas de precipitación de sales, ni etapas de separación de sólidos - como filtrado o centrifugado -ni de lavados, ni de secados, ni de calcinaciones posteriores, y da por resultado una ceniza nanoparticulada seca y homogénea, en la cual la mayoría de los elementos se encuentran en la fase cristalina requerida de sus óxidos. Otra ventaja de la presente invención reside en el tiempo total de conversión de nitratos a óxidos debido a la ausencia de una etapa de calcinación.

En el arte previo, por el contrario se incluye una etapa de calcinación que agrega los tiempos que se requieren para lograr la rampa de calentamiento y la rampa de enfriamiento del proceso de calcinación como así también los tiempos de precipitación en el caso de formación de sales, los tiempos de separación de tales sales por filtración, los tiempos de lavado y de secado de dichas sales para, finalmente, convertirlas en óxidos mediante calcinación.

Adicionalmente, la presente invención utiliza una temperatura de proceso que no supera los 225°C, lo cual no sólo evita la volatilización de especies radiactivas, sino también reduce el costo de la operación dado que no requiere de tratamientos térmicos a temperatura constante (calcinaciones) a ninguna temperatura por sobre los 225°C.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

La Figura 1 muestra el difractograma de rayos X (a) y de electrones (b) de una muestra de residuo simulado. Micrografías TEM en campo claro (c) y alta resolución (d).

Figura 2: Micrografías SEM de una muestra de residuo (a). Zona en la que se realizó el mapeo con EDS (b) y Espectro de EDS de la muestra de residuo (c).

Figura 3: Difractograma de rayos X (a) y de electrones (b) de una muestra de residuo simulado con agregado de vidrio. Micrografías TEM en campo claro (c) y alta resolución (d).

Figura 4: Micrografías SEM de la muestra de ceniza y vidrio (a). Zona en la que se realizó el mapeo con EDS (b) y Espectro de EDS de la muestra (c).

DESCRIPCION DETALLADA DE LA INVENCION

Por lo tanto la presente invención provee un método para obtener cenizas nanoparticuladas de óxidos de actínidos y lantánidos, metales y no metales, que comprende los pasos de:

- i) preparar una solución o suspensión nítrica de nitratos y óxidos de actínidos y lantánidos, metales y no metales,
- ii) adicionar a dicha solución o suspensión nítrica del paso i) al menos un monómero o polímero con grupos funcionales acrilonitrilo (C_3H_3N), y
- iii) someter a tratamiento térmico la solución o suspensión nítrica del paso b) en atmósfera de aire a una temperatura entre $185^{\circ}C$ y $225^{\circ}C$ para obtener nanoparticulas de óxidos de actínidos y lantánidos.

En una modalidad preferida de la invención el tratamiento térmico se lleva a cabo a velocidad de calentamiento constante partiendo desde temperatura ambiente ($20^{\circ}C$) o a $75^{\circ}C$, llegando hasta $225^{\circ}C$ en menos de 2 horas siendo la rampa de calentamiento de $1,8 - 10^{\circ}C/min$.

Preferentemente, el monómero o polímero con grupos funcionales acrilonitrilo (C_3H_3N) posee un peso molecular de la unidad de repetición entre 53,06

g/mol y 150.000 g/mol para una cadena de polímero típica y presenta entre 2.000 y 5.000 grupos acrilonitrilo, preferentemente, 3.000 grupos acrilonitrilo aproximadamente.

En una modalidad más preferida de la invención, el polímero es poliacrilonitrilo. Las concentraciones de precursores de actínidos individuales, mezclas de actínidos, lantánidos y mezclas de actínidos con lantánidos (expresados como óxidos) en la solución de nitratos son de entre 250 y 500 g/l.

La invención también provee un método para la obtención de monolitos que emplea el método antes descrito que comprende agregar a la solución o suspensión nítrica de nitratos y óxidos de actínidos y lantánidos, metales y no metales de la etapa i) una matriz vítrea, vitrocerámica o cerámica en forma de polvo con un rango de tamaños de partícula de 1-100 μm a la solución nítrica, ii) adicionar a dicha solución o suspensión nítrica del paso i) al menos un monómero o polímero con grupos funcionales acrilonitrilo ($\text{C}_3\text{H}_3\text{N}$), iii) someter a tratamiento térmico la solución o suspensión nítrica del paso b) en atmósfera de aire a una temperatura entre 185°C y 225°C para obtener nanopartículas de óxidos de actínidos y lantánidos, iv) sinterizar a temperaturas en el rango de 610-825°C o fundir a temperaturas en el rango 1100-1300 °C la mezcla resultante de la etapa iii) en atmósfera de aire a presión atmosférica, y en caso de sinterizar, v) compactar uniaxialmente a temperatura ambiente para formar un monolito.

Preferentemente, la matriz vítrea es vidrio alúminoborosilicato en polvo en proporción en masa de óxidos en el rango 1:1 a 9:1.

En la etapa i) las concentraciones de precursores de actínidos individuales, mezclas de actínidos, lantánidos y mezclas de actínidos con lantánidos (expresados como óxidos) en la solución de nitratos es de entre 250 y 500 g/l.

En otra modalidad preferida de la invención para obtener pastillas combustibles con venenos quemables, comprende agregar óxidos o nitratos de venenos neutrónicos seleccionados entre gadolinio, samario y erbio, a la solución o dispersión nítrica de la etapa i) que comprende una matriz vítrea.

Con los métodos de la presente invención es posible obtener materiales combustibles particulados o monolíticos tales como pastillas combustibles a partir nitratos y óxidos de actínidos y lantánidos, metales y no metales se seleccionan entre nitratos y óxidos de Rb, Sr, Y, Ag, Cd, Cs, Ba, Ce, U, Fe, Zr, Ni, Sn, La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Cr, P, Se, U, Te, Rh, Ru, Mo, Th, mezclas de uranio-torio, y/o mezclas de estos actínidos con venenos quemables como el gadolinio, el samario, el europio y el erbio.

El método de la presente invención posee numerosas ventajas entre las cuales se destacan que no genera efluentes líquidos ni sólidos, y da por resultado una ceniza nanoparticulada y homogénea, en la cual la mayoría de los elementos se encuentran en la fase cristalina de sus óxidos.

El método de la presente invención se completa durante el tratamiento térmico a velocidad de calentamiento constante (rampa de calentamiento de 1,8 - 10°C/min), partiendo desde temperatura ambiente (20°C) o a 75°C, llegando hasta 225°C en menos de 2 horas, y no requiere de un tratamiento térmico (calcinación) a ninguna temperatura por sobre los 225°C, ya que la totalidad de los nitratos se descomponen y se convierten en forma controlada a óxidos en un único paso, durante la rampa de calentamiento.

El método de la presente invención permite la conversión directa y controlada de nitratos a óxidos con las fases cristalinas requeridas.

En efecto, los actínidos, lantánidos, metales y no metales disueltos o suspendidos en ácido nítrico son convertidos directamente a óxidos sin restos de nitrógeno o carbono de los monómeros o polímeros con grupos funcionales acrilonitrilo (C_3H_3N) los cuales se descomponen y son eliminados como óxidos de nitrógeno y de carbono, y sin la necesidad de una conversión a una sal.

En el caso de elementos que, como el uranio, forman más de un óxido estable a temperatura ambiente, la cantidad de monómero o polímero con grupos funcionales acrilonitrilo (C_3H_3N) utilizada permite controlar cuáles óxidos y en qué proporciones se habrán de obtener. Aplicando el método de la presente invención a uranio, torio, mezclas de uranio-torio y/o mezclas de uranio con venenos quemables como el gadolinio, el samario, el europio y el erbio se obtienen en forma controlada, los diferentes óxidos individuales o soluciones

sólidas de los óxidos mixtos con las fases cristalinas nanoparticuladas requeridas, entre otras, UO_2 , U_3O_8 , $(\text{U,Gd})\text{O}_2$, $(\text{U,Gd})_3\text{O}_8$, $(\text{U,Th})\text{O}_2$ y $(\text{U,Th,Gd})\text{O}_2$.

Otra ventaja adicional, reside en la alta eficiencia de conversión de nitratos a óxidos. De acuerdo con el método de la presente invención se logra una eficiencia de conversión de 100% de los nitratos de actínidos, lantánidos y sus mezclas para cualquier concentración inicial de ellos, sin remanentes de nitratos, ni de los monómeros o polímeros con grupos funcionales acrilonitrilo ($\text{C}_3\text{H}_3\text{N}$), ni efluentes líquidos. Además, las nanopartículas obtenidas mediante el método de la presente invención se sintetizan y se procesan en aire, no requiriendo caja de guantes, ni atmósfera controlada y/o vacío.

El método de la presente invención no utiliza solventes y/o reactivos orgánicos, aparte del monómero o polímero con grupos funcionales acrilonitrilo ($\text{C}_3\text{H}_3\text{N}$), ni genera residuos y/o efluentes líquidos.

Otra ventaja importante reside en la ausencia de etapas intermedias: en el presente método de desnitrificación termoquímica total a baja temperatura y conversión simultánea y controlada a una ceniza nanoparticulada, no requiere otras etapas intermedias comúnmente presentes en los métodos publicados como tratamientos en autoclave o extracción en otra fase orgánica.

Por estos motivos, el método de la presente invención resulta altamente eficaz dado que tiene la capacidad de lograr la conversión de nitratos a óxidos en menor tiempo con menor consumo de energía por tener lugar en una sola etapa, y realizarse a menor temperatura que en los procesos del arte previo.

Asimismo, el método de la presente invención conlleva menores costos económicos, dado que parte de concentraciones más altas – entre 250 y 500 g/l (expresados como óxidos) en la solución de nitratos diferencia de la patente rumana en la cual la solución de nitratos puede tener concentraciones de lantánidos (expresados como óxidos) de 30-50 g/l, además, el método de la presente invención no genera residuos líquidos ni sólidos y tiene una eficiencia del 100% independientemente de la concentración inicial de actínidos, lantánidos o sus mezclas en la solución de ácido nítrico.

Otras ventajas destacables residen en que en el caso de procesar materiales radiactivos, la ausencia de etapas adicionales minimiza la exposición del personal a las radiaciones ionizantes y los requerimientos de material de laboratorio, dispositivos y equipos, cuya descontaminación origina corrientes de residuos secundarios líquidos y sólidos que deben ser gestionados en forma segura de acuerdo con la normas dictadas por la Autoridad Regulatoria Nuclear (ARN).

Introducción y función del monómero o polímero:

En el arteprevio se ha descripto el uso de polímeros para promover la obtención de óxidos de actínidos y lantánidos. Sin embargo, tal como lo enseña la patente rumana descripta en la sección de antecedentes de la invención, la introducción continua de una solución del polímero - la poliacrilamida - durante la precipitación a partir de la solución nítrica tiene como función la de acelerar la precipitación y prevenir la aglomeración del oxalato el cual, luego de etapas adicionales de separación por filtración, lavado y secado, finalmente es convertido a óxido mediante calcinación. A diferencia de esta divulgación, en el método de la presente invención la introducción de al menos un monómero o polímero con grupos funcionales acrilonitrilo (C_3H_3N) a la solución nítrica inicial tiene la función de desnitrificar totalmente y convertir los nitratos a óxidos en forma controlada en una única etapa.

Obtención de óxidos de lantánidos, actínidos, metales y no metales individuales y sus mezclas:

El método de la presente invención permite obtener una ceniza nanoparticulada seca de óxidos de lantánidos individuales como así también de soluciones sólidas de óxidos mixtos de dos ó más lantánidos, soluciones sólidas de óxidos mixtos de lantánidos con actínidos, óxidos de actínidos individuales, soluciones sólidas de óxidos mixtos de actínidos, óxidos de uno ó más metales, óxidos de uno o más no metales, y cualquier mezcla de todos los anteriores.

La diferencia más significativa del uso de monómero o polímero con grupos funcionales acrilonitrilo (C_3H_3N) es la que da lugar al paso inventivo de

desnitrificación total, conversión controlada de nitratos a óxidos y eliminación total del compuesto orgánico como óxidos de nitrógeno y de carbono gaseosos en una única etapa. Por tal razón, el uso de al menos un monómero o polímero con grupos funcionales acrilonitrilo (C_3H_3N) tiene una función crítica en el proceso de la presente invención. En efecto, entre las ventajas de utilizar materiales con grupos acrilonitrilos pueden mencionarse:

- a) En el caso de elementos que, como el uranio, presentan más de un óxido estable a temperatura ambiente, la cantidad de monómero o polímero con grupos funcionales acrilonitrilo (C_3H_3N) utilizada permite controlar cuáles óxidos y en qué proporciones se habrán de obtener. Por ejemplo, para uranio, torio, mezclas de uranio-torio y/o mezclas de uranio con venenos quemables como el gadolinio, el samario, el europio y el erbio se obtienen en forma controlada los diferentes óxidos individuales o soluciones sólidas de los óxidos mixtos con las fases cristalinas nanoparticuladas requeridas, entre otras, UO_2 , U_3O_8 , $(U,Gd)O_2$, $(U,Gd)_3O_8$, $(U,Th)O_2$ y $(U,Th,Gd)O_2$.
- b) El uso de monómero o polímero con grupos funcionales acrilonitrilo (C_3H_3N) (Peso Molecular de la unidad de repetición 53,06 g/mol y 150.000g/mol para una cadena de polímero típica con aproximadamente entre 2.000 y 5.000 grupos acrilonitrilo, preferentemente 3.000 grupos acrilonitrilo) y permite obtener mayores rendimientos de reacción al utilizar concentraciones de actínidos individuales, mezclas de actínidos, lantánidos y mezclas de actínidos con lantánidos (expresados como óxidos) de entre 250 y 500 g/l en la solución de nitratos.
- c) La conversión directa y controlada de nitratos a óxidos mediante el uso de monómero o polímero con grupos funcionales acrilonitrilo (C_3H_3N) se aplica a actínidos individuales o sus mezclas, lantánidos individuales o sus mezclas, mezclas de actínidos con lantánidos, mezclas de actínidos, lantánidos, metales y no metales.
- d) Dado que no se produce la precipitación de sales a partir de nitratos sino la conversión directa y controlada de nitratos a óxidos mediante el uso de monómero o polímero con grupos funcionales acrilonitrilo (C_3H_3N), se evita el

uso de reactivos adicionales y permite eliminar etapas como las de precipitación, filtrado, lavado, secado y calcinación de la sal.

e) Debido a que la conversión directa y controlada de nitratos a óxidos mediante el uso de monómero o polímero con grupos funcionales acrilonitrilo (C_3H_3N) involucra una única etapa – que tiene lugar durante el tratamiento térmico a velocidad constante hasta una temperatura de $225^{\circ}C$ y en menos de 2 horas sin producir efluentes líquidos ni sólidos – tiene asociada, al compararla con el método del arte previo que utiliza poliacrilamida, un menor consumo de energía, un menor costo en insumos, dispositivos y equipamiento y ninguna generación de corrientes secundarias de residuos sólidos o líquidos como ocurre en los procesos donde existe precipitación de sales.

El método de la presente invención es útil en las siguientes aplicaciones:

- Para tratamiento de corrientes de residuos de nivel alto conteniendo actínidos, lantánidos, metales y no metales (productos de fisión, activación y corrosión provenientes del reprocesamiento del combustible gastado) se agrega una matriz vítrea, vitrocerámica o cerámica en forma de polvo fino (con un rango de tamaños de partícula de $1-100\ \mu m$) a la solución nítrica y luego se desnitrificasiguiendo el proceso descrito. La mezcla resultante puede fundirse y/o sinterizarse en el caso de los vidrios a temperaturas en el rango $1100-1300^{\circ}C$ o $610-825^{\circ}C$ respectivamente, en atmósfera de aire a presión atmosférica y, en el caso de la sinterización, debe ser compactada uniaxialmente a temperatura ambiente bajo presiones dentro del rango $24-132 MPa$), formando un monolito de composición altamente homogénea y volumen reducido, que inmoviliza los residuos. La gran ventaja de este método de desnitrificación e incorporación a la matriz es que ocurre a bajas temperaturas, previniendo la volatilización de compuestos radiactivos.

- Para preparar pastillas combustibles de óxidos y/o óxidos mixtos, la ceniza nanoparticulada con un rango de tamaños de 5 a 100 nm obtenida de la desnitrificación de óxidos o nitratos de actínidos por este proceso, se granula por precompactación uniaxial sin utilizar aditivos y por extrusión a través de una malla de tamiz de 2 mm de apertura sin utilizar aditivos y se procesa según el método industrial convencional compactándolo uniaxialmente a

temperatura ambiente y sinterizándolo en atmósfera inerte (helio, argón y nitrógeno, entre otros) o reductora (hidrógeno, y mezclas de hidrógeno con los gases inertes anteriormente mencionados, entre otros).

- Para preparar pastillas combustibles con venenos quemables, se agregaa la solución nítrica óxidos onitratos de venenos neutrónicos (gadolinio, samario y erbio, entre otros) y se sigue el mismoprocedimiento descrito en el párrafo anterior.

- Para preparar pastillas combustibles de óxidos y/o óxidos mixtos cuando no se dispone de lainfraestructura necesaria para trabajar con elementos transuránicos, la ceniza nanoparticulada (con un rango de tamaños de 5 a 100 nm) obtenida de la desnitrificación de óxidos o nitratos de torio y/o uranio y cerio, se granula por precompactación uniaxial sin utilizar aditivos y por extrusión a través de una malla de tamiz de 2 mm de aperturay se procesa según el método industrial convencional compactándolo uniaxialmente a temperatura ambiente y sinterizándolo en atmósfera inerte (helio, argón y nitrógeno, entre otros) o reductora (hidrógeno, y mezclas de hidrógeno con los gases inertes anteriormente mencionados, entre otros)

Las pastillas obtenidas pueden utilizarse en los elementos combustible de los reactores de potencia que actualmente se encuentran en operación comercial (3 en Argentina, 442 en todo el mundo). Además, el material granulado puede conformarse en la geometría adecuada para la fabricación de elementos combustible para reactores de propulsión nuclear (barcos, submarinos, etc.), para reactores de investigación, etc.

- Para preparar pastillas que simulen combustibles nucleares cuando no se dispone de la infraestructura necesaria para trabajar con material radiactivo, la ceniza nanoparticulada con un rango de tamaños de 5 a 100nm obtenida de la desnitrificación de óxidos o nitratos de cerio, con adición ono de óxidos o nitratos de venenos quemables, se granula por precompactación uniaxial sin utilizar aditivos y por extrusión a través de una malla de tamiz de 2 mm de apertura sin utilizar aditivos y se procesa según el método industrial convencional compactándolo uniaxialmente a temperatura ambiente y sinterizándolo en atmósfera inerte (helio, argón y nitrógeno, entre otros)

oreductora (hidrógeno, y mezclas de hidrógeno con los gases inertes anteriormente mencionados, entre otros).

- Para preparar catalizadores nanoparticulados con alta área específica de metales y/o lantánidos.

Parte experimental

- a. Pesar las cantidades necesarias de los precursores (entre 250 y 500 g/l expresados como óxidos de actínidos, lantánidos, metales y/o no metales) y
- b. Suspender o solubilizar en ácido nítrico p.a.,
- c. Agitar la suspensión a velocidad constante, entre temperatura ambiente y 75°C.
- d. Adicionar entre 0,4 y 4% en peso de poliacrilonitrilo de cualquier longitud con grupos funcionales acrilonitrilo (C_3H_3N) con peso molecular de la unidad de repetición 53,06 g/mol (Aldrich, Hisisa u otro).
- e. Agitar hasta lograr una suspensión homogénea.
- f. Llevar a cabo un tratamiento térmico a velocidad de calentamiento constante entre 1,8 -10°C/min, hasta los 185-225°C, en atmósfera de aire,
- g. Retirar del horno, enfriar al aire, hasta llegar a temperatura ambiente

Proceso de inmovilización

Si se desea inmovilizar residuos radiactivos, se agrega una matriz vítrea, vitrocerámica o cerámica en forma de polvo fino (con un rango de tamaños de partícula de 1-100 μm) a la solución nítrica durante el paso b). Luego del paso g) se somete el material a un tratamiento térmico (paso h)) a la temperatura necesaria para fundirlo (a temperaturas dentro del rango 1100-1300 °C) o sinterizarlo (a temperaturas dentro del rango 610-825 °C).

Monolito sinterizable

Si se desea formar un monolito sinterizable, el material obtenido en el paso h) ó g) se compacta siguiendo cualquier método convencional y se somete a un tratamiento térmico. En el caso que los monolitos sinterizados sean pastillas combustibles nucleares de óxidos y/o óxidos mixtos con o sin veneno

quemable, el material obtenido en h) se granula por precompactación uniaxial sin utilizar aditivos y por extrusión a través de una malla de tamiz de 2 mm de apertura y se procesa según el método industrial convencional compactándolo uniaxialmente a temperatura ambiente (bajo presiones de compactación en el rango 200-600MPa) y sinterizándolo a presión atmosférica en atmósfera inerte (helio, argón y nitrógeno, entre otros) o reductora (hidrógeno, y mezclas de hidrógeno con los gases inertes anteriormente mencionados, entre otros) a temperaturas en el rango 1700-1800°C. En el caso que los monolitos sinterizados sean el resultado del proceso de inmovilización de residuos radiactivos, el material obtenido en g) se procesa según el método industrial convencional compactándolo uniaxialmente a temperatura ambiente (bajo presiones de compactación en el rango 20-200MPa) y sinterizándolo a presión atmosférica en atmósfera aire a temperaturas en el rango 500-850°C.

Tratamiento de Residuos Radiactivos:

Ensayo 1: Desnitrificación de residuos radiactivos líquidos de nivel alto simulados.

Ensayo 2: Desnitrificación de residuos radiactivos líquidos de nivel alto simulados e incorporación en matriz vítrea.

Preparación de Materiales Combustibles Nucleares:

Ensayo 3: Desnitrificación de nitrato/óxido de uranio y conversión controlada para obtener óxidos de uranio ($\text{UO}_2/\text{U}_3\text{O}_8$) nanoparticulado (Combustible nuclear).

Ensayo 4: Desnitrificación de nitrato/óxido de uranio y nitrato/óxido de gadolinio para obtener una solución sólida de $(\text{U,Gd})\text{O}_2$ nanoparticulado (Combustible nuclear con veneno quemable).

Ensayo 5: Desnitrificación de nitrato/óxido de uranio y nitrato/óxido de torio para obtener una solución sólida de $(\text{U,Th})\text{O}_2$ nanoparticulado (Combustible nuclear mixto).

Ensayo 6: Desnitrificación de nitrato/óxido de uranio y nitrato/óxido de cerio para obtener una solución sólida de $(U,Ce)O_2$ nanoparticulado (Combustible nuclear simulado mixto).

Ensayo 7: Desnitrificación de nitrato/óxido de cerio y nitrato/óxido de gadolinio para obtener una solución sólida de $(Ce,Gd)O_2$ nanoparticulado (Combustible nuclear simulado con veneno quemable).

Otras Aplicaciones:

Ensayo 8: Desnitrificación de nitrato/óxido de cerio y nitrato/óxido de circonio para obtener una solución sólida de $(Ce,Zr)O_2$ nanoparticulado (Catalizador).

Tratamiento de Residuos:

Ensayo 1: Desnitrificación de residuos líquidos de nivel alto simulados:

Se prepara una suspensión en HNO_3 3 molar con nitratos (Rb, Sr, Y, Ag, Cd, Cs, Ba, Ce, U, Fe), óxidos (Zr, Ni, Sn, La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Cr, P, Se, U), y metales (Te, Rh, Ru, Mo) en las proporciones indicadas en Bevilacqua 1992[19] correspondiente al reprocesamiento del combustible gastado de reactores nucleares de potencia. A una alícuota de 10 ml de esta suspensión a 60°C bajo agitación constante, se le adiciona entre 0,4-4% en peso de poliacrilonitrilo (Aldrich ó Hisisa). Se realiza un tratamiento térmico a velocidad de calentamiento constante entre 1,8-10°C/min hasta una temperatura en el rango 185-225°C. La ceniza obtenida fue estudiada por difracción de rayos X (XRD), microscopía electrónica de barrido (SEM) y transmisión (TEM). Estos microscopios tienen un detector que permite conocer la composición química a través de la técnica de espectroscopía dispersiva en energía (EDS).

También fue posible realizar una difracción de electrones con el TEM.

En La Figura 1 se muestra el difractograma de rayos X (a) y de electrones (b) de una muestra de residuo simulado. Micrografías TEM en campo claro (c) y alta resolución (d).

En la Figura 2, se pueden ver los resultados de la observación de las muestras en el microscopio electrónico de barrido (SEM). En este equipo se pudo hacer

un análisis de la microestructura y luego se seleccionó una zona para hacerle un barrido EDS. En el cuadro con los resultados de la composición química de las cenizas (c), se ve un alto contenido de carbono (45,4%), el cual corresponde a la cinta en la que se encuentra apoyada la muestra.

Ensayo 2: Desnitrificación de residuos líquidos de nivel alto simulados e incorporación en matriz vítrea:

Se prepara la suspensión como en el ensayo 1 y se le agrega vidrio alúminoborosilicato en polvo en proporción en masa de óxidos en el rango 1:1 a 9:1. A una alícuota de 10 ml de esta suspensión a 60°C bajo agitación constante se le adiciona entre 0,4-4% en peso de poliacrilonitrilo (Aldrich ó Hisisa). Se realiza un tratamiento térmico a velocidad de calentamiento constante entre 1,8-10°C/min hasta una temperatura en el rango 185-225°C. La ceniza obtenida fue estudiada por XRD, TEM, SEM-EDS.

En la Figura 3 se muestra el difractograma de rayos X (a) y de electrones (b) de una muestra de residuo simulado con agregado de vidrio. Micrografías TEM en campo claro (c) y alta resolución (d) estudiada por XRD, TEM, SEM-EDS.

En la Figura 4 se muestra micrografías SEM de la muestra de ceniza y vidrio (a). Zona en la que se realizó el mapeo con EDS (b) y Espectro de EDS de la muestra (c).

Preparación de Materiales Combustibles Nucleares:

Ensayo 3: Desnitrificación y conversión controlada para obtener óxidos de uranio ($\text{UO}_2/\text{U}_3\text{O}_8$) nanoparticulado (Combustible nuclear):

Se prepara una solución 1 molar de nitrato de uranio u óxido de uranio en ácido nítrico. A una alícuota de 10 ml se le adiciona entre 0,4-4% en peso de poliacrilonitrilo (Hisisa). Se realiza un tratamiento térmico a velocidad de calentamiento constante entre 1,8-10°C/min hasta una temperatura en el rango 185-225°C. El compuesto obtenido fue estudiado por las técnicas de XRD y TEM, por medio de las cuales se determinó que presenta la fase deseada (UO_2 u U_3O_8 , según corresponda) y el tamaño de partícula es menor a 10nm.

Ensayo 4: Desnitrificación para obtener una solución sólida de (U,Gd)O₂nanoparticulado(Combustible nuclear con veneno quemable):

Se prepara una solución 1 molar de nitrato u óxido de uranio con 10% en peso de nitrato u óxido de gadolinio en ácido nítrico. A una alícuota de 10 ml se le adiciona entre 0,4-4% en peso de poliacrilonitrilo (Hisisa). Se realiza un tratamiento térmico a velocidad de calentamiento constante entre 1,8-10°C/min hasta una temperatura en el rango 185-225°C. El compuesto obtenido fue estudiado por las técnicas de XRD y TEM, por medio de las cuales se determinó que presenta la fase deseada (UO₂ con el gadolinio incorporado en la estructura) y el tamaño de partícula es menor a 10nm.

Ensayo 5: Desnitrificación para obtener una solución sólida de (U,Th)O₂nanoparticulado(Combustible nuclear mixto):

Se prepara una solución 1 molar de nitrato u óxido de uranio y 10% en peso de nitrato u óxido de torio en ácido nítrico. A una alícuota de 10 ml se le adiciona entre 0,4-4% en peso de poliacrilonitrilo (Hisisa). Se realiza un tratamiento térmico a velocidad de calentamiento constante entre 1,8-10°C/min hasta una temperatura en el rango 185-225°C. El compuesto obtenido fue estudiado por las técnicas de XRD y TEM, por medio de las cuales se determinó que presenta la fase deseada (UO₂ con el torio incorporado en la estructura) y el tamaño de partícula es menor a 10nm.

Ensayo 6: Desnitrificación para obtener una solución sólida de (U,Ce)O₂nanoparticulado(Combustible nuclear simulado mixto)

Se prepara una solución 1 molar de nitrato u óxido de uranio y 10% en peso de nitrato/óxido de cerio en ácido nítrico. A una alícuota de 10 ml se le adiciona entre 0,4-4% en peso de poliacrilonitrilo (Hisisa). Se realiza un tratamiento térmico a velocidad de calentamiento constante entre 1,8-10°C/min hasta una temperatura en el rango 185-225°C. El compuesto obtenido fue estudiado por las técnicas de XRD y TEM, por medio de las cuales se determinó que presenta la fase deseada (UO₂ con el cerio incorporado en la estructura) y el tamaño de partícula es menor a 10nm.

Ensayo 7: Desnitrificación para obtener una solución sólida de (Ce,Gd)O₂nanoparticulado(Combustible nuclear simulado con veneno quemable)

Se prepara una solución 1 molar de nitrato u óxido de cerio y 10% en nitrato u óxido de gadolinio en ácido nítrico. A una alícuota de 10 ml se le adiciona entre 0,4-4% en peso de poliacrilonitrilo (Hisisa). Se realiza un tratamiento a velocidad de calentamiento constante entre 1,8-10°C/min hasta una temperatura en el rango 185-225°C. El compuesto obtenido fue estudiado por las técnicas de XRD y TEM, por medio de las cuales se determinó que presenta la fase deseada (CeO₂ con el gadolinio incorporado en la estructura) y el tamaño de partícula es menor a 10nm.

Otras Aplicaciones:

Ensayo 8: Desnitrificación para obtener una solución sólida de (Ce,Zr)O₂nanoparticulado(Catalizador)

Se prepara una solución 1 molar de nitrato/óxido de cerio y 20% en peso de óxido de nitrato de circonio en ácido nítrico. A una alícuota de 10 ml se le adiciona entre 0,4-4% en peso de poliacrilonitrilo (Hisisa). Se realiza un tratamiento térmico a velocidad de calentamiento constante entre 1,8-10°C/min hasta una temperatura en el rango 185-225°C. El compuesto obtenido fue estudiado por las técnicas de XRD y TEM, por medio de las cuales se determinó que presenta la fase deseada (CeO₂ con el circonio incorporado en la estructura) y el tamaño de partícula es menor a 10nm.

REFERENCIAS

1. Harrington, C.D. and A.E. Ruehle, Uranium Production Technology. 1959, New York.
2. Weber, W.G., et al., Chapter 2: Preparation of Uranium Dioxide, in Uranium Dioxide: Properties and Nuclear Applications, J. Belle, Editor. 1921,

Naval Reactors, Division of Reactor Development USA Energy Commission: Washington. p. 35-64.

3. 赵刚, et al., Method for producing uranium trioxide by heating uranyl nitrate solution in microwave manner 2017: China.

4. 赵刚, et al., Semicontinuous automatic microwave denitrification facility 2017: China.

5. 耿龙, et al., Process for preparing UO_3 through uranyl nitrate air-blast atomization dry pyrolysis denitration 2017: China.

6. Hedley, W.H., R.J. Roehrs, and C.M. Henderson, Flame denitration and reduction of uranium nitrate to uranium dioxide 1962: USA.

7. 吉村, 忠., Denitration-roasting equipment. 2001: Japan.

8. Fane, A., B. Charlton, and P. Alfredson, The Thermal denitration of uranyl nitrate in a fluidised bed reactor. 1974, ANSTO.

9. 小野下, 敏., Method of processing massive particles produced in the fluidized bed denitration. 1999: Japan.

10. 茹发全, et al., Uranyl nitrate hexahydrate feeding device for fluidized bed denitration technology. 2017 (Application): China.

11. Bauer, C. and G. Ondracek, Treatment of Nuclear Waste - an Engineering Material Problem. Part III: Materials Technology for Producing Nuclear Waste Packages. 1985, Institut für Material und Festkörperforschung Kernforschungszentrum Karlsruhe. Instituto Balseiro, UN Cuyo.

12. Ondracek, G. and K. Spieler, Powder Technological Vitrification of High Level Nuclear Waste by In-Can Hot Pressing Including a Sol-Gel Mixing. Primärbericht Kernforschungszentrum Karlsruhe, 1984. PWA 107/84: p. 1-5.

13. Roth, O., H. Hasselberg, and M. Jonsson, Radiation chemical synthesis and characterization of UO_2 nanoparticles. Journal of Nuclear Materials, 2009. 383(3): p. 231-236.

14. Nenoff, T.M., et al., Synthesis and low temperature in situ sintering of uranium oxide nanoparticles. *Chemistry of Materials*, 2011. 23(23): p. 5185-5190.
15. Wu, H., Y. Yang, and Y.C. Cao, Synthesis of colloidal uranium-dioxide nanocrystals. *Journal of the American Chemical Society*, 2006. 128(51): p. 16522-16523.
16. Hudry, D., et al., Non-aqueous synthesis of isotropic and anisotropic actinide oxide nanocrystals. *Chemistry European Journal*, 2012. 18: p. 8283-8287.
17. Tyrpekl, V., et al., Low temperature decomposition of U(IV) and Th(IV) oxalates to nanograined oxide powders. *Journal of Nuclear Materials*, 2015. 460: p. 200-208.
18. Wang, Q., et al., Synthesis of uranium oxide nanoparticles and their catalytic performance for benyl alcohol conversion to benzaldehyde. *Journal of MaterialsChemistry*, 2008. 18: p. 1146-1152.
19. Bevilacqua, A.M., Inmovilización de residuos líquidos de alta actividad simulados en vidrios sinterizados. Instituto Balseiro. 1992, Universidad de Cuyo, San Carlos de Bariloche, Argentina. p. 228.

REIVINDICACIONES

1. Un método para obtener cenizas nanoparticuladas de óxidos de actínidos y lantánidos, metales y no metales, caracterizado porque comprende los pasos de:

- i) preparar una solución o suspensión nítrica de nitratos y óxidos de actínidos y lantánidos, metales y no metales,
- ii) adicionar a dicha solución o suspensión nítrica del paso i) al menos un monómero o polímero con grupos funcionales acrilonitrilo (C_3H_3N), y
- iii) someter a tratamiento térmico la solución o suspensión nítrica del paso ii) en atmósfera de aire a una temperatura entre $185^{\circ}C$ y $225^{\circ}C$ para obtener nanopartículas de óxidos de actínidos y lantánidos.

2. El método de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque el tratamiento térmico se lleva a cabo a velocidad de calentamiento constante partiendo desde temperatura ambiente ($20^{\circ}C$) o hasta $75^{\circ}C$, llegando hasta $225^{\circ}C$ en menos de 2 horas.

3. El método de acuerdo con la reivindicación 2, caracterizado porque el tratamiento térmico se lleva a cabo a una rampa de calentamiento de $1,8-10^{\circ}C/min$.

4. El método de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque el monómero o polímero con grupos funcionales acrilonitrilo (C_3H_3N) posee un peso molecular de la unidad de repetición entre $53,06\text{ g/mol}$ y 150.000 g/mol para una cadena de polímero típica y presenta entre 2.000 y 5.000 grupos acrilonitrilo, preferentemente, 3.000 grupos acrilonitrilo aproximadamente.

5. El método de acuerdo con la reivindicación 4, caracterizado porque el polímero es poliacrilonitrilo.

6. El método de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque las concentraciones de precursores de actínidos individuales, mezclas de actínidos, lantánidos y mezclas de actínidos con lantánidos (expresados como óxidos) en la solución de nitratos es de entre 250 y 500 g/l.

7. Un método para la obtención de monolitos que emplea el método de la reivindicación 1, caracterizado porque comprende agregar a la solución o suspensión nítrica de nitratos y óxidos de actínidos y lantánidos, metales y no metales de la etapa i) una matriz vítrea, vitrocerámica o cerámica en forma de polvo con un rango de tamaños de partícula de 1-100 μm a la solución nítrica, ii) adicionar a dicha solución o suspensión nítrica del paso i) al menos un monómero o polímero con grupos funcionales acrilonitrilo ($\text{C}_3\text{H}_3\text{N}$), iii) someter a tratamiento térmico la solución o suspensión nítrica del paso b) en atmósfera de aire a una temperatura entre 185°C y 225°C para obtener nanopartículas de óxidos de actínidos y lantánidos, iv) sinterizar a temperaturas en el rango de 610-825°C o fundir a temperaturas en el rango 1100-1300 °C la mezcla resultante de la etapa iii) en atmósfera de aire a presión atmosférica, y en caso de sinterizar, v) compactar uniaxialmente a temperatura ambiente para formar un monolito.

8. El método de acuerdo con la reivindicación 6, caracterizado porque la matriz vítrea es vidrio alúminoborosilicato en polvo en proporción en masa de óxidos en el rango 1:1 a 9:1.

9. Un método para la obtención de monolitos de acuerdo con la reivindicación 7, caracterizado porque la etapa v) se lleva a cabo a temperatura ambiente.

10. El método de acuerdo con la reivindicación 7, caracterizado porque el tratamiento térmico se lleva a cabo a velocidad de calentamiento constante, partiendo desde temperatura ambiente (20°C) o hasta 75°C, llegando hasta 225°C en menos de 2 horas.

11. El método de acuerdo con la reivindicación 10, caracterizado porque el tratamiento térmico se lleva a cabo a una rampa de calentamiento de 1,8-10°C/min.

12. El método de acuerdo con la reivindicación 7, caracterizado porque el monómero o polímero con grupos funcionales acrilonitrilo (C_3H_3N) posee un peso Molecular de la unidad de repetición entre 53,06 g/mol y 150.000 g/mol para una cadena de polímero típica y presenta entre 2.000 y 5.000 grupos acrilonitrilo, preferentemente, 3.000 grupos acrilonitrilo aproximadamente.

13. El método de acuerdo con la reivindicación 7, caracterizado porque las concentraciones de precursores de actínidos individuales, mezclas de actínidos, lantánidos y mezclas de actínidos con lantánidos (expresados como óxidos) en la solución de nitratos es de entre 250 y 500 g/l.

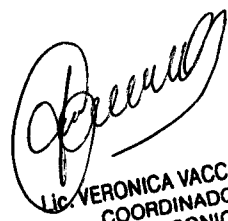
14. El método de acuerdo con la reivindicación 7, caracterizado porque el monolito es un pastilla y el tamaño de la ceniza nanoparticulada obtenida en la etapa iii) es de 5 a 100 nm.

15. El método de acuerdo con la reivindicación 14, caracterizado porque además comprende agregar óxidos o nitratos de venenos neutrónicos seleccionados entre gadolinio, samario, europio y erbio, a la solución o dispersión nítrica de la etapa i) para obtener pastillas combustibles con venenosquemables.

16. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicación 1-15, caracterizado porque es un método para preparar catalizadores nanoparticulados.

17. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicación 1-16, caracterizado porque nitratos y óxidos de actínidos y lantánidos, metales y no metales se seleccionan entre nitratos y óxidos de Rb, Sr, Y, Ag, Cd, Cs, Ba, Ce,

U, Fe, Zr, Ni, Sn, La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Cr, P, Se, U, Te, Rh, Ru, Mo, Th, mezclas de uranio-torio, y/o mezclas de estos actínidos con venenos quemables como el gadolinio, el samario, el europio y el erbio.



Lic. VERONICA VACCALLUZZO
COORDINADORA
GVT - CONICET

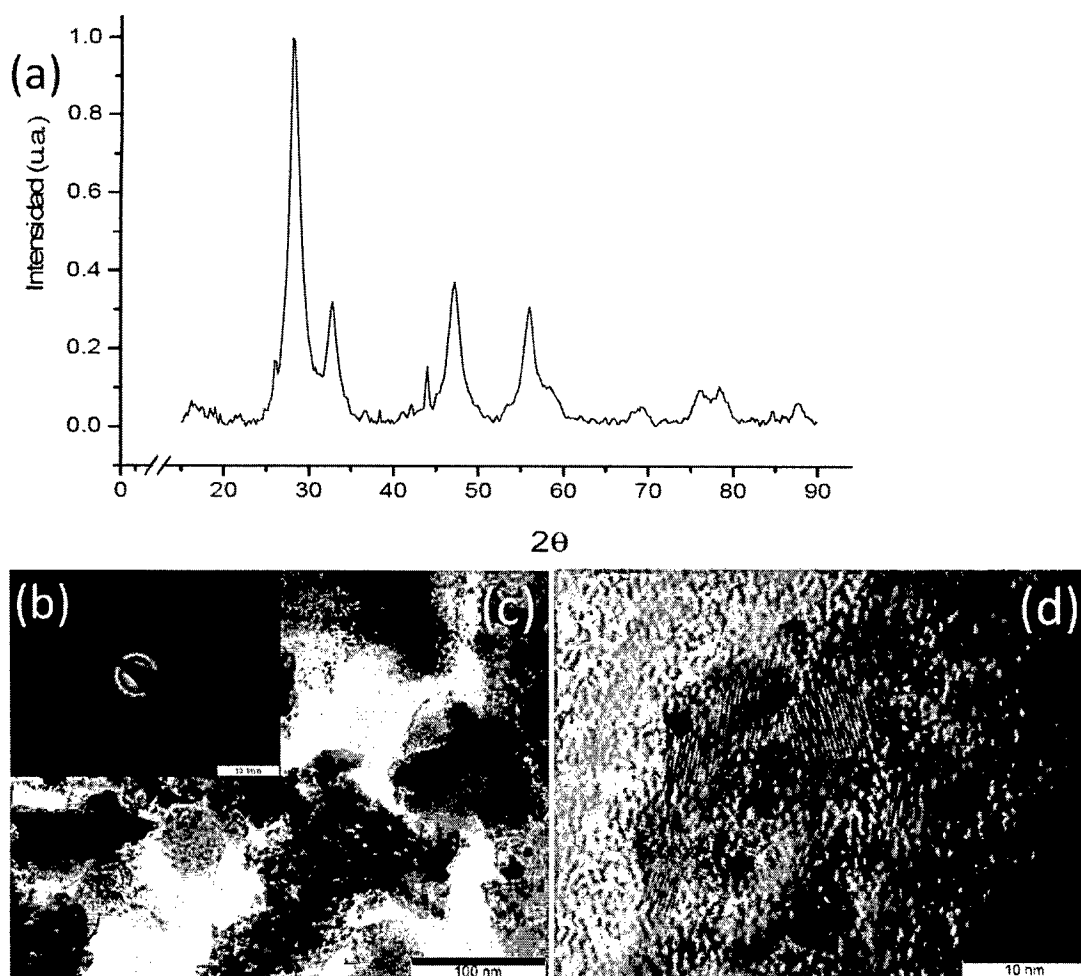


FIG. 1

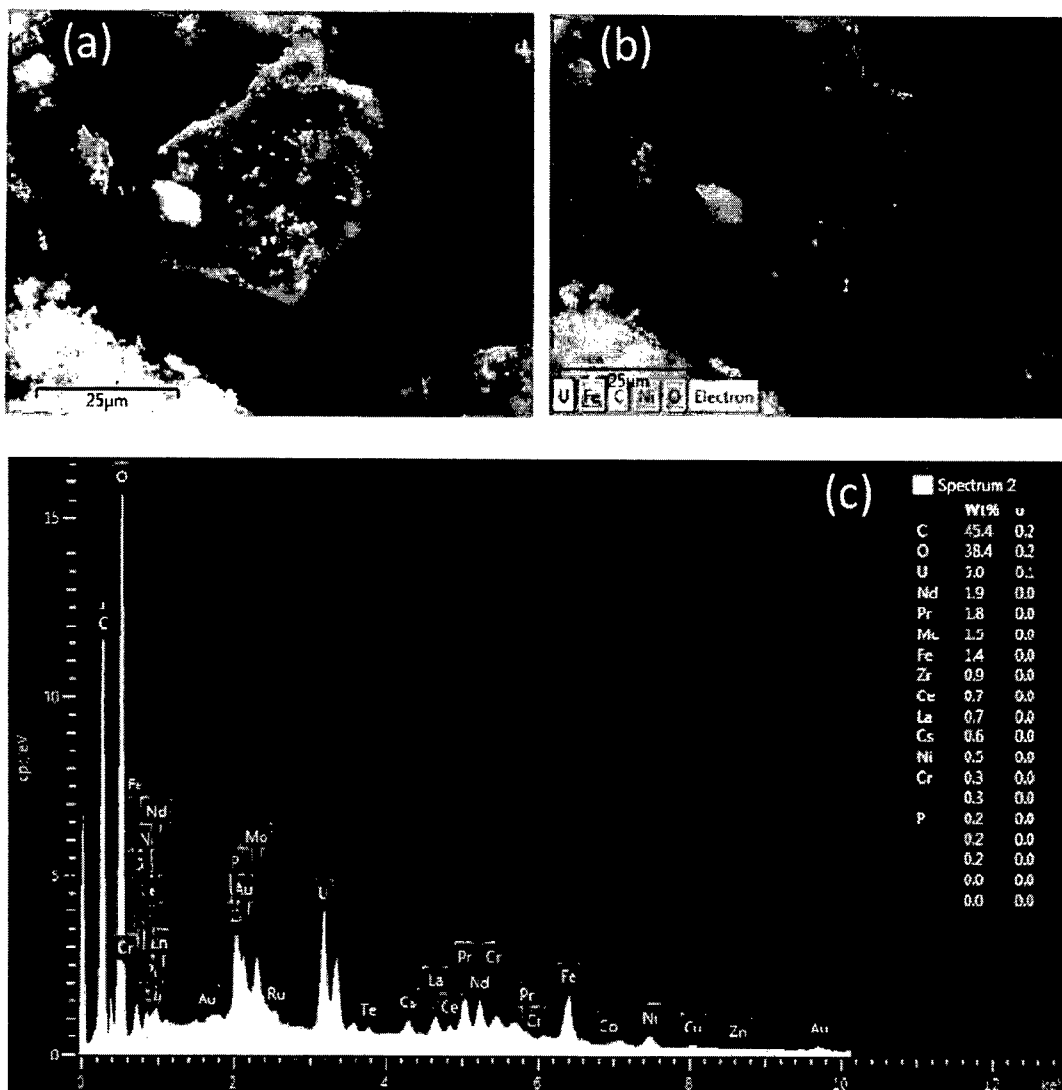


FIG. 2

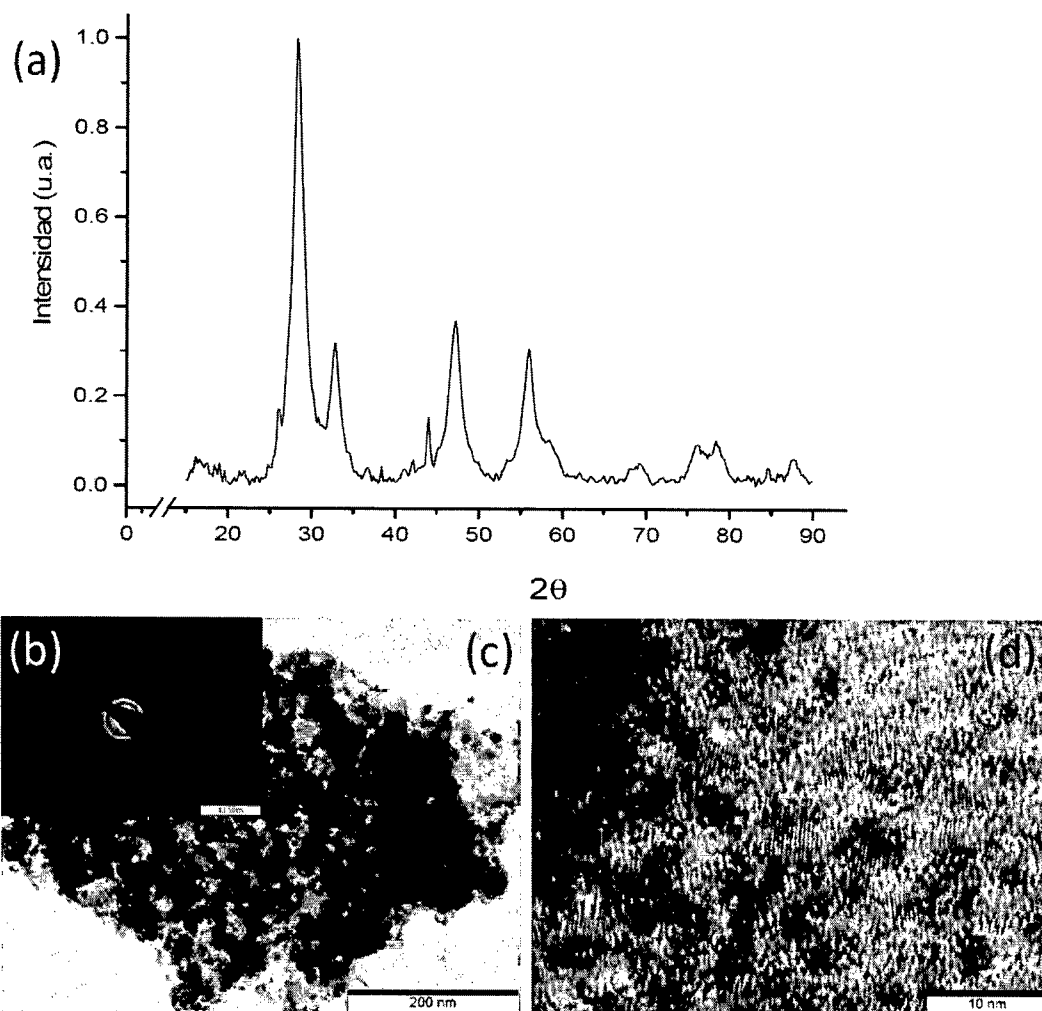


FIG. 3

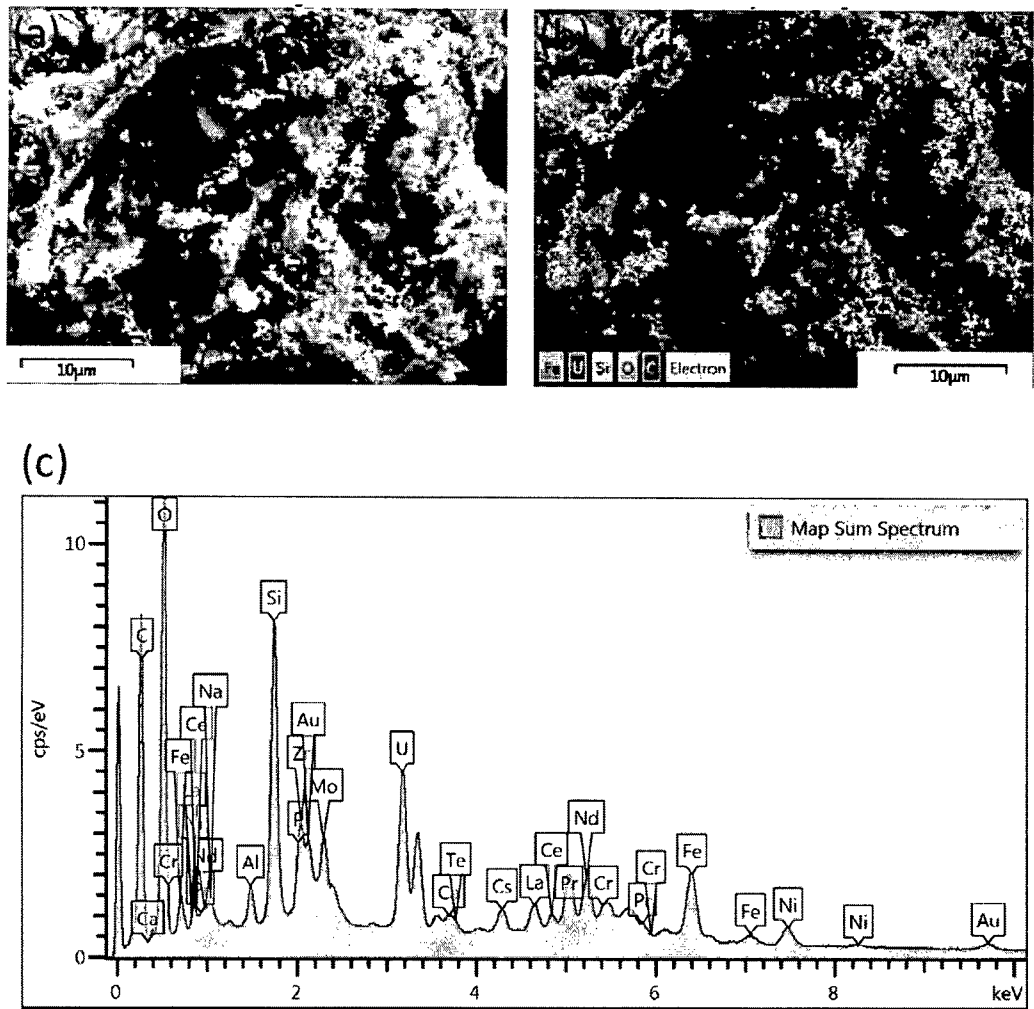


FIG. 4



REPÚBLICA ARGENTINA

(10) PATENTE DE INVENCION

(11) RESOLUCION NÚMERO: AR115805B1

(--) DISPOSICION GDE NÚMERO: DI-2021-177-APN-ANP#INPI

(24) FECHA DE RESOLUCION: 30/06/2021

(--) FECHA DE VENCIMIENTO: 10/06/2039

(21) ACTA NÚMERO: P20190101580

(22) FECHA PRESENTACION:10/06/2019

(51) INT.CL.7 : C01B 21/00; G21F 9/00

(30) PRIORIDAD CONVENIO DE PARÍS

(54) TÍTULO :MÉTODO PARA LA OBTENCIÓN DE CENIZAS NANOPARTICULADAS DE ÓXIDOS DE ACTÍNIDOS, LANTÁNIDOS, METALES Y NO METALES PROVENIENTES DE UNA SOLUCIÓN DE NITRATOS Ó SUSPENSIÓN DE NITRATOS, ÓXIDOS, METALES Y NO METALES.

(71) TITULAR :

COMISION NACIONAL DE ENERGIA ATOMICA
CONSEJO NACIONAL DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS Y TÉCNICAS (CONICET)

---- CON RESIDENCIA EN :

AV. DEL LIBERTADOR 8250 C.A.B.A., (C1429BNP), País AR
GODOY CRUZ 2290 C.A.B.A., (1425), País AR

(74) AGENTE :0



INPI

INSTITUTO NACIONAL
DE PROPIEDAD INDUSTRIAL
ARGENTINA