



REPÚBLICA ARGENTINA
PODER EJECUTIVO NACIONAL
INSTITUTO NACIONAL de la PROPIEDAD INDUSTRIAL

TÍTULO DE PATENTE DE INVENCION

AR115181B1

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 ENERGIA ATOMICA; UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES; CONSEJO NACIONAL DE INVESTIGACIONES CIENTIFICAS. INVENTOR / ES MIRENDA, MARTÍN; FERREIRA MALTEZ, DARÍO PABLO; KRIMER, NICOLÁS IVÁN; SARMIENTO, GABRIELA PABLA.

QUE ACREDITA LA CONCESIÓN DE PATENTE DE INVENCION SOBRE: UN LÍQUIDO IÓNICO RADIOLUMINISCENTE CON INTENSIDAD DE EMISIÓN REGULABLE POR TEMPERATURA Y PROCEDIMIENTO PARA DISCRIMINAR Y CUANTIFICAR RADIONUCLEIDOS EMISORES MEDIANTE UN CONTADOR DE CENTELLEO QUE LO UTILIZA.

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: 23 DE OCTUBRE DE 2038.

BUENOS AIRES, 30 DE MARZO DE 2023.



Patentes de Invención
Modelos de Utilidad



Marcas



Modelos y Diseños
Industriales



Transferencia de
Tecnología



Información
Tecnológica



MEMORIA DESCRIPTIVA DE LA PATENTE DE INVENCION

SOBRE

**“UN LÍQUIDO IÓNICO RADIOLUMINISCENTE CON INTENSIDAD DE EMISIÓN
REGULABLE POR TEMPERATURA Y PROCEDIMIENTO PARA DISCRIMINAR Y
CUANTIFICAR RADIONUCLEIDOS EMISORES MEDIANTE UN CONTADOR DE
CENTELLEO QUE LO UTILIZA”**

SOLICITADA POR:

**CONSEJO NACIONAL DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS Y TÉCNICAS (CONICET)
COMISIÓN NACIONAL DE ENERGÍA ATÓMICA (CNEA)
UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES**

CON DOMICILIO EN:

Godoy Cruz 2290 Piso 10, C1425FQB Ciudad Autónoma de Buenos Aires, Argentina

Av. del Libertador 8250, 1429 Ciudad Autónoma de Buenos Aires, Argentina

Viamonte 430, Planta Baja, C1053ABJ Ciudad Autónoma de Buenos Aires, Argentina

INVENTORES

Gabriela Pabla SARMIENTO

Nicolás Iván KRIMER

Darío Pablo RODRIGUES FERREIRA MALTEZ

Martín MIRENDA

POR EL PLAZO DE 20 AÑOS

**UN LÍQUIDO IÓNICO RADIOLUMINISCENTE CON INTENSIDAD DE
EMISIÓN REGULABLE POR TEMPERATURA Y PROCEDIMIENTO PARA
DISCRIMINAR Y CUANTIFICAR RADIONUCLEIDOS EMISORES MEDIANTE
UN CONTADOR DE CENTELLEO QUE LO UTILIZA**

La presente invención se refiere a un líquido iónico radioluminiscente que comprende hidroxipirentrisulfonato (HPTS), *p*-toluensulfonato (TOS), cloruro (Cl) y 1-butil-3-metil-imidazolio (BMIM), cuya fórmula molecular es $\text{BMIM}_2\text{Cl}_1\text{TOS}_1\text{HPTS}_{0,0003}$, el cual radiofluoresce con intensidad dependiente de la temperatura y emite fotones Čerenkov con radiación β que supere los ~ 170 keV.

Antecedentes de la invención

La *luminiscencia* es la emisión espontánea de radiación a partir de una especie excitada electrónica o vibracional. La excitación puede producirse, por ejemplo, con luz (*fluorescencia* y *fosforescencia*), con una partícula energética (*radioluminiscencia*) o incluso con el paso de una partícula cargada a través de un medio dieléctrico con una velocidad mayor a la de la luz en dicho medio (*radiación Čerenkov*). Otras fuentes de excitación pueden ser reacciones químicas (*quimioluminiscencia*), deformaciones de un cristal (*piezoluminiscencia*), etc.

La *fluorescencia* ocurre cuando la emisión, luego de la excitación por fotones, presenta tiempos característicos del orden de los nanosegundos. Este proceso puede ser altamente eficiente dependiendo de la eficiencia cuántica de la molécula excitada.

La *Radiación Čerenkov*, por otra parte, tiene lugar cuando una partícula cargada se mueve en un medio dieléctrico (aquellos formados por átomos o moléculas capaces de verse afectados por un campo eléctrico) más rápido que la velocidad de la luz en dicho medio ($v > C/n$, donde v es la velocidad de la partícula, C es la velocidad de la luz en el vacío y n es el índice de refracción). Para que partículas más pesadas que el electrón cumplan esta condición, son necesarias energías mucho más altas que las liberadas en desintegraciones nucleares, típicamente inferiores a los 10 MeV. Incluso dentro del conjunto de radioisótopos capaces de emitir electrones o positrones, sólo una fracción de ellos lo hace con suficiente energía ($E > 260 \text{ keV}$ en agua) para que la Radiación Čerenkov sea posible. Cabe mencionar, además, que este fenómeno es muy ineficiente en lo que refiere a la producción de luz, ya que sólo el $\sim 1\%$ de la energía de la partícula cargada es destinada a la producción de fotones por este mecanismo. Debido a estas características, y a que el espectro de radiación Čerenkov tiene su máximo en la región UV (región donde los detectores fotomultiplicadores (PMTs) comerciales poseen muy mala o nula respuesta) es que este, si bien ha sido utilizado para detectar desintegraciones nucleares, es restrictivo (sólo decaimientos β de alta energía) y poco eficiente (pocos fotones emitidos desde el medio, por partícula producida en cada decaimiento).

El fenómeno de *Radioluminiscencia*, en cambio, ocurre en sustancias que, tras absorber la energía entregada por radiación ionizante (mediante colisiones e interacción electromagnética), son capaces de emitirla en forma de luz. Este proceso, no requiere que las partículas de radiación que lo originan posean altas energías, basta con que sean

capaces de promover excitación electrónica de la sustancia. De este modo, no sólo electrones y positrones de relativamente alta energía pueden ser detectados por radioluminiscencia, sino también aquellos de baja energía (algunos keV) y partículas pesadas como las α . Esto hace posible la detección de prácticamente cualquier decaimiento radiactivo que dé lugar a radiación ionizante (β^+ , β^- , α). Además, el número de fotones emitidos por este mecanismo ante el paso de una partícula cargada es mucho mayor que aquel al que da lugar la radiación Čerenkov y su espectro de emisión bien puede ubicarse en la región de mayor sensibilidad de los PMTs comerciales. Estas propiedades hacen de la radioluminiscencia una herramienta muy importante para la cuantificación de desintegraciones nucleares de casi cualquier especie.

En una publicación de los mismos inventores de la presente invención, se divulgó la determinación de la actividad de una solución radiactiva de ^{18}F utilizando la radiación Čerenkov producida por sus positrones en el líquido iónico cloruro de 1-butil 3-metil imidazolio (BMIMCl). (Mirenda, M., Rodrigues, D., Arenillas, P., Gutkowski, K., 2014. Rad. Phys. Chem.98, 98). Asimismo, en otra publicación de los mismos inventores de la presente invención, se divulgó la determinación de la actividad de una solución radiactiva de ^{18}F y otra de ^{32}P utilizando su radiación Čerenkov y el líquido iónico BMIMCl. Además, se determinó la concentración óptima del líquido iónico BMIMHPTS que actuó como *wavelength shifter* mejorando la eficiencia de detección significativamente (M. Mirenda, D. Rodrigues, C. Ferreyra, P. Arenillas, N. Krimer, G. Sarmiento, and M. L. Japas. "Ionic liquids as solvents for Čerenkov counting and the effect of a wavelength shifter". Applied Radiation and Isotopes, 2018, 134, 275).

Paralelamente, los inventores de la presente llevaron a cabo estudios sobre el líquido iónico fluorescente BMIMTOS. Estos estudios no involucraron material radiactivo y, por consiguiente, no estuvieron relacionados con el fenómeno de radiación Čerenkov ni con el fenómeno de radioluminiscencia. La excitación de las moléculas se produjo con un haz de luz de longitud de onda adecuada (265 nm en este caso) y se registró el espectro de fotones emitidos por fluorescencia. Estos resultados fueron divulgados en el XX Congreso Argentino de Fisicoquímica y Química Inorgánica en formato de poster, en donde se describió la dependencia del espectro de emisión por fluorescencia del BMIMTOS con la temperatura cuando es excitado con luz de 265 nm. Sin embargo, estudios realizados posteriormente, revelaron que los espectros obtenidos se debían a la adsorción de una fotoespecie generada en las paredes de la cubeta de cuarzo. Así, cuando al sistema se lo mide con agitación, no se observa dependencia alguna del espectro de emisión con la temperatura. En ninguna de las publicaciones arriba mencionadas se hace referencia al fenómeno de radioluminiscencia, ya que en ningún caso la luz emitida por los líquidos iónicos fluorescentes fue el resultado de la excitación por colisiones debida a las partículas emitidas en las desintegraciones nucleares.

Por otro lado, los inventores de la presente han estudiado extensamente la utilización de líquidos iónicos como solventes para la determinación mediante centelleo líquido de la radiación.

En la publicación *"Ionic liquids as solvents for liquid scintillation technology. Čerenkov counting with 1-butyl-3-methylimidazolium chloride"*, (Mirenda, M.; Rodrigues, D.;

Arenillas, P.; Gutkowski, K. Rad. Phys. Chem. 98, 98-102, 2014), se hace referencia, por primera vez en la literatura, a la utilización de un líquido iónico no fluorescente (BMIMCL) como solvente para la detección de radiación ionizante por medio del efecto Čerenkov. Así, en esta publicación sólo se revela la detección de decaimientos β de relativamente alta energía ($E > \sim 170$ keV). Por consiguiente, en esta publicación no se divulga un solvente y/o una metodología para detectar radiación α ni radiación β de energías menores a ~ 170 keV.

En la publicación *"Photochemistry of imidazolium cations. Water addition to methylimidazolium ring induced by UV radiation in aqueous solution"*, (Sarmiento, G. P.; Zelcer, A.; Espinosa, M. S.; Babay, P. A.; Mirenda, M. J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 314, 155-163, 2016), se hace referencia al efecto fotoquímico que produce la radiación UV-C (~ 200 nm) sobre las moléculas de imidazolio disueltas en agua. La irradiación de estas moléculas con luz UV produce la adición fotoquímica de moléculas de agua a su estructura. Así, la temática de esta publicación no se encuentra relacionada con el objeto de la presente invención.

En la publicación *"Ionic liquids as solvents for Čerenkov counting and the effect of a wavelength shifter"*, (Mirenda, M.; Rodrigues, D.; Ferreyra, C.; Arenillas, P.; Sarmiento, G. P.; Krimer, N.; Japas, M. L. Appl. Radiat. Isot. 134, 275-279, 2018), se hace referencia a la utilización de una mezcla de dos líquidos iónicos, BMIMCl (no fluorescente) y BMIMHPTS (fluorescente) para la detección de radiación ionizante por efecto Čerenkov. En este caso, no hay emisión directa de fotones fluorescentes por parte de BMIMHPTS al ser excitado con radiación ionizante. El método sigue siendo, como en el caso del uso de BMIMCL por efecto Čerenkov, restrictivo a

decaimientos β de relativamente alta energía ($E > \sim 170$ keV), no pudiéndose detectar tampoco radiación α ni radiación β de menor energía a la mencionada.

Por otra parte, en la publicación de la presentación llevada a cabo en la 101ª Reunión de la Asociación Física Argentina (San Miguel de Tucumán, Argentina, 4 al 7 de octubre de 2016. "*Detección de radiación ionizante por medio de un sistema híbrido líquido iónico-centellador comercial*". Rodrigues, D.; Krimer, N.; Sarmiento, G.; Cerutti, G.; Balpardo, C. y Mirenda, M.), se describe la utilización de un sistema híbrido de detección de radiación ionizante, conformado por dos tubos, ubicados uno en el interior del otro. En el tubo interno se coloca BMIMCL con la solución del analito radiactivo, emisor β de alta energía. En el tubo externo, un centellador comercial, que reabsorbe la radiación Čerenkov generada en el líquido iónico y la reemite como fluorescencia a longitudes de onda de mayor eficiencia de detección para los PMTs. El concepto es similar al agregado de BMIMHPTS al BMIMCL, pero al trabajar en compartimientos separados, se puede reutilizar el BMIMCL y no se generan residuos de solventes orgánicos provenientes del centellador comercial al no estar en contacto el mismo con la solución radioactiva. No obstante, en esta publicación se describe un método restrictivo a la detección de decaimientos β de relativamente alta energía ($E > \sim 170$ keV) y, por consiguiente, no permite detectar radiación α ni radiación β de menor energía a la mencionada.

Asimismo, en la publicación de la presentación llevada a cabo en el 1^{er} Congreso Argentino De Técnicas Neutrónicas (Buenos Aires - Argentina - 15 al 16 de marzo de 2017. "*Designer solvents for neutron detection*". Rodrigues, D.; Sarmiento, G.; Krimer, N. y Mirenda, M.), se hace referencia a una potencial

utilización de líquidos iónicos para la detección de neutrones. En el gráfico de barras incluido en dicha publicación se muestra un resultado experimental en donde un coctel de líquido iónico no especificado sería capaz de detectar radiación α emitiendo fluorescencia. No obstante, en esta publicación de ninguna manera se divulga al líquido iónico de la presente invención ni, mucho menos, su composición. Tampoco se menciona la posibilidad de detectar radiación β ni tampoco la posibilidad de discriminar radiaciones α y β por efecto de temperatura.

Por otra parte, en la publicación de la presentación llevada a cabo en el XX Congreso Argentino de Fisicoquímica y Química Inorgánica (Villa Carlos Paz, Argentina, 16 al 19 de mayo de 2017. "*Estudio sobre la emisión de excímeros en el líquido iónico p-toluensulfonato de 1-butil-3-metil-imidazolio*". Modalidad: Póster. Autores: Rodrigues, D.; Krimer; N. I.; Sarmiento, G. y Mirenda, M.), se hace referencia al estudio de los espectros de emisión por excitación con luz UV del BMIMTOS a diferentes temperaturas. Es un trabajo totalmente fotofísico, que no menciona en ningún momento a la radiación ionizante ni su interacción con el BMIMTOS.

Finalmente, en la publicación de la presentación llevada a cabo en la Jornada sobre desarrollo de detectores de neutrones en CNEA (Buenos Aires - Argentina - 3 de agosto de 2017. Rodrigues, D.), se hace referencia a la posibilidad de desarrollar líquidos iónicos para la detección de neutrones. En el gráfico de barras allí incluido, se muestra un resultado experimental en donde un coctel de líquido iónico no especificado sería capaz de detectar radiación α . En esta publicación, no se menciona ni el líquido iónico ni, mucho menos, su composición. Tampoco se menciona la posibilidad de detectar radiación β ni tampoco

la posibilidad de discriminar radiaciones α y β por efecto de temperatura.

Breve descripción de la invención

La presente invención se refiere a un líquido iónico radioluminiscente que comprende hidroxipirentrisulfonato (HPTS), *p*-toluensulfonato (TOS), cloruro (Cl) y 1-butil-3-metil-imidazolio (BMIM), cuya fórmula molecular es $\text{BMIM}_2\text{Cl}_1\text{TOS}_1\text{HPTS}_{0,0003}$, el cual radiofluoresce con intensidad dependiente de la temperatura y emite fotones Čerenkov con radiación β que supere los ~ 170 keV.

Breve descripción de las figuras

Figura 1: Se proporciona un diagrama del procedimiento propuesto para discriminar y cuantificar la actividad de una mezcla de radionucleidos emisores α y β .

Figura 2: Esquema del sistema de detección construido para la determinación de las propiedades emisoras del líquido iónico radioluminiscente de la invención. Ambos fotomultiplicadores (PMT) trabajan en coincidencia temporal reduciendo drásticamente el ruido.

Figura 3: Eficiencia de detección de los decaimientos de ^{241}Am y ^{32}P disueltos en $\text{BMIM}_2\text{Cl}_1\text{TOS}_1\text{HPTS}_{0,0003}$ en función de la temperatura.

Descripción detallada de la invención

La presente invención se refiere a un líquido iónico radioluminiscente que comprende hidroxipirentrisulfonato

(HPTS), *p*-toluensulfonato (TOS), cloruro (Cl) y 1-butil-3-metil-imidazolio (BMIM), cuya fórmula molecular es $\text{BMIM}_2\text{Cl}_1\text{TOS}_1\text{HPTS}_{0,0003}$, el cual radiofluoresce con intensidad dependiente de la temperatura y emite fotones Čerenkov con radiación β que supere los ~ 170 keV.

El líquido objeto de esta invención puede ser utilizado para detectar y cuantificar radiación ionizante del tipo α y/o β mediante la emisión de fotones de fluorescencia.

Los inventores de la presente han encontrado que el líquido de la invención también emite fotones Čerenkov cuando la radiación β supera los ~ 170 keV. Tal como se describe en diversos artículos del arte previo, la Radiación Čerenkov tiene lugar cuando una partícula cargada se mueve en un medio dieléctrico más rápido que la velocidad de la luz en dicho medio.

Así, uno de los objetos de la presente invención se refiere a un líquido iónico radioluminiscente que comprende hidroxipirenttrisulfonato (HPTS), *p*-toluensulfonato (TOS), cloruro (Cl) y 1-butil-3-metil-imidazolio (BMIM), cuya fórmula molecular es $\text{BMIM}_2\text{Cl}_1\text{TOS}_1\text{HPTS}_{0,0003}$, el cual radiofluoresce con intensidad dependiente de la temperatura y emite fotones Čerenkov con radiación β que supere los ~ 170 keV.

Otro de los objetos de la presente invención se refiere al uso de un líquido iónico fluorescente para detectar y cuantificar radiación ionizante del tipo α y β mediante la emisión de fotones de fluorescencia.

Es otro de los objetos de la presente invención el uso de un líquido iónico fluorescente para discriminar y cuantificar radionucleidos emisores α y β que se encuentren en una mezcla. La radiación Čerenkov no depende de la temperatura, a diferencia de la emisión de fotones por fluorescencia que sí lo hace. En particular, la emisión fluorescente del líquido de la invención disminuye cuando aumenta la temperatura. Así, esta propiedad del líquido de la invención permite cuantificar la actividad de radionucleidos emisores α y β que se encuentren en una mezcla, bastando para ello dos medidas a temperaturas diferentes. Al respecto, no se conoce que, hasta la fecha, se encuentre publicado algún antecedente en donde se describa un procedimiento que permita discriminar y cuantificar los radionucleidos emisores α y β presentes en una mezcla con la simple variación de la temperatura del líquido centellador.

La discriminación α/β se realiza contabilizando la tasa de centelleo para diferentes temperaturas del coctel, en contraposición con los métodos existentes basados en discriminación espectral. Por lo tanto, en los casos donde se requiere discriminar radionucleidos que presentan distribuciones espectrales que se superponen en un amplio rango de energía, el líquido de acuerdo con la presente invención resulta ser mucho más ventajoso.

Así, en una realización particular de la invención, se propone un procedimiento para discriminar y cuantificar radionucleidos emisores α y β mediante un contador de centelleo. Un diagrama del procedimiento propuesto se presenta en la **Figura 1**.

Se preparan tres muestras A, B y C, que contengan $\text{BMIM}_2\text{Cl}_1\text{TOS}_1\text{HPTS}_{0,0003}$ y, en cada una se coloca:

- A) actividad conocida del radionucleido emisor α presente en la mezcla;
- B) actividad conocida del radionucleido emisor β presente en la mezcla;
- C) la mezcla de los radionucleidos emisores α y β cuyas actividades se quiere determinar.

En una segunda instancia, se contabiliza la tasa de centelleo en A, B y C a dos temperaturas diferentes, T_1 y T_2 . Dividiendo las tasas de conteo de las muestras A y B por las respectivas actividades α y β conocidas, se obtienen las eficiencias de detección α y β para cada temperatura: $\varepsilon^{\alpha}_1, \varepsilon^{\alpha}_2, \varepsilon^{\beta}_1, \varepsilon^{\beta}_2$.

Finalmente, a partir de las tasas de conteo en la muestra C ($C^{\alpha\beta}_1, C^{\alpha\beta}_2$) (conteniendo la mezcla cuya composición se desea cuantificar), y utilizando el sistema de ecuaciones indicado en la **Figura 1**, pueden despejarse las actividades A^α y A^β de los radionucleidos presentes en la mezcla. El sistema de ecuaciones a utilizar es el siguiente:

$$\begin{aligned} C^{\alpha\beta}_1 &= \varepsilon^{\alpha}_1 A^\alpha + \varepsilon^{\beta}_1 A^\beta \\ C^{\alpha\beta}_2 &= \varepsilon^{\alpha}_2 A^\alpha + \varepsilon^{\beta}_2 A^\beta \end{aligned}$$

La precisión del método puede mejorarse significativamente, por ejemplo, aumentando el número de temperaturas diferentes a considerar, tal como se divulga en los Ejemplos incluidos en la presente.

Por otra parte, debido a su naturaleza iónica, el líquido puede ser reutilizado luego de mezclarse con radionucleidos de vida media corta que se encuentren disueltos en

solventes volátiles. Esto se consigue por simple evaporación en estufa de vacío del solvente remanente, una vez decaída la actividad del radionucleido en cuestión. Así, por el hecho de ser reutilizable, el líquido de la invención resulta mucho más ventajoso que los cócteles de centelleo actualmente disponibles en el comercio, toda vez que estos no son reutilizables.

Por lo tanto, es un objeto particular de la invención, un líquido iónico fluorescente que puede ser reutilizado luego de haber sido usado con radionucleidos. De manera más particular, otro objeto de la invención es un líquido iónico fluorescente que puede ser reutilizado luego de ser usado con radionucleidos de vida corta que estén disueltos en solventes volátiles, evaporando dichos solventes remanentes una vez decaída la actividad de dichos radionucleidos.

Por otra parte, de acuerdo con otra realización particular, el líquido objeto de esta invención puede emplearse en la determinación de actividad en forma absoluta (sin la necesidad de patrones) utilizando la temperatura como parámetro de extinción en una adaptación del método absoluto de estandarización conocido como CIEMAT-NIST. Esta resulta ser una diferencia muy relevante respecto de los cócteles de centelleo líquido actualmente disponibles comercialmente ya que, con estos últimos, para poder realizar la extinción de la emisión y poder así calibrar los detectores, resulta imprescindible utilizar alguna sustancia externa tal como, por ejemplo, CCl_4 . Al respecto, no se conoce que, hasta la fecha, se encuentre publicado algún antecedente en donde se describa la utilización de la temperatura para variar la emisión de un cóctel de

centelleo líquido y para poder así calibrar la eficiencia de detección de un sistema.

Dentro del alcance de la presente, se contemplan también los diversos usos que el experto en la técnica podrá hacer del líquido iónico de la invención. En particular, es un objeto de la presente, el uso del líquido iónico radioluminiscente de la invención, para detectar y cuantificar flujos de neutrones térmicos mediante la emisión de fotones de fluorescencia luego de su captura. Es otro objeto particular de la presente, el uso del líquido iónico radioluminiscente de la invención, para la detección de partículas cargadas provistas por aceleradores de partículas con energías superiores a las decenas de keV en ciencias básicas y aplicadas. Es otro objeto particular de la presente, el uso del líquido iónico radioluminiscente de la invención, para cuantificar en tiempo real la eficiencia de extracción de actínidos por solvente durante el reprocesamiento de material nuclear.

Ejemplos

Caracterización del líquido iónico radioluminiscente de la invención

100g de $\text{BMIM}_2\text{Cl}_1\text{TOS}_1\text{HPTS}_{0,0003}$ están compuestos por: $65\text{g} \pm 10\text{g}$ de BMIMTOS , $35\text{g} \pm 10\text{g}$ de BMIMCl y $55\text{mg} \pm 45\text{mg}$ de BMIM_3HPTS . El contenido de agua debe ser menor a 2g/L, medido por titulación potenciométrica por el método Karl-Fisher.

La composición iónica de 100g de $\text{BMIM}_2\text{Cl}_1\text{TOS}_1\text{HPTS}_{0,0003}$ es: 55g $\pm$ 5g de BMIM, 7g $\pm$ 2g de Cl, 35g $\pm$ 5g de TOS y 28mg $\pm$ 20mg de HPTS.

A temperatura ambiente el $\text{BMIM}_2\text{Cl}_1\text{TOS}_1\text{HPTS}_{0,0003}$ es un líquido transparente, incoloro o con tonalidad ligeramente ámbar e inodoro. Su índice de refracción ($n_{D_{589}}$) varía entre 1,50 y 1,60 y su viscosidad entre 50 y 500 cp, dependiendo de su composición y su contenido de agua.

Los diferentes líquidos iónicos BMIMCl , BMIMTOS y BMIM_3HPTS pueden ser sintetizados químicamente en el laboratorio para su posterior mezclado.

El BMIMCl puede ser sintetizado según el siguiente procedimiento: se mezclan bajo agitación constante y vigorosa, a una temperatura de 25°C, 145ml de 1-clorobutano (1,38 mol), 100ml de 1-metilimidazol (1,25 mol) y 125ml de acetato de etilo. Una vez obtenida la mezcla, la misma se calienta hasta unos 50°C en condiciones de reflujo, manteniéndose en estas condiciones durante 48hs. Posteriormente se enfría la mezcla de reacción a -20°C durante toda una noche. Se forman dos fases. La fase más densa de acetato de etilo se separa por medio de una ampolla de decantación. El aceite/semisólido viscoso que constituye la fase superior se lava tres veces con 20 ml de acetato de etilo. Posteriormente este líquido de aspecto aceitoso se recrystaliza dos veces utilizando una mezcla de acetonitrilo y acetato de etilo. Se obtiene un sólido cristalino blanco, el cual se seca en estufa de vacío a 60°C para dar BMIMCl , con un rendimiento aproximado del 90%.

El BMIMTOS se sintetiza según el siguiente procedimiento: se añaden 2,15g de p-toluensulfonato de sodio (11 mmol) a una solución conteniendo 1,75g de BMIMCl (10 mmol) en 20 ml de diclorometano, en condiciones de agitación constante a 25°C. Una vez obtenida la mezcla, se continúa con la agitación durante 1 semana. Posteriormente se filtra en vacío para quitar el cloruro de sodio precipitado. El filtrado se somete a un calentamiento a presión reducida en un evaporador rotatorio para separar el solvente orgánico presente. Se obtiene BMIMTOS, sólido blanco, con un rendimiento de ~98%.

El BMIM₃HPTS se sintetiza según el siguiente procedimiento: se añaden 2,10g de 8-hidroxipirene-1,3,6-trisulfonato de sodio (3,7 mmol) a una solución de 1,75g de BMIMCl (10 mmol) en 20 ml de diclorometano, en condiciones de agitación constante a 25°C. Una vez obtenida la mezcla, se continúa con la agitación durante 1 semana. Posteriormente se filtra en vacío para quitar el cloruro de sodio precipitado. El filtrado se somete a un calentamiento a presión reducida en un evaporador rotatorio para separar el solvente orgánico presente. Se obtiene un sólido naranja/marrón de BMIM₃HPTS, con un rendimiento de ~98%.

5g de BMIM₂Cl₁TOS₁HPTS_{0,0003} se obtienen por el siguiente procedimiento: en un primer recipiente se pesan 3,20 g de BMIMTOS y se disuelven en 5 ml de diclorometano. En un segundo recipiente se pesan 1,80 g de BMIMCl y se disuelven en 5 ml de diclorometano. En un tercer recipiente se pesan 4,5 mg y se disuelven en 1 ml de diclorometano. Posteriormente se mezclan las tres soluciones. Se introduce la mezcla en un evaporador rotatorio y se somete a vacío a 60°C. Se evapora y se separa el solvente orgánico. El líquido obtenido corresponde a BMIM₂Cl₁TOS₁HPTS_{0,0003}.

Determinación de las propiedades emisoras del líquido iónico radioluminiscente de la invención

Las propiedades emisoras que presenta el líquido iónico fluorescente de acuerdo con la presente invención fueron determinadas experimentalmente mediante un sistema de centelleo líquido construido por los inventores de la presente. El mismo cuenta con dos PMTs (1) que se colocan en una cámara oscura (4) y trabajan en coincidencia temporal (lo cual permite reducir drásticamente la señal de fondo) y un portamuestra con un orificio mediante el cual puede ingresarse un vial con la muestra a medir (2) cuya temperatura puede ser regulada externamente mediante un termostatzador (3). Un esquema del dispositivo se presenta en la **Figura 2**.

Discriminación α/β del líquido iónico fluorescente de la invención

A continuación, se divulgan resultados experimentales que muestran la capacidad de discriminación α/β del líquido iónico fluorescente de la invención. Para ello, se prepararon tres muestras diferentes de acuerdo con el protocolo esquematizado en la **Figura 1**. Cada una de ellas consistió en un vial de centelleo conteniendo 3 ml del líquido iónico de acuerdo con la invención y unos pocos miligramos de solución (o soluciones) radiactivas. Una primera muestra A se preparó con ^{32}P (que emite electrones de hasta 1.7 MeV), una segunda muestra B se preparó con ^{241}Am (que emite partículas α de 5.6 MeV), y una tercera muestra C fue preparada con una mezcla de ambas soluciones.

En primer lugar, se determinó la eficiencia para contabilizar decaimientos radiactivos de las muestras A y B. Las mismas fueron preparadas utilizando soluciones puras de ^{32}P y ^{241}Am en el líquido objeto de esta invención (ver **Figura 1**). Para aumentar la precisión del método, en ambos casos se determinó la eficiencia para siete temperaturas diferentes comprendidas entre 0 y 60 °C. Los resultados obtenidos se presentan en la **Tabla 1**.

Tabla 1: Eficiencia de detección de los decaimientos de ^{241}Am , ^{32}P y una mezcla de ambos radionucleidos en $\text{BMIM}_2\text{Cl}_1\text{TOS}_1\text{HPTS}_{0,0003}$ en función de la temperatura.

Temperatura (°C)	Conteos/s $^{32}\text{P}+^{241}\text{Am}$				
	^{32}P	^{241}Am	Medido	Esperado	Diferencia
0	0,6133	0,4944	4617	4841	4,6%
10	0,5916	0,4481	4317	4513	4,4%
20	0,5707	0,3914	3958	4133	4,2%
30	0,5482	0,3286	3567	3713	3,9%
40	0,5305	0,2596	3233	3277	1,3%
50	0,5147	0,2101	2967	2954	-0,4%
60	0,5009	0,1895	2717	2793	2,7%

Como se observa en la **Figura 3** (datos de la **Tabla 1**), la eficiencia de detección de los decaimientos de ^{241}Am disminuye más rápidamente con la temperatura que aquella de los decaimientos de ^{32}P . Esto se debe a que, para el caso del ^{32}P , parte de las coincidencias detectadas son provocadas por fotones Čerenkov cuya emisión prácticamente no se modifica con la temperatura. En cambio, en el caso del ^{241}Am , donde todos los fotones emitidos son de fluorescencia (ya que las partículas α no viajan más rápido que la velocidad de la luz en el medio), el aumento de la temperatura tiene un efecto de extinción mucho mayor.

Esta diferencia de comportamiento es la base del método utilizado para la discriminación α/β en una mezcla.

Luego de caracterizar la respuesta del sistema con las soluciones de ^{32}P y ^{241}Am puras (muestras A y B), se procedió a contabilizar coincidencias temporales en la muestra C preparada con una mezcla de ambos radionucleidos con actividades desconocidas.

Como puede observarse en la **Tabla 1**, el número de decaimientos esperados para cada temperatura difiere en menos de un 5 % del valor obtenido experimentalmente. Los valores esperados se obtuvieron de sumar el producto de la actividad de cada elemento en la mezcla por su correspondiente eficiencia para cada temperatura.

Este procedimiento también puede ser llevado a cabo de forma inversa. Una vez caracterizada la respuesta del sistema con las muestras puras A y B, se mide el conteo de coincidencias provocado por fotones emitidos desde la solución C con la mezcla de ambos radionucleidos y cuya composición α/β se pretende discriminar. Finalmente, puede obtenerse la actividad de cada elemento de forma tanto analítica (ver sistema de ecuaciones de la **Figura 1**), como numérica, hallando las actividades que minimizan la diferencia entre los valores medidos y esperados.

REIVINDICACIONES

1. Un líquido iónico radioluminiscente caracterizado porque comprende los iones hidroxipirentrisulfonato (HPTS), *p*-toluensulfonato (TOS), cloruro (Cl) y 1-butil-3-metilimidazolio (BMIM) y donde los iones se encuentran en la siguiente proporción: $\text{BMIM}_2\text{Cl}_1\text{TOS}_1\text{HPTS}_{0,0003}$.

2. Un procedimiento para discriminar y cuantificar radionucleidos emisores α y β mediante un contador de centelleo, caracterizado porque comprende

i- preparar cocteles que comprendan un líquido iónico radioluminiscente de acuerdo con la reivindicación 1 y un radionucleido emisor α , un radionucleido emisor β , y una mezcla de los mismos;

ii- contabilizar la tasa de centelleo de cada uno de los cocteles a dos diferentes temperaturas T_1 y T_2 , determinando así, a cada temperatura, las eficiencias de detección del radionucleido emisor α (ε^{α}_1 , ε^{α}_2) y el radionucleido emisor β (ε^{β}_1 , ε^{β}_2), y la tasa de conteo de la mezcla de los mismos ($C^{\alpha\beta}_1$, $C^{\alpha\beta}_2$); y

iii- calcular las actividades del radionucleido emisor α y el radionucleido emisor β en la mezcla de los mismos a partir del siguiente sistema de ecuaciones:

$$\begin{aligned} C^{\alpha\beta}_1 &= \varepsilon^{\alpha}_1 A^{\alpha} + \varepsilon^{\beta}_1 A^{\beta} \\ C^{\alpha\beta}_2 &= \varepsilon^{\alpha}_2 A^{\alpha} + \varepsilon^{\beta}_2 A^{\beta} \end{aligned} .$$

P.P. CONSEJO NACIONAL DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS Y TÉCNICAS (CONICET)

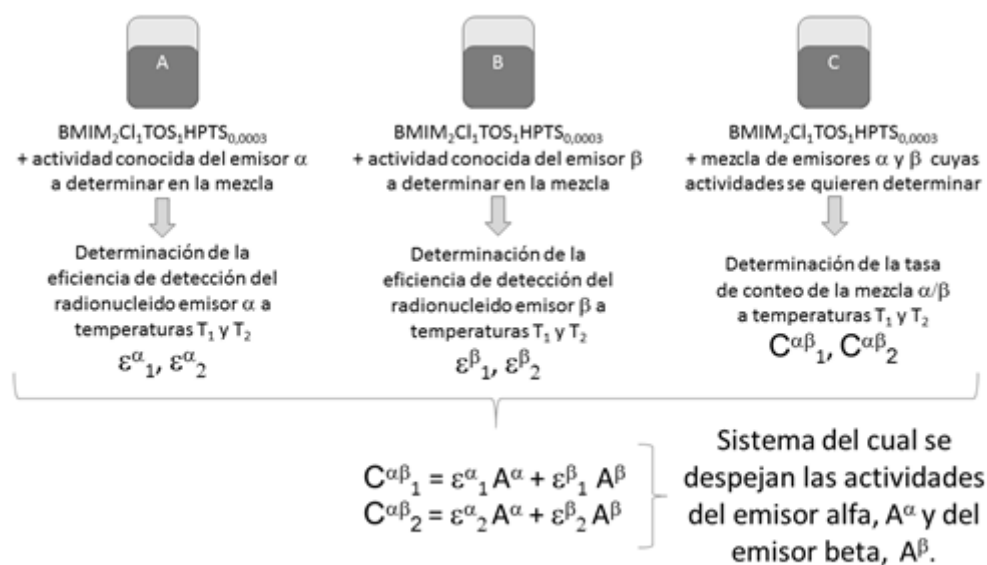


FIGURA 1

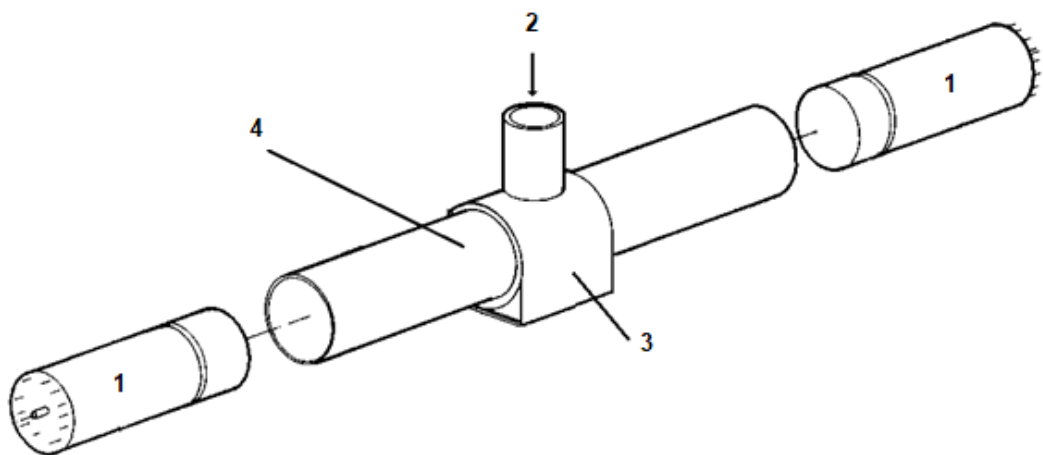


FIGURA 2

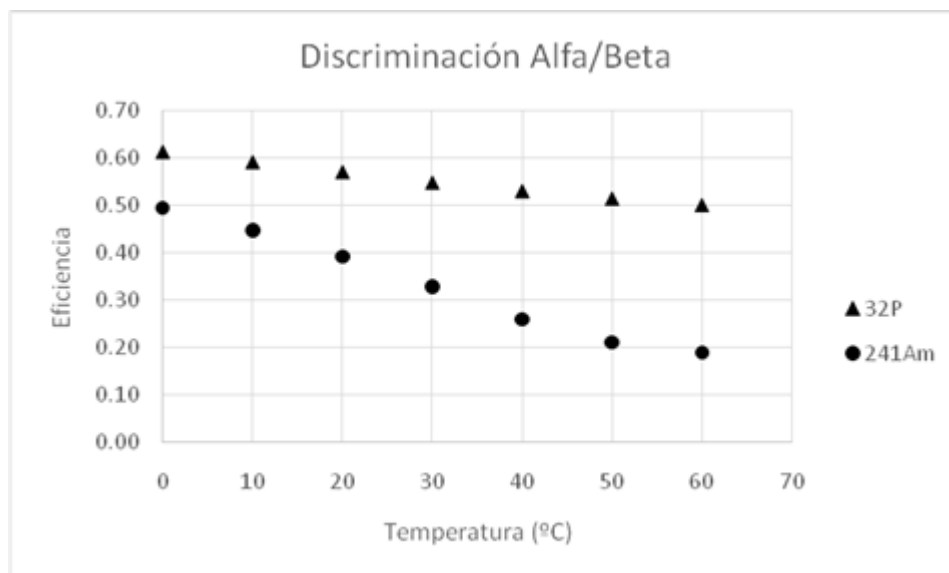


FIGURA 3



REPÚBLICA ARGENTINA

(10) PATENTE DE INVENCION

(11) RESOLUCION NÚMERO: AR115181B1

(--) DISPOSICION GDE NÚMERO: DI-2023-101-APN-ANP#INPI

(24) FECHA DE RESOLUCION: 30/03/2023

(--) FECHA DE VENCIMIENTO: 23/10/2038

(21) ACTA NÚMERO: P20180103091

(22) FECHA PRESENTACION: 23/10/2018

(51) INT.CL.7 : C09K 11/00; G01T 1/67

(30) PRIORIDAD CONVENIO DE PARÍS

(54) TÍTULO :UN LÍQUIDO IÓNICO RADIOLUMINISCENTE CON INTENSIDAD DE EMISIÓN REGULABLE POR TEMPERATURA Y PROCEDIMIENTO PARA DISCRIMINAR Y CUANTIFICAR RADIONUCLEIDOS EMISORES MEDIANTE UN CONTADOR DE CENTELLEO QUE LO UTILIZA.

(71) TITULAR :

COMISION NACIONAL DE ENERGIA ATOMICA
UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES
CONSEJO NACIONAL DE INVESTIGACIONES CIENTIFICAS

---- CON RESIDENCIA EN :

AV. DEL LIBERTADOR 8250 CABA, Provincia de Buenos Aires (1429), País AR
VIAMONTE 430/444 CABA, Provincia de Buenos Aires (1053), País AR
RIVADAVIA 1917 CABA, Provincia de Buenos Aires (1425), País AR

(74) AGENTE :