

SÍNTESIS, CARACTERIZACIÓN Y APLICACIÓN DE FOSFATO CERÁMICO DE HIERRO PARA INMOVILIZACIÓN DE CORRIENTES DE RESIDUOS RADIATIVOS DE CESIO

H. Gabriel Segovia

Director

Vittorio Luca

Co-Director

Ayelen Manzini

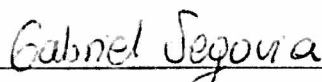
Julio 2019

**Proyecto Final Integrador
Ingeniería Nuclear
con Orientación en Aplicaciones**

Instituto Dan Beninson
Comisión Nacional de Energía Atómica
Universidad de San Martín

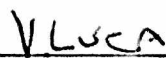
Alumno


Firma


Aclaración

Tutor


Firma


Aclaración

ÍNDICE

RESUMEN	3
I INTRODUCCIÓN	4
1.1 Residuos Radiactivos	4
1.1.1 Aspectos Generales	4
1.1.2 Clasificación	5
1.1.3 Fuentes de Residuos	7
1.1.4 Gestión de Residuos Radiactivos	12
1.1.5 Cesio en los Residuos Radiactivos	14
1.1.6 Matrices de Inmovilización	20
1.1.7 Situación Actual Argentina	23
1.2 Fosfatos Cerámicos para Inmovilización de Residuos Radiactivos	25
1.2.1 Fosfatos Cerámicos Naturales de interés	27
1.2.2 Fabricación de Fosfatos Cerámicos	31
1.2.3 Correlación entre estructura y propiedades	34
1.2.4 Estabilidad a Largo Plazo de Fosfatos Cerámicos	34
II MATERIALES Y MÉTODOS DE CARACTERIZACIÓN	40
2.1 Estructura Cristalina	40
2.1.1 Difractómetro de Rayos X	40
2.1.2 Difracción de Polvos	42
2.2 Microestructura	43
2.2.1 Microscopio Electrónico de Barrido (SEM)	43
2.2.2 Preparación de Muestras	44
2.2.3 Espectroscopia de energía dispersiva de rayos X (EDS)	45
2.3 Análisis Termogravimétrico TGA	48
2.4 Lixiviación	50
2.4.1 Espectroscopia de fluorescencia de rayos X de reflexión total	51
2.5 Resistencia a la Compresión	53
III DESARROLLO DEL FOSFATO CERÁMICO DE HIERRO	55
3.1 Mecanismo de Síntesis	55
3.2 Caracterización de la Materia Prima	61
3.2.1 Fuente de Hematita	61
3.2.2 Magnetita	64
3.2.3 Optimización de la Composición	66
3.2.4 Simulante de residuos radiactivos	67
3.3 Fabricación del Fosfato Cerámico	68

3.4	Caracterización	69
3.4.1	Estructura Cristalina	69
3.4.2	Análisis de Microestructural y Fases	74
3.4.3	Análisis Termogravimétrico	77
3.4.4	Resistencia a la Compresión	79
3.4.5	Lixiviación	80
3.5	Análisis y conclusiones	83
IV	INMOBILIZACION DE RESINAS DE SILICOTITONATOS EN FOSFATOS CERÁMICOS	86
4.1	Síntesis	88
4.1.1	Intercambio iónico	88
4.1.2	Inmovilización en matriz Fosfato Cerámico	89
4.2	Caracterización	89
4.2.1	Resistencia a la Compresión	89
4.2.2	Análisis Microestructural y EDS	90
4.2.3	Análisis Termogravimétrico	91
4.2.4	Lixiviación	91
4.2.5	Análisis y Conclusiones	92
V	HIPPING DE FOSFATOS CERÁMICOS	94
5.1	Síntesis	96
5.2	Caracterización	97
5.2.1	Estructura Cristalina	97
5.2.2	Análisis Microestructural y EDS	98
5.2.3	Resistencia a la Compresión	99
5.2.4	Lixiviación	99
5.2.5	Análisis y Conclusiones	100
VI	CONCLUSIONES GENERALES	101
	REFERENCIAS	110

RESUMEN

El presente trabajo surge ante la necesidad global de un material capaz de retener e inmovilizar de manera eficiente ^{137}Cs de los residuos radiactivos provenientes de la producción de ^{99}Mo . Se plantea para esto, llevar a cabo la síntesis hidrotermal de un material fosfato cerámico de hierro (IOP) a base de polvo de ladrillo, como fuente económica de hematita, magnetita y ácido fosfórico. El residuo radiactivo se simuló a partir de soluciones de Cs no radiactivo a distintas concentraciones, contemplando las alcanzadas en la producción de ^{99}Mo , tanto a nivel nacional como mundial. Además se propuso inmovilizar resinas de Silicotionato CST, que son utilizadas para retención de Cs en la separación de ^{99}Mo , tanto en Argentina como otros países. Finalmente para optimizar el material se realizó sobre el mismo, un prensado isostático en caliente (HIP) de manera de densificar y mejorar sus propiedades mecánicas.

Estos materiales fueron caracterizados en cuanto a su estructura cristalina, microestructura, composición elemental, resistencia a la compresión, análisis termogravimétrico y lixiviación. Así se pudo determinar el mecanismo de reacción del cerámico, identificar las fases y su morfología, y temperatura de cambio de fase. El material IOP sintetizado presenta una resistencia a la compresión comparable a la alternativa para la inmovilización de estos residuos, el cemento. Pero a diferencia de éste último, el fosfato cerámico tiene una capacidad de retención de Cs extremadamente superior. Su aplicación a resinas CST es eficiente para una carga de hasta el 30% en masa de la misma, presentando buenas propiedades mecánicas y mayor resistencia a la lixiviación que el IOP original. Finalmente el prensado isostático en caliente permitió aumentar la resistencia de la compresión superando al cemento y comparándose con materiales como SYNROC. A su vez, se logró la mayor capacidad de retención de Cs en comparación a todos los materiales analizados. De esta manera se cumplió el objetivo de sintetizar un material fosfato cerámico capaz de retener de manera eficiente Cs, con propiedades mecánicas similares a las matrices de inmovilización utilizadas actualmente para residuos radiactivos.

Capítulo I

INTRODUCCIÓN

1.1 Residuos Radiactivos

1.1.1 Aspectos Generales

Los desechos radiactivos son generados por casi la totalidad de las aplicaciones de las sustancias radiactivas, que incluyen la producción de energía eléctrica en centrales nucleares, operaciones del ciclo de combustible, fabricación de combustibles nucleares, así como producción de radioisótopos y utilización de fuentes radiactivas para aplicaciones médicas, en industria y agricultura.

Los radionucleídos no pueden ser destruidos por ningún procedimiento conocido, sea químico o mecánico. Su desaparición final se produce por desintegración radiactiva, que los convierte en isótopos estables, o por transmutación nuclear al ser bombardeados con partículas y generar reacciones nucleares que lleven a una especie estable. En consecuencia, la gestión de desechos radiactivos consiste en controlar las descargas radiactivas y reducirlas a límites tolerables, eliminando los radionucleídos de interés de efluentes y desechos, y concentrándolos de forma que puedan ser almacenados o evacuados tal que posteriormente no aparezcan en concentraciones peligrosas en la biosfera.

Los riesgos radiológicos que pueden entrañar los desechos radiactivos para los trabajadores, la población y el medio ambiente deben evaluarse y, de ser necesario, controlarse. Estos residuos varían no sólo en cuanto a su contenido radiactivo y concentración de la actividad, sino también

en lo que respecta a sus propiedades físicas y químicas. Su característica común consiste en representar un peligro para las personas y el medio ambiente, el cual puede variar desde insignificante, hasta muy grave.

Para reducir los riesgos asociados a esos peligros a niveles aceptables, la gestión y las opciones de disposición final de los desechos radiactivos deben tener en cuenta las distintas características y propiedades de esos desechos, y el abanico de peligros posibles. También han de tener en cuenta toda la cadena de manipulación de los desechos radiactivos, desde el punto en que se generan hasta la disposición final. Esto incluye el procesamiento de los flujos de desechos para obtener cuerpos de desechos sólidos y estables, de menor volumen e inmovilizados en la medida de lo posible, así como su colocación en contenedores para facilitar el almacenamiento, transporte y disposición final [1]. En algunos casos, los desechos radiactivos pueden suponer también una amenaza para la seguridad física, que habrá que tener en cuenta y atenuar adecuadamente como parte de la gestión.

A fin de que la manipulación se haga de forma adecuada, el OIEA elabora normas de seguridad para la gestión de los desechos radiactivos que comprenden guías para clasificar los desechos según sus propiedades físicas, químicas y radiológicas. Estas normas facilitan el empleo de enfoques de gestión adecuados y la selección de repositorios seguros para la disposición final [2].

1.1.2 Clasificación

Los residuos radiactivos pueden ser clasificados atendiendo a diversos factores [3]:

- **Estado físico:** Este criterio es muy importante, ya que afecta al distinto tratamiento o acondicionamiento que reciben según sean sólidos, líquidos o gaseosos.
- **Tipo de radiación emitida:** Los radionucleídos contenidos en los residuos radiactivos pueden desintegrarse de diferentes formas, dando lugar a emisión de distintas partículas. Desde este punto de vista los residuos se clasifican en emisores alfa, beta y gamma.
- **Período de semidesintegración:** Es el tiempo necesario para que la actividad de un radionucleido se reduzca a la mitad. Según el periodo de semidesintegración los radionucle-

idos pueden clasificarse en residuos radiactivos de vida corta, si su periodo es inferior a 30 años o residuos radiactivos de vida larga si este es superior a 30 años.

- **Concentración de actividad:** Se pueden clasificar según la concentración de actividad por unidad de masa o volumen de material radiactivo (actividad específica). La actividad de un radionucleido se define como el número de transformaciones nucleares espontáneas que se suceden en el mismo en la unidad de tiempo, siendo esta unidad de medida el becquerel (Bq), que corresponde a una desintegración por segundo. En general un residuo radiactivo contendrá varios radionucleidos, cada uno de ellos con una concentración de actividad diferente. Para cada uno hay establecidos valores a partir de los cuales se considerará de alta o baja actividad.
- **Radiotoxicidad:** Es una propiedad de los residuos radiactivos que define su peligrosidad desde el punto de vista biológico. Esta engloba diversos parámetros como el tipo de radiación, el periodo de semidesintegración, la velocidad a la que es expulsado del organismo por los procesos orgánicos y si tiende a fijarse en tejidos u órganos.

A continuación, la Tabla 1.1 recoge algunos ejemplos representativos de la clasificación en 4 grupos de radioisótopos, según su grado de radiotoxicidad por unidad de actividad, tal y como recomiendan la Comisión Internacional de Protección Radiológica (ICRP), como el Organismo Internacional de Energía Atómica (OIEA), y la Comunidad Europea de Energía Atómica (EURATOM):

ALTA	ALTA-MEDIA	MEDIA-BAJA	BAJA
^{226}Ra	^{90}Sr	^{32}P	$U\text{ natural}$
^{239}Pu	^{131}I	^{198}Au	^{99m}Tc
^{241}Am	^{137}Cs	^{99}Mo	^3H

Tabla 1.1: Clasificación de radionucleídos según su radiotoxicidad

La clasificación más aceptada internacionalmente es la propuesta por la OIEA que desde el punto de vista de la gestión, atiende a criterios de actividad específica y período de semidesintegración.

Sistema de clasificación de desechos del OIEA , 2009

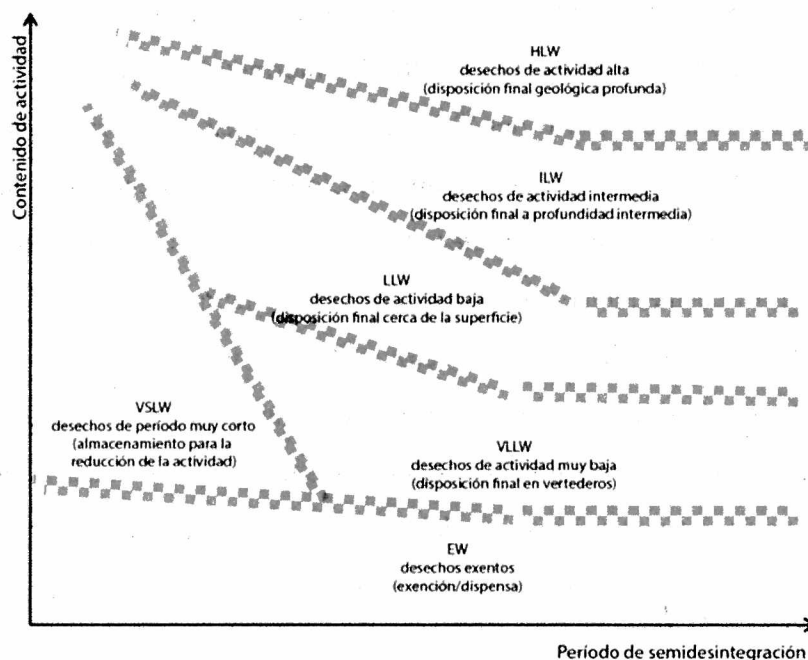


Figura 1.1: Sistema de clasificación de residuos radiactivos según OIEA 2009

1.1.3 Fuentes de Residuos

El origen de los residuos radiactivos es muy diverso y se genera en varias actividades, como la producción de energía eléctrica de origen nuclear, aplicaciones de los radioisótopos en la medicina, industria e investigación, clausura de instalaciones nucleares y radiactivas, y otras industrias que utilizan materias primas que contienen radionucleidos de origen natural [2].

De todas estas actividades, la responsable de generar la mayor cantidad de residuos es la referente a la producción de energía eléctrica de origen nuclear. En primer lugar se mencionan las actividades que generan residuos radiactivos de baja y media actividad, y a continuación, con mayor detalle las actividades que generan los residuos radiactivos de alta actividad.

■ Actividades que generan residuos radiactivos de media y baja actividad

Las actividades que generan principalmente residuos radiactivos de baja y media actividad son las del campo de la medicina, industria o investigación. Las centrales nucleares también generan residuos radiactivos de baja y media actividad, pero a diferencia de las actividades anteriores, los residuos son recogidos y tratados en las mismas centrales.

En las instalaciones médicas y hospitalarias, también se generan residuos debido al uso de isótopos radiactivos para el diagnóstico y tratamiento de enfermedades. Estos pueden provenir de fuentes encapsuladas, como es el uso del ^{60}Co , que se emplea en el tratamiento de tumores y genera residuos sólidos cuando hay que cambiarlas, o fuentes no encapsuladas [3]. En este último grupo están aquellos que emplean elementos radiactivos en estado líquido, usado para fines como el diagnóstico mediante trazadores (como por ejemplo ^{99m}Tc o ^{131}I), tratamiento de enfermedades de la sangre (^{32}P) o investigación; y los residuos sólidos contaminados, como algodones, guantes, o jeringuillas. En las aplicaciones industriales se emplean fuentes encapsuladas para realizar mediciones de nivel en depósitos o humedad en zonas donde es difícil el acceso, y también se usan fuentes encapsuladas de radiación gamma para ensayos no destructivos (gammagrafía fundamentalmente) que son de mayor actividad que las anteriores.

■ Actividades que generan residuos radiactivos de alta actividad

Los residuos de alta actividad son muy diversos, ya que abarcan todo el ciclo del combustible nuclear desde la explotación y beneficio del uranio hasta la utilización del combustible en centrales nucleares y su posterior clausura y desmantelamiento. Aunque muchos de los residuos generados son de media actividad, su tratamiento es diferente debido a que son de largo período de semidesintegración. Se profundizará en las características de los residuos generados en la segunda parte del ciclo del combustible nuclear [4].

En esta parte están incluidas todas las operaciones a las que es sometido el combustible que se encuentra en el reactor hasta su aislamiento definitivo. En la actualidad existen tres técnicas de gestión del combustible gastado, el ciclo abierto (almacenamiento definitivo), ciclo cerrado (envío a una planta de reprocesamiento) y ciclo cerrado avanzado (separación y transmutación). Los radioisótopos generados se los puede separar básicamente en actínidos, productos de fisión y de activación. Los actínidos más comunes son los transuránidos neptunio, americio, curio y plutonio, aunque el más abundante de ellos será el uranio tanto antes como después de su irradiación.

En cuanto a los productos de fisión, se generan por la fisión del ^{235}U y constituyen más del 99% de la radiactividad del combustible nuclear gastado. No obstante, del total de los productos de

fisión, transcurridos 5 años desde su descarga solo el 20% serán radiactivos. Los productos de activación son los que se generan por medio de captura neutrónica en los materiales estructurales y las vainas que contienen al combustible, la cantidad de estos es muy pequeña.

En las tablas 1.2, 1.3 y 1.4, se muestra una composición más detallada del combustible gastado sin contar el uranio. Es decir, dentro del 5% de elementos que componía el combustible gastado, qué porcentaje representa cada uno de los grupos de la tabla periódica, la forma química de los radionucleidos y el estado de oxidación más frecuente de los actínidos y productos de fisión[5].

Composición del combustible gastado (sin contar el uranio)	
Grupos	Elementos
Alcalinos (7%)	H, Rb, Cs
Alcalinotérreos (6%)	Sr, Ba
Lantánidos (6%)	Y, La, Ce, Pr, Sm, Nd, Eu, Gd, To, Ds
Metales nobles y otros (10%)	Ag, Cd, Sn, Sb, Pd, In, Ru, Rh
Anfígenos (1%)	Se, Te
Halógenos (13%)	Br, I
Gases nobles (13%)	Xe, Kr
Actínidos (20%)	Pu, Np, Am
Varios (18%)	Zr, Mo, Tc

Tabla 1.2: Composición del combustible gastado.

Forma química de los radionucleidos	
Gases y elementos volátiles	Kr, Xe, Br, I
Precipitados metálicos	Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Ag, Cd, In, Sn, Sb, Te
Fases oxidadas precipitadas	Rb, Cs, Ba, Zr, Nb, Mo, Te
Óxidos disueltos en la matriz del combustible	Sr, Zr, Nb, Y, La, Ce, Pr, Nd, Pm, S, En

Tabla 1.3: Forma química de los radionucleídos de los combustibles.

Estado de oxidación	Elemento
-I	Br, I
0	Kr, Xe, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Ag, Cd, In, Sr, Sb, Te
I	Cs, Rb
II	Sr, Ba
III	Am, Cm
IV	U, Pu, Np, Zr, Mo, Te
V	Nb
VI	Mo

Tabla 1.4: Estado de oxidación de los elementos presentes.

En el combustible gastado, son por tanto los isótopos radiactivos, los que marcan el perfil de la evolución temporal de la actividad, potencia térmica y radiotoxicidad como consecuencia de su decaimiento radiactivo. Este decaimiento se produce en cada elemento inestable hasta llegar a un isótopo estable, mediante decaimiento gamma, beta o alfa, aunque también se pueden dar casos de fisión espontánea, captura electrónica o emisión de neutrones libres.

En el caso de la radiactividad (Figura 1.2) durante aproximadamente los primeros 500 años es consecuencia de los productos de fisión que emitirán radiación beta y gamma. Luego serán los transuránidos los que proporcionen la mayor fuente de radiactividad debido generalmente a las emisiones alfa. Tras más de 10000 años, la actividad se deberá al uranio, neptunio, plutonio y sus productos de desintegración así como los productos de fisión de vida larga (^{99}Tc , ^{129}I y ^{135}Cs).

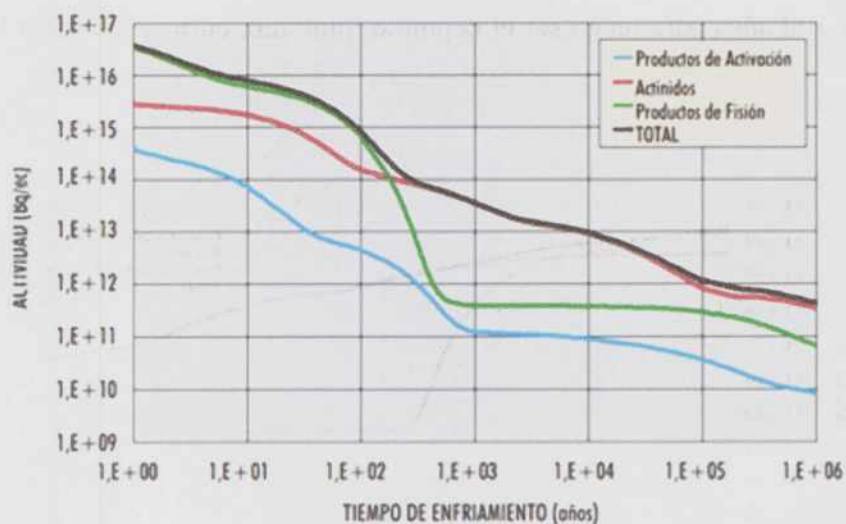


Figura 1.2: Representación de la actividad de los combustibles gastados en función del tiempo

En cuanto a la potencia térmica residual (Figura 1.3) esta va casi de la mano de la radiactividad, siendo el ^{137}Cs y ^{90}Sr (productos de fisión), en los primeros 50 años, los responsables de esta para luego ser el ^{241}Am el que genera casi toda esta debido a la desintegración del ^{241}Pu siendo por último el ^{239}Pu y ^{240}Pu .

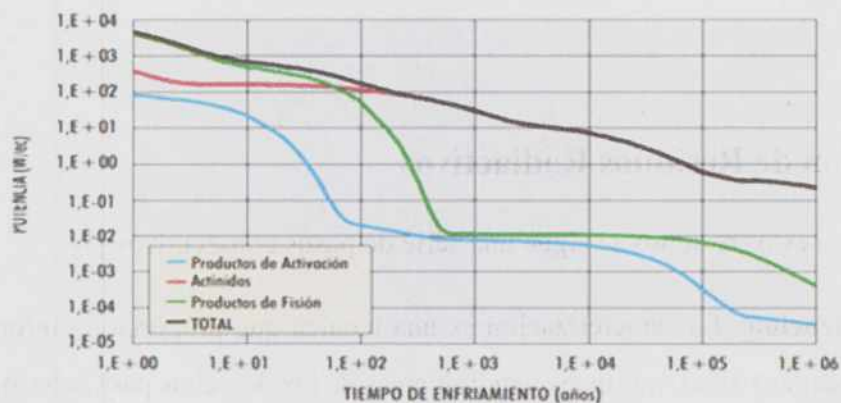


Figura 1.3: Representación de la potencia de los combustibles gastados en función del tiempo

En cuanto a la radiotoxicidad, la mayoría de los productos de fisión buscan la estabilidad mediante desintegraciones del tipo beta mientras que los transuránidos inicialmente lo hacen mediante desintegraciones tipo alfa. Por esto, aunque inicialmente la radiotoxicidad total se aproxime a la de los productos de fisión, al cabo de unos 100 años se irá aproximando a la de los elementos transuránidos (Figura 1.4). Ésto se da debido a que la radiotoxicidad de los emisores alfa es mayor que las de emisores beta, siendo por tanto el estroncio y cesio los responsables de esta

en los primeros 100 años para luego ser el neptunio, plutonio, curio y americio los principales contribuyentes.

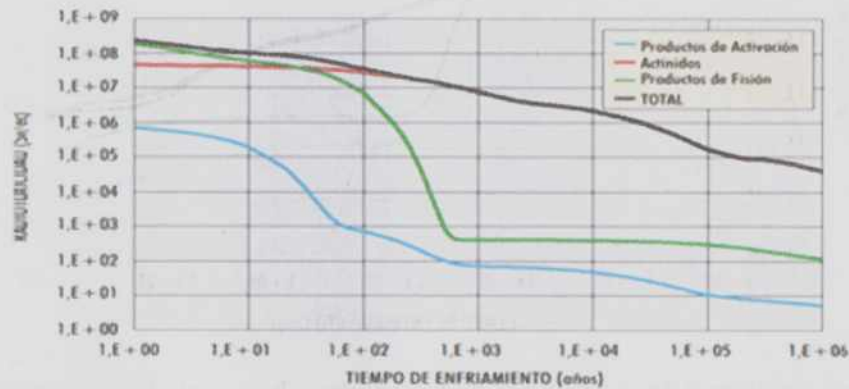


Figura 1.4: Representación de la radiotoxicidad de los combustibles gastados en función del tiempo

Como se puede observar, es necesario y altamente útil realizar una separación de los componentes de los combustibles gastados para una correcta gestión de residuos. Separar y tratar individualmente, por ejemplo los productos de fisión como ^{137}Cs y ^{90}Sr permite disminuir los niveles de radiotoxicidad, calor residual, etc.

1.1.4 Gestión de Residuos Radiactivos

Para la gestión de estos residuos se sigue una serie de pasos consecutivos [7]:

- **Caracterización:** La caracterización es una técnica que proporciona información sobre las propiedades físicas, químicas y radiológicas de los desechos para determinar los requisitos de seguridad adecuados y las posibles opciones de tratamiento, y para asegurar que se cumplan los criterios de almacenamiento y disposición final aceptados. También se utilizan rayos X y otros métodos tomográficos para detectar o confirmar la presencia de distintos materiales de interés dentro del residuo.
- **Tratamiento previo:** Las actividades de tratamiento previo preparan los desechos para su procesamiento y pueden incluir la clasificación y separación de los diferentes tipos de desechos, así como la reducción de tamaño o trituración para optimizar el tratamiento y la

disposición final. Las técnicas de descontaminación reducen el volumen de los desechos que requieren tratamiento, minimizando así los costos de la disposición final.

- **Tratamiento:** Las actividades de tratamiento se centran en reducir el volumen de los desechos, extraer de ellos determinados radionucleidos y, con frecuencia, modificar su composición física y química. Existen tecnologías para tratar los desechos líquidos y sólidos.
- **Acondicionamiento:** En la fase de acondicionamiento se da a los desechos una forma segura, estable y manejable, apta para el transporte, el almacenamiento y la disposición final. Dos formas comunes de acondicionamiento de los desechos consisten en su encapsulamiento o solidificación en cemento, asfalto o vidrio. Las técnicas de acondicionamiento están diseñadas para reducir la tasa de emisión de radionucleidos del bulto de desechos radiactivos al medio ambiente durante la disposición final.
- **Almacenamiento:** Los desechos tratados y sin tratar deben almacenarse de forma segura, inocua y recuperable. Los requisitos del almacenamiento dependen del tipo de desecho de que se trate. El almacenamiento puede ser a corto plazo, mientras se desintegran los componentes radiactivos, o a largo plazo, hasta que los desechos puedan ser transportados en forma segura a un emplazamiento de disposición final adecuado. Todas las instalaciones de almacenamiento de desechos deben tener un régimen de control de la integridad de los bultos para garantizar la seguridad y protección del medio ambiente.
- **Disposición final:** La opción adecuada para la disposición final y el grado de aislamiento y contención requerido dependen de las propiedades de los desechos y del período de tiempo durante el cual seguirán siendo radiactivos. La idoneidad de un determinado tipo de desecho para su disposición final en una instalación particular debe demostrarse mediante la justificación de la seguridad y la evaluación de la seguridad complementaria.

En este punto se focalizará en las características y distintas formas de gestión de un residuo altamente problemático, como lo es el ^{137}Cs , en los desechos radiactivos procedentes del reactor.

1.1.5 Cesio en los Residuos Radiactivos

En esta sección se analizan las características radiológicas, químicas y físicas básicas del ^{137}Cs y cómo éstas características afectan su comportamiento en varios medios ambientales, tales como suelos, aguas subterráneas, plantas, la atmósfera y el cuerpo humano.

El comportamiento de ^{137}Cs , y el manejo, almacenamiento o eliminación apropiados variarán dependiendo de la forma del desecho y la geología, hidrología y clima del sitio de disposición. Cada diseño de las instalaciones del sitio de eliminación debe considerar y abordar el contenido y el comportamiento de los residuos específicos en las circunstancias particulares de ese sitio. Un radionúclido considerado sensible en una instalación de eliminación de residuos radiactivos (LLW) de bajo nivel puede no ser considerado sensible en otra instalación.

Todos los átomos de cesio contienen 55 protones ($Z = 55$) y varios números de neutrones (típicamente $N = 69$ a 85 neutrones) dentro del núcleo del átomo. Existe una sola forma estable de cesio, a saber, ^{133}Cs , que contiene 78 neutrones y 55 protones. Todos los demás isótopos de cesio, incluyendo ^{137}Cs , son radioactivos. Los isótopos radiactivos del cesio no son un componente normal de la radiación de fondo natural, pero están presentes en la naturaleza debido a actividades del ser humano.

La fuente principal de ^{137}Cs en el medio ambiente ha sido la lluvia radioactiva de las pruebas de armas nucleares y las liberaciones accidentales (por ejemplo, el accidente de Windscale I en 1957 y el accidente de Chernobyl en 1986); sin embargo, las emisiones radiactivas de las centrales nucleares, los reactores de propulsión (submarinos) y la eliminación intencional de desechos radiactivos en los océanos contribuyen al inventario de antecedentes de isótopos radiactivos artificiales, incluyendo ^{137}Cs [8]. Por ejemplo, la actividad de fondo normal de ^{137}Cs en el agua de mar debería ser cero; sin embargo, se sabe que es de al menos 7.7×10^{17} becquerels (1 becquerel = 1 desintegración / segundo o 3.7×10^{10} Bq = 1 curie = 1 Ci). En consecuencia, las concentraciones observadas en el fondo natural no se consideran peligrosas, pero son una clara evidencia del impacto del hombre en el medio ambiente.

El isótopo ^{137}Cs no es un radionúclido natural. Su período de semidesintegración es de 30.2 años y emite una o dos partículas beta de alta energía. Aproximadamente el 85% de todas las

desintegraciones del ^{137}Cs dan como resultado la emisión de un rayo gamma de 662 keV. Debido a la energía de rayos gamma del ^{137}Cs , éste se ha utilizado para esterilizar suministros médicos, cartones de leche e irradiar alimentos. Las aplicaciones industriales de ^{137}Cs incluyen la producción de tubos retráctiles de plástico, radiografía para inspeccionar piezas de fundición de metal y soldaduras en busca de defectos y defectos de materiales (por ejemplo, grietas en tuberías de acero), medidores de medición radioactivos para líquidos o espesores sólidos, tratamiento de lodos de depuración para eliminar bacterias y virus, y radioterapia para eliminar tejido canceroso [8].

Químicamente, el cesio se comporta como los otros metales alcalinos y tiene la química elemental más simple (excepto los gases inertes). El cesio reacciona con la mayoría de los otros elementos directamente y explosivamente con el aire y el agua. Por lo tanto, el cesio metálico debe ser manejado en una atmósfera inerte. También reacciona con la mayoría de los no metales para producir uno o más compuestos binarios; Además forma numerosas aleaciones y compuestos con otros metales como el plomo y el estaño. Diversos óxidos, sulfuros y compuestos similares se hidrolizan fácilmente mediante agua que forma hidróxidos de cesio. Las sales de cesio se caracterizan generalmente por altos puntos de fusión, conductividad eléctrica de los fundidos y alta solubilidad en agua.

El comportamiento del cesio en la biosfera está dictado por sus propiedades químicas. Debido a su alta solubilidad, el cesio se mueve fácilmente con el agua subterránea, a menos que se retenga preferentemente en los suelos, particularmente en los suelos arcillosos. Si el cesio no se mantiene en los suelos, se puede reubicar a través del sistema de raíces de las plantas o a través de las hojas y los tallos de la deposición atmosférica. La cantidad de ^{137}Cs depositada en las hojas es probable que penetre en la planta más rápidamente que el cesio absorbido desde el suelo.

La absorción de cesio por los seres humanos se produce principalmente a través del tracto digestivo. El cesio y el potasio entran en las células del cuerpo, donde el cesio se une más fuertemente que el potasio. La semivida biológica del cesio en los seres humanos depende de la edad, el sexo y la masa corporal. Para los humanos adultos, la vida media biológica varía entre 50 y 150 días

con un valor medio de 101 días, y para los bebés y los niños, la vida media biológica varía entre 5 y 50 días.

Características radiológicas

El ^{137}Cs tiene un periodo de semidesintegración de 30.2 años ($T_{1/2}$) o $\simeq 11,000$ días. Cuando sufre decaimiento radiactivo, el 95% del tiempo decae a ^{137m}Ba , un estado metaestable de ^{137}Ba emitiendo una partícula beta (β^-) de 514 keV. Aproximadamente el 5% de los átomos de ^{137}Cs iniciales se desintegran directamente a ^{137}Ba y emiten una partícula beta de 1.176 MeV. De aquellos átomos de ^{137}Cs que se descomponen a ^{137m}Ba , el 85.1% emiten un rayo gamma de 662 keV [8].

Debido al corto período de semidesintegración de ^{137m}Ba (153 segundos), el rayo gamma de 662 keV se asocia comúnmente con ^{137}Cs . La energía de partículas beta promedio producida a partir de la desintegración de ^{137}Cs es de 195 keV y tiene un rango de aproximadamente un cuarto del rango mostrado para la partícula beta de 514 keV.

Los posibles esquemas de descomposición para ^{137}Cs muestran las diversas combinaciones de partículas beta, electrones negativos capturados y reemitidos, energías de rayos gamma (γ), probabilidades de eventos y la semivida del isótopo que conduce a la producción de ^{137}Ba , estable se muestra en las siguientes tres transformaciones nucleares:

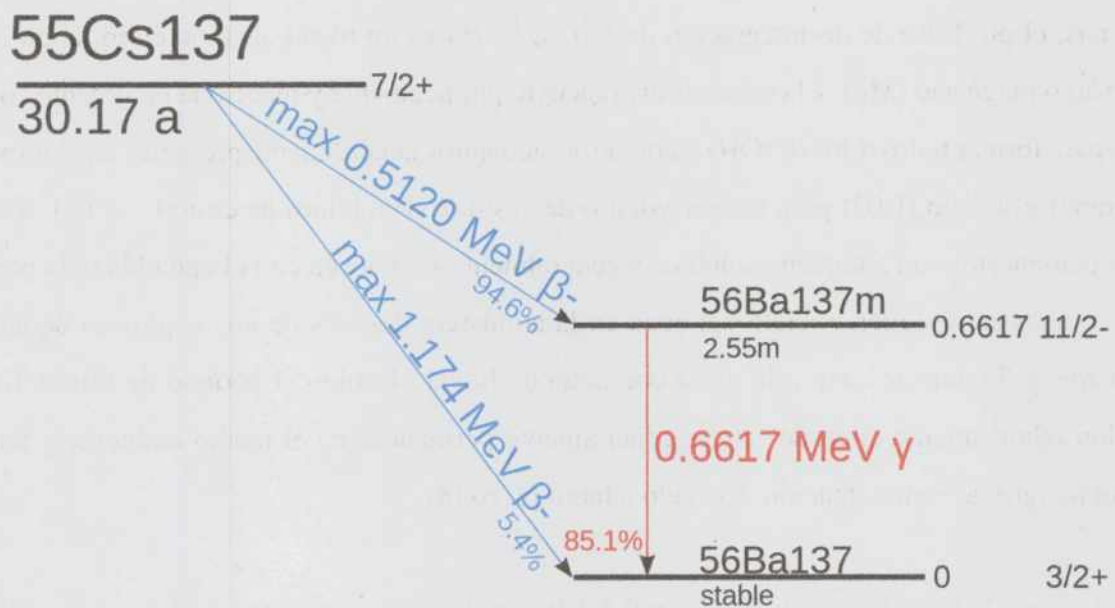


Figura 1.5: Ecuaciones del decaimiento radiactivo del Cs-137

En resumen, las partículas beta y los rayos gamma se producen a partir de la desintegración de ^{137}Cs . La partícula beta primaria tiene una energía máxima de 514 keV, y el 85 % del tiempo se produce un rayo gamma de 662 keV.

Dado que una beta de 70 keV puede penetrar los 0.07 mm de la piel humana, las partículas beta de energía máxima y promedio asociadas con la desintegración de ^{137}Cs son radiológicamente peligrosas. De hecho, las partículas beta de mayor energía (1.170 keV) de ^{137}Cs pueden penetrar aproximadamente 3 mm en un cuerpo humano sin protección.

Aunque las partículas beta de la descomposición de Cs son peligrosas, pueden protegerse adecuadamente con menos de 2 pulgadas de agua u otros materiales comunes. Sin embargo, para protegerse contra los rayos gamma penetrantes, se requieren escudos gruesos de alta densidad. Por ejemplo, para reducir el campo de rayos gamma inicial de una fuente de ^{137}Cs en un factor de 1,000, se requieren al menos 55 mm de plomo o 560 mm de concreto.

Características químicas y físicas

Químicamente, el cesio pertenece al grupo de los metales alcalinos y, por lo tanto, se comporta como litio, sodio, potasio o rubidio, que se encuentran todos en la misma familia química.

Además, el producto de desintegración de ^{137}Cs , ^{137}Ba es un metal alcalinotérreo, como calcio (Ca) o magnesio (Mg). El cesio es muy reactivo químicamente y reacciona fácilmente con el agua para formar hidróxidos (CsOH) o con otros elementos generalmente presentes en el dióxido de uranio irradiado (UO_2) para formar yoduro de cesio (CsI) o telurio de cesio (Cs_2Te). Todos estos compuestos son altamente solubles y generalmente se mueven con el agua liberada por un reactor nuclear, o siguen el ciclo del agua en la atmósfera después de una explosión de armas nucleares y finalmente caen a la tierra con agua de lluvia. Debido al período de semidesintegración relativamente largo de ^{137}Cs , generalmente permanece en el medio ambiente y puede ser un peligro de contaminación del suelo a largo plazo [8].

Debido a que la energía de enlace de la red del átomo de cesio compacto es relativamente débil, el cesio metálico es suave y tiene el punto de fusión más bajo de todos los metales alcalinos (28.5°C). Donde la mayoría de los metales alcalinos son de apariencia plateada, el cesio tiene un color amarillo dorado.

El estado de oxidación del cesio y sus isótopos es +1 y tiene una química dependiente del ion Cs^+ positivo. Aunque la química de los metales alcalinos es predominantemente iónica, en casos especiales se produce cierto grado de enlace covalente.

Todos los metales alcalinos son altamente electropositivos y reaccionan con la mayoría de los otros elementos directamente. Las reactividades de los metales alcalinos hacia el aire y el agua aumentan al aumentar la masa atómica y el número; por lo tanto, el cesio reacciona rápidamente con el aire y el agua, incluso encendiendo hidrógeno cuando se genera a partir de la descomposición del agua para formar hidróxido de cesio (CsOH). En consecuencia, el cesio metálico debe manipularse en una atmósfera inerte.

El cesio reacciona directamente con la mayoría de los no metales para producir uno o más compuestos binarios; También forma numerosas aleaciones y compuestos con otros metales como el plomo y el estaño. En la combustión, a presión atmosférica, el cesio produce peróxido de cesio (CsO_2), un compuesto que también puede existir dentro del dióxido de uranio (UO_2), que se utiliza como combustible para reactores nucleares.

Debido a la naturaleza altamente electropositiva de los metales alcalinos, los diversos óxidos, sulfuros y compuestos similares se hidrolizan fácilmente mediante agua formando hidróxidos (por ejemplo, hidróxido de cesio). Los hidróxidos son sólidos cristalinos blancos que son solubles en agua y alcoholes. Pueden cambiar directamente de estado sólido a vapor sin producir un líquido. El hidróxido de cesio también puede existir como moléculas duplicadas llamadas dímeros (por ejemplo, $(CsOH)_2$). El hidróxido de cesio es probablemente el compuesto de cesio más probable que se liberaría de un reactor nuclear en caso de un accidente grave. Este compuesto es tan reactivo que puede atacar químicamente al acero inoxidable.

Dado que los átomos de ^{137}Cs tienen una sección eficaz de absorción de neutrones térmica muy pequeña (es decir, $\sigma_a = 0.11 \text{ barn} = 0.11 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^2$) en comparación con la mayoría de los otros átomos presentes con el combustible nuclear y los productos de fisión (incluidos otros isótopos de cesio), y dado que tiene un período de semidesintegración relativamente larga (30.2 años), entonces casi todos los átomos de ^{137}Cs producidos en un reactor están presentes cuando el combustible nuclear se extrae del reactor. En otras palabras, el inventario de ^{137}Cs para un reactor nuclear aumenta **linealmente** con el consumo de combustible [8].

Las cantidades de productos de fisión (incluido el inventario de ^{137}Cs) en el núcleo de un reactor dependen de la potencia y el historial de funcionamiento del reactor. Un inventario de ^{137}Cs calculado para un reactor típico de 100 MTU (toneladas métricas de uranio) operado a una potencia térmica de 3050 MW (millones de vatios) para un quemado de irradiación total de 33,400 MWTD / MTU (megavatios días térmicos por tonelada métrica de uranio), o aproximadamente 3 años de irradiación a plena potencia, es de 10.9 millones de curies (o 125 kg).

El inventario del núcleo del reactor de ^{137}Cs representa solo el 0.072% del inventario total de productos de fisión generado al final del historial de irradiación de combustible, o el 0.125% de la masa inicial de uranio. Sin embargo, después de 100 años de deterioro, el inventario restante de ^{137}Cs (1.08 millones de curies) representa el 31% del inventario de productos de fisión restante. La Tabla 6 muestra los inventarios dependientes del tiempo de ^{137}Cs , isótopos totales de cesio y producto de fisión total para un reactor típico de agua ligera (LWR). El ^{137}Cs representa más del

5% del inventario total de productos de fisión después de 1 año de descomposición, y más del 25% de los productos radiactivos restantes después de 10 años de descomposición.

Si el cesio se separa químicamente de los otros productos de fisión, varios isótopos radiactivos del cesio estarían presentes con ^{137}Cs . Por ejemplo, aproximadamente el 55% de la actividad inicial de cesio se debe a ^{134}Cs y solo el 45% de ^{137}Cs . Como ^{134}Cs tiene un período de semidesintegración mucho más corta que ^{137}Cs (2.1 años versus 30.2 años), entonces el tiempo de descomposición naturalmente disminuirá el inventario de los isótopos de cesio no deseados y aumentará la abundancia relativa de ^{137}Cs .

1.1.6 Matrices de Inmovilización

A continuación se describen las matrices de inmovilización de residuos más utilizadas para la gestión de corrientes de desechos que incluyen ^{137}Cs .

Vitrificación

La inmovilización de desechos radioactivos a través de la vitrificación tiene una historia extensa y un uso mundial y pruebas. Durante la vitrificación, la frita de vidrio se mezcla con los residuos a tratar y se calienta hasta que se convierte en líquido. El vidrio líquido se transfiere a un recipiente, para darle una forma final y se enfría. Varios tipos de desechos nucleares han sido vitrificados, un ejemplo es el desperdicio de tanques de alto nivel de Hanford. Los residuos de Hanford se vitrificaron a 1150 °C durante 2,5 h para producir un vidrio de borosilicato. Una vez que el vidrio de desecho se ha fabricado, se transfiere a un repositorio. Se han aceptado envíos de vidrio de desechos radioactivos de alto nivel para aislamiento a largo plazo [9].

Las altas temperaturas requeridas para la vitrificación pueden volatilizar los componentes de desecho de bajo punto de fusión, como el cesio y el tecnecio. Se ha investigado la volatilidad del cesio y los diversos métodos de mitigación en los sistemas de vitrificación. Una técnica empleada para ayudar a retener los volátiles es cubrir la superficie de fusión con una tapa fría. Otros métodos para reducir o eliminar la volatilidad incluyen la absorción de los desechos en un medio, como una zeolita, una resina de intercambio iónico o un silicotitanato cristalino, y luego vitrificar el compuesto resultante. Estos tratamientos reportan reducciones en la volatilización

del cesio durante el proceso de vitrificación.

Cemento, hormigón y geopolímeros.

El uso de cemento y concreto generalmente se limita a residuos de bajo nivel y residuos de nivel intermedio. Son favorecidos por su bajo costo y su aplicación simple. Un inconveniente cuando se aplica a la inmovilización de residuos que contienen cesio, es la tendencia a que el cesio permanezca en la región acuosa dentro de los medios cementosos. Para incorporar el cesio en la fase mineral, se aplican métodos similares a los que se han hecho para mejorar la vitrificación. El uso de zeolitas o resinas para absorber primero el cesio antes de mezclarlo con el concreto mejora las características de lixiviación [9].

Los geopolímeros son principalmente sólidos amorfos producidos mezclando aluminosilicatos con soluciones alcalinas concentradas. Mezclando ceniza volante o metakaolinita con soluciones alcalinas y polimerizando a 90 ° C, encontraron que el 1% en peso de cesio y estroncio podrían inmovilizarse de manera efectiva.

Zeolitas y materiales de intercambio iónico

Las zeolitas y los materiales de intercambio iónico se pueden usar para eliminar los radionúclidos de una solución y atraparlos en el medio de intercambio. La absorción de desechos líquidos radiactivos se ha estudiado con la zeolita clinoptilolita para eliminar los isótopos Cs y Sr. Los investigadores recomiendan concentraciones por debajo de $3 \cdot 10^{-9}$ mg / L y el pH debe mantenerse en $\simeq 8$ [10].

Los polvos de caolinita también se han investigado para reducir los Cs y las emisiones de Sr de los procesos de alta temperatura. Este trabajo mostró posibles mejoras en los procesos de incineración y vitrificación debido a la capacidad del polvo de caolinita para eliminar estos metales de una cámara de combustión vertical. En 1997, el Laboratorio Nacional del Pacífico Noroeste, bajo el Departamento de Energía, fue contratado para investigar la captación de radionúclidos de varios materiales de intercambio de iones inorgánicos de ingeniería diferentes de agua de la Cuenca 105-KE [11]. El estudio concluyó que KCoHex (hexacianoferrato de cobalto de potasio) y SZ-72 (zirconato modificado) eliminó más del 99% del ^{137}Cs presente. En el mismo estudio,

encontraron que la ^{90}Sr se eliminó más eficazmente con farmacosiderita y nonatitanato de sodio con una capacidad para absorber más del 99% del estroncio del agua de la cuenca. La estabilidad contra la lixiviación de estos materiales de intercambio iónico, o absorbentes, se puede mejorar con la adición de una etapa de sinterización. Se pueden realizar mejoras similares mezclando el material con otro agente aglutinante, es decir, cemento. También se han podido producir sólidos cerámicos cargados de cesio y estroncio a partir de zeolitas.

SYNROC

SYNROC o roca sintética, es un método robusto y duradero para realizar el tratamiento de residuos radiactivos. El método se desarrolló en la Universidad Nacional de Australia y se describió por primera vez en 1978. Como su nombre lo indica, SYNROC es una roca sintética, compuesta de ensamblajes de minerales de titanio para imitar las rocas naturales. Los minerales se adaptan al tipo de residuos que se tratan, como la perovskita para el estroncio y la hollandita para la inmovilización del cesio [11].

Los precursores de óxido mineral se mezclan íntimamente y luego con los residuos calcinados, posteriormente se prensan en caliente en la forma final de residuos. Estas formas de desechos son resistentes a la lixiviación incluso a temperaturas elevadas y pueden resistir virtualmente todo tipo de residuos de alto nivel. SYNROC se considera la segunda opción luego de la vitrificación, pero se ha demostrado que posee un comportamiento mecánico superior, es más estable térmicamente y puede soportar mayores cargas de ciertos tipos de residuos en lugar de la vitrificación. Carter y otros [12] investigaron la inmovilización del cesio en las masas de hollandita. Prepararon muestras a través de una ruta de alcóxido, donde cantidades molares de los alcóxidos requeridos se disuelven en agua con los nitratos necesarios. Luego se seca la solución y se calcina en aire a 750°C durante dos horas. Encontraron que se podía preparar aproximadamente un 7,5% en peso de Cs con Cr^{3+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} o Co^{2+} , lo que da lugar a cerámicas de hollandita con concentraciones de lixiviado de Cs normalizadas de PCT-B menor a 0.2 g / L.

Un informe de Tripp y Maio [13] llegó a la conclusión de que Synroc sería un método efectivo de inmovilización con cesio y estroncio, pero no descartaría la reforma a vapor como alternativa. Los inconvenientes del proceso SYNROC son el preprocesamiento complejo, la estequiometría,

que debe adaptarse para producir los minerales finales deseados, y la sinterización se realiza a altas temperaturas y presiones.

1.1.7 Situación Actual Argentina

Actualmente en Argentina los combustibles gastados son almacenados en piletas de decaimiento, ya que no se realiza reprocesamiento de los mismos. Por esto, las corrientes de residuos radiactivos líquidos de media de ^{137}Cs provienen únicamente del proceso de producción de ^{90}Mo que es utilizado en medicina nuclear para radiofarmacos de ^{99m}Tc .

La producción se realiza a partir de blancos de Uranio-Aluminio de bajo enriquecimiento (menor al 20% de U-235). Los blancos de Uranio son sometidos a un alto flujo neutrónico en el Reactor RA-3 (Centro Atómico Ezeiza - Comisión Nacional de Energía Atómica) durante 4 días aproximadamente, con el fin de obtener los radioisótopos de interés mediante la fisión del Uranio. Luego de transcurrido el tiempo de irradiación, se procede al traslado de los blancos hacia la Planta de Producción de Radioisótopos por Fisión (PPRF). Luego se realizan procesos de disolución, filtración, separación y purificación. En dichos procesos se generan distintos tipos de residuos en los cuales se encuentra involucrada la presencia de ^{137}Cs [14].

Residuos alcalinos líquidos intermedios generados durante la purificación de ^{99}Mo

La solución de soda cáustica y aluminato generada durante la disolución de las placas blanco contiene varios productos de fisión y descomposición que se adsorben en el material de resina como una primera etapa de purificación. Estos radionucleidos adsorbidos se eluyen luego del material de resina Silicotitanato CST, utilizando diferentes medios de eluato, por ejemplo, NaOH, LiOH, Li_2SO_4 y otros. Estos eluyentes se recolectan en un tanque de almacenamiento intermedio (IST, llamado así debido a la naturaleza temporal del almacenamiento hasta su encapsulación). Por lo tanto, esta corriente de desechos es principalmente una solución de hidróxido de sodio / aluminato de sodio a una concentración de 4-5 M [15].

El contenido del tanque de almacenamiento intermedio se suele cementar actualmente en la mayoría de los países para su eliminación segura en un sitio de eliminación de desechos. Dado que

el cemento presenta ciertas características que no son óptimas para la inmovilización de ciertos radionucleídos, en Argentina esos tanques son almacenados a la espera de una matriz de inmovilización con mejores propiedades. En este punto se enfoca el trabajo, con el objetivo de alcanzar la síntesis de un material con características superiores al cemento, principalmente para radionucleídos problemáticos como el ^{137}Cs .

Sólo unas pocas mediciones del contenido de este flujo intermedio de residuos alcalinos líquidos están actualmente disponibles. Además, los resultados de estas mediciones solo pueden considerarse cualitativos, ya que la técnica de dilución utilizada en la celda caliente de producción no es lo suficientemente precisa para el análisis cuantitativo y no se puede garantizar la homogeneidad de la solución de desecho después de la mezcla. Por lo tanto, se utilizaron datos de cálculos de los niveles de actividad teórica de radionúclidos en uranio enriquecido al 46% irradiado en un flujo de neutrones térmicos de $1,0 \times 10^{14} \text{ n.cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ durante 196 h (8 días), utilizando el código de computadora ORIGEN-S, que forma parte del Sistema SCALE [16].

La larga lista de nucleídos producidos por ORIGEN-S se ha filtrado para informar solo a aquellos que permanecen en este flujo de desechos a un nivel de más de $3 \cdot 10^7 \text{ Bq}$ (1 mCi) por placa objetivo, a 5 años de descomposición, y se presentan en la Tabla 7. El contenido de radionucleído recolectado en el tanque de almacenamiento intermedio por gramo de uranio, por placa objetivo disuelta y por litro de solución en el residuo se indica en la Tabla 1.5 para tiempos de descomposición de 1 y 5 años. Los supuestos utilizados para el cálculos fueron tomando un enfoque conservador, ya que los valores teóricos son generalmente más altos que las actividades reales. En particular, en Argentina, el contenido de cesio-137 estimado para estos residuos líquidos del Área de Gestión Ezeiza (AGE) es del orden de 10^5 Bq/L (20% de enriquecimiento, 4 días de irradiación a un flujo térmico de $10^3 \text{ n.cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$), cinco órdenes de magnitud menor que el calculado para las condiciones descriptas anteriormente [15].

Nuclide	Bq/g residue		Bq/target plate		Bq/L solution	
	1 a	5 a	1 a	5 a	1 a	5 a
⁹⁰ Sr ($t_{1/2} = 28.8$ y)/ ⁹⁰ Y ($t_{1/2} = 2.67$ d)	3.55×10^8	3.24×10^8	4.52×10^9	4.12×10^9	3.95×10^9	3.60×10^9
⁹⁹ Tc ($t_{1/2} = 2.1 \times 10^5$ y)	9.45×10^4	9.45×10^4	1.20×10^6	1.20×10^6	1.05×10^6	1.05×10^6
¹⁰³ Ru ($t_{1/2} = 39.3$ d)	2.46×10^8	1.56×10^3	3.12×10^9	1.98×10^{-2}	2.73×10^9	1.73×10^{-2}
¹⁰⁶ Ru ($t_{1/2} = 1.02$ y)/ ¹⁰⁶ Rh ($t_{1/2} = 30$ s)	6.66×10^8	4.16×10^7	8.47×10^9	5.29×10^8	7.41×10^9	4.63×10^8
¹²⁵ Sb ($t_{1/2} = 2.76$ y)	2.19×10^7	8.08×10^6	2.78×10^8	1.03×10^8	2.43×10^8	8.99×10^7
^{125m} Te ($t_{1/2} = 57.4$ d)	1.15×10^7	4.28×10^6	1.46×10^8	5.44×10^7	1.27×10^8	4.76×10^7
¹³⁴ Cs ($t_{1/2} = 2.07$ y)	7.49×10^6	1.95×10^6	9.52×10^7	2.48×10^7	8.33×10^7	2.17×10^7
¹³⁷ Cs ($t_{1/2} = 30.1$ y)	1.13×10^9	1.03×10^9	1.44×10^{10}	1.31×10^{10}	1.26×10^{10}	1.15×10^{10}
¹⁴¹ Ce ($t_{1/2} = 32.5$ d)	1.44×10^8	4.25×10^6	1.83×10^9	5.40×10^5	1.60×10^9	4.72×10^5
¹⁴⁴ Ce ($t_{1/2} = 285$ d)	9.29×10^9	2.64×10^8	1.18×10^{11}	3.35×10^9	1.03×10^{11}	2.93×10^9
¹⁴⁴ Pr ($t_{1/2} = 17.3$ m)	1.62×10^{10}	2.75×10^8	2.06×10^{11}	3.50×10^9	1.80×10^{11}	3.06×10^9
¹⁴⁷ Pm ($t_{1/2} = 2.62$ y)	3.78×10^9	1.32×10^9	4.81×10^{10}	1.67×10^{10}	4.21×10^{10}	1.46×10^{10}
¹⁵¹ Sm ($t_{1/2} = 90$ y)	2.56×10^7	2.48×10^7	3.25×10^8	3.15×10^8	2.84×10^8	2.76×10^8
¹⁵⁵ Eu ($t_{1/2} = 4.75$ y)	8.73×10^8	5.20×10^6	1.11×10^8	6.61×10^7	9.71×10^7	5.78×10^7

Tabla 1.5: Contenido estimado de radionucleídos en residuos de producción de Mo-99.

Cabe señalar que el enfoque de este informe está en el desarrollo de tecnologías de inmovilización para estos flujos de residuos operativos, intentando abarcar las concentraciones de ¹³⁷Cs más altas encontradas en los residuos provenientes de las distintas formas de producción de ⁹⁹Mo a nivel mundial.

1.2 Fosfatos Cerámicos para Inmovilización de Residuos Radiactivos

En la década de 1980, los cerámicos y los vidrios de borosilicato fueron discutidos competitivamente para la inmovilización de HLW. En 1981, el gobierno de los Estados Unidos tomó la decisión de usar vidrios de borosilicato como la matriz de desechos preferida para la inmovilización de residuos de alto nivel (HLW) en Savannah River Laboratory, principalmente debido a la flexibilidad química y los procesos de fabricación existentes de los vidrios. En todo el mundo, el vidrio de borosilicato se estableció como la forma de desecho preferida para el combustible nuclear gastado reprocesado y se estaba investigando para corrientes de residuos de nivel intermedio (ILW) [16].

Sin embargo, las formas de residuos cerámicos se pueden personalizar para la inmovilización de flujos de residuos radiactivos específicos que consisten en elementos individuales o grupos de el-

elementos con propiedades químicas similares. Además, las técnicas como sinterización industrial a escala avanzada y el prensado isostático en caliente, ofrecieron oportunidades para inmovilizar HLW e ILW inadecuadas para la vitrificación, como es el caso de los residuos ricos en Tc y I, en formas de residuos cerámicas. En las últimas décadas, numerosos materiales cerámicos polifásicos han sido examinados como potenciales formas de inmovilización de corrientes de residuos nucleares específicos. Éstos incluyen Pu separado, actínidos menores separados (Am, Cm, Np) y productos de fisión separados (Cs, I, Tc) del concentrado HLW. También se han desarrollado cerámicos a base de óxidos, p.ej. materiales polifásicos de Synroc o cerámicos monofásicos de circonolita, perovskita y pirocloro; se ha prestado especial atención a los silicatos como el circón ($ZrSiO_4$) y / o Thorite ($ThSiO_4$) y fosfatos como Monazita, junto a varias otras fases. Complementario al desarrollo de formas de residuos cerámicos para actínidos, matrices cerámicas específicas para la inmovilización de productos de fisión de larga duración como ^{135}Cs ($T_{1/2} = 3.10^6$ años), ^{99}Tc ($T_{1/2} = 2.1.10^5$ años) o ^{129}I ($T_{1/2} = 1.57.10^7$ años) basado entre otras cosas en las estructuras de hollandita, perovskita y apatita, se han desarrollado e investigado en los últimos años.

Durante muchos años, los materiales cerámicos a base de fosfato, particularmente monazitas, fueron sometidos a estudios por su idoneidad como formas de residuos nucleares. Su interés se debió a sus propiedades fisicoquímicas específicas, incluida una alta flexibilidad estructural que permite importantes cargas de residuos, durabilidad química y alta resistencia contra daño por radiación.

En esta sección se revisan los principales materiales cerámicos a base de fosfato relevantes para la inmovilización de Pu, actínidos menores, productos de fisión y activación, prestando especial atención a la discusión de los logros recientes obtenidos en las actividades internacionales de I + D. Por ejemplo, métodos de síntesis y fabricación de residuos utilizando técnicas avanzadas de sinterización, esclarecimiento de estructuras y la evaluación de propiedades, así como el progreso en desarrollo. El énfasis se pone en la formación de soluciones sólidas por incorporación estructural de actínidos/productos de fisión/activación o sus sustitutos no radiactivos y propiedades que rigen la estabilidad a largo plazo de la forma de desecho bajo condiciones relevante a la disposición geológica incluyendo estabilidad termodinámica, resistencia a la radiación

y durabilidad acuosa [17].

1.2.1 Fosfatos Cerámicos Naturales de interés

Existen grandes variedades de materiales cerámicos a base de fosfato y ofrecen una amplia flexibilidad estructural para la incorporación de cationes. Los cationes tienen diversos estados de valencia y tamaño en sitios de celosía definidos de la estructura cristalina.

LnPO₄ Fosfatos: monazita y xenotime.

Los orto-fosfatos de lantánidos más ligeros y más grandes (LnPO₄ ; Ln = La - Gd) cristalizan en una estructura monazita monoclinica con grupo espacial P21/n (Figura 1.6 (a)). Por el contrario, los de lantánidos más pesados y más pequeños (Ln = Tb – Lu) adoptan una estructura tetragonal de tipo circón de xenotime con el grupo espacial I41/ amd (Figura 1.6 (b)). Los límites entre la estructura de monazita y xenotime para los lantánidos ubicados en el medio de la serie son no estrictamente definidos y parece ser fuertemente dependiente de los procedimientos de síntesis y condiciones ambientales. Los actínidos a considerar para la inmovilización exhiben radios iónicos comparables a los lantánidos más ligeros y se sabe que forman fosfatos con un estructura monazita. Por lo tanto, la estructura monacita es el cristal preferido para la incorporación de actínidos menores trivalentes y Pu [18].

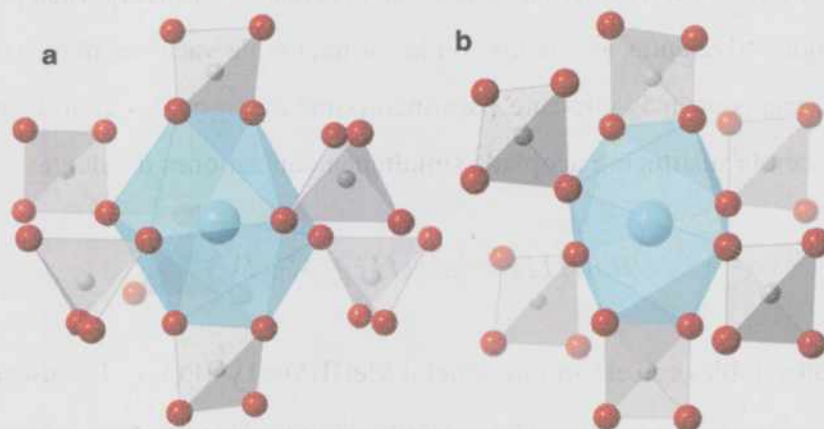


Figura 1.6: Estructura cristalina de (a) monazita (b) xenotime

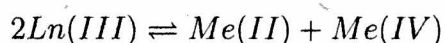
En las últimas décadas, la incorporación de actínidos menores y Pu en monazita natural y sintética han sido objeto de extensas investigaciones, ya que éstos materiales cumplen la may-

oría de los criterios de selección para formas de residuos cerámicos adecuados, tales como alto rendimiento alcanzable, carga de residuos, alta durabilidad química y térmica, suficiente flexibilidad química y alta resistencia a la radiación. La monacita es el más abundante lantánido fosfato encontrado en la naturaleza y ha demostrado una excelente estabilidad por estos análogos naturales que están expuestos a eventos geológicos por varios cientos de millones de años. Además, monazitas naturales pueden contener cantidades significativas de radioelementos forma natural, como Th tetravalente y U sin sufrir amorfización por daños de radiación o meteorización química significativa.

En numerosos estudios, la estructura y propiedades de miembros finales de tipo monazita puro y de mezcla, se han investigado mediante soluciones sólidas que contienen principalmente análogos no radiactivos de actínidos trivalentes. Sobre la base de estos resultados se puede concluir que la los actínidos menores y el Pu pueden inmovilizarse en una matriz de residuos con estructura de tipo monazita [19].

Cheralita y Yavapaiita

La alta flexibilidad de la estructura monazita permite también la incorporación de actínidos tetravalentes como Th^{4+} . En monazitas naturales y sintéticas una cantidad limitada, es decir, un pequeño porcentaje en peso de actínidos tetravalentes puede ser incorporada por el reemplazo directo de lantánidos trivalentes asociados con la formación de vacantes dentro de la estructura cristalina. Un mecanismo más eficiente para incorporar más grandes cantidades de actínidos tetravalentes ofrecen la sustitución acoplada simultánea con cationes divalentes:



Para formar fosfatos dobles con el fórmula general $\text{Me(II)Me(IV)(PO}_4)_2$. La sustitución acoplada evita la formación de vacantes porque cumple las condiciones del principio de electroneutralidad. Dependiendo de los radios catiónicos, se pueden distinguir dos principales familias estructurales: la familia yavapaiite, por ejemplo, $\text{BaAn (PO}_4)_2$ ($\text{An} = \text{Np(IV)} \text{ y } \text{Th(IV)}$), y la estructura de mineralita, p.ej. $\text{CaAn (PO}_4)_2$ ($\text{An} = \text{Th(IV)}, \text{U(IV)}, \text{Np(IV)} \text{ y } \text{Pu(IV)}$) que es isotópico con monazita.

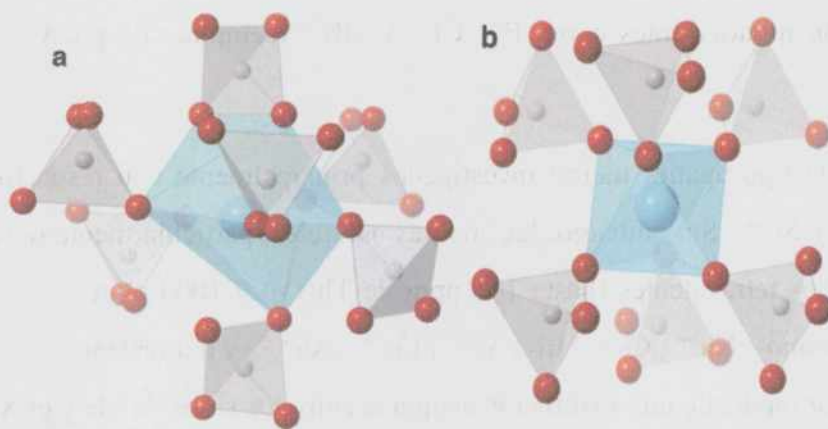
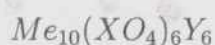


Figura 1.7: Estructura cristalina de (a) Cheralita (b) Yavapaiite

Basado en datos disponibles en la literatura, se han discutido recientemente los campos de estabilidad de las estructuras yavapaiite / cheralite en sistemas $\text{Me(II)Me(IV)} (\text{PO}_4)_2$ e informado una estructura en capas que es característica de Yavapaiite tipo doble fosfatos y ofreció un nuevo tipo de fosfato adecuado para la incorporación de Np(IV) . La formación de una estructura de tipo cheralita está restringida por los radios medios de los cationes di y tetravalentes (similares a lantánidos monazita-compatibles (La - Gd)) y su relación ($r [\text{Me(II)}] / r[\text{Me(IV)}]$). Debido a estas restricciones, todas las cheralitas conocidos son compuestos que contienen actínidos con Ca^{2+} como el único catión divalente elegible que es compatible con Th(IV) , U(IV) , Np(IV) y en menor medida Pu(IV) [20].

Apatita y britolita

Las fases tipo apatita se cristalizan en un cristal hexagonal, estructura con un grupo espacial $\text{P6}_3/\text{m}$. La fórmula general de la apatita es :



Como se ve, es exagerada la flexibilidad química de este mineral.

- Me representa cationes divalentes ($\text{Me} = \text{Ca}^{2+}$, Sr^{2+} , Ba^{2+} , Pb^{2+} etc.)
- X un cation pentavalente central en tetraedros aniónicos trivalentes (XO_4^{-3} ; $\text{X} = \text{P}$, V o As) reemplazable por aniones tetravalente SiO_4^{-4} y divalente CO_3^{-2}

- Y un anión monovalentes como F^- , Cl^- y OH^- reemplazable por O_2 o vacantes de oxígeno.

Los cerámicos de tipo apatita fueron investigados principalmente con respecto a la inmovilización de Cs^+ y Sr^{2+} . Sin embargo, las apatitas naturales, particularmente del sitio de Oklo, contienen actínidos tetravalentes (hasta 100 ppm de Th(IV) y 1000 ppm U(IV)). La incorporación de iones mono- (Na^+ , Cs^+) tri- (Al^{3+} , Ln^{3+} , An^{3+}) y tetravalente (Th^{4+} , U^{4+} , Pu^{4+}) se puede realizar mediante una sustitución acoplada entre los sitios de Me y el XO_4

$[Ca^{2+}, PO_4^{3-}] \rightleftharpoons [Ln^{3+}, SiO_4^{4-}]$ para satisfacer el principio de electroneutralidad. La incorporación de actínidos tetravalentes es logrado por una sustitución adicional acoplada:



Formando britholites con una fórmula general $Ca_9Nd_{1-x}An(IV)X(PO_4)_{5-x}(SiO_4)_{1+x}F_2$ con $An(IV) = Th$ y U o una apatita de silicato de calcio y torio. Como se muestra en la Figura 1.8, la estructura de britholite presenta dos diferentes sitios de Ca. El primer sitio Ca (Figura 1.8 (a), izquierda) está rodeado por nueve átomos de oxígeno, mientras que el segundo sitio Ca (Figura 1.8 (b), derecha) es siete veces coordinada por seis oxígeno átomos y un átomo de flúor. Estudios experimentales y modelados confirmaron que los lantánidos y Pu(III) se incorporan preferentemente en el sitio de Ca-I [20].

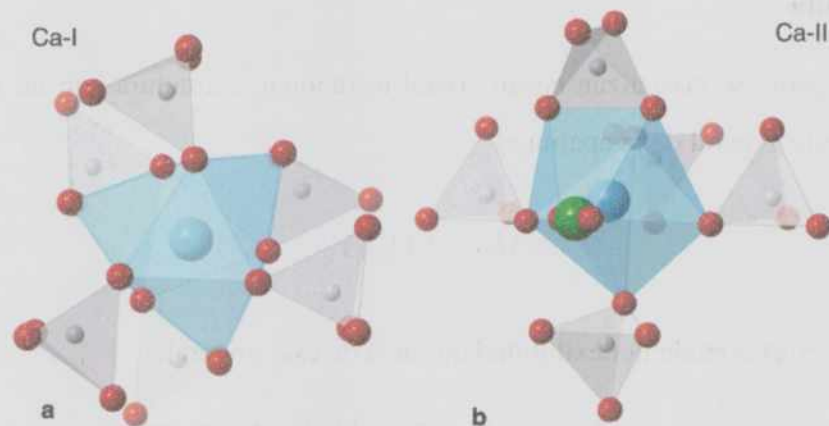


Figura 1.8: Estructura cristalina de Britolita (a) Ca-I (b) Ca-II

Otros Fosfatos cerámicos

Existen otros fosfatos con características relevantes para la formación de matrices inmovilizantes de residuos, como kosnarita y florencita que no se han investigado exhaustivamente en comparación con otras fases de fosfato hasta el momento y sólo se tratarán brevemente aquí. Kosnarite puede ser descrito por la fórmula general $\text{Me(I)Me(IV)}(\text{PO}_4)_3$. Kosnarita natural (KZr_2PO_4) cristaliza en una estructura cristalina trigonal (romboédrica). La kosnarita sintética y su flexibilidad estructural han sido investigadas para incorporar actínidos tetravalentes tales como Th, U(IV), Np(IV) y Pu(IV). Florencite es un mineral hidratado de Ln-Al-fosfato ($\text{Ln}^{3+}\text{Al}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_6$) que contiene principalmente Ce^{3+} y ocasionalmente La^{3+} y Nd^{3+} y cristaliza en una estructura cristalina trigonal (romboédrico). Su estructura cristalina permite la incorporación de actínidos trivalentes por una sustitución directa de los lantánidos [21].

1.2.2 Fabricación de Fosfatos Cerámicos

La estabilidad a largo plazo de las matrices de residuos cerámicos de fosfato bajo condiciones relevantes para su disposición (geológica) está determinada por una compleja interrelación entre su estructura cristalina, microestructura y propiedades. Los métodos de síntesis y fabricación influyen en la pureza de la fase y la homogeneidad de las soluciones sólidas de fosfato, así como en su microestructura. Al mismo tiempo, la estructura cristalina y la microestructura impactan significativamente las propiedades físico-químicas de los materiales cerámicos incluyendo conductividad térmica, durabilidad acuosa y resistencia al daño por radiación [22].

Síntesis

Los materiales de Ln-fosfato pueden ser sintetizados por varios procesos químicos [23]. La reacción convencional en estado sólido implica la reacción entre sólidos compuestos de lantánidos, principalmente precursores óxidos de Ln y fósforo ($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$). A fin de preparar materiales de fosfato puros y altamente cristalinos. Los óxidos de lantánido se mezclan intensamente con un ligero exceso de fosfato precursor y un tratamiento térmico a temperaturas superiores a 700°C , dependiendo del material y composición. A pesar de la flexibilidad de la vía de estado sólido, los métodos químicos húmedos como la precipitación y la síntesis hidrotérmica ofrecer algunas ventajas sobre este método. Ellos producen productos altamente homogéneos con alta superficie específica y una morfología sintonizable, además de ofrecer un manejo seguro de los materiales

radiactivos durante la síntesis, por minimización de riesgos de contaminación.

Una forma de residuos, por ejemplo. tipo monacita se puede suponer que el fosfato pertenece al menos a un sistema ternario que comprende: (i) el catión principal del material del host (Ln^{3+}), (ii) el actínido inmovilizado (por ejemplo, An^{3+}) y (iii) un absorbente de neutrones por razones de criticidad (por ejemplo, Gd^{3+}). Esta consideración define la necesidad de una investigación detallada de los métodos de síntesis, la estructura y las propiedades de soluciones sólidas de LnPO_4 . Todas las rutas de síntesis descritas anteriormente son adecuados para la preparación de soluciones sólidas de una sola fase [24].

Idealmente, el rendimiento de formas específicas de residuos desarrollado para inmovilización de actínidos bajo condiciones relevantes para la disposición geológica deben ser evaluados con materiales portadores de actínidos. Sin embargo, el uso de elementos radiactivos en el desarrollo experimental y las pruebas para los residuos nucleares es costoso, requiere un alto nivel de medidas de seguridad y está restringido a laboratorios especializados. Por lo tanto, sustitutos inactivos para los elementos radioactivos son empleados en investigaciones fundamentales y en los pasos iniciales del desarrollo de estas formas de residuos. El comportamiento químico (estado de oxidación, radios iónicos y configuración electrónica) del sustituto seleccionado debe ser suficientemente similar al radioelemento de interés para proporcionar información significativa sobre el comportamiento químico y físico de una dada forma de residuos [25]. Por ejemplo, $\text{Ce}^{+3/+4}$ a menudo se usa como sustituto de Pu porque es el activo redox más útil sustituto de Pu, aunque hay que tener en cuenta diferencias sustanciales en el potencial redox de $\text{Pu}^{+3/+4}$. Los sustitutos no pueden imitar todas las propiedades químicas del elemento radiactivo de interés. Por lo tanto, un enfoque de sustituto múltiple es aconsejable para el desarrollo de formas de residuos. Para los productos de fisión (Cs, Sr, I) Los isótopos estables de los elementos respectivos pueden servir como sustitutos.

Densificación de cerámicas de fosfato.

Uno de los principales inconvenientes en comparación con las matrices de residuos basadas en vidrios, se debe a que los puntos de fusión de los materiales cerámicos a menudo superan los 2000 °C. Sin embargo, en las últimas dos décadas se hicieron enormes progresos en los métodos

de fabricación de formas de residuos cerámicos que pueden expandirse a escala industrial. Generalmente, las formas de desecho pueden ser fabricadas por sinterización, prensado en caliente uniaxial (HUPing), prensado isostático en caliente (HIPing) y fusión. En un fundidor de crisol frío, algunos cerámicos como Synroc-C se pueden producir a partir de una fusión homogénea a una temperatura de $\simeq 1500\text{ }^{\circ}\text{C}$. Sin embargo, algunas preguntas todavía tienen que ser abordadas sobre la volatilidad de algunos productos de fisión [26].

Como uno de los métodos avanzados de procesamiento de cerámica, HIPing ha sido ampliamente estudiado. Tiene muchas ventajas obvias sobre los métodos convencionales, como la sinterización o la fusión para el procesamiento de residuos radiactivos de alto nivel. Estas ventajas incluyen: (i) no hay emisiones notables de radionucleidos volátiles en el paso de consolidación de alta temperatura debido al sistema de procesamiento cerrado, (ii) menos residuos secundarios y (iii) condiciones de procesamiento flexible. Varios sistemas de HIPing a escala industrial se están actualmente configurando para el procesamiento de residuos radiactivos ricos en actínidos. Sin embargo, en condiciones HIPing (altas temperaturas, hasta $2000\text{ }^{\circ}\text{C}$ y alta presión, 100–200 MPa), la forma de desecho y el contenedor de acero inoxidable pueden interactuar, esta interacción ya ha demostrado ser no perjudicial para varios tipos de formas de residuos cerámicos [27].

Los procesos de densificación para la preparación de gránulos densos fueron investigados a fondo para matrices de fosfatos. Es una parte crucial del proceso de fabricación de residuos, desde la morfología del precursor, el método de sinterización y el protocolo de sinterización, gobernar la microestructura final y la porosidad de las formas de residuos. Los gránulos de monacita con una densidad relativa superior al 95% se pueden preparar por sinterización utilizando un rango de temperatura de $1350\text{--}1500\text{ }^{\circ}\text{C}$. Se observó que la sinterización a temperatura más alta daba como resultado la descomposición del grupo fosfato. Los métodos de prensado en caliente permiten bajar la temperatura de sinterización aproximadamente a $250\text{--}300\text{ }^{\circ}\text{C}$ a 30 MPa, produciendo pellets con 98% de densidad relativa [28].

1.2.3 Correlación entre estructura y propiedades

Se han realizado varios estudios sistemáticos en series de soluciones sólidas de fosfato para investigar el efecto de incorporar iones extraños sobre la estabilidad de la solución sólida. Para numerosos cerámicos de tipo monacita, una dependencia lineal de los parámetros de celda en función del contenido de iones según la ley de Vegard ha sido demostrado [29]. De ahí, las características estructurales de las soluciones sólidas están directamente vinculados al radio iónico promedio. El efecto de tamaño de iones se ha estudiado sistemáticamente por orden de corto alcance (Raman e IR) sobre miembros de fosfato [29].

Recientemente, varias propiedades de algunas monazitas sólidos han sido investigadas sistemáticamente. Los resultados mostraron que las propiedades físicas como la dureza Vicker, tenacidad a la fractura, módulo de Young y capacidad calorífica depende linealmente del promedio de los radios iónicos de los cationes en las soluciones sólidas. Además, la capacidad calorífica se ha calculado de forma exhaustiva utilizando teoría de la perturbación funcional de la densidad (DFT). Se ha demostrado que en los cálculos de DFT, tanto las vibraciones de la red como las excitaciones térmicas de los electrones f tienen que ser considerado para reproducir los datos experimentales en la capacidad calorífica de las monazitas. Aquí se puede observar una correlación directa entre las tendencias de algunas características estructurales (tendencia lineal del parámetro de red) y propiedades específicas (tendencia lineal de la capacidad calorífica). En contraste, algunas otras propiedades como la entalpía de formación, y la durabilidad acuosa no son linealmente dependientes de la tamaño de iones. Estos y otros efectos pueden dilucidarse con un combinación de enfoques experimentales y de modelización, una estrategia de investigación que ha sido significativamente avanzada en los últimos años [30].

1.2.4 Estabilidad a Largo Plazo de Fosfatos Cerámicos

En general, una aplicación de materiales cerámicos como formas de desechos nucleares requieren una comprensión refinada del comportamiento a largo plazo de estos materiales en las condiciones relevantes del repositorio. Incluye una descripción y predicción de la estabilidad de la forma de desecho en escalas de tiempo muy largas en la base de datos confiables sobre termodinámica química, durabilidad química y resistencia a la radiación de la forma de residuo.

Termoquímica de los cerámicos de fosfato

La termoquímica de las formas de residuos de fosfato, tales como soluciones sólidas monofásicas y sus constituyentes proporcionan la información requerida sobre la estabilidad de los fosfatos, su tendencia a la desestabilización por inmiscibilidad y a la separación de fases en el tiempo. Debido a su importancia tecnológica, las propiedades termodinámicas de los análogos sintéticos de los minerales de fosfato naturales como la monazita y la xenotima son de interés general desde principios de los años cincuenta. Los datos de estos primeros estudios están compilados en extensas tabulaciones. Sin embargo, estos datos a menudo se limitan a los miembros finales y por lo tanto proporcionar sólo una visión limitada sobre el completo comportamiento termodinámico de series de fases o sólidos. Los datos termodinámicos de soluciones en sistemas binarios o ternarios son accesibles experimentalmente a partir de mediciones calorimétricas o pueden derivarse de datos de solubilidad [31].

Las técnicas calorimétricas han sido significativamente desarrolladas y refinadas en las últimas décadas para expandir las habilidades para recolectar datos termodinámicos de cantidades de mg de materiales bajo diferentes condiciones ambientales (por ejemplo, atmósfera de oxígeno, atmósfera de argón) y hasta temperaturas muy altas (2000 ° C).

La mayoría de las investigaciones termoquímicas fueron realizadas en soluciones sólidas tipo monacita para LnPO_4 de miembros finales y, en menor medida, de tipo monazita-cheralita. Se han reportaron una tendencia aproximadamente lineal de las entalpías de formación de LnPO_4 de miembros finales consistentes con la contracción de los lantánidos y la disminución de energía de unión iónica en estos materiales que ha sido confirmado por los cálculos ab initio [31].

Con respecto al uso de materiales de fosfato como posibles formas de residuos nucleares, los datos termodinámicos de las soluciones sólidas son de particular interés ya que proporcionar información sobre el exceso de propiedades de los materiales que están cerca de la composición química de una forma de residuo realista, después de la incorporación de por ej. actínidos y neutrones absorbentes en la estructura cristalina de la matriz del huésped. Los resultados de calorimetrías en combinación con espectroscopia y estudios de modelado confirman que el desajuste de los radios iónicos, así como la tensión de la red son responsable del exceso de

propiedades de estas soluciones sólidas tipo monazita [32].

Uno de los resultados importantes de estos estudios termodinámicos es la predicción de que las soluciones sólidas (La, Pu) son termodinámicamente estables en todo el rango de composición de la solución sólida y para temperaturas superiores a 300 K. Hay relativamente pocos datos termoquímicos disponibles para soluciones sólidas de monazita que contienen actínidos. Debido a la radioactividad de tales muestras, las mediciones experimentales deben realizarse exclusivamente en laboratorios radioquímicos y, por lo tanto, son extremadamente costosas.

Efectos del daño por radiación en los materiales fosfato

Uno de los temas clave para las formas de residuos cerámicos cristalinos se refiere a posibles cambios en las propiedades en respuesta a las transformaciones de fase inducidas por la radiación debido a la desintegración de los radionucleidos incorporados. El daño por radiación dada la auto-irradiación en forma de residuos cerámicos se produce principalmente por efectos balísticos del núcleo pesado de retroceso ($\simeq 1500$ desplazamientos por átomo (dpa) a lo largo de su trayectoria de $\simeq 20$ nm) y en menor medida por las partículas emitidas debido a la ionización (α o β $\simeq 100$ dpa durante su recorrido de $\simeq 20$ μm) [33].

La investigación experimental de los daños por radiación en los materiales cerámicos se puede realizar de diferentes formas. El método más realista es la incorporación de radionúclidos de vida corta, como ^{244}Cm ($T_{1/2} = 18.1$ a) o ^{238}Pu ($T_{1/2} = 87.7$ a) porque la zona dañada se extiende sobre todo el material de las muestras. Sin embargo, debido a la alta radiotoxicidad de los elementos, estos experimentos son difíciles de realizar. Son costosos y consumen mucho tiempo, dado que se requieren tiempos de varios años hasta que se acumule un daño de radiación notable [34].

Una técnica más flexible, practicable y extendida es el método de irradiación con haz de iones. Este método permite el manejo de materiales no radiactivos utilizando sustitutos y se pueden realizar dentro de unas pocas horas. Una desventaja de la irradiación con haz de iones es el hecho de que se produce una zona dañada muy delgada de pocos de cien nm a unos pocos micrones, dependiendo de la energía del ion.

Técnicas analíticas extremadamente sensibles, por ej. Drenaje de la Incidencia de Difracción de Rayos X (GIXRD) o Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM), son necesario para caracterizar las zonas dañadas en las muestras con ambos métodos adecuados para investigar los efectos de daños por radiación. Sin embargo, estudios de auto irradiación basados en el dopaje con radionucleidos de vida corta (irradiación volumétrica) no siempre se inducen los mismos daños y consecuencias en comparación con la irradiación más localizada en la superficie del material debido a la irradiación externa con iones pesados.

Como consecuencia de los daños por radiación acumulados, la estructura cristalina de los cerámicos inicialmente puede sufrir una completa amorfización. Los fosfatos monazitéticos son conocidos por su resistencia a la radiación porque no existen minerales naturales de monazita en el estado metamicto, aunque pueden contener significativas cantidades de actínidos en desintegración α desde varios cientos de millones de años. Este efecto es probablemente causado por auto-recocido de la estructura que conduce a materiales irradiados recristalizados. La recristalización depende predominantemente de la temperatura crítica (TC) por encima de la cual no se produce amorfización [34].

Durabilidad acuosa de los fosfatos cerámicos

Los contenedores de desechos se colocan en un depósito geológico profundo para desechos nucleares construidos en rocas cristalinas o arcilla. Las formaciones inevitablemente entrarán en contacto con agua subterránea posterior al cierre. Incluso en depósitos en rocas salinas, la presencia de agua no se puede descartar por completo en escenarios menos probables, por ejemplo, una falla temprana de los sellos y tapones del eje. Como consecuencia, después de la falla del recipiente debido a agua corrosión, las formas de desecho entrarán en contacto con agua de campo cercano, que puede conducir a una liberación posterior de los radionúclidos como resultado de la disolución de la forma de residuos.

Hay una serie de cuestiones relevantes para la selección de una matriz de residuos adecuada para la disposición geológica de desechos radiactivos, como la carga de residuos alcanzable,

durabilidad a largo plazo, control de criticidad (en caso de plutonio), así como la madurez de la tecnología de fabricación y salvaguardas. Cuestiones importantes con respecto al caso de seguridad para una instalación de eliminación geológica y la seguridad posterior al cierre, que en su mayoría determina la disponibilidad, comprenden especialmente la durabilidad acuosa de la forma de desecho bajo las condiciones encontrado en el repositorio, y la velocidad a la que se liberan los radionucleídos y pueden migrar al repositorio campo cercano y lejano.

El comportamiento de disolución a largo plazo de las formas de desecho esta dada por las condiciones de disposición. Los procesos relevantes para el rendimiento a largo plazo de los desechos se forman en el entorno de un repositorio geológico profundo y su durabilidad acuosa es controlado por la variación de grado por termodinámica y cinética de reacción, y puede verse afectado por la hidro(geo)-química del campo cercano y el régimen hidrodinámico. Las tasas de disolución se pueden derivar de pruebas de disolución de laboratorio estáticas estandarizadas, y pruebas de flujo dinámico de un solo paso. Todos las pruebas estandarizadas de disolución estática suelen ser pruebas de laboratorio a corto plazo, generalmente realizadas por menos de 1 mes en condiciones de deriva, que se producen de acuerdo con el avance de la disolución de la matriz de residuos.

La velocidad de disolución se puede derivar mediante la cuantificación de la concentración de especies disueltas en los medios de lixiviación en relación con el inventario original en el sólido. Finalmente, la tasa de disolución se puede expresar como la pérdida elemental por masa normalizada por unidad de superficie por unidad de tiempo. En general, la velocidad de disolución depende significativamente del pH, temperatura, composición química y microestructura.

La durabilidad acuosa de monazita natural de Madagascar fue investigada sistemáticamente por Oelkers y Poitrasson [34] como función de temperatura de 50 a 230 ° C y pH de 1.5 a 10. Las tasas de disolución aumentaron de $4,3 \cdot 10^{-17} \text{ mol.cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ a $1,2 \cdot 10^{-14} \text{ mol.cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ a pH 2 con aumento de la temperatura y alcanzaron un mínimo a pH casi neutro. Du Fou de Kerdaniel investigó el comportamiento de disolución de LnPO_4 monacita ($\text{Ln} = \text{La, Ce, Nd, Eu y Gd}$) en experimentos estáticos en 0.1 M HNO_3 a 90 ° C obteniendo casi la misma velocidad de disolución normalizada para todos los lantánidos [34].

Capítulo II

MATERIALES Y MÉTODOS DE CARACTERIZACIÓN

Para realizar la caracterización de materiales se utilizaron una serie de técnicas y equipos a fin de aportar la información necesaria sobre su estructura cristalina, microestructura y fases presentes, así como propiedades termogravimétricas, resistencia mecánica a la compresión y respuesta a la lixiviación. A continuación se detalla la base teórica y experimental de cada una.

2.1 Estructura Cristalina

2.1.1 Difractómetro de Rayos X

La técnica de Difracción de Rayos X o DRX es un método utilizado principalmente para detectar la presencia de distintas fases cristalinas en una muestra y otros rasgos microestructurales. La técnica consiste en bombardear la muestra a estudiar con un haz de rayos x de longitud de onda λ , variando el ángulo de incidencia de los rayos en la muestra, θ . Un esquema del funcionamiento de un difractómetro de método de polvos es presentado en la Figura 2.1 [35].

El principio básico de funcionamiento de esta técnica consiste en que los rayos x son difractados de manera constructiva por la estructura de la muestra si es que se cumple la ley de Bragg:

$$n.\lambda = 2.d.\text{sen}(\theta)$$

Donde:

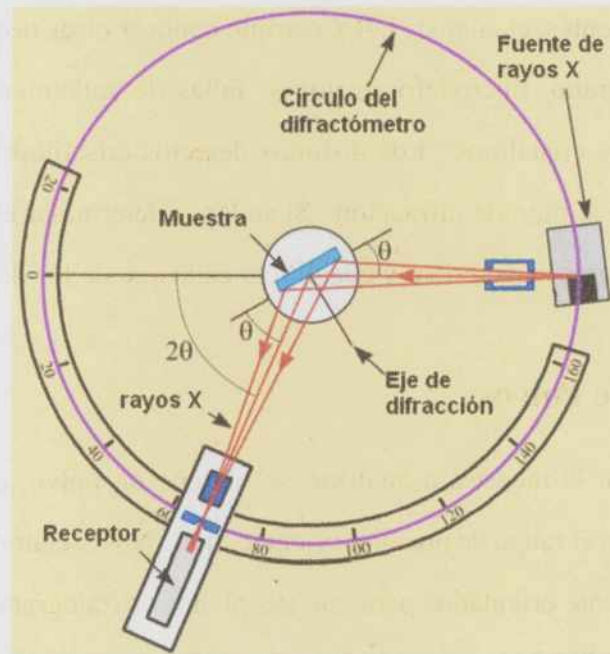


Figura 2.1: Esquema de componentes y funcionamiento de un DRX

- n es un número entero
- λ es la longitud de onda del haz incidente
- d es la distancia interplanar de la estructura de la muestra
- θ el ángulo de incidencia de los rayos x

Si los rayos difractados interfieren constructivamente (tal como lo muestra la Figura 2.2 (a)), el receptor del difractómetro capta un pico energético. El conjunto de estos picos es conocido como diagrama de difracción, o difractograma, y es único para cada estructura cristalina. De esta forma, por comparación con diagramas tabulados se puede determinar las fases cristalinas presentes en la muestra.

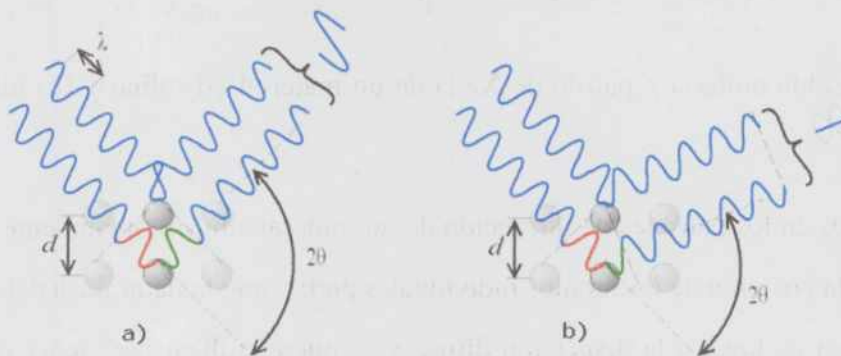


Figura 2.2: Difracción de RX (a) constructiva (b) destructiva

Además de las fases presentes, el análisis DRX permite conocer otros rasgos microestructurales, tales como tamaño de grano, microdeformaciones, fallas de apilamiento, densidad de dislocaciones y otros defectos cristalinos. Los distintos defectos cristalinos contribuyen al ensanchamiento y corrimiento al pico de difracción. Si se logra determinar el aporte de cada efecto por separado se puede lograr caracterizar y cuantificar cada uno de los defectos involucrados.

2.1.2 Difracción de Polvos

Mediante la molienda de la muestra a analizar, se obtiene un polvo, que contiene pequeños cristales que adoptan todo el rango de posibles orientaciones. Nos aseguramos por lo tanto de que haya cristales correctamente orientados para que sus planos cristalográficos cumplan las condiciones para la difracción. También se pueden tener materiales que no son cristalinos (amorfos), es decir, no hay un orden de largo alcance dentro de la estructura, lo que resulta en una ausencia de picos de Bragg en su patrón de difracción de rayos X o neutrones, Figura 2.3 [35]. Esta

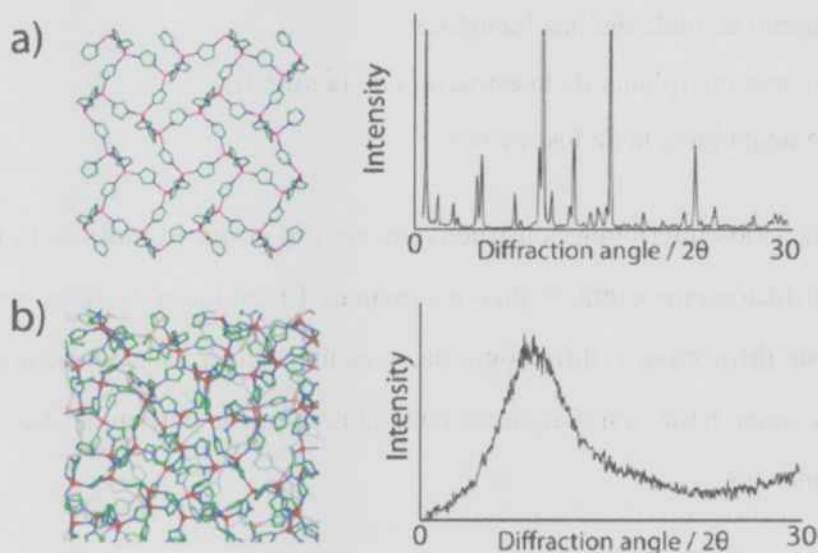


Figura 2.3: a) Celda unitaria y patrón de XRD de un material cristalino y (b) mismo material amorfizado.

ausencia de picos en los patrones de difracción de un mineral amorfo obviamente impide la determinación de la posición de los átomos individuales pero como la naturaleza del material tiene un poco de orden da lugar a la dispersión difusa y se puede utilizar para tener una idea sobre el ordenamiento de corto y medio alcance. Este "mapa" de ondas dispersadas (con su forma e

intensidad) contiene información sobre la distribución de los átomos que lo han originado.

2.2 Microestructura

2.2.1 Microscopio Electrónico de Barrido (SEM)

También denominada SEM del inglés “Scanning Electron Microscopy”. Es un instrumento que permite la observación y caracterización superficial de materiales inorgánicos y orgánicos, entregando información morfológica del material analizado. A partir de él se producen distintos tipos de señal que se generan desde la muestra y se utilizan para examinar muchas de sus características.

En el microscopio electrónico de barrido, el haz electrónico, atraviesa la columna y llega a la muestra. Un generador de barrido es el responsable de producir el movimiento del haz, de manera que barra la muestra punto a punto. De la interacción entre los electrones incidentes con los átomos que componen la muestra se generan señales, las cuales pueden ser captadas con detectores adecuados para cada una de ellas. Los electrones secundarios de baja energía (<50 eV) emitidos de la superficie de la muestra se pueden utilizar para dar un tipo de imagen. Para facilitar esta emisión de electrones se metaliza la muestra, que consiste en recubrirla de una pequeña capa de un metal conductor como el oro o cromo.[36]

Interacción haz incidente con muestra en SEM

Cuando el haz de electrones choca contra la muestra, ocurren interacciones entre dichos electrones y los átomos que componen la muestra. De allí surgen señales tales como: electrones secundarios, electrones retrodifundidos, rayos x característicos, electrones Auger, catodoluminiscencia. Todas estas señales se producen simultáneamente pero cada una de ellas son captadas por detectores diferentes.

como consecuencia de ello aparecen distorsiones en la imagen. Una solución a este problema es recubrir la muestra con una película conductora, de espesor comprendido entre 10 y 25 nm. La elección del material con el que se va a recubrir la muestra depende fundamentalmente del estudio que se va a realizar.

Recubrimiento de muestras con oro/cromo

Se utiliza cuando las muestras sólo serán analizadas por concepto de imágenes sin incluir la obtención de espectro de RX. La técnica se conoce como "sputtering". Consiste en una fuente de alimentación en corriente continua regulable de 1 a 3 kV, conectada por una parte a una tarjeta de oro y por otra parte al portamuestras. El conjunto va acoplado a una bomba de vacío. La introducción de un gas tal como el argón en la campana de vacío provoca que los átomos de argón impacten en la tarjeta de oro y se desprendan átomos de dicha tarjeta que son atraídos hacia la muestra en la cual quedan depositados en forma de películas metálicas proporcionando un espesor de recubrimiento que depende del tiempo de exposición.

2.2.3 Espectroscopia de energía dispersiva de rayos X (EDS)

Dispersión energética de rayos X

El EDS (Energy Dispersive X-rays Spectroscopy), se determina como el análisis de la dispersión energética de los rayos X, emitidos por un material. Se conoce a veces también como análisis de EDAX. Es una técnica usada para identificar la composición elemental de un espécimen o muestra. El sistema del análisis de EDS trabaja como un equipo integrado a un microscopio electrónico de barrido (SEM), ya que aprovecha las energías características de los rayos X emitidas en el SEM debido a las interacciones del haz de electrones y el material. La emisión del espectro de línea de rayos X es medida para identificar la composición elemental de la muestra. El átomo de cada elemento emite rayos X con cantidades únicas de energía durante este proceso de transferencia [36].

Espectro de energía dispersiva de rayos X

de electrones una vez que esta focalizado. Un sistema para coleccionar y amplificar los electrones emitidos y transformarlo en una señal eléctrica, un detector de rayos X, y un sistema de vacío que mantiene la presión menor a 10^{-5} torr [36].

Una vez colocadas las muestras en la sección transversal sobre el portaobjeto del SEM, e inmediatamente cuando un haz llega a la muestra (haz primario) se emiten varios tipos de electrones: a) aquellos provenientes de la superficie de la muestra (electrones retrodispersados) quienes dan una imagen cualitativa de zonas con distinto número atómico, b) los arrancados de los átomos (electrones secundarios) proporcionan la imagen de la morfología superficial y c) si el electrón es arrancado proviene de una capa interna, el átomo regresará a su estado base mediante la liberación de energía. Si la energía liberada es mediante la emisión de un fotón se obtienen rayos X característicos y si es mediante la liberación de un electrón de una capa superior recibe el nombre de efecto Auger.

Posteriormente los rayos característicos de la muestra llegan a incidir en un detector de estado sólido, un transductor (como detector de Si (Li)). El detector se mantiene a -196° C, el punto de ebullición del nitrógeno líquido, para reducir las interferencias electrónicas. Se aísla del área de la muestra mediante una ventana de hoja de berilio, un elemento de bajo número atómico y relativamente transparente a los rayos X de los elementos analizables. La corriente de un fotón individual de rayos X que se produce en el detector de Si(Li) se amplifica e introduce en un analizador multicanal (AMC). Esto es que el transductor y la electrónica asociada producen un espectro de rayos X de intensidad versus energía de los rayos X (longitud de onda), siempre que cada vez solo reaccione un fotón con el transductor.

Para determinar las concentraciones de los elementos presentes, se utiliza un software de cuantificación, el cual aplica a las intensidades medidas una corrección debido al número atómico Z , la absorción específica A de la carga de la orden o de la base del elemento y finalmente de la fluorescencia F . El resultado es una lista de todos los elementos, de su porcentaje atómico y del

o respecto al tiempo (dependiendo de que el experimento sea dinámico) o isotérmico respectivamente.

Los métodos termogravimétricos están limitados por las reacciones de descomposición y de oxidación, y por procesos tales como la vaporización, la sublimación y la desorción. En la Figura 2.4 se representan los dos tipos de termogramas anteriormente mencionados: a) convencional; b) diferencial.

El equipo que se utilizó para esta tesis es el SDT Q600.

Este equipo ofrece la medición simultánea de cambio de peso (TGA) y el flujo de calor diferencial (DSC) de una muestra, desde la temperatura ambiente hasta 1500 C. Tiene la capacidad de analizar con TGA, dos muestras de forma simultánea. Se muestra de manera instantánea el peso de la muestra a medida que la temperatura va cambiando. Los datos de flujo de calor DSC son dinámicos, a medida que la temperatura va aumentando se muestran los cambios referidos a la absorción de calor (endotérmico) o liberación de calor (exotérmico).

El Q600 ofrece una versión automatizada de StepWise

isotérmico (SWI), la técnica clásica del TGA con una resolución mejorada.

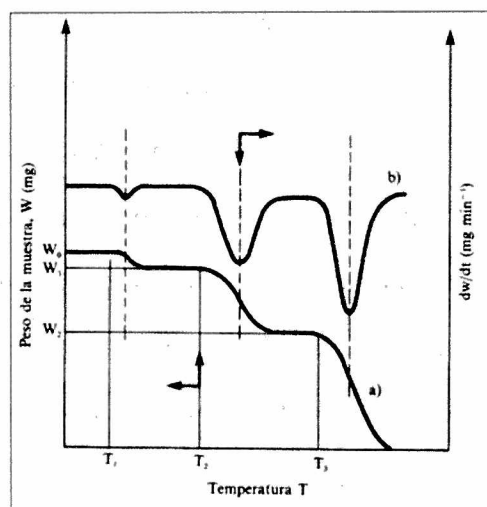


Figura 2.4: Termogramas diferencial (curva superior, eje derecho) y convencional (curva inferior, eje izquierdo)

Finalmente la calorimetría diferencial de barrido (DSC) permite el estudio de aquellos procesos en los que se produce una variación entálpica, como puede ser la determinación de calores específicos, puntos de ebullición y cristalización, pureza de compuestos cristalinos, entalpías de reacción y determinación de otras transiciones de primer y segundo orden. En general, el DSC puede trabajar en un intervalo de temperaturas que va desde la temperatura del nitrógeno líquido hasta unos 600 °C. Por esta razón, la técnica se emplea para caracterizar aquellos materiales que sufren transiciones térmicas en dicho intervalo de temperaturas [37].

Una vez que finalizamos con el procedimiento, se obtienen como producto los recipientes con una solución que contiene los iones que fueron lixiviados de la probeta, en función del tiempo que se dejó la probeta sumergida en el mismo. Dicha solución es analizada para determinar la concentración de cada uno de los iones presentes. Las soluciones fueron analizadas en un equipo de fluorescencia de rayos X por reflexión total.

También se empleó el procedimiento de lixiviación pero trabajando a una temperatura de 90°C, en un horno. Para esto las muestras fueron colocadas en un recipiente de teflon con agua desmineralizada, y el mismo contenido dentro de un mini-reactor de acero para evitar inconvenientes por algún aumento en la presión.

2.4.1 Espectroscopia de fluorescencia de rayos X de reflexión total

La espectroscopia de fluorescencia de rayos X de reflexión total, TXRF (acrónimo de la denominación de la técnica en idioma inglés; Total reflection X-Ray Fluorescence), es una técnica analítica derivada de la clásica técnica de espectroscopia de fluorescencia de rayos X (XRF o X-Ray Fluorescence) [39]. En la TXRF (Figura 2.6) un tubo de rayos X genera un haz de rayos X que, adecuadamente colimado y monocromado, se hace incidir en un ángulo muy pequeño ($<0,1$) sobre la muestra que es depositada como una finísima capa sobre un porta-muestras.

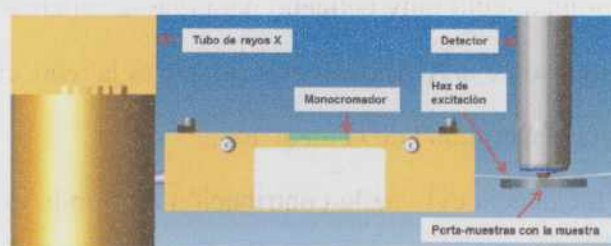


Figura 2.6: Disposición de los componentes en el TXRF

Los átomos presentes en la muestra son excitados por este haz de modo que los electrones de las capas internas son arrancados o promocionados a niveles de energía superiores. Los electrones de otras capas minimizan su energía ocupando los huecos electrónicos que quedan libres,

de modo que la energía asociada a dichas transiciones se emite en forma de fotones de rayos X. A estas emisiones se las conoce como emisiones de fluorescencia o radiación secundaria y presentan unas energías características del átomo que las genera y una intensidad que depende directamente de la concentración de dichos átomos en la muestra. Estos fotones de fluorescencia característica se miden en un detector de rayos X de energía dispersiva de estado sólido del tipo Si(Li) o SDD (Silicon Drift Detector) capaces de medir sus energías y la frecuencia con la que aparecen.

El resultado es un espectro de dispersión de energía, donde aparecen todas las líneas asociadas a los elementos químicos presentes en la muestra. También aparecen líneas adicionales que corresponden a los átomos del porta-muestras y las señales Compton y Rayleigh dispersadas asociadas a la fuente de rayos X utilizada. Analizando la posición de los máximos de intensidad, se identifican los elementos presentes (análisis cualitativo), integrando cada uno de los perfiles elementales se obtienen sus proporciones másicas y añadiendo un elemento patrón de concentración conocida se obtiene la cuantificación de dichos elementos (análisis cuantitativo).

La principal diferencia entre los espectrómetros TXRF y los convencionales XRF es el uso de la radiación monocromática y la óptica de reflexión total. Mientras que en la XRF generalmente se usan ángulos de 45° , en la TXRF el haz incidente se hace impactar sobre la muestra depositada sobre el porta-muestras en un ángulo muy pequeño para que se refleje totalmente. Esto hace la principal ventaja de la TXRF sobre la XRF convencional que es la reducción en el ruido de fondo lo que resulta en una mayor sensibilidad de la medición.

Por el bajo ángulo de la incidencia del haz la contribución del fondo espectral proveniente del reflector es muy baja debido, entre otras cosas, a que la intensidad del haz de rayos X incidente se ve reflejado casi en su totalidad y la poca intensidad remanente penetra solo unos pocos nanómetros en el material reflector del porta-muestras. Desde el punto de vista físico, este es el principal factor diferenciador de la TXRF respecto a la XRF convencional (Figura 2.7). También cabe destacar que debido a la corta distancia de la muestra al detector el rendimiento de fluorescencia

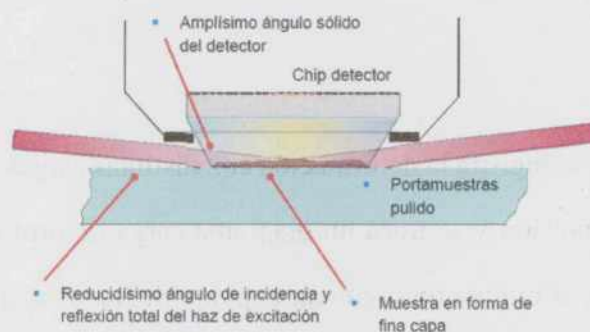


Figura 2.7: Las particularidades geométricas más importantes en el TXRF

es muy alto y la absorción por aire es muy baja.

Lo más importante, desde el punto de vista analítico, es que debido a la práctica eliminación de los efectos de la radiación secundaria del porta-muestras la intensidad de los picos de TXRF es directamente proporcional a la concentración del elemento que los genera. La concentración del elemento se calcula mediante la fórmula:

$$C_x = C_{ref} \frac{I_x S_{ref}}{I_{ref} S_x}$$

Donde donde C_x y C_{ref} son las concentraciones del elemento x y del estándar interno; I_x e I_{ref} son sus intensidades netas y finalmente, S_x y S_{ref} son sus sensibilidades relativas respectivamente. En esta tesis el TXRF utilizado fue un Bruker S2 PICOFOX 800. El mismo posee un generador de alta tensión de 50 kV y 2 mA que alimenta una fuente de rayos X con blanco de molibdeno, un monocromador multicapa y un detector SDD de 60 mm² enfriado por una placa Peltier. Esta misma técnica es empleada para calcular la composición elemental del material sintetizado, a partir de realizar fluorescencia de RX sobre polvo compacto, utilizando el equipo dispersivo en longitud de onda (S8 TIGER).

2.5 Resistencia a la Compresión

El ensayo mediante un esfuerzo de compresión se utiliza para determinar la resistencia de un material o su deformación, es decir, sirve para determinar el comportamiento de materiales bajo

cargas aplastantes.

La probeta se comprime y se registra la deformación con distintas cargas. Se calculan el esfuerzo y la deformación de compresión y se traza un diagrama carga-deformación, utilizado para determinar el límite elástico, el límite proporcional, el punto de fluencia, el esfuerzo de fluencia y, en algunos materiales, la resistencia a la compresión. Existen ensayos de compresión estándar en ASTM C-773 (cerámica de gran resistencia), ASTM E-9 (metales), ASTM E-209 (metales a elevadas temperaturas) y ASTM D-695 (plásticos).

El equipo utilizado en los ensayos de compresión es prácticamente la misma que se emplea en los ensayos de tracción, solo cambia las formas de las mordazas y la dirección en la que se le aplica el esfuerzo. El equipo de compresión que se utilizó para los ensayos de esta tesis, Autograph AG-100KNG Shimadzu, consta de dos platos de compresión de acero reforzado montados en un equipo de ensayo de tracción y un dispositivo de medición de la deformación, diferencial variable lineal que mide el desplazamiento exacto de los platos. Para el tipo de probetas empleadas se realizó el ensayo bajo la norma ASTM C-773.

Capítulo III

DESARROLLO DEL FOSFATO CERÁMICO DE HIERRO

3.1 Mecanismo de Síntesis

Los fosfatos cerámicos (CBPC) se forman al hacer reaccionar una fuente de un catión metálico, como un óxido metálico, con una fuente de un anión fosfato, como el ácido fosfórico o un fosfato ácido. Hace sesenta años, Kingery [42] hizo reaccionar varios óxidos inorgánicos con una solución de ácido fosfórico e informó el tiempo de fraguado y el aumento de la temperatura de las suspensiones de reacción resultantes. Su trabajo demostró que los productos de reacción establecidos son hidrofosfatos.

Finch y Sharp[43] y Ando et al. [44] desarrollaron cerámicos newberyite ($MgHPO_4 \cdot 3H_2O$) al hacer reaccionar MgO con una solución de $Al(H_2PO_4)_3$, y recientemente también fosfato de magnesio y potasio ($MgKPO_4 \cdot 6H_2O$) cerámicos para la estabilización de desechos radioactivos, mediante la reacción de MgO con una solución de KH_2PO_4 . También se realizó un estudio limitado sobre la síntesis de cerámica de fosfato con wusitite (FeO) y magnetita por investigadores en Rusia y por Wang [45] mediante la reacción de magnetita con H_3PO_4 .

Los estudios citados fueron reproducidos por el grupo de trabajo ya que las investigaciones para comprender los principios básicos detrás de la formación de tales cerámicas son limitadas. En el diagrama ternario de la Figura 3.1 se muestran las composiciones de los distintos materiales reproducidos ensayados. En base a los ensayos y la bibliografía se llegó a varias conclusiones generales sobre qué cationes forman cerámicas viables, duras y resistentes. se concluyó que los cationes anfóteros o débilmente básicos con radios pequeños son los mejores candidatos para la formación de cerámicas de fraguado en frío (temperatura ambiente). Sin embargo, la formación de estos CBPC se controla mediante la cinética de disolución de los polvos de óxido en la solución de fosfato ácido, porque la reacción del fosfato depende de cómo se disolverá un óxido en la solución ácida y proporcionará cationes para la formación del fosfato. Por lo tanto, las conclusiones son una manifestación útil de las características de disolución de los óxidos individuales.

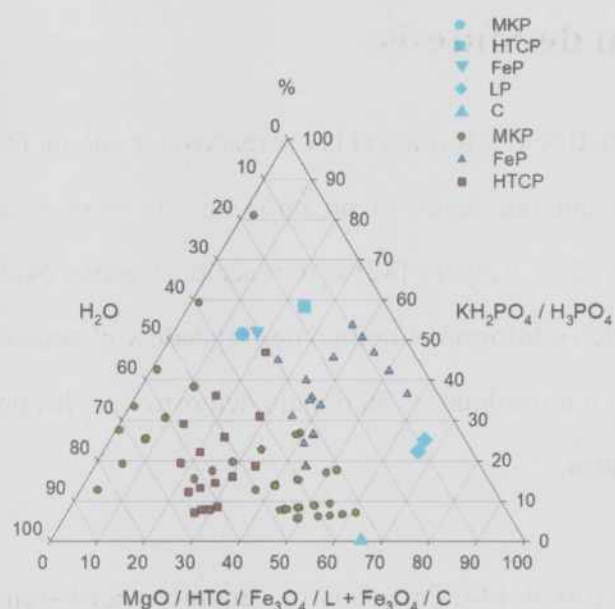


Figura 3.1: Diagrama ternario de composiciones probadas para distintos materiales cerámicos

En base a estos resultados previos se toma un modelo de disolución cuantitativa de la formación de cerámicos por reacciones ácido-base, a modo de aportar una herramienta útil para hacer avanzar la síntesis química de los cerámicos fosfatos a otros óxidos que no cumplen los criterios de cationes anfóteros o débilmente básicos con radios pequeños. Con el objetivo de que la formación de tales CBPC pueda conducir a diversas cerámicas novedosas que podrían ser útiles

para una amplia gama de aplicaciones, como precursores de cerámicas sinterizadas que pueden moldearse en formas complejas antes de la cocción, materiales para estabilizar contaminantes peligrosos y radioactivos, productos de ingeniería estructural y productos para aplicaciones de bioingeniería.

Se propone un modelo de disolución predictiva en este punto, proporcionando una base termodinámica para la disolución de los óxidos y se derivan las condiciones bajo las cuales se forman estos cerámicos. El modelo se aplica a las cerámicas de fosfato de magnesio para mostrar cómo se pueden cumplir las condiciones derivadas del modelo para hacer cerámicas prácticas; en documentos posteriores, el modelo se utilizará para desarrollar fosfatos cerámicos de óxidos trivalentes, como la alúmina y la hematita.

Cinética de la formación del CBPC

Los CBPC se forman agitando lentamente los óxidos de metales en una solución de fosfato ácido, ej. KH_2PO_4 . La disolución del ácido conduce a la formación de iones de fosfatos y protones en la solución y hace que la solución sea ácida. Cuando los óxidos de metales se agitan en una solución tan rica en iones, pasan por varias transformaciones. La cinética de estas transformaciones es muy similar a la del proceso de sol-gel convencional para fabricar cerámicos de silicatos, siendo la diferencia principal la reacción ácido-base utilizada en la formación de CBPC que lleva la mezcla hasta la formación de cerámicas, mientras que en el proceso de sol-gel, los soles son finalmente sinterizados para formar cerámicas superiores. La cinética paso a paso de la formación de los CBPC se ilustra en la Figura 3.2 y se enumera a continuación.

- (1) Disolución de Óxidos y Formación de Soles por Hidrólisis

Cuando los óxidos metálicos se agitan en una solución ácida, se disuelven lentamente en la solución, liberando su propio metal que contiene cationes y aniones que contienen oxígeno (Figura 3.2 (a), etapa de disolución). Los cationes reaccionan con las moléculas de agua y forman "aquosoles" cargados positivamente por hidrólisis (Figura 3.2 (b), hidratación).

La disolución y la hidrólisis son los pasos de control en la formación de los CBPC.

- (2) Reacción ácido-base y formación de gel por condensación

Como se ilustra en la Figura 3.2 (c), los soles reaccionan posteriormente con los aniones fosfato acuoso para formar las sales de hidrofosfato, mientras que los protones y el oxígeno reaccionan para formar agua. Las sales de hidrofosfato recién formadas forman una red de moléculas en la solución acuosa que conduce a la formación de un gel (Figura 3.2 (d)).

- (3) Saturación y cristalización del gel en un cerámico

A medida que avanza la reacción, este proceso introduce cada vez más productos de reacción en el gel, y se espesa. Cuando está suficientemente espeso, el gel cristaliza alrededor del núcleo sin reaccionar de cada grano del óxido metálico en una red cristalina bien conectada que se convierte en una cerámica monolítica. La Figura 3.2 (e) ilustra este paso.

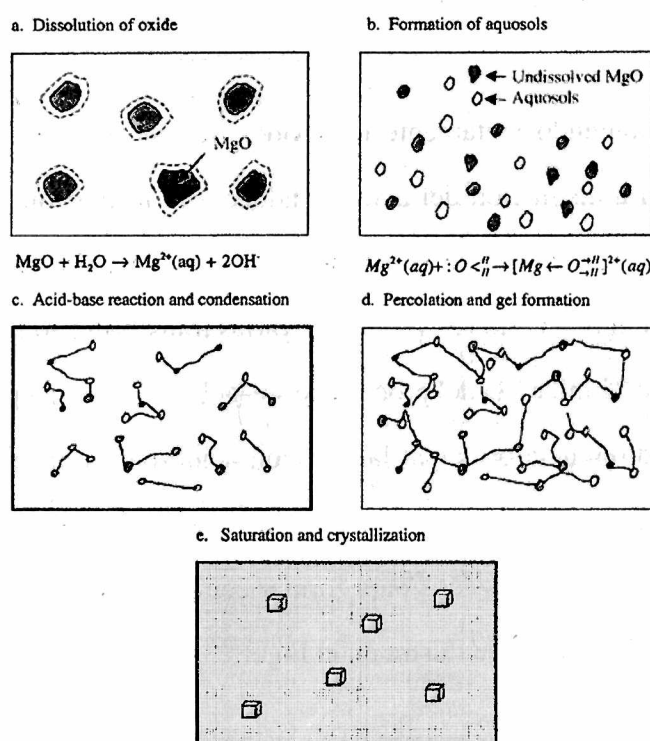


Figura 3.2: Representación esquemática de la formación de fosfatos cerámicos según el modelo adoptado

La etapa de disolución ha mostrado determinar qué óxidos formarán una cerámica y cuáles no, mientras que la etapa de hidratación determina el rango de pH en el que se formarán las cerámi-

cas. La formación de una cerámica bien cristalizada o de un precipitado poco cristalizado dependerá de la lentitud o rapidez con que se produzca la disolución de los óxidos en la solución ácida. La reacción ácido-base global es exotérmica y calienta la suspensión de reacción. Si este calor eleva la temperatura de la suspensión más allá de su punto de ebullición, la suspensión se evaporará e interrumpirá la formación de la cerámica. Por lo tanto, la velocidad de reacción de las especies disueltas debe ser lenta para que el calentamiento de la suspensión no sea excesivo. Por lo tanto, los dos requisitos básicos para formar un CBPC bien cristalizado son los siguientes[46]:

- (1) La solubilidad de los óxidos en la solución debe ser lo suficientemente alta para la formación de un gel saturado, pero al mismo tiempo, lo suficientemente baja para permitir una lenta cristalización del gel.
- (2) La velocidad de producción de calor exotérmico y, por lo tanto, la velocidad de disolución de los óxidos debe ser lo suficientemente lenta para permitir que el gel de fosfato cristalice lentamente en una red cristalina bien ordenada sin interrupción, y crezca hasta convertirse en una cerámica monolítica.

Por lo tanto, los dos requisitos ponen límites superiores e inferiores a la solubilidad de los óxidos. Si la solubilidad de los óxidos es demasiado alta, se obtiene un precipitado, mientras que si es demasiado baja, los óxidos no reaccionarán. Estos requisitos pueden formularse cuantitativamente prestando atención a las propiedades termodinámicas de los óxidos en la solución de fosfato, que se analizan en la siguiente sección.

La mayoría de los óxidos divalentes son relativamente solubles, y sus cerámicos pueden formarse fácilmente usando reacciones ácido-base. Los óxidos metálicos trivalentes, como la alúmina (Al_2O_3) y la hematita (Fe_2O_3), por otro lado, exhiben una solubilidad muy baja incluso en una solución ácida; por lo tanto, no es posible reaccionar directamente con una solución de ácido fosfórico para formar un cerámico. Sin embargo, de acuerdo con trabajos previos, tanto Al_2O_3 como Fe_2O_3 forman aquosoles en solución de ácido fosfórico y, por lo tanto, son susceptibles a la formación de cerámicos. Siguiendo esta lógica, se ha demostrado que el tratamiento térmico

de las soluciones de H_3PO_4 y Al_2O_3 aumenta la solubilidad del último, y que sus cerámicos unidos por $AlPO_4$ pueden fabricarse mediante un tratamiento térmico [47].

La formación de cerámicos de fosfato químicamente unidos, de Fe_2O_3 puede resultar tecnológicamente muy importante. La hematita es uno de los minerales más abundantes en la naturaleza. Se encuentra en el mineral de hierro y otros minerales como la bauxita, y también es un componente de los minerales de arcilla. Es uno de los componentes principales de los suelos lateríticos (suelos rojos que se encuentran en los trópicos). El hierro es el metal más utilizado en la industria, y cuando se oxida, se produce hematita. Ocurre en desechos de mecanizado de metales, virutas, que se oxidan durante el almacenamiento, y en escorias de la industria del acero. Los relaves de las minas de hierro son los desechos más voluminosos que ocupan la tierra y contaminan el aire con su polvo. Por lo tanto, el hierro es abundante como mineral y como desecho y es una materia prima muy económica. Por lo tanto, el método de temperatura ambiente que se proporciona aquí puede encontrar su uso en productos estructurales rentables sin el uso de energía térmica [48].

Por esta razón, nos enfocamos en la formación de cerámicas químicamente unidas con el sistema Fe_2O_3 . Éste es un óxido muy estable y no se puede disolver lo suficiente en una solución ácida para desencadenar los pasos de producción del cerámico. Mientras que Fe_3O_4 , que es una combinación de FeO y Fe_2O_3 , presenta una solubilidad considerable y la fabricación de fosfatos a partir de la misma mostró propiedades no óptimas, se puede mejorar usando una combinación de ambos óxidos. La rápida disolución exotérmica de la magnetita proporciona la energía necesaria para superar la energía de red de la hematita y permitir su disolución, para comenzar la formación del cerámico descripta.

3.2 Caracterización de la Materia Prima

3.2.1 Fuente de Hematita

Como fuente de hematita se decidió utilizar polvo de ladrillos comerciales de construcción, dado que es una materia prima de bajo costo con un contenido significativo de óxido de hierro, el cual le otorga su color característico. Con el fin de evaluar su composición y comparar entre distintas variedades; se seleccionaron aleatoriamente de distintos proveedores 2 ladrillos huecos, 2 ladrillos masisos y una teja, que fueron analizados por Difracción de Rayos X de polvos.

Los difractogramas de los ladrillos analizados presentaron los mismos picos correspondientes a las fases cristalinas presentes, variando de manera poco significativa en la composición de las mismas. En la Figura 3.3 se muestra el difractograma correspondientes a un ladrillo, donde se han diferenciado los picos correspondientes a las distintas fases presentes.

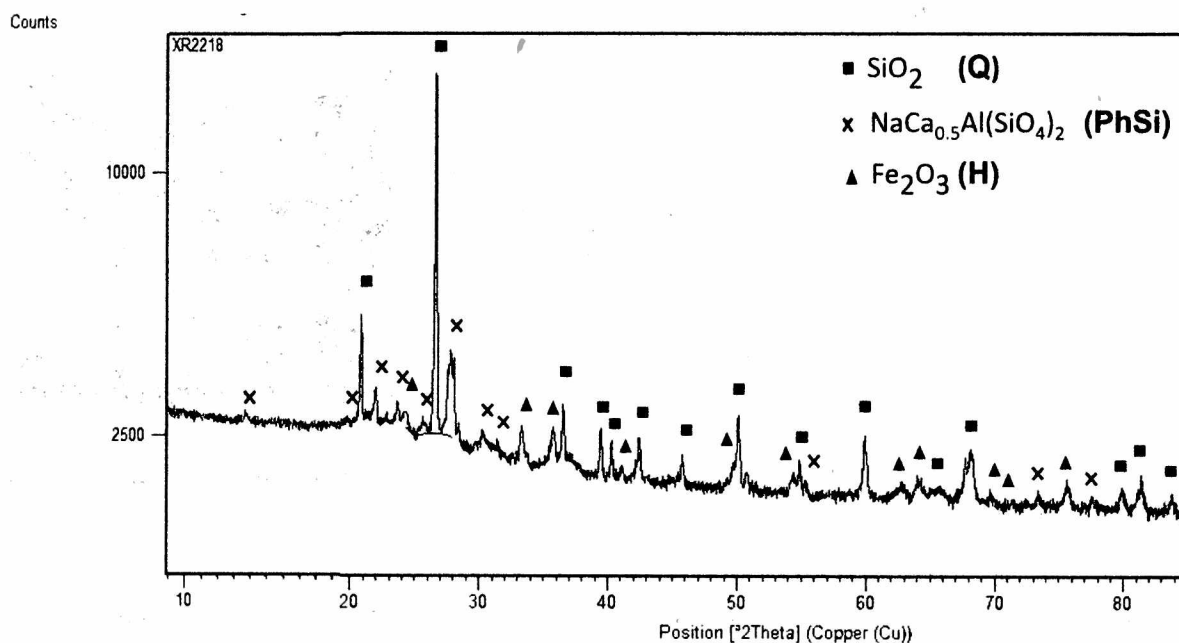


Figura 3.3: Difractograma de rayos X del polvo de ladrillo masiso

En la Tabla 3.1 se representa el porcentaje de cada componente en los ladrillos analizados, indicando su error, así como las características cristalográficas [49].

Componentes	α -Cuarzo (Q)	Aluminosilicato (PhSi)	Hematita
Composición [%]	(54 $\pm$ 3)	(41 $\pm$ 4)	(5 $\pm$ 1)
Fórmula	SiO_2	$NaCa_{0.5}Al(SiO_4)_2$	Fe_2O_3
Parámetros Cristalográficos			
Sistema cristalino	Hexagonal	Romboédrico	Triclínico
Space group	P3221	R-3c	C-1
a (Å)	4,921	5,025	8,179
b (Å)	4,921	5,025	12,88
c (Å)	5,400	13,716	7,112
Alpha (°)	90	90	93,44
Beta (°)	90	90	116,21
Gamma (°)	120	120	90,23
Calculated density [g/cm ³]	2,64	5,30	2,67
Volume of cell (10 ⁶ pm ³)	113,25	299,92	335,29
Z	3,00	3,27	4,00

Tabla 3.1: Componentes del polvo de ladrillo y sus características cristalográficas

El componente mayoritario en el polvo de ladrillo es el cuarzo (Q), precisamente la fase α -Cuarzo. En la Figura 3.4 se muestran sus picos de difracción característicos, su estructura cristalina y microestructura.

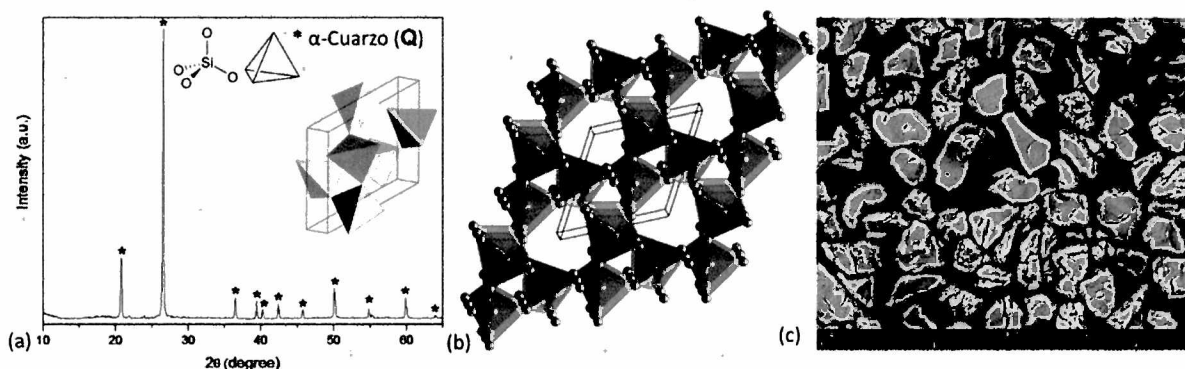


Figura 3.4: (a) Picos de difracción para α -Q y su estructura (b) Extensión de la red de α -Q (c) SEM de cristales de α -Q

El cuarzo es el segundo mineral más abundante en la tierra, donde los átomos de silicio y de oxígeno se organizan en un marco continuo de grupos silicatos $[SiO_4]^{-2}$ tetraedros, en el que cada oxígeno se comparte entre dos tetraedros (Figura 3.4 (b)), dando un total fórmula química de SiO_2 . Sus cristales pueden tener formas variables, pero se caracteriza por un tamaño considerable como se muestra en la micrografía SEM de la Figura 3.4 (c) con dimensiones del orden

de las decenas de micrones.

El cuarzo existe en dos formas, el cuarzo α normal y el cuarzo β de alta temperatura, los cuales son quirales. La fase β -cuarzo tiene un volumen mayor a la α -cuarzo, por lo que su presencia puede inducir fácilmente la fractura de cerámicas o rocas. En la producción de ladrillos se utilizan arcillas con un alto contenido de cuarzo, como se aprecia en las proporciones medidas, lo que le otorga al material unas propiedades mecánicas aceptables para la construcción de estructuras edilicias.

Además se detectó la presencia de aluminosilicatos y filosilicatos, en particular el señalado con un alto porcentaje, estos contribuyeron al fondo del difractograma presentando gran cantidad de picos de baja intensidad. También son componentes de las arcillas y están en el producto de la fabricación de los ladrillos utilizados. Estos compuestos tienen gran área superficial y dada su estructura (Figure 3.5 (b)) presentan alta capacidad de intercambio catiónico, así como alta capacidad de adsorción y propiedades que le permiten hinchar su estructura.

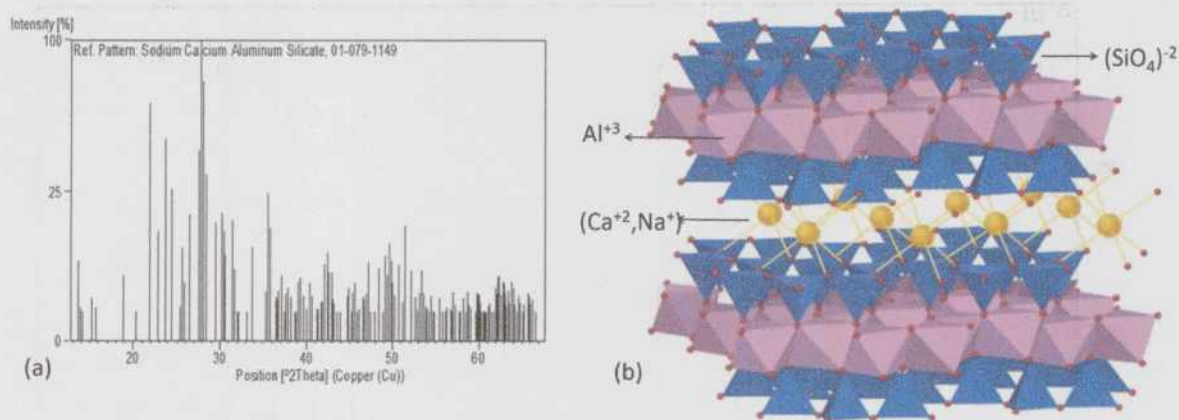


Figura 3.5: (a) Picos de difracción de $NaCa_{0.5}Al(SiO_4)_2$ (b) Su estructura

Finalmente la hematita es el compuesto de interés para la formación del fosfato cerámico de hierro. Se halla en un bajo porcentaje como parte del ladrillo, suficiente para identificar sus picos de difracción característicos y aportarle el color característico a los ladrillos. Su estructura y microestructura característica se muestran en la Figura 3.6.

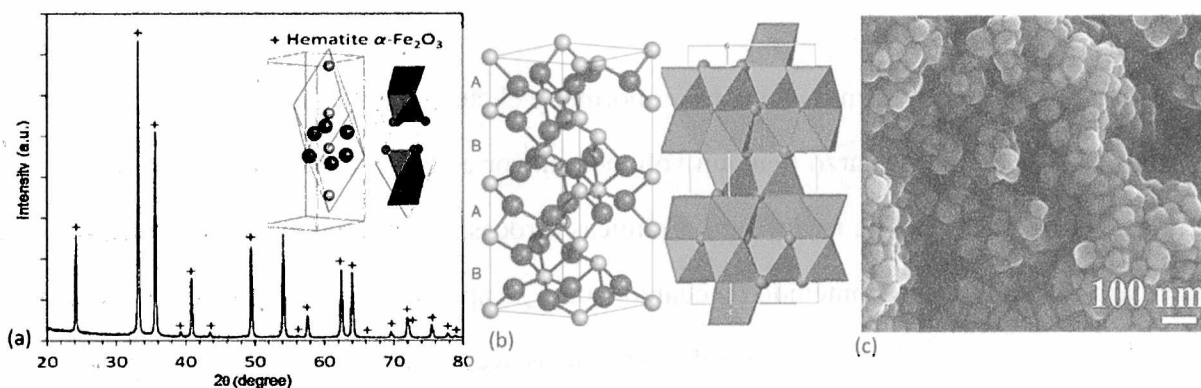


Figura 3.6: (a)Picos de difracción para Hematita, su estructura (b) en la extensión de la red y micrografía SEM (c)

3.2.2 Magnetita

Por otro lado se decidió analizar magnetita comercial y una preparada en el laboratorio, también mediante Difracción de Rayos X en polvos, con el objetivo de comparar sus características.

Ambas mostraron un alto grado de pureza, En la Figura 3.7 se muestra el difractograma correspondientes la magnetita comercial.

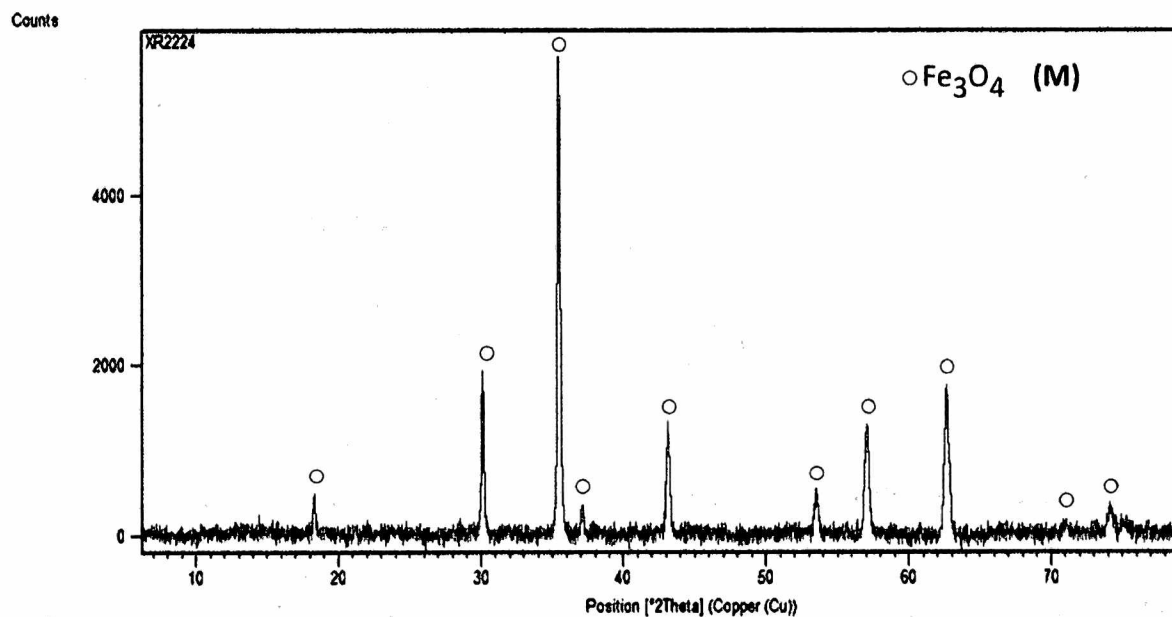


Figura 3.7: Difractograma obtenido mediante DRX de polvos sobre magnetita comercial

La magnetita es un mineral de hierro mixto constituido por óxido ferroso-diférrico ($\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}_2^{\text{III}}\text{O}_4$), sus características cristalográficas se muestran en la Tabla 3.2[49].

Componentes	Magnetita
Composición [%]	(99±1)
Fórmula	Fe_3O_4
Parámetros Cristalográficos	
Sistema cristalino	Cúbico
Space group	Fd-3m
a (Å)	8,389
b (Å)	8,389
c (Å)	8,389
Alpha (°)	90
Beta (°)	90
Gamma (°)	90
Calculated density [g/cm ³]	5,07
Volume of cell (10 ⁶ pm ³)	590,38
Z	8,00

Tabla 3.2: Componentes de la magnetita comercial y sus características cristalográficas

Ésta cristaliza en un sistema cúbico centrado en las caras con estructura de espinela inversa, como se ilustra en la Figura 3.8. En su celda unitaria de 56 átomos, 32 son de oxígeno y 24 son cationes de hierro, de los cuales 16 están en forma férrica y 8 en forma ferrosa. Los átomos de oxígeno forman una celda unitaria cúbica centrada en las caras y los cationes de hierro están alojados en los espacios intersticiales; las posiciones tetraédricas corresponden específicamente a cationes Fe^{3+} y en las posiciones octaédricas se alojan cationes Fe^{3+} y Fe^{2+} por igual.

La mezcla de ambas posiciones (capas octaédricas y octaédricas/tetraédricas) a lo largo de la dirección [111] genera superposición de planos [111], los cuales se consideran más estables (con menor energía de superficie) en las estructuras FCC. Una velocidad de crecimiento mayor en la dirección [100] con respecto a la velocidad de crecimiento del cristal en la dirección [111] ocasiona cristales de magnetita preferiblemente octaédricos [50]. Los octaedros regulares presentan estructuras energéticamente favorables desde el punto de vista cristalográfico (energías de red cristalina más bajas), razón por la cual los cristales de magnetita se encuentran con mayor frecuencia en esta forma. Sin embargo, de manera sintética es posible ejercer control sobre el crecimiento del cristal en direcciones preferenciales y con ello la obtención de partículas con diferentes morfologías como se observa en la micrografía realizada mediante SEM en la Figura

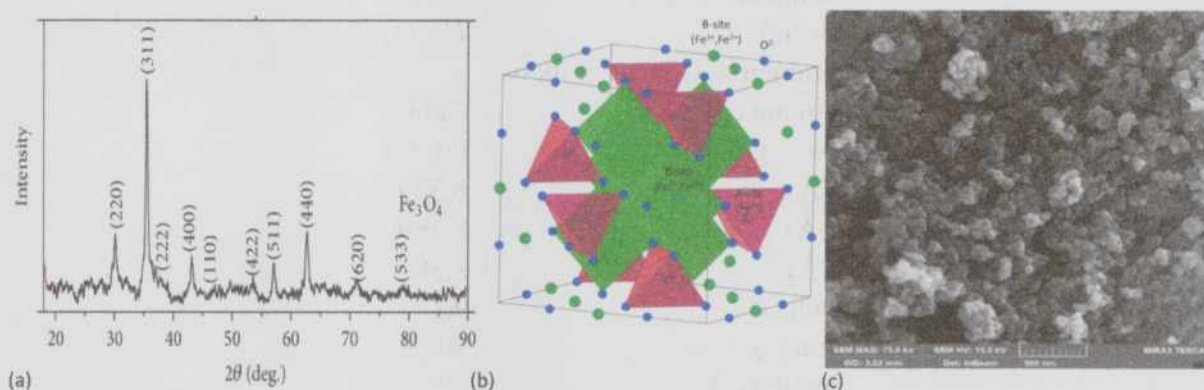


Figura 3.8: (a) Picos de DRX de Fe_3O_4 (b) su estructura cristalina (c) micrografía SEM de magnetita comercial

Se puede decir que no existen diferencias significativas entre las muestras de magnetita analizadas, en cuanto a su composición y proporción de componentes, por lo tanto se optó por trabajar con magnetita comercial, dada su disponibilidad.

3.2.3 Optimización de la Composición

Como estudio previo, se analizaron distintas proporciones en la composición $Fe_2O_3 : Fe_3O_4$ que permitieran la formación de un material con características cerámicas. Para las composiciones mostradas en la Tabla 3.3, se analizó la resistencia a la compresión (Figura 3.9).

Muestra	[g] Ladrillo	[g] Magnetita	[g] H_3PO_4 1:3
A	10	0	5
B	11.6	0.4	5
C	9.17	0.83	5
D	8.75	1.25	5
E	8.33	1.67	5

Tabla 3.3: Composiciones de las muestras sintetizadas

Se eligió como composición a desarrollar la muestra E, con una relación 5:1 en polvo de ladrillo: magnetita y una relación 2:1 en cuanto a sólidos:líquido.

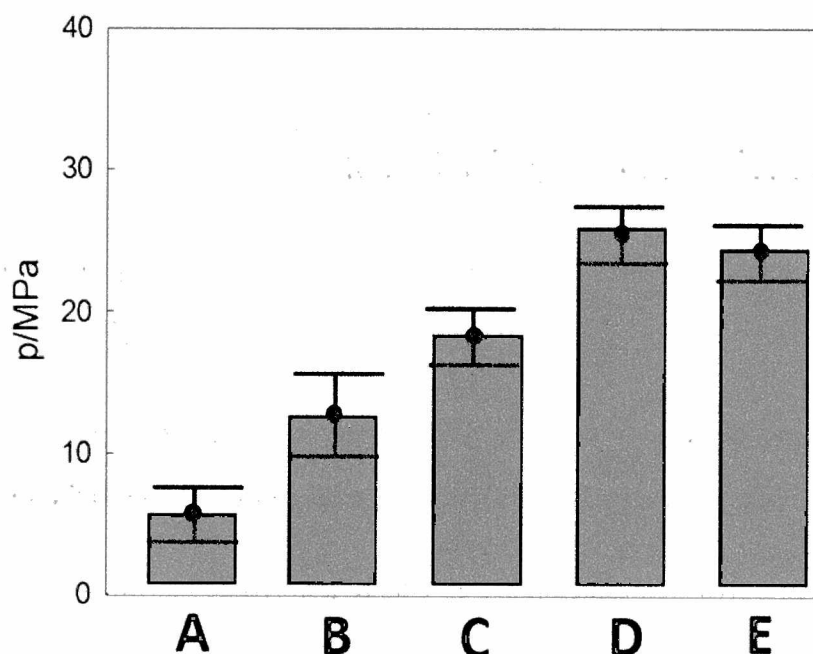


Figura 3.9: Resistencia a la compresión para las distintas muestras de fosfato cerámico

3.2.4 Simulante de residuos radiactivos

Inicialmente, con el objetivo de simular el residuo radiactivo líquido presente en la etapa de purificación de ^{99}Mo mencionada en la sección anterior, se consideraron los siguientes radioisótopos más problemáticos en cuanto a la inmovilización de residuos $^{127}\text{Cs}^+$, $^{90}\text{Sr}^{2+}$, $^{60}\text{Co}^{2+}$ y $^{59}\text{Ni}^{2+}$. Para esto se disolvieron sales nitrato de dichos elementos, no radiactivos, a fin de lograr concentraciones 7.5 mM de los mismos (Simulante 1, SIM 1).

Posteriormente, enfocando la atención en el radioisótopo de principal interés en este trabajo, se realizó un simulante considerando únicamente al Cs, aumentando su concentración a 0.01 M, SIM 2, 2 órdenes de magnitud superior a la concentración del residuo proveniente del proceso de producción de ^{99}Mo en Argentina, y del orden de magnitud de la concentración máxima registrada en los procesos mundiales de producción de ^{99}Mo .

Finalmente, para evaluar el exceso de carga de Cs en el material, se preparó un simulante del

mismo con una concentración muy alta de 0.5 M en Cs, SIM 3.

3.3 Fabricación del Fosfato Cerámico

Dado el mecanismo analizado previamente se optó por el siguiente protocolo de síntesis del material:

- Pulverización del ladrillo (fuente de Fe_2O_3) y magnetita (Fe_3O_4), por separado, en moretero, hasta obtener la granulometría más fina alcanzable por el mismo (0.5 mm - 1 mm).
- Mezclado de polvos, en relación 5:1 en cuanto a polvo de ladrillo:magnetita, hasta lograr homogeneización.
- Dilución de ácido fosfórico (H_3PO_4) concentrado 1:3 con (i) agua destilada/desmineralizada, para formar la matriz del material sin simulante o (ii) solución simulante (SIM 1, 2 o 3), para el material con el simulante respectivo.
- Incorporación del ácido diluido dentro de la mezcla de polvos en relación 2:1 en cuanto sólidos:líquido. Agitación inmediata con varilla hasta lograr homogeneización y apreciar la hidratación de los polvos. En esta etapa ocurre la hidratación y comienza la disolución, procesos exotérmicos, por lo que se nota un incremento de temperatura en el recipiente de reacción (vidrio o plástico, inertes a la reacción).
- Trasvasado de la mezcla formada a un recipiente cilíndrico de PVC, de aproximadamente 1 mm de diámetro y 10 cm de largo, con soporte de Polipropileno (cerrado en un extremo y abierto en el otro).
- Fraguado por 3 días a temperatura ambiente en atmósfera de aire controlado.
- Tratamiento térmico a 90°C en horno seco durante 1 día.

De esta manera se sintetizaron monolitos de fosfatos cerámicos, tanto sin como con simulantes. Se pudo apreciar un color pardo-colorado en la matriz de fosfato cerámico de hierro sin simulante, mientras que se tiene un color pardo-oscuro cuando el simulante está incluido en la matriz.

3.4 Caracterización

3.4.1 Estructura Cristalina

Mediante DRX de polvo se analizaron los difractogramas de cada material sintetizado

Matriz de Fosfato Cerámico de Hierro, sin simulante

En la Figura 3.10 se muestra el difractograma correspondiente al fosfato cerámico sin agregado de simulante (a), comparándolo con el obtenido para el polvo de ladrillo (b). El mismo presenta

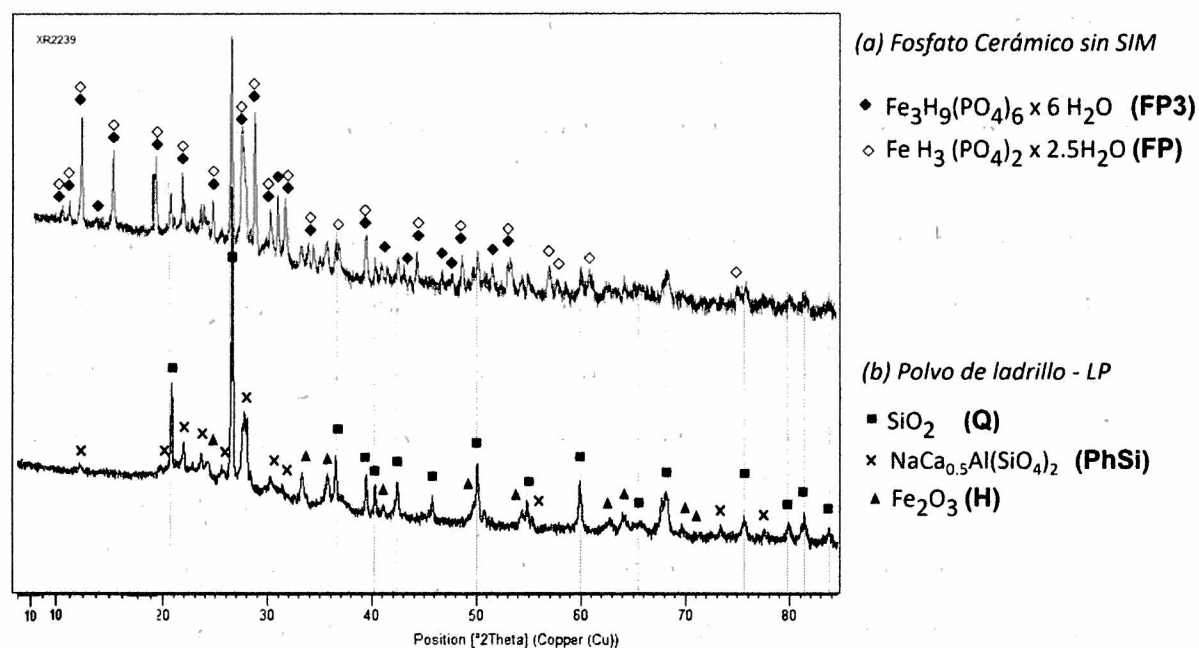


Figura 3.10: Difractograma de RX obtenido para (a) fosfato cerámico sin agregado de simulante (b) polvo de ladrillo

algunos picos correspondientes al cuarzo y los silicatos del polvo de ladrillo, con una intensidad reducida. Por otro lado, no se registra la presencia de hematita, como se esperaba, dada su baja concentración y el exceso de ácido fosfórico. Las fases mayoritarias son fosfatos de Fe(III)

hidratados, aportando una cantidad significativa de picos intensos.

En la Tabla 3.4 se muestra la proporción de cada fase, así como los parámetros cristalográficos de estos fosfatos.

Componentes	FP	FP3	Cuarzo (Q)	PhSi
Composición [%]	(10±3)	(47±4)	(20±1)	(23±4)
Parámetros Cristalográficos				
Sistema cristalino	Hexagonal	Hexagonal		
Space group	Cc	P1		
a (Å)	5,4	7,129		
b (Å)	5,4	8,837		
c (Å)	5,4	9,462		
Alpha (°)	60	64,65		
Beta (°)	60	70,33		
Gamma (°)	60	69,54		
Calculated density [g/cm ³]	3,64	4,30		
Volume of cell (10 ⁶ pm ³)	351,29	492,27		
Z	1	1		

Tabla 3.4: Componentes del cerámico sintetizado y sus características cristalográficas

El fosfato FP3 consiste en una forma trimerizada del fosfato de hierro FP; ambos son fosfatos férricos ante la presencia de Fe(III), sus picos de DRX característicos se muestran en la Figura 3.11 junto a su estructura cristalina y microestructura. En estos compuestos el Fe^{3+} se encuentra hexacoordinado formando un octaedro con dos moléculas de agua y oxígenos de los grupos fosfatos (PO_4^{-3}) que son compartidos entre los cationes Fe^{3+} . La trimerización genera un aumento en el volumen de celda y un corrimiento de ciertos planos de difracción, por lo que los difractogramas de ambos compuestos comparten algunos picos mientras que difieren en otros. La microestructura de estos compuestos está caracterizada por cristales de forma hexagonal con dimensiones del orden de los 5 μm [51].

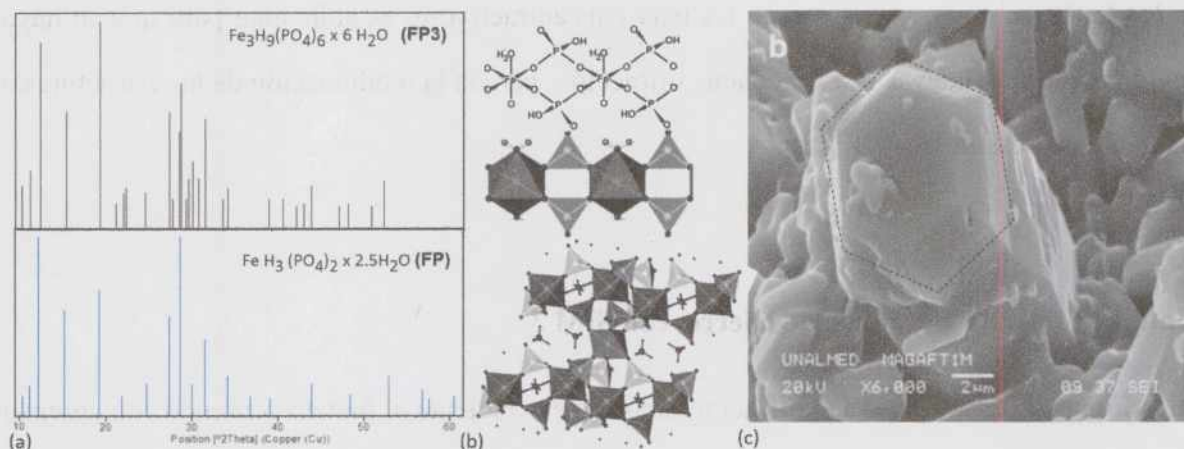


Figura 3.11: (a) Picos de DRX de FP y FP3 (b) su estructura cristalina (c) micrografía SEM

Matriz de Fosfato Cerámico de Hierro, con SIM 2

En la Figura 3.12 se muestra el difractograma correspondiente al fosfato cerámico con agregado de SIM 2 ($[Cs] = 0.01 \text{ M}$) (b), comparándolo con el obtenido para el fosfato cerámico sin agregado de simulante (a). No se detectó la presencia de ninguna nueva fase, sin embargo, la

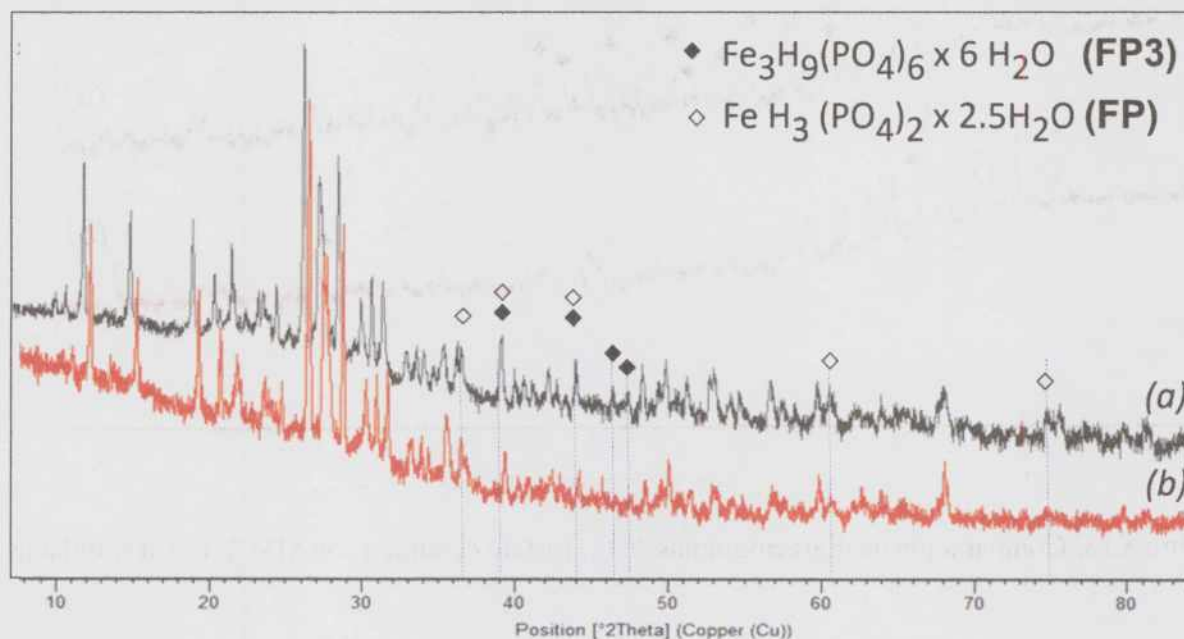


Figura 3.12: Comparación de difractogramas de (a) fosfato cerámico sin simulante (b) con SIM 2

intensidad de alguno de los picos correspondientes a los fosfatos disminuyeron levemente. Esto daría un indicio de que tanto el Cs^+ como los contraiones NO_3^- están afectando a las estructuras

de los fosfatos, como se esperaba. La baja concentración no es suficiente para que se hayan podido identificar nuevas fases mediante difracción, pero sí la modificación de las estructuras de los fosfatos presentes.

Matriz de Fosfato Cerámico de Hierro, con SIM 3

En la Figura 3.13 se muestra el difractograma correspondiente al fosfato cerámico con agregado del simulante 3 ($[Cs] = 0.5 \text{ M}$) (b), comparándolo con el obtenido para el fosfato cerámico sin agregado de simulante (a).

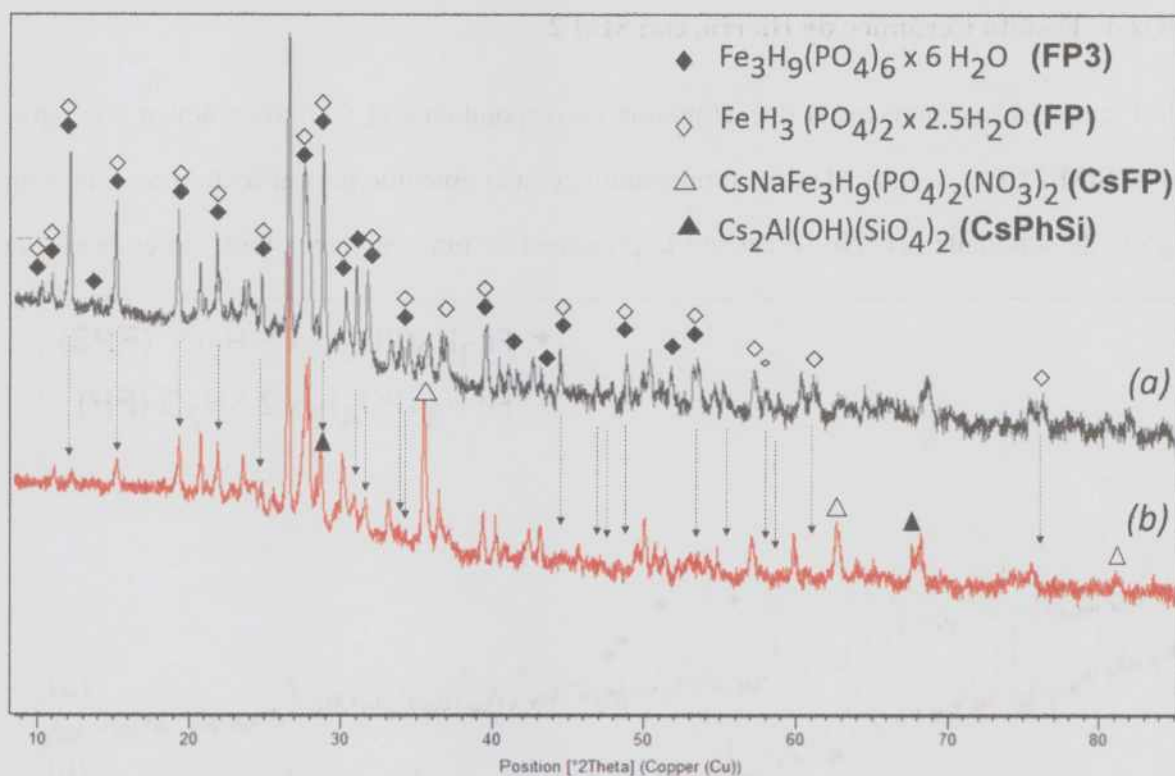


Figura 3.13: Comparación de difractogramas de (a) fosfato cerámico con SIM 3 (b) sin simulante

Como se esperaba del análisis del difractograma del fosfato con SIM 2, un aumento considerable en la concentración de iones Cs^+ y NO_3^+ disminuye significativamente la intensidad de los picos correspondientes a las fases FP y FP3, y permiten la identificación de fases formadas por estos nuevos iones. Estas últimas se describen en la Tabla 3.5.

Componentes	CsFP	CsPhSi	FP	FP3	Q	PhSi
Composición [%]	(21±3)	(6±4)	(5±3)	(30±4)	(19±3)	(23±4)
Parámetros Cristalográficos						
Sistema cristalino	Monoclínico	Monoclínico				
Space group	A2/m	C2/c				
a (Å)	8,69	13,39				
b (Å)	10,64	7,42				
c (Å)	12,37	15,13				
Alpha (°)	90	90				
Beta (°)	113,51	107,71				
Gamma (°)	90	90				
Calculated density [g/cm ³]	3,98	3,35				
Volume of cell (10 ⁶ pm ³)	1049	1432				
Z	2	4				

Tabla 3.5: Componentes del cerámico sintetizado con SIM3 y sus características cristalográficas

Más de la mitad del Cs incorporado está presente en la fase CsFP, mientras que un porcentaje más bajo es incorporado en las fases de silicatos, como CsPhSi. Como se ha mostrado antes en las estructuras de FP/FP3 y PhSi, hay presente cavidades como canales y huecos tetraédricos/octaédricos capaces de contener a cationes como el Cs^+ . En la Figura 3.14 se representan los picos de difracción y la estructura de CsFP, que refleja la ubicación del Cs^+ en la misma. En cuanto a CsPhSi se asume la estructura antes señaladas con la incorporación de Cs en el lugar de intercambio catiónico, lo que genera los desplazamientos y cambios en la red cristalina que muestra la Tabla 3.4.

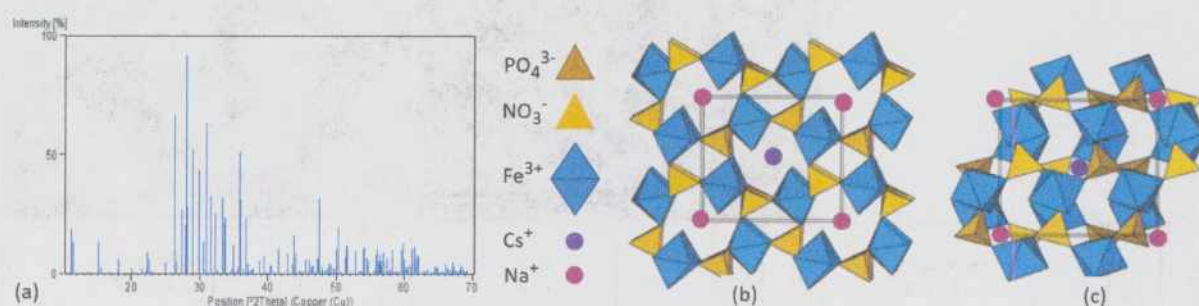


Figura 3.14: (a) Picos de DRX de CsFP y FP3 (b) su estructura cristalina

3.4.2 Análisis de Microestructural y Fases

Se prosiguió al análisis microestructural y estudio de las fases presentes en los materiales sintetizados, a fin de analizar la morfología de las fases y su composición mediante EDS.

Matriz de Fosfato Cerámico de Hierro, sin simulante

En la figura 3.15 se muestran distintas ampliaciones del material sintetizado sin simulante. En la menor ampliación se observa la presencia de distintas fases y el resultado de EDS muestra presencia aproximadamente equivalente de Fe, P y Si. Al maximizar, se diferencian claramente dos morfologías, una con alto contenido de silicio y oxígeno coherente con la presencia de cuarzo y posiblemente silicatos de las arcillas. Amplificando la imagen se encuentra que la otra fase presente consta de cristales hexagonales con un alto contenido de Fe y P, mientras que la presencia de Si es casi nula. El análisis EDS muestra una proporción de 2 átomos de P cada uno de Fe y 7 de O, considerando que la sensibilidad de detección para el oxígeno es baja, esta relación es coherente con la fase identificada mediante DRX ($FeH_3(PO_4)_2$ y $Fe_3H_9(PO_4)_6$), para los cuales la relación Fe:P:O es 1:2:8.

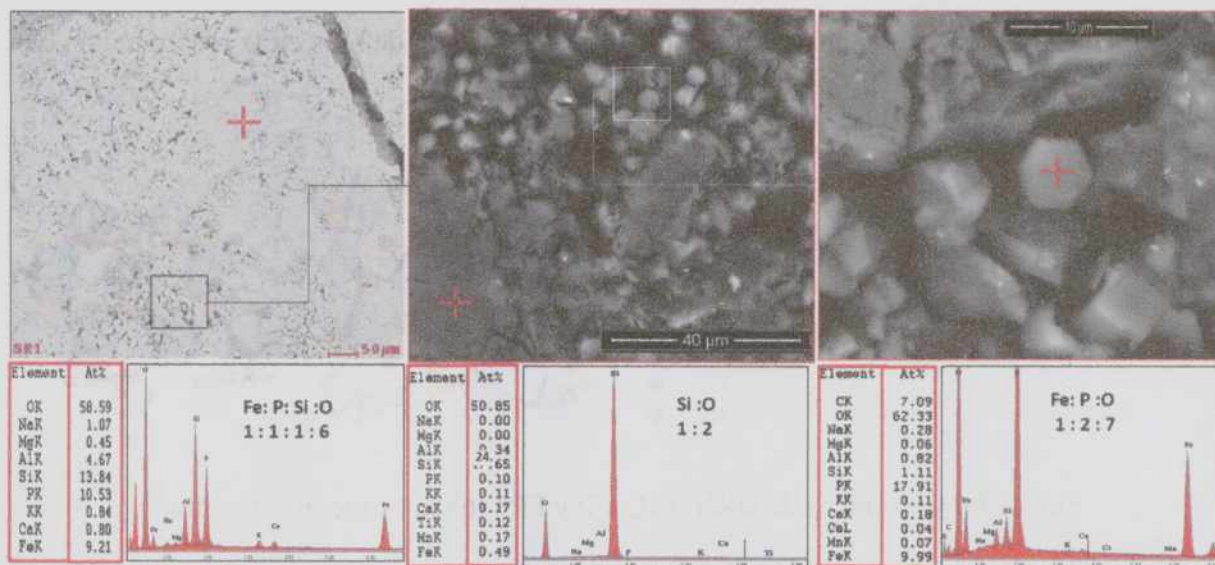


Figura 3.15: Micrografías del fosfato cerámico sin simulante y su análisis EDS. Las letras 'K' representan la línea espectral detectada para el elemento.

Se han encontrado inhomogeneidades, probablemente debidas a la falta de una total pulver-

ización de los reactivos sólidos, como la que se ejemplifica en la Figura 3.16. Aquí se observa una gran sección con morfología muy diferente a la matriz y grandes poros interiores en los que ha ingresado material de inclusión de la muestra. Al hacer un mapeo elemental sobre la imagen (Figura 3.17) se confirma que ésta inhomogeneidad corresponde a una partícula de más de 100 μm de magnetita, determinada por su alto contenido de Fe. El mapeo permite observar la ausencia de Si en esta partícula y su distribución en el resto de la matriz, en la cual se detecta como principal impureza al Aluminio.

La importancia de este análisis radica en la distribución de P; a esta magnitud se aprecia una composición homogénea del mismo en la matriz, mientras que en el borde de la partícula su concentración es significativamente alta, disminuyendo hacia el centro de la misma. Por esto se analizaron distintos puntos, desde la matriz de fosfato cerámico en dirección hacia el centro de la partícula (EDS de la Figura 3.16). Precisamente las fases ricas en Si presentan muy bajo contenido de Fe y P, en el borde de la partícula el contenido de P es máximo y el contenido de Si baja abruptamente, y a medida que se acerca al centro de la partícula de magnetita se encuentra que el disminuye gradualmente la concentración del P. Esto es coherente el mecanismo de reacción y la alta solubilidad de la magnetita en comparación a las fases de cuarzo y silicatos.

Matriz de Fosfato Cerámico de Hierro, con SIM 2

La Figura 3.19 muestra una micrografía del fosfato cerámico preparado con el simulante 2, donde se distinguen fácilmente dos morfologías distintas. Realizando un mapeo elemental (Figura 3.18), se diferencia una muy rica en Si, correspondiente principalmente al cuarzo, y otra con una distribución relativamente homogénea de P. En regiones particulares de ésta última, se detecta la presencia de Cs. Estas regiones tienen una morfología distinta a las fases de fosfatos vistas anteriormente sin simulante, por lo que son analizadas por EDS en la Figura 3.19 y se verifica un contenido significativo de Cs, mientras que en los cristales hexagonales de las fases de fosfatos su concentración es prácticamente nula.

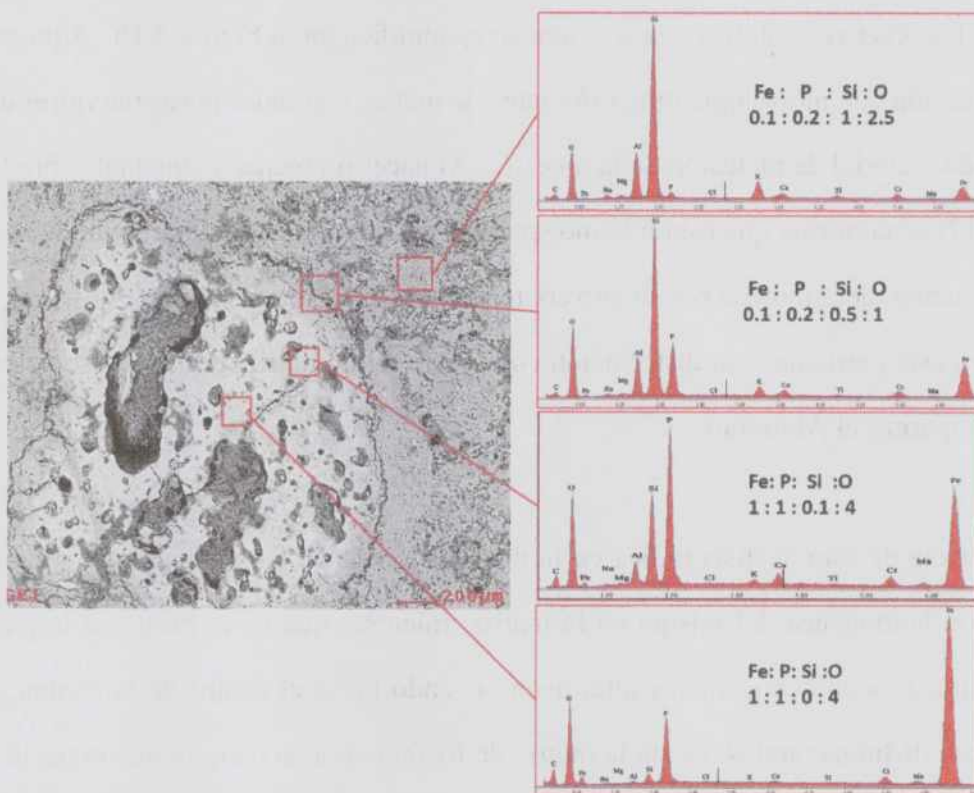


Figura 3.16: Análisis EDS sobre una sección del fosfato cerámico con inhomogeneidades



Figura 3.17: Mapeo elemental EDS sobre el material fosfato cerámico sin simulante

Matriz de Fosfato Cerámico de Hierro, con SIM 3

La Figura 3.20 muestra una micrografía del fosfato cerámico preparado con el simulante 3, donde se distinguen fácilmente la morfología correspondiente al cuarzo (Q). El resto de la matriz presenta una morfología distinta a las analizadas para menor contenido de Cs. Realizando un mapeo elemental (Figura 3.18), se vuelve a identificar la fase de cuarzo muy rica en Si, y en el resto de la matriz hay una distribución homogénea tanto de P y Fe, como de Cs. La presencia homogénea de Cs en las fases con alto contenido de P y Fe representa la mayor diferencia con respecto a los casos anteriores.



Figura 3.18: Mapeo elemental EDS sobre el material fosfato cerámico con SIM 2

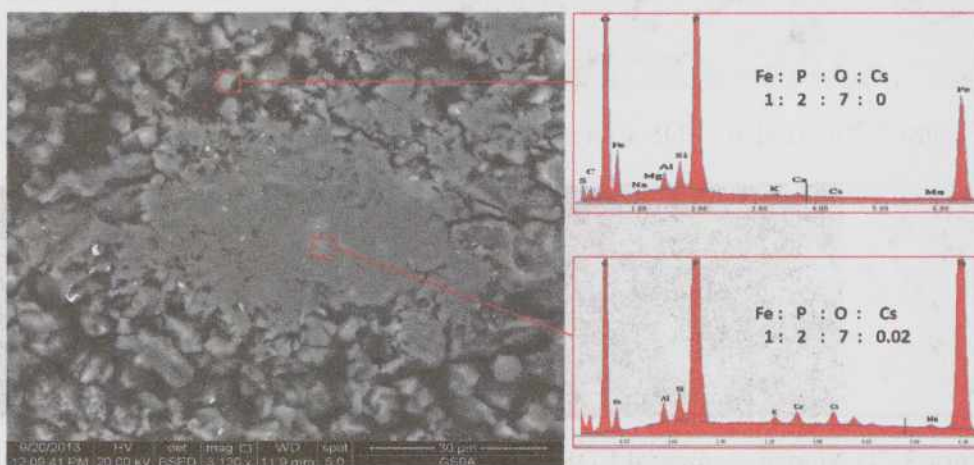


Figura 3.19: Análisis EDS sobre una sección del fosfato cerámico con SIM 2

Realizando un análisis EDS sobre distintas regiones de la matriz que contiene Cs, se verifica que su concentración es homogéneo y la proporción Fe:P:O:Cs es 1:2:6:0.02. Esta misma proporción fue encontrada en las regiones de máxima concentración del fosfato cerámico con SIM 2 ([Cs]=0.01 M). Es decir, se repite la misma proporción al aumentar la concentración de Cs, mientras que el cambio se encuentra en que ésta concentración es homogénea en el caso de SIM 3, por el alto contenido de Cs, mientras que en el cerámico con SIM 2 sólo se haya en regiones aisladas de la matriz fosfato.

3.4.3 Análisis Termogravimétrico

En la Figura 3.22 se muestra el análisis termogravimétrico de los cerámicos sintetizados sin y con simulante (SIM 2 y SIM 3). El eje izquierdo representa el cambio en la masa de la muestra al aumentar la temperatura, desde temperatura ambiente a 1000 °C. Los tres análisis muestran la misma tendencia; hay un primer cambio significativo (gran pendiente) alrededor de los 100 °C, llegando a un 97 % de su peso inicial aproximadamente. Luego un segundo cambio importante

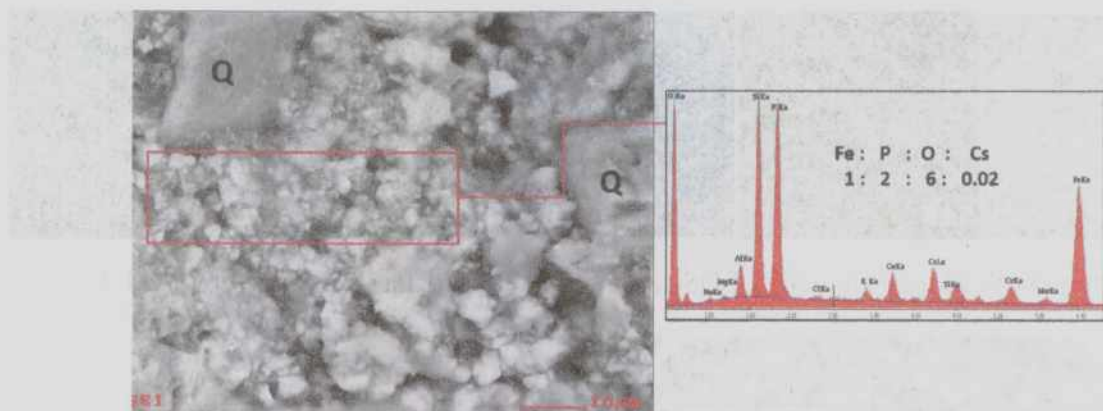


Figura 3.20: Análisis EDS sobre una sección del fosfato cerámico con SIM 3



Figura 3.21: Mapeo elemental EDS sobre el material fosfato cerámico con SIM 3

a los 200 °C donde la masa desciende a un 92 %. Estos dos cambios representan posiblemente pérdida de moléculas de agua de la matriz. A temperaturas mayores el cambio en la masa es gradual disminuyendo hasta un 88-90 %.

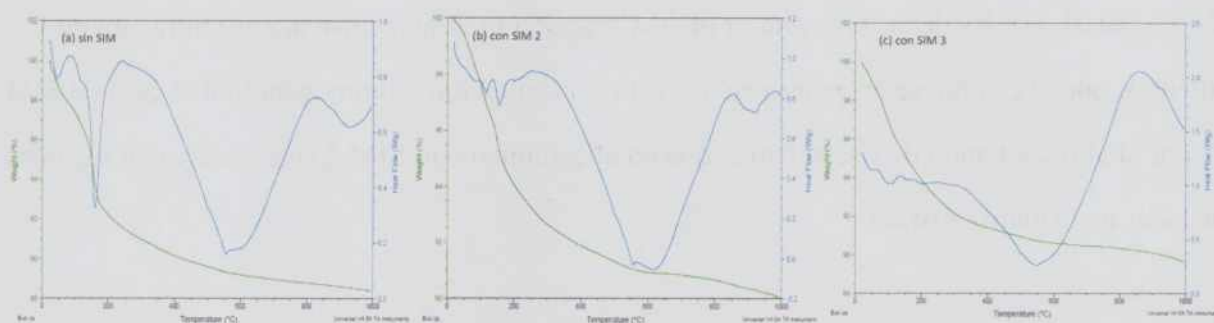


Figura 3.22: Diagramas de pérdida de masa (izquierda) y flujo de calor (derecha) en función de la temperatura, para las muestras (a) sin simulante (b) con SIM 2 y (c) con SIM 3.

El eje derecho representa el flujo de calor característico del material en función de la temperatura. Se puede ver que a la misma temperatura a la que suceden los dos cambios importantes en la masa, se registran picos de caída del flujo de calor que se interpretan como un cambio de estructura. El primer cambio poco significativo a 100 °C se puede decir que consiste en la elimi-

nación del agua residual contenida en la matriz. Mientras que el cambio a 200 °C es abrupto, esto es una conversión importante en la estructura, lo que se puede interpretar como la eliminación de agua de coordinación. Estas moléculas que forman parte relevante de la estructura cristalina, al eliminarse por la difusión que permite la temperatura, modifican la red de manera que repercute en el flujo de calor.

Luego una gran disminución del flujo se produce a partir de los 300 °C llegando a un mínimo en 600 °C lo que indica claramente un cambio de fase en el material. Para (a) y (b) se tiene un máximo del flujo calórico a los 600 °C luego del cambio, produciéndose una nueva transición de fase a los 930 °C con un descenso del flujo que se vuelve menos significativo con el aumento de la concentración de Cs. Para el fosfato cerámico con SIM 3 (c), el cambio de fase significativo ocurre a una temperatura mayor 750 °C, y luego de éste, el flujo calórico aumenta significativamente hasta 2.1 W/g, en comparación a los 0.85 W/g que llega (b) y 0.75 W/g de (a). Finalmente no se registra el cambio de fase luego de este ascenso, pero el flujo comienza a descender mostrando que ocurrirá una transición a temperaturas mayores de 1000 °C.

3.4.4 Resistencia a la Compresión

En la Figura 3.23 se compara la resistencia a la compresión representada por la presión máxima soportada por el monolito de material al momento de la fractura, corregido por superficie. Se muestra la calculada en experiencias previas para un monolito de cemento (Ordinary Portland Cement OCP) ya que suele ser la opción preferida para el tipo de residuos radiactivos considerados, por sus propiedades mecánicas y ciertas ventajas fisicoquímicas.

Se aprecia que se alcanza una presión máxima sobre el material sin simulante (28 ± 2 MPa) ligeramente menor a la del OPC (38 ± 1.5 MPa), pero sigue representando una resistencia mecánica importante. Con el agregado de SIM 1, el material baja casi 8 unidades la presión soportada, mientras que no hay diferencias significativas con el agregado de SIM 2. Esto indica que el agregado de distintos cationes repercute en su estructura de distintas maneras, obteniéndose una

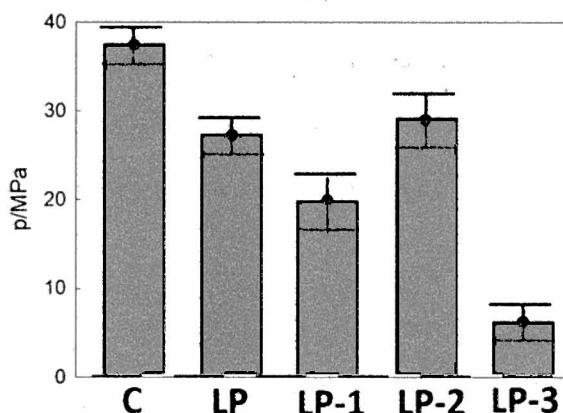


Figura 3.23: Resistencia a la compresión para distintos materiales

estructura más resistente en el caso del agregado de Cs^+ únicamente con respecto a Sr^{+2} , Co^{+2} y Ni^{+2} simultáneamente.

Por último el fosfato cerámico con SIM 3 presenta una pobre resistencia mecánica, soportando una presión máxima de (7.5 ± 1.5) MPa, lo que indica que el significativamente alto contenido de Cs modifica la estructura de las fases originales, generando una nueva, con baja consolidación que repercute de manera negativa en sus propiedades mecánicas.

3.4.5 Lixiviación

En las figuras a continuación se muestran los resultados de lixiviación a corto y mediano plazo. Inicialmente se evaluó la estabilidad acuosa de la matriz, mediante el análisis de la concentración en el lixiviante de los elementos Si, P y Fe, los principales componentes de la matriz, como muestra la Figura 3.24.

Por un lado, el Si es el que se encuentra en menor concentración en el lixiviante. Esto sucede dado que las fases en las que se halla, presentan muy baja solubilidad (cuarzo y silicatos). La solubilidad de estas fases no se ve afectada significativamente por el agregado de simulante a distintas concentraciones de Cs. Esto puede explicarse en base a que las fases de silicio no son

las que contienen la mayoría de los cationes agregados y aquellas que incorporan Cs siguen teniendo baja solubilidad. Las matrices pierden de un 2 a 3 % de su contenido en Si inicial a lo largo de una semana aproximadamente, estabilizándose.

Por otro lado el P es el que se haya en mayor concentración, ya que es el reactivo que se agrega en exceso para la síntesis del fosfato cerámico, por lo tanto no hay una gran diferencia en la disolución de P entre los materiales analizados. Sin embargo se observa una tendencia de mayor P disuelto con el aumento de la concentración de Cs en el simulante. Esta tendencia se ve claramente al analizar el Fe disuelto en el lixiviante; las matrices con mayor concentración de Cs en el simulante pierden una fracción mayor de Fe de su matriz. Esto demuestra que la incorporación de Cs al material afecta principalmente la lixiviación de las fases que contienen Fe y P, mientras que en mucha menor medida a las fases ricas en Si.

Las de baja concentración de Cs lixivian un 2-4 % de Fe y 5% de P inicial a lo largo de una semana, mientras que las de alto contenido de Cs un 6% de Fe y 6-7 % de P inicial.

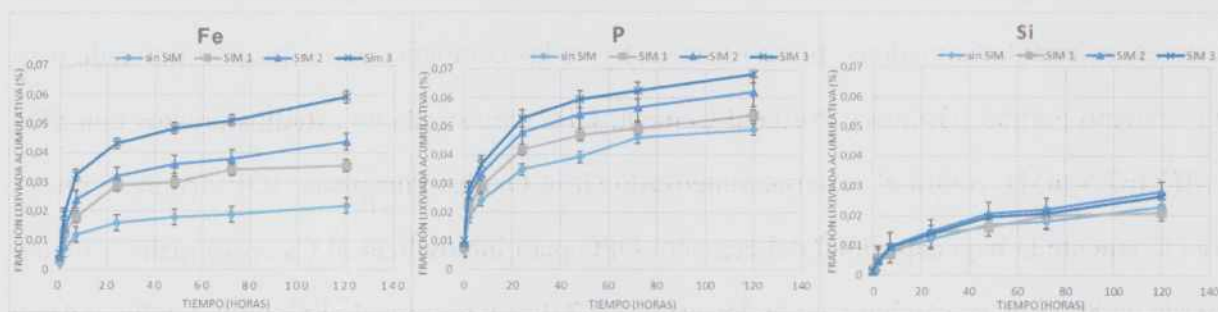


Figura 3.24: Fracción lixiviada acumulativa para distintos componentes de la matriz, de cada muestra

Se prosigue a analizar la lixiviación de Cs, de principal interés en este trabajo, para los materiales sintetizados (Figura 3.25). Para los fosfatos cerámicos con SIM 1, tanto como con SIM 2, no se detectó Cs en el lixiviante mediante FRX. Es decir, la concentración presente en estos casos fue menor al límite de detección del equipo para el Cs (0.03 ppm equivalente a un 0.017% del Cs lixiviado). Por esta razón es que se realizó un ensayo de lixiviación con la matriz de SIM 2 a 90

°C en vez de a temperatura ambiente. Considerando una temperatura de 90 ° se contempla, de manera conservativa, la potencia calórica que genera el decaimiento del radionucleído sobre el material. Para este caso, es posible detectar Cs disuelto en el lixiviando, el cual llega a disolver hasta casi un 10 % del Cs inicial, dado que esta mayor temperatura aumenta la solubilidad de las fases que lo contienen. Finalmente, analizando el material con SIM 3 ($[Cs]=0.5\text{ M}$), la fracción lixiviada es significativamente alta respecto a los casos anteriores, llegando a disolver casi un 30 % de la carga de Cs inicial en una semana.

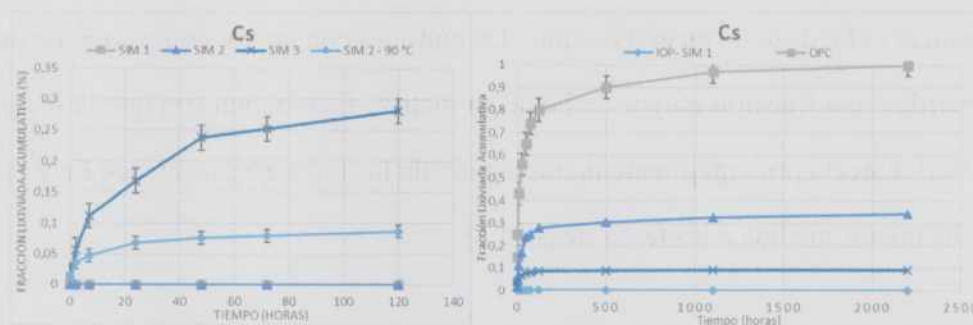


Figura 3.25: Fracción lixiviada acumulativa para Cs, de cada muestra a medio (izquierda) y largo plazo (derecha)

Luego, en la Figura 3.25 (izquierda) se muestra la evolución de los procesos de lixiviación anteriores, extendidos a mediano plazo (3 meses) y se las compara con la fracción lixiviada para un cemento normal (Ordinary Portland Cement, OPC) registrada en estudios previos con SIM 1 ($[Cs]=7.5\text{ mM}$), contra el material sintetizado (Iron Oxides Phosphate, IOP). Aquí se muestra claramente la baja capacidad del cemento OPC para inmovilizar al Cs en su matriz, el cual pierde un 80 % de su carga inicial en los primeros 7 días y termina de lixiviar la totalidad de su contenido en Cs a los 3 meses. Mientras que el fosfato cerámico con SIM 1 de 7.5 mM y SIM 2 de 0.01 M no se detecta Cs lixiviado a temperatura ambiente, llegando a 10 % para SIM 2 a $T=90\text{ °C}$ y a ~ 35 % para SIM 3.

Por último se compara en la Figura 3.26 la capacidad de retención de los cationes del SIM 1 ($[M^{2+}]=7.5\text{ mM}$, $M= Sr, Co, Ni$), además del Cs, para el material fosfato sintetizado contra el cemento OPC. El Sr^{2+} muestra una fracción lixiviada considerablemente menor en el material

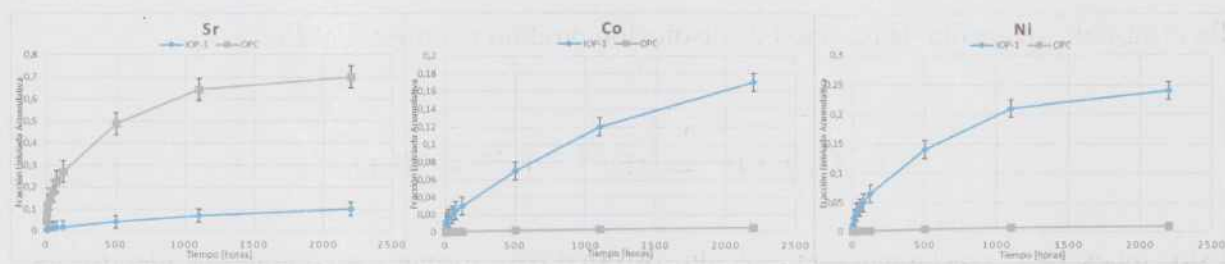
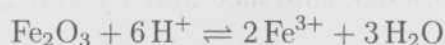


Figura 3.26: Fracción lixiviada acumulativa para Sr, Co, Ni, en el IOP comparado al OPC

fosfato (10 % en 3 meses) con respecto a OPC (70 % en 3 meses). Sin embargo para Co^{2+} y Ni^{2+} sucede de manera contraria; en OPC se pierde un 1 % aproximadamente de su carga inicial en cada caso al cabo de 3 meses, mientras que en el material fosfato un 17 % para Co^{2+} y 25 % para Ni^{2+} .

3.5 Análisis y conclusiones

Mediante la caracterización que se realizó sobre los materiales sintetizados, se esclarecieron distintos aspectos. Comenzando por el mecanismo de síntesis, el cual indica que las fases de fosfato se pueden formar inicialmente por una disolución parcial de las muestras para producir iones Fe^{3+} , gracias al pH del convertidor (~ 2.8). La reacción en el caso de hematita es:



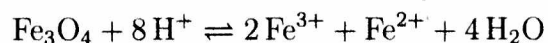
Estos Fe^{3+} iones pueden reaccionar con la especie predominante a este pH para formar el compuesto principal FP.



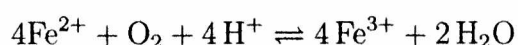
Como mostraron los difractogramas de rayos X, este compuesto puede trimerizar por una reacción catalizada por el medio ácido para formar otro fosfato férrico hidratado FP3.



En el caso de magnetita, la reacción de disolución produjo tanto Fe^{2+} y Fe^{3+} .



Estos iones Fe^{3+} reaccionan con el ácido fosfórico para formar los compuestos identificados anteriormente. Dado que no se identificó la presencia de $Fe(II)$ en los fosfatos generados, así como tampoco restos significativos de magnetita sin reaccionar, se puede asumir que el Fe^{2+} se oxida a Fe^{3+} , en presencia de oxígeno, de acuerdo a la reacción:



Estas reacciones requieren una cantidad apreciable de iones H^+ , alcanzable por el bajo pH que permite el H_3PO_4 utilizado.

La caracterización de la estructura cristalina de los materiales sintetizados mediante DRX permitió identificar las fases de estos fosfatos mencionados, y también mostró la presencia de las fases cuarzo y silicatos provenientes del polvo de ladrillo. Esto indica que estas fases son inertes a reacciones con el ácido fosfórico en las condiciones de síntesis.

La incorporación de Cs en el material, utilizando SIM 1 y SIM 2 no modificó la estructura de las fases de la matriz de manera significativa, mientras que con la alta concentración de SIM 3 se detectó la presencia de Cs en fases de fosfato mayoritariamente, así como silicatos en menor medida.

Un análisis microestructural permitió identificar la morfología de las fases involucradas, observar inhomogeneidades, y mediante EDS constatar el contenido elemental de cada una. Los cristales de fosfato de hierro muestran una forma hexagonal, mientras que ante la incorporación de Cs su morfología cambia a granos de menor tamaño y difusos.

Luego un análisis termogravimétrico mostró la presencia de aguas de coordinación en la estructura del cerámico que se eliminan a los 100 y 200 °C, y un cambio de fase a los 600 °C con un máximo en el flujo de transferencia de calor a los 800 °C.

Mediante ensayos de compresión se pudo calcular y comparar la resistencia mecánica de los materiales sintetizados, relativo al cemento. El fosfato cerámico presenta una resistencia comparable a éste último, la cual no varía significativamente con un agregado de simulante de hasta una $[Cs]=0.01$ M, pero disminuye drásticamente utilizando simulante de $[Cs]=0.5$ M. Esto indica que la incorporación de Cs en las fases de fosfato cerámico y silicatos empeora sus propiedades mecánicas.

Finalmente mediante los ensayos de lixiviación se evaluó la estabilidad acuosa a corto y mediano plazo de la matriz y su capacidad para retener tanto al Cs como a otros elementos presentes en el SIM 1 (Sr, Co y Ni). La matriz demostró ser muy poco soluble, como era esperable, sobre todo las fases de Si. El Cs mostró lixiviación por debajo del límite de detección del equipo de FRX para los casos de SIM 1 y SIM 2 a temperatura ambiente, mientras que realizando la lixiviación a $T=90$ °C del material con SIM 2 se pierde un 10 % de la carga inicial y a ~ 35 % para SIM 3 al cabo de 3 meses. Por último comparando la lixiviación del fosfato con SIM 1 contra cemento OPC con el mismo simulante, se ve que el OPC pierde el 80 % de la carga inicial de Cs al cabo una semana. También supera al OPC en capacidad de retención de Sr (10 % vs 70 %), aunque tiene menor capacidad de retención para Co y Ni. Aún así, la fracción lixiviada para estos últimos en el fosfato no superó el 17 % en el caso de Co y 25 % para Ni.

Capítulo IV

INMOBILIZACION DE RESINAS DE SILICOTITONATOS EN FOSFATOS CERÁMICOS

Como se dijo anteriormente, ^{137}Cs y ^{90}Sr son importantes radioisótopos productos de fisión y por lo tanto, varias décadas de actividad de investigación intensiva se han dedicado al desarrollo de materiales absorbentes que pueden extraer selectivamente estos isótopos de una gama de corrientes acuosas. Por ejemplo, el silicotitanato cristalino (CST) con la estructura de sitinakite, disponible comercialmente como IONSIV® IE911 (UOP), se ha utilizado para tratar flujos de desechos derivados del reprocesamiento de combustible gastado [41], descontaminación, operaciones como la limpieza de Fukushima [42] y la producción de isótopos médicos como la planta ^{99}Mo ubicada en la Comisión Nacional de Energía Atómica (CNEA). En el resto de este informe, CST se referirá específicamente a este material comercial.

Para la separación de ^{137}Cs , cuatro de los materiales más estudiados han sido hexacianoferratos, CST con la estructura de sitinakite, AMP-PAN y resorcinol formaldehído (RF). En esta lista se agregan nuevos materiales constantemente [44]. Aunque CST podría no ser el más selectivo de los materiales mencionados, tienen varias ventajas sobre otros medios de intercambio iónico,

incluida su capacidad para extraer tanto $^{137}\text{Cs}^+$ como $^{90}\text{Sr}^{2+}$ de soluciones moderadamente ácidas a altamente alcalinas y la posibilidad de ofrecer un manejo más fácil, ha atraído un interés considerable y ha sido ampliamente estudiado [45].

Las columnas de CST saturada con ^{137}Cs tendrían una dosis de radiación sustancial (Braun y Barker 2013) y, por lo tanto, tendrían que ser manejadas adecuadamente, y los contenidos deberían inmovilizarse para evitar la dispersión y evitar la liberación de material que contiene ^{137}Cs al medio ambiente después de transcurridos cientos de años después de los cuales existe la posibilidad de que se rompa un contenedor. También es importante que cualquier proceso que se adopte para condicionar tales desechos radioactivos sea simple y seguro desde un punto de vista radiológico. Muchas opciones se han explorado para el manejo al final de la vida útil de los intercambiadores de iones CST saturados de Cs.

Estos incluyen la conversión térmica directa a pollucita [46], vitrificación, HIPing y cementación. Las técnicas de vitrificación producen productos de desecho estables, pero son procesos de alta temperatura relativamente complejos que no son fáciles de implementar en un entorno de alta radiación. El primer problema sería que los gránulos de CST primero tendrían que eliminarse por completo de las columnas para su procesamiento. Dentro de los límites de una celda caliente altamente blindada, esta operación en sí misma podría ser difícil.

En contraste, la cementación es un proceso atractivo a temperatura ambiente que tiene las ventajas de ser de bajo costo y simple de implementar. Los principales inconvenientes son un gran aumento en el volumen de desechos y la capacidad relativamente pobre del cemento para retener $^{137}\text{Cs}^+$ y prevenir su lixiviación [47]. Esto se debe al hecho de que el hidrato de silicato de calcio que está presente en el cemento endurecido no tiene una fuerte afinidad por Cs^+ .

Por otro lado, la naturaleza altamente alcalina del ambiente de los poros del cemento y el amortiguamiento por portlandita facilitan la retención de especies como el carbonato y los metales

divalentes. Debido a su porosidad, se puede esperar que el cemento se degrade con el tiempo debido al transporte de especies reactivas dentro y fuera de los poros llenos de agua. También es bastante susceptible a la biodegradación [48]. Como resultado, los cementos más antiguos conocidos tienen apenas unos pocos miles de años y el grado de degradación de tales estructuras es significativo. Es por esta razón que se pretende el estudio de la matriz sintetizada de fosfato cerámico de hierro para la inmovilización de las resinas CST cargadas con Cs.

4.1 Síntesis

4.1.1 Intercambio iónico

Las perlas CST granuladas utilizados en este trabajo fueron IONSIV™ IE-911 (también conocido como IONSIV™ R9120-B) y fueron suministrados por Honeywell UOP (Des Plaines, IL 60017, EE.UU.). El material tiene la fórmula ideal $\text{HNaTi}_2\text{SiO}_7 \times 4 \text{H}_2\text{O}$.

Los Cs-CST fueron preparadas por agitación de 40 g de CST con 160 ml de solución 0,15 M en CsNO_3 y 0.13 M en NaOH, durante 10 días en un matraz cerrado herméticamente a temperatura ambiente, en un agitador de plataforma[41]. La cantidad de Cs en esta solución estaba en exceso de la capacidad de intercambio iónico teórica de la CST. El Cs remanente en la solución sobrenadante se analizó utilizando FRX con el fin de calcular la carga de CST. El sólido se separó de la solución sobrenadante por sedimentación y no fue lavado. El sólido se dejó secar a temperatura ambiente con el fin de imitar las condiciones en una aplicación real, donde la filtración y lavado de la CST no se llevarían a cabo. la captación de Cs se corroboró mediante WDXRF (Bruker, S8 Tiger) dando una carga de 72 mg Cs/g de CST, justo por debajo del rango publicado de 95 - 105 mg Cs /g CST determinado por adsorción isoterma. Este valor acordó dentro del 10 % con el valor calculado a partir de la concentración del sobrenadante de la solución de Cs.

4.1.2 Inmovilización en matriz Fosfato Cerámico

Para llevar a cabo la inmovilización de la resina en la matriz fosfato cerámico sintetizada anteriormente, se realizó la preparación del mismo utilizando la resina como parte de los reactivos sólidos (junto con polvo de ladrillo y magnetita). Es decir, del total de 10 g de reactivos sólidos usados en la síntesis, un porcentaje del mismo correspondió a la carga de resina, manteniendo la relación 13:2 de polvo de ladrillo y magnetita. Se estudiaron distintos porcentajes de carga de CST: 5 %, 10 %, 15 %, 20 %, 30 %, 40 %, 50 %. La resistencia mecánica alcanzada en cada caso representó su propiedad limitante, ya que a medida que se aumenta la carga en el material sus propiedades mecánicas empeoran. Cabe aclarar en este punto, que el simulante consiste en el Cs incorporado en las resinas CST, antes de inmovilizar.

4.2 Caracterización

4.2.1 Resistencia a la Compresión

Se comenzó estudiando la resistencia a la compresión de los materiales para las distintas cargas de resina, ya que como se dijo es su propiedad limitante. En la Figura 4.1 se muestra de manera comparativa la máxima presión alcanzada para cada uno, hasta fractura, con su respectiva corrección por superficie. Para cargas bajas, la resistencia no tiene diferencia significativa con la matriz de fosfato cerámico sin resina. A partir de 15 % ocurre una leve disminución progresiva hasta una carga de 30 % llegando a ~ 20 MPa. Aumentando la carga a un 40 % hay una caída abrupta en la presión a ~ 10 MPa, bajando 7 MPa al 50 % de carga. Estos resultados muestran que se conserva una resistencia mecánica comparable a los materiales utilizados para inmovilización de residuos, incorporando hasta un 30 % de carga de CST. Considerando esto, se caracterizaron sólo los materiales con 20 % y 30 % de carga, mediante SEM, TGA y se realizó el ensayo de lixiviación a 90 °C.

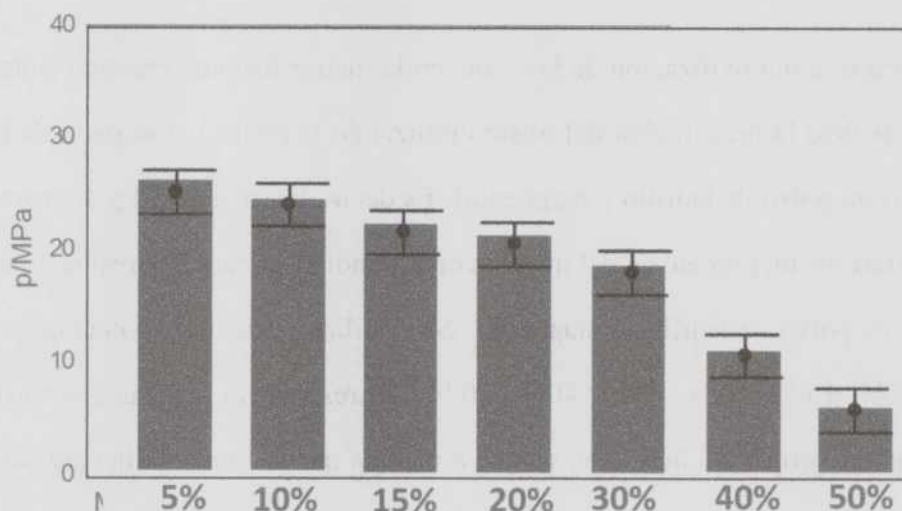


Figura 4.1: Resistencia a la compresión para distintas cargas de resina en IOP

4.2.2 Análisis Microestructural y EDS

La Figura 4.2 muestra la visualización mediante SEM de un corte del material sintetizado con 30 % en carga de CST sin contenido de Cs. Se diferencian las esferas de la resina con una superficie circular y homogénea, con tono claro, incluidas dentro del material fosfato. Se realizó un mapeo sobre esta región mediante EDS, el cual se muestra en la Figura 4.2. En primer lugar, las resinas son fácilmente reconocibles por el alto contenido de Ti, mientras que hay mayor concentración de Si en las fases de cuarzo de la matriz cerámica. Un aspecto importante a señalar es la alta incorporación de P proveniente del ácido fosfórico a las resinas, como también la concentración de Fe presente en las mismas, disminuyendo hacia el centro.



Figura 4.2: Mapeo elemental EDS sobre el material CST en IOP sin carga de Cs

Luego se realizó un mapeo sobre una muestra con carga 30 % de resinas con contenido de Cs, el

cual se muestra en la Figura 4.2. Además de lo mencionado anteriormente se observa la presencia de Cs. La mayor concentración de Cs se encuentra dentro de las resinas inmovilizadas, pero también está presente en la matriz cerámica. Por lo que se puede decir que al realizar la síntesis del material y dada la incorporación de ácido fosfórico en las resinas, parte del contenido de Cs difunde a la matriz de inmovilización.

4.2.3 Análisis Termogravimétrico

Se realizó el mismo análisis termogravimétrico que para la matriz de fosfato cerámica, esta vez con las muestras cargadas con resina al 20 y 30 %, como muestra la Figura 4.3. El comportamiento en la pérdida de masa en función de la temperatura es análogo al de la matriz fosfato, con cambios significativos dados por la eliminación de aguas de coordinación a 100 y 200 °C. Sin embargo, el flujo de calor decrece aún para la máxima temperatura alcanzada, sin diferenciarse un claro cambio de fase.

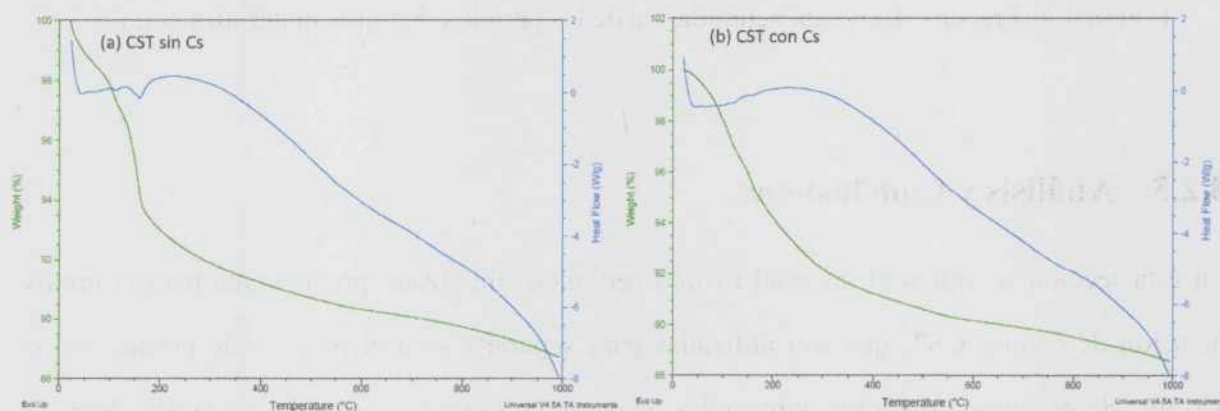


Figura 4.3: Análisis termogravimétrico realizado sobre los monolitos de IOP con 20 % (izquierda) y 30 % (derecha) de carga en CST

4.2.4 Lixiviación

Se realizó el ensayo de lixiviación a $T=90\text{ }^{\circ}\text{C}$ para muestras de resinas CST cargadas con Cs, sin inmovilizar (Cs-CST) e inmovilizadas con una carga de 20 % y 30 %. Los resultados de este ensayo se muestran en la Figura 4.4, donde se ve que la Cs-CST sin inmovilizar pierde

ligeramente por encima del 7 % de su carga inicial de Cs, mientras que para la resina inmovilizada en IOP la fracción lixiviada se reduce a un 6 % para ambos porcentajes de carga analizados. Entre 20 y 30 % de carga de CST la principal diferencia está en la cinética de lixiviación. Se puede concluir que a mayor porcentaje de carga de resina en IOP, aumenta la velocidad de lixiviación del Cs.

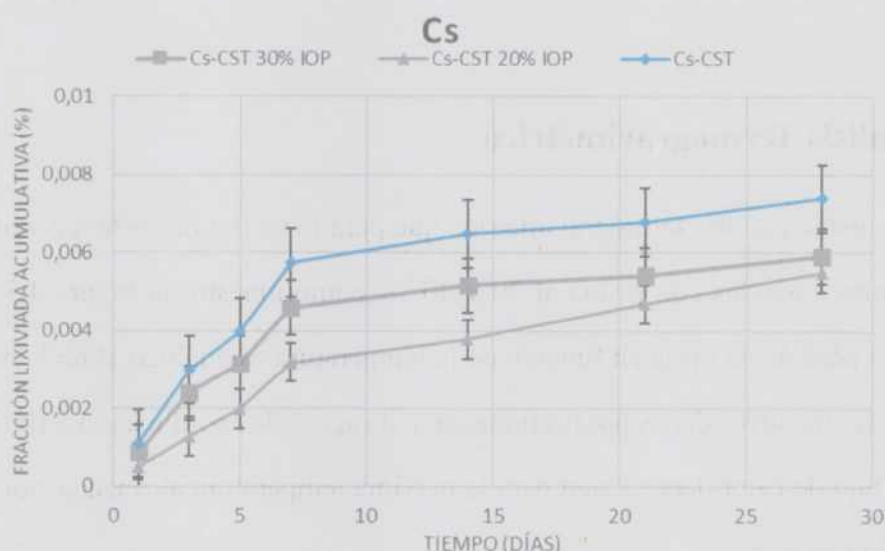


Figura 4.4: Fracción lixiviada acumulativa de Cs para los distintos materiales con CST

4.2.5 Análisis y Conclusiones

En esta sección se aplicó el material fosfato cerámico sintetizado previamente para la inmovilización de resinas CST, que son utilizadas para separar Cs en el proceso de producción de Mo-99. Se ensayaron distintos porcentajes de carga de la resina variando desde 5 % hasta 50 %, obteniendo una resistencia mecánica aceptable (P_{max} = 20- 30 MPa) hasta un 30 % de carga, empeorando abruptamente a valores por encima de éste.

Se realizó una caracterización sobre los materiales IOP con 20 y 30 % de carga en CST. Se analizó su microestructura identificando la interacción de las resinas con el IOP. Mediante un mapeo se evaluó la distribución elemental sobre el material; el interior de las resinas mostró un muy alto contenido de Ti como era esperable, pero también se encontró alto contenido de P, y en menor

medida Fe. Esto indica que durante la síntesis ingresa ácido fosfórico así como los cationes de Fe que han sido disueltos, esto podría dar la posibilidad de reacción entre las interfases. A su vez, parte del Cs contenido en las resinas Cs-CST se libera y se incorpora a la matriz inmovilizante.

Un análisis termogravimétrico mostró la tendencia característica del IOP en cuanto a la eliminación de sus aguas de coordinación a 100 y 200 °C. Sin embargo, en este caso, para ambos porcentajes de cargas de CST no se identificó un cambio de fase a temperaturas por debajo de 1000 °C.

Finalmente el ensayo de lixiviación a 90 °C durante un mes mostró la alta capacidad de CST de retener Cs aún en temperatura, así como la eficiencia del material IOP para inmovilizarlo en su matriz. Que se haya llegado a una fracción lixiviada menor en la resina inmovilizada indica una capacidad de intercambio iónico del material, capaz de retener a los iones Cs^+ que salieron de la CST. Además, la carga de resina en el material modifica su velocidad de lixiviación, aumentando con el contenido de CST en IOP.

Capítulo V

HIPPING DE FOSFATOS CERÁMICOS

El prensado isostático en caliente (Hot Isostatic Pressing, HIP) es un proceso de fabricación utilizado para reducir la porosidad de los materiales y aumentar la densidad de muchos materiales cerámicos. Esto mejora las propiedades mecánicas del material y su viabilidad.

En este proceso se somete a un componente, a elevadas temperatura y presión de gas isostática en un recipiente contenedor de alta presión. El gas de presurización más utilizado es el argón (se utiliza un gas inerte, de manera que el material no reaccione químicamente). Luego la cámara se calienta, haciendo que la presión dentro del recipiente aumente mucho. Muchos sistemas emplean bombeo del gas asociado para lograr el nivel de presión necesaria. La presión se aplica al material por igual en todas las direcciones (de ahí el término "isostático")[49].

Para la fabricación de piezas de fundición, el gas inerte se aplica a presiones comprendidas entre 7350 psi (50,7 MPa) y 45.000 psi (310 MPa), siendo la más común una presión de 15.000 psi (100 MPa). Se precalienta el material a un rango de temperaturas de °482 C para piezas de fundición de aluminio a 1320 °C para superaleaciones de níquel.

Es necesario aislar la porosidad del medio de presurización por lo que se recurre a:

- Encapsular en una bolsa cerrada capaz de impermeabilizar al material compacto y trans-

mitir presión.

- Alcanzar mediante sinterización previa un estado de porosidad cerrada (proceso Sinter-HIP en un ciclo, o bien prensado isostático en caliente en un horno después de sinterizar en otro horno previo). Estos ciclos son largos (hasta 4 horas) y la encapsulación resulta laboriosa.

Cuando las piezas de fundición son tratadas con presión isostática en caliente, la aplicación simultánea de calor y presión elimina los vacíos internos y la microporosidad mediante una combinación de la deformación plástica, fluencia, y la unión por difusión, por lo que este proceso mejora la resistencia a la fatiga de los componentes. Las aplicaciones principales son la reducción de la microcontracción, la consolidación de los metales en polvo, la fabricación de composites de cerámica y el recubrimiento con metales. El prensado isostático en caliente también se utiliza como parte de la sinterización (metalurgia de polvos) y el proceso para la fabricación de materiales compuestos de matriz metálica.

Su ventaja principal es que las piezas tienen casi el cien por cien de la densidad nominal del material empleado, poseen una buena unión metalúrgica entre las partículas, con estructura granular y, por ello, buenas propiedades mecánicas isotrópicas. Este método permite trabajar con piezas de mayor tamaño que otros métodos de procesamiento de materiales.

Dada su capacidad de mejorar las propiedades mecánicas, pero sobre todo el aumento de densidad dado por la reducción de volumen del material original al producto, se puede pensar en el HIPping de residuos radiactivos sólidos con el objetivo de obtener matrices mejoradas mecánicamente y bajar el volumen de residuos, puntos claves en la gestión.

5.1 Síntesis

En esta sección se propuso realizar un prensado isostático en caliente sobre el material IOP sintetizado anteriormente. El análisis termogravimétrico permitió decidir la temperatura de trabajo, ya que se identificó un cambio de fase a los 600 °C con máximo de flujo calórico a los 800 °C, ésta última fue la temperatura seleccionada para el proceso.

Fue necesaria la construcción de una lata cilíndrica de acero inoxidable de aproximadamente 5 cm de diámetro por 5 cm de alto, con tapa de la cual se extiende un tubo cilíndrico con un orificio para introducir la muestra. Esta geometría es necesaria para un proceso de calentamiento y vacío previo al HIPping.

En cuanto a la muestra, se utilizó IOP sin simulante, y con SIM 2. En cada caso el material IOP sintetizado se pulverizó y se transfirió al almacenamiento en seco listo para llenar una lata de HIP de acero inoxidable, utilizando el sistema diseñado previamente. La siguiente etapa consiste en sellar el puerto de llenado y la evacuación de la lata. Luego de realizar vacío durante 3 horas llevando la rampa de temperatura hasta 300 °C, la lata se cierra herméticamente. Este proceso de calentamiento y vacío es para eliminar los gases dentro de la lata y entre el polvo de IOP.

La lata de acero inoxidable sellada se coloca en un ACOP (Paquete de contención activa), un dispositivo de seguridad que proporciona otra capa de protección para el buque HIP y el entorno que lo rodea en el caso de que se produzca una falla.

El ACOP se transfiere al recipiente HIP y se procesa de la siguiente manera:

- Primeros pasos de vacío, llenado de argón y venteo sucesivos para asegurar una atmósfera inerte
- Luego se incrementa la presión hasta 10.000 psi y la temperatura hasta 800°C.
- Se mantienen estas condiciones por dos horas y luego comienza a ventear el gas y refrigerar para bajar la presión y temperatura hasta los valores normales.

Durante el proceso HIPing se pueden lograr fácilmente reducciones de volumen significativas de más del 50 % del volumen inicial. Luego, la lata herméticamente sellada se descarga de la ACOP, se inspecciona su integridad y se procede a su apertura mediante un torno de mano.

5.2 Caracterización

5.2.1 Estructura Cristalina

Se realizó un análisis por difracción de rayos X de polvo para las muestras consolidadas con y sin simulante. No mostraron diferencias apreciables, lo que se suponía dado que para el material de partida tampoco las hubo, suponiendo que la concentración de Cs no es suficiente para producir cambios importantes en su estructura cristalina. El difractograma obtenido para la muestra sin simulante se representa en la Figura 5.1 de manera comparativa con el del fosfato sin HIPing.

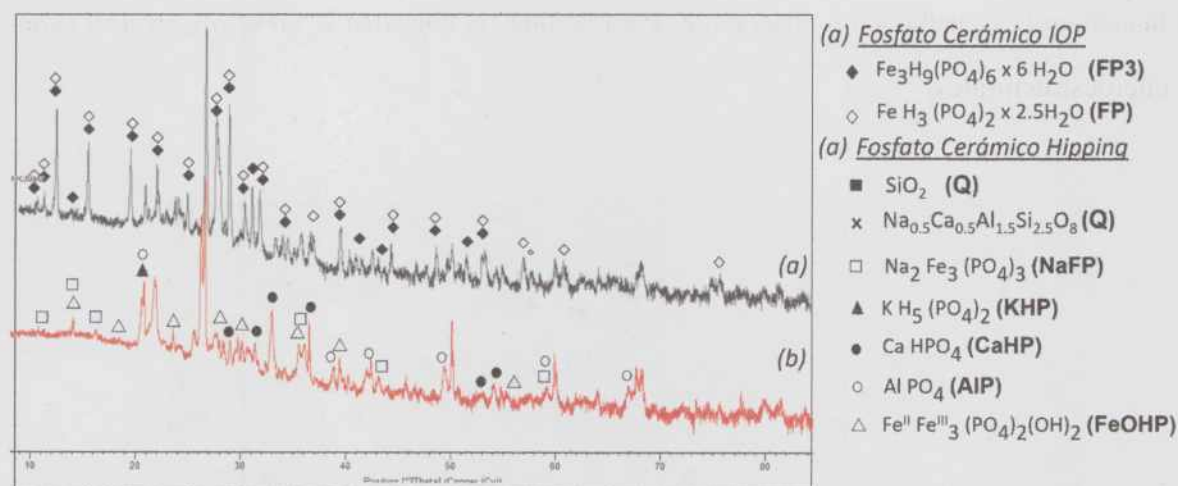


Figura 5.1: Difractograma de RX para el material IOP Hipping (b) y no-HIPping (a).

El primer aspecto a señalar es que los picos característicos de las fases de fosfato de hierro caracterizadas anteriormente prácticamente no están presentes, lo que indica un importante cambio de estructura. Sólo algunos picos correspondientes al cuarzo se conservan de un material al otro. Muchas nuevas fases se pueden identificar en el material luego del HIPping como se señaló an-

teriormente. Muchas de estas fases no tienen una información completa de sus características cristalográficas en las bibliotecas del software de análisis DRX, por lo que imposibilita la cuantificación. Sin embargo se puede ver que todas estas fases consisten en fosfatos, pero además de obtenerse una nueva fase de fosfato de hierro, se han formado cantidades identificables de fosfatos con otros cationes, como Ca^{2+} , K^+ , Na^+ y Al^{3+} . De esta manera el prensado isostático en caliente posibilitó la formación de fosfatos con cationes que se encontraban mayoritariamente en las fases de silicatos del material.

5.2.2 Análisis Microestructural y EDS

Luego se realizó la visualización del material resultante en SEM, como se muestra en la Figura 5.2. En primer lugar se ve la interfaz acero inoxidable-matriz IOP HIPping, no se distingue a priori una reacción entre los materiales. Por otro lado la matriz del material resultante muestra ser muy homogénea en relación al material de partida, sin poros ni irregularidades apreciables. No se distinguen granos individuales producto de la sinterización producida durante el HIPping culminando en la consolidación observable. Para la muestra con SIM 2, no se observaron cambios microestructurales.

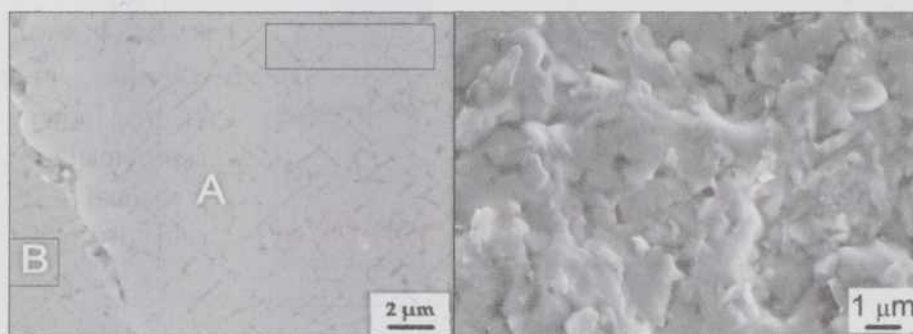


Figura 5.2: Análisis microestructural SEM sobre el material IOP HIPping a distintas magnificaciones

Se prosiguió a realizar un mapeo elemental mediante EDS para analizar la interacción de la interfaz, así como la homogeneidad de la matriz con SIM 2, como se representa en la Figura 5.3. Se detecta un muy alto contenido de Fe sobre el acero inoxidable (B) relativo a la matriz del

material (A). El contenido tanto de Fe, P, Si y Cs resultó ser muy homogéneo, sin identificarse los picos de concentración de cada uno dependiendo de las fases como se mostró para el material base. Esto es producto de la consolidación en las condiciones trabajadas y las nuevas fases alcanzadas, que converge en un material muy homogéneo.

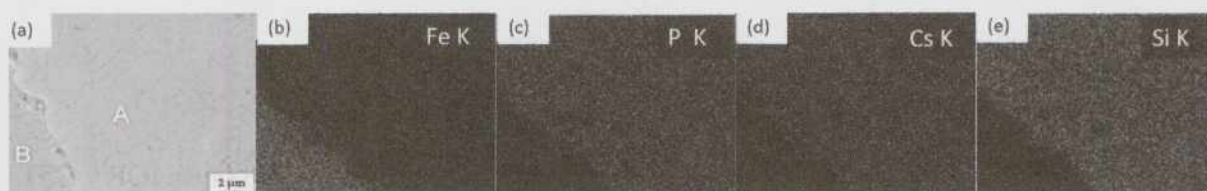


Figura 5.3: Mapeo elemental EDS sobre el material IOP HIPping

5.2.3 Resistencia a la Compresión

Se realizaron ensayos de compresión sobre el material con y sin simulante, y se comparó con los obtenidos previamente. El material IOP HIPping soporta presiones máximas de compresión superiores a los 50 MPa (51.5 ± 1.5), sin tener diferencias sustanciales con el agregado de simulante. Esto supera significativamente a la resistencia mecánica del cemento y es comparable con las de matrices SYNROC (45-60 MPa).

5.2.4 Lixiviación

Finalmente se realizó el ensayo de lixiviación a 90 °C sobre el material IOP HIP con SIM 2. Los resultados de la lixiviación de Cs se muestran en la Figura 5.4 de manera comparativa con el IOP sin prensado, y la resina CST inmovilizada en IOP al 20 %. Se puede ver una mejora sustancial en el contenido de Cs lixiviado al cabo de aproximadamente un mes, para el IOP HIPping respecto al resto, llegando a una pérdida del ~ 0.5 % de la carga inicial de Cs. Considerando que corresponde a una lixiviación a temperatura asumiendo el calentamiento del material en condiciones de decaimiento, de un elemento fácilmente lixiviable, es un valor extremadamente bajo.

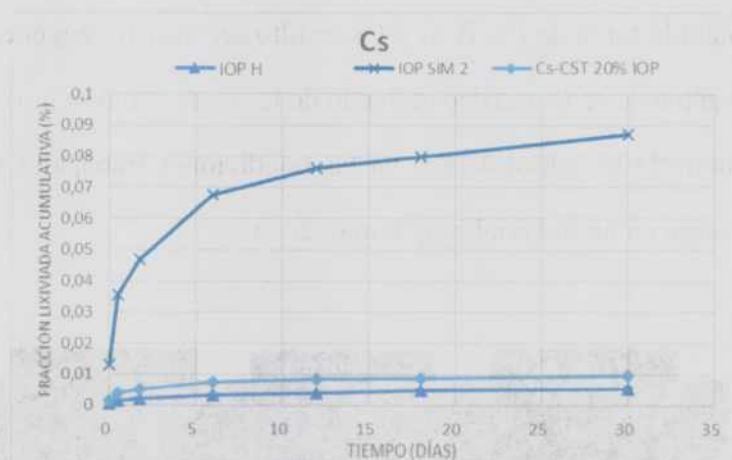


Figura 5.4: Comparación de la fracción lixiviada de Cs para IOP HIPping, contra IOP y CST

5.2.5 Análisis y Conclusiones

En esta etapa se pudo realizar el prensado isostático en caliente del material IOP anteriormente sintetizado, mediante la definición de la temperatura de proceso a partir del análisis termogravimétrico previo. Esto permitió obtener un material íntimamente consolidado el cual se caracterizó en cuanto a su estructura cristalina. El análisis de DRX mostró la ausencia de las fases de fosfatos de hierros presentes en el material base y la aparición de nuevas fases. Estas nuevas fases indicaron la posibilidad de migración de los cationes presentes en los silicatos del material de partida, permitiendo la formación de nuevos fosfatos.

La visualización en SEM permitió observar la consolidación lograda, alta homogeneidad y casi ausencia de poros. Mientras que el análisis EDS mostro que la interfaz acero-matriz no reaccionó deliberadamente, como también la presencia homogénea de los elementos en el IOP HIPping, incluso el contenido de Cs, a diferencia del IOP sin prensado.

El ensayo de resistencia a la compresión realizado mostró muy altos valores de presión alcanzada, superando ampliamente al IOP sin prensar, al cemento, y teniendo un valor comparable al de los materiales SYNROC (> 50 MPa). Por último el ensayo de lixiviación a 90°C mostró una muy alta retención de Cs en la matriz, perdiendo al cabo de un mes apróx. menos de 0.5 % su carga inicial.

Capítulo VI

CONCLUSIONES GENERALES

En este trabajo se planteó el objetivo de llevar a cabo la síntesis de un material capaz de retener Cs con el fin de inmovilizar corrientes de residuos radiactivos de ^{137}Cs . Para esto se proyectó como tipo de material un fosfato cerámico, y se prefirió que sea de hierro basándose en disponibilidad y bajo costo de la materia prima, además de bibliografía presente.

Se pudo realizar la síntesis del material fosfato cerámico de hierro a partir de polvo de ladrillos, magnetita y ácido fosfórico. En primer lugar se optimizó la composición teniendo en cuenta la resistencia mecánica alcanzada y una significativa proporción de magnetita. La composición óptima elegida fue cada 8.67 g de polvo de ladrillo, 1.33 g de magnetita y 5 g de ácido fosfórico diluido 1:3.

Se simularon distintas concentraciones de residuos de Cs, incluyendo en SIM 1 otros cationes para preparar monolitos de IOP para cada uno. Sobre estos materiales sintetizados se realizaron caracterizaciones de su estructura cristalina, microestructura, termogravimetría, compresión y lixiviación.

Mediante la caracterización que se realizó sobre los materiales sintetizados, se pudo aclarar el mecanismo de síntesis. La disolución de los óxidos de hierro de los materiales de partida para

formar una fase de fosfato férrico que luego trimeriza. Dado que no se identificaron fases de Fe(II) se asume que éste se oxida en presencia de oxígeno al estar a un pH tan ácido, para aportar a la fase anterior.

El material obtenido contiene además alta cantidad de cuarzo y silicatos en su matriz, inertes en las condiciones de síntesis. La incorporación de Cs a concentraciones bajas y medias en el material, no modifica la estructura de las fases de la matriz de manera significativa, mientras que con la alta concentración (SIM 3) se detecta la presencia de Cs en fases de fosfato mayoritariamente, así como silicatos en menor medida.

La microestructura del cerámico obtenido presente inhomogeneidades, correspondientes a cristales de cuarzo, inmersos en la matriz del fosfato de hierro. Esta última fase está constituida por cristales hexagonales de aproximadamente 5 μm . Las fases con contenido de Cs muestran una morfología distinta con granos más pequeños y difusos.

Se determinó la presencia de aguas de coordinación en la estructura del cerámico que se eliminan a los 100 y 200 °C, y un cambio de fase a los 600 °C con un máximo en el flujo de transferencia de calor a los 800 °C.

El fosfato cerámico presenta una resistencia a la compresión comparable a la del cemento, la cual no varía significativamente con un agregado de simulante en baja y media concentración, pero disminuye drásticamente utilizando una concentración alta. Esto indica que la incorporación de Cs en las fases de fosfato cerámico y silicatos empeora sus propiedades mecánicas.

Analizando la lixiviación de los materiales se verificó que la matriz es muy poco soluble, como era esperable, sobre todo las fases de Si. El Cs mostró lixiviación por debajo del límite de detección del equipo de FRX para los casos de SIM 1 y SIM 2 a temperatura ambiente, mientras que realizando la lixiviación a $T=90\text{ °C}$ del material con SIM 2 se pierde un 10 % de la carga inicial

y a $\sim 35 \%$ para SIM 3 al cabo de 3 meses. Comparando la lixiviación del fosfato con SIM 1 contra cemento OPC con el mismo simulante, se ve que el OPC pierde el 80 % de la carga inicial de Cs al cabo una semana. También supera al OPC en capacidad de retención de Sr, aunque tiene menor capacidad de retención para Co y Ni.

De esta parte del trabajo se puede decir, que se ha logrado sintetizar un material que es capaz de retener Cs en las concentraciones alcanzadas tanto a nivel nacional (SIM 1) como las máximas concentraciones alcanzadas a nivel mundial (SIM 2) en los residuos radiactivos provenientes de producción de Mo-99. Dicho material tiene propiedades mecánicas comparables al cemento, el cual es la alternativa de inmovilización de este tipo de corriente de residuos en gran parte de los países, pero es superado ampliamente en su capacidad de retención por el IOP sintetizado.

En base a estos resultados se decidió utilizar esta matriz para inmovilizar resinas CST que son utilizadas para retener Cs en procesos como la separación de Mo-99. Se ensayaron distintos porcentajes de carga de la resina variando desde 5 % hasta 50 %, obteniendo una resistencia mecánica aceptable ($P_{max} = 20-30$ MPa) hasta un 30 % de carga, empeorando abruptamente a valores por encima de éste.

Mediante la caracterización de este material se encontró que durante la síntesis el ácido fosfórico y en menor medida cationes de Fe ingresan en la resina y parte del Cs contenido en ella se libera a la matriz. Esto repercute en la lixiviación de los materiales ya que durante el ensayo de lixiviación a 90 °C la resina CST inmovilizada en la matriz de IOP mostró menos cantidad lixiviada de Cs que CST sin inmovilizar. El resultado indica una capacidad de intercambio iónico del material, capaz de retener a los iones Cs^+ que salieron de la CST. Además, la carga de resina en el material modifica su velocidad de lixiviación, aumentando con el contenido de CST en IOP. Este material a diferencia del IOP base, no presenta un cambio de fase a temperaturas por debajo de 1000 °C.

Como objetivo final del proyecto se propuso aprovechar que el IOP presenta un cambio de fase a

600 °C, para realizar un prensado isostático en caliente, a fin de mejorar las propiedades mecánicas, de lixiviación y reducir el volumen del residuo resultante.

Mediante el HIPping del IOP se obtuvo material íntimamente consolidado, con nuevas fases presentes, dado que las condiciones de trabajo permitieron a cationes presentes en los silicatos migrar y formar fases fosfatos. Además se obtuvo una microestructura sin poros, muy homogénea y sin apreciable reacción con el material del recipiente, mostrando una distribución elemental y sobre todo del Cs homogénea en toda la matriz.

El material obtenido además alcanzó valores muy altos de presión máxima de compresión, superando ampliamente al IOP sin prensar, al cemento, y teniendo un valor comparable al de los materiales SYNROC (> 50 MPa).

Finalmente, el IOP HIPping mostró una muy alta retención de Cs en la matriz frente a la lixiviación a 90 °C, perdiendo al cabo de un mes aprox. menos de 0.5 % su carga inicial, frente a $\sim 0.8\%$ para CST y $\sim 10\%$ para IOP.

Se han logrado cubrir los objetivos del proyecto obteniendo resultados muy prometedores y dando la posibilidad de generar un material que pueda ser profundamente estudiado y adaptado a gran escala de producción, para así poder tratar estas corrientes de residuos líquidos que son acumulados en el país a la espera de una matriz de inmovilización óptima.

REFERENCIAS

- [1] Ahn, J., Apted, M. J.: Geological Repository Systems for Safe Disposal of Spent Nuclear Fuels and Radioactive Waste, Woodhead Publishing, Oxford, 792 pp. (2011).
- [2] USDOE. The Evaluation and Selection of Candidate High-Level Waste Forms, US Department of Energy Report DOE/TIC 11611, Savannah River Operations Office, Aiken, SC (1982).
- [3] Hench, L. L., Clark, D. E., Campbell, J.: High level waste immobilization forms. Nucl. Chem. Waste Manage. 5, 149 (1984).
- [4] Lutze, W., Ewing, R. C. (Eds.): Radioactive Waste Forms for the Future, North Holland, Amsterdam, Netherlands (1988).
- [5] Donald, I. W., Metcalfe, B. L., Taylor, R. N. J.: Review: the immobilisation of high level radioactive wastes using glasses and ceramics. J. Mater. Sci. 32, 5851 (1997).
- [6] Donald, I. W.: Waste Immobilization in Glass and Ceramic Based Hosts: Radioactive, Toxic and Hazardous Wastes, John Wiley Sons Ltd, Chichester, West Sussex, UK (2016).
- [7] Lumpkin, G. R.: Ceramic waste forms for actinides. Elements 2, 365 (2006).
- [8] Ewing, R. C.: Ceramic matrices for plutonium disposition. Prog. Nucl. Energy 49, 635 (2007).
- [9] Weber, W. J., Navrotsky, A., Stefanovsky, S., Vance, E., Vernaz, E.: Materials science of high-level nuclear waste immobilization. MRS Bull. 34, 46 (2009).

- [10] Vance, E. R., Perera, D. S., Moricca, S., Aly, Z., Begg, B. D.: Immobilisation of ^{129}I by encapsulation in tin by hot-pressing at 200 C. *J. Nucl. Mater.* 341, 93 (2005).
- [11] Ringwood, A. E., Kesson, S. E., Ware, N. G., Hibberson, W., Major, A.: Immobilisation of high level nuclear reactor wastes in SYNROC. *Nature* 278, 219 (1979).
- [12] Ewing, R. C., Weber, W. J., Lian, J.: Nuclear waste disposal – pyrochlore ($\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$): nuclear wasteform for the immobilization of plutonium and “minor” actinides. *Appl. Phys. Rev.* 95, 5949 (2004).
- [13] Oelkers, E. H., Montel, J.-M.: Phosphates and nuclear waste storage. *Elements* 4, 113 (2008).
- [14] Dacheux, N., Clavier, N., Podor, R.: Versatile monazite: resolving geological records and solving challenges in materials science: monazite as a promising long-term radioactive waste matrix: benefits of high-structural flexibility and chemical durability. *Am. Mineral.* 98, 833 (2013).
- [15] Schlenz, H., Heuser, J., Neumann, A., Schmitz, S., Bosbach, D.: Monazite as a suitable actinide waste form. *Z. Krist.* 228, 113 (2013).
- [16] Burakov, B. E., Yagovkina, M. A., Zamoryanskaya, M. V., Petrova, M. A., Domracheva, Y. V., Kolesnikova, E. V., Nikolaeva, L. D., Garbuzov, V. M., Kitsay, A. A., Zirlin, V. A.: Behavior of actinide host-phases under self-irradiation: zircon, pyrochlore, monazite, and cubic zirconia doped with Pu-238. In: S. V. Krivovichev (Ed.), *Minerals as Advanced Materials*, Springer, Berlin, Heidelberg (2008), p. 209.
- [17] Deissmann, G., Neumeier, S., Modolo, G., Bosbach, D.: Durability of potential plutonium wasteforms under repository conditions. *Mineral. Mag.* 76, 2911 (2012).
- [18] Carter, M. L., Stewart, M. W. A., Vance, E. R., Begg, B. D., Moricca, S., Tripp, J.: HIPed tailored ceramic waste forms for the immobilization of Cs, Sr, and Tc. In: *Proceedings GLOBAL 2007*, Boise, ID, USA (2007), p. 1022.

- [19] Angeli, F., McGlinn, P., Frugier, P.: Chemical durability of hollandite ceramic for conditioning cesium. *J. Nucl. Mater.* 380, 59 (2008).
- [20] Hartmann, T., Alaniz, A. J., Antonio, D. J.: Fabrication and properties of technetium-bearing pyrochlores and perovskites as potential waste forms. *Procedia Chem.* 7, 622 (2012).
- [21] Nenoff, T. M., Krumhansl, J. L., Gao, H. H., Rajan, A., McMahon, K.: Iodine waste form summary report. Sandia National Laboratories Report SAND2007-6202, Albuquerque, New Mexico and Livermore, California (2007).
- [22] Gras, J. M., Do Quang, R., Masson, H., Lieven, T., Ferry, C., Poinssot, C., Debes, M., Delbecq, J. M.: Perspectives on the closed fuel cycle – implications for high-level waste matrices. *J. Nucl. Mater.* 362, 383 (2007).
- [23] Clavier, N., Podor, R., Dacheux, N.: Crystal chemistry of the monazite structure. *J. Eur. Ceram. Soc.* 31, 941 (2011).
- [24] Poitrasson, F., Oelkers, E., Schott, J., Montel, J.-M.: Experimental determination of synthetic NdPO₄ monazite end-member solubility in water from 21C to 300C: implications for rare earth element mobility in crustal fluids. *Geochim. Cosmochim. Acta* 68, 2207 (2004).
- [25] Oelkers, E. H., Poitrasson, F.: An experimental study of the dissolution stoichiometry and rates of a natural monazite as a function of temperature from 50 to 230 C and pH from 1.5 to 10. *Chem. Geol.* 191, 73 (2002).
- [26] Ewing, R. C., Wang, L. M.: Phosphates as nuclear waste forms. *Rev. Mineral. Geochem.* 48, 673 (2002). 30. Meldrum, A., Boatner, L. A., Weber, W. J., Ewing, R. C.: Radiation damage in zircon and monazite. *Geochim. Cosmochim. Acta* 62, 2509 (1998).
- [27] Meldrum, A., Boatner, L. A., Ewing, R. C.: A comparison of radiation effects in crystalline ABO₄-type phosphates and silicates. *Mineral. Mag.* 64, 185 (2000).
- [28] Ewing, R. C., Meldrum, A., Wang, L. M., Wang, S.: Radiation induced amorphization. *Rev. Mineral. Geochem.* 39, 319 (2000).

- [29] Anthony, J. W., Bideaux, R. A., Bladh, K. W., Nichols, M. C. (Eds.): Handbook of Mineralogy, Mineralogical Society of America, Chantilly, VA, USA (2000). <http://www.handbookofmineralogy.org/>.
- [30] Mesbah, A., Clavier, N., Elkaim, E., Gausse, C., Kacem, I. B., Szenknect, S., Dacheux, N.: Monoclinic form of the rhabdophane compounds: REEPO₄ · 0.667H₂O. Cryst. Growth Des. 1, 5090 (2014).
- [31] Ni, Y. X., Hughes, J. M., Mariano, A. N.: Crystal chemistry of the monazite and xenotime structure. Am. Mineral. 80, 21 (1995).
- [32] Shannon, R. D.: Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. Acta Crystallogr. A32, 751 (1976).
- [33] Boatner, L. A.: Synthesis, structure and properties of monazite, pretilite and xenotime. Rev. Mineral. Geochem. 48, 87 (2002).
- [34] Dutrow, B. and Clark, C. (2017). X-ray Powder Diffraction (XRD). [online] Techniques.
- [35] M. Ipohorsky, Microscopía Electrónica de Barrido, apuntes de Maestría en Ciencia y Tecnología de Materiales, Instituto Sabato.
- [36] TA Instruments, SDT-Q600, Thermal analysis.
- [37] PerkinElmer, "Thermogravimetric Analysis (TGA)", A beginner's guide.
- [38] ANS. (1986). ANS 16.1. American National Standard Measurement of the Leachability of Solidified Low-Level Radioactive Wastes by a Short-Term Procedure. La Grange Park, IL: American Nuclear Society.
- [39] Bruker, S2 Picofox, Benchtop TXRF Spectrometer.
- [40] Curi, Rodrigo F, Luca Vittorio. In-column immobilization of Cs-saturated crystalline silicotitanates using phenolic resins. 2017

- [41] D. Kingery, "Fundamental Study of Phosphate Bonding in Refractories: II, Cold-Setting Properties," *J. Am. Ceram. Soc.*, 33 [5] 242–50 (1950).
- [42] T. Finch and J. H. Sharp, "Chemical Reactions between Magnesite and Aluminum Orthophosphate to Form Magnesite–Phosphate Cements," *J. Mater. Sci.*, 24, 4379–86 (1989).
- [43] J. Ando, T. Shinada, and G. Hiraoka, "Reactions of Monoaluminum Phosphate with Alumina and Magnesite," *Yogyo Kyokaishi*, 82, 644–49 (1974).
- [44] Wang, J.; Wan, Z. *Prog. Nucl. En.* 2015, 78, 47-55.
- [45] Abdel Rahman RO, Zaki AA (2011) Comparative study of leaching conceptual models: Cs leaching from different ILW cement based matrices. *Chem Eng J* 173(3):722–736. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.08.038>
- [46] Abdel Rahman RO, Zaki AA, El-Kamash AM (2007) Modeling the longterm leaching behavior of ^{137}Cs , ^{60}Co , and $^{152,154}\text{Eu}$ radionuclides from cement-clay matrices. *J Hazard Mater* 145(3):372–380. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.11.030>
- [47] *Environ Sci Pollut Res* Andrews MK, Workman PJ (1999) Glass formulation development for the immobilization of high-level waste coupled with cesium-loaded crystalline silicotitanate. *Ceram Trans* 93:171–177
- [48] : David R. Lide, ed., *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, Internet Version 2005, CRC Press, Boca Raton, FL, 2005. If a specific table is cited, use the format: "Physical Constants of Inorganic Compounds", in *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, Internet Version 2005, David R. Lide, ed., <http://www.hbcpnetbase.com>, CRC Press, Boca Raton, FL, 2005.
- [49] Thenmozhi, T Nadella, Rasajna Rajesh, Megala Nannepaga, John Sushma. (2019). Biosynthesis and Characterization of Iron Oxide Nanoparticles via *Syzygium*. 5. 587-592. [10.30799/jnst.178.19050103](https://doi.org/10.30799/jnst.178.19050103).

- [50] J. J. Beltrán · F. J. Novegil · K. E. García · C. A. Barrero. On the reaction of iron oxides and oxyhydroxides with tannic and phosphoric acid and their mixtures (2000) 5. 587-592.
- [51] Carter, M. L., Gillen, A. L., Olufson, K., Vance, E. R.: HIPed tailored hollandite waste forms for the immobilization of radioactive Cs and Sr. J. Am. Ceram. Soc. 92, 1112 (2009).