



**DETERMINACIÓN DE ACTIVIDAD ALFA TOTAL Y BETA
TOTAL EN RESIDUOS RADIATIVOS LÍQUIDOS
PROVENIENTES DE LA PRODUCCIÓN DE Mo-99
UTILIZANDO UN DETECTOR DE CENTELLEO SÓLIDO**

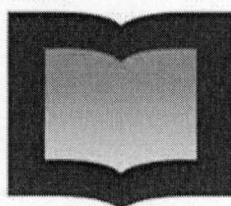
ESPECIALIZACIÓN EN RADIOQUÍMICA Y APLICACIONES NUCLEARES

Estudiante: Ing. Lucas Dos Santos

Director: Esp. Ing. Aníbal Coppo

Co-Directora: Lic. Daniela Di Lello

Julio 2023



UNSAM
UNIVERSIDAD
NACIONAL DE
SAN MARTÍN

RESUMEN

La caracterización de los residuos radiactivos es un paso muy importante dentro de las etapas de para la gestión de los residuos radiactivos, dado que puede influir en las etapas posteriores como el acondicionamiento, el almacenamiento y la disposición final (Ferreira, Ferreira, Araujo, & Marumo, 2013).

Esta caracterización debe proporcionar información confiable para satisfacer los requerimientos regulatorios basados en el análisis radiológico y químico de muestras de residuos representativas (IAEA, 2007).

Es por ello que el propósito de este trabajo es presentar los procedimientos adoptados para la preparación de muestras de residuos líquidos procedentes de las etapas de disolución y purificación del proceso de producción de Mo-99 y su detección en un sistema que utiliza un centellador sólido (ZnS:Ag) como detector.

A tal fin, y en pos de verificar la aplicabilidad de esta técnica, se prevé la comparación de resultados obtenidos a través de la cuantificación de las actividades alfa total y beta total de dichas corrientes, medidas con un contador de centelleo sólido y con un detector de centelleo líquido.

ABSTRACT

The characterization of radioactive waste is a very important step within the stages of radioactive waste management, since it can influence subsequent stages such as conditioning, storage and final disposal (Ferreira, Ferreira, Araujo, & Marumo, 2013).

This characterization should provide reliable information to meet regulatory requirements based on radiological and chemical analysis of representative waste samples (IAEA, 2007).

For these reasons, the purpose of this work is to present the procedures adopted for the preparation of liquid waste samples from the dissolution and purification stages of the Mo-99 production process and their detection in a system using a solid scintillator (ZnS:Ag) as detector.

Finally, in order to verify the applicability of this technique, the comparison of results obtained through the quantification of the total alpha and total beta activities of these streams, measured with a solid scintillation counter and with a liquid scintillation detector, is foreseen.

ÍNDICE GENERAL

RESUMEN	1
ABSTRACT	2
ÍNDICE GENERAL	3
ÍNDICE DE FIGURAS	4
ÍNDICE DE TABLAS	4
CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN	6
1.1. INTRODUCCIÓN	6
1.2. ANTECEDENTES	9
1.3. OBJETIVOS	10
CAPÍTULO 2. MARCO EMPIRICO	11
2.1. MARCO LEGAL Y REGULATORIO	11
2.2. MARCO CONCEPTUAL	13
2.2.1. PROCESO DE PRODUCCIÓN DE Mo-99	13
2.2.2. CLASIFICACIÓN DE LOS RR LÍQUIDOS GENERADOS EN LA PRODUCCIÓN DE Mo-99	16
CAPÍTULO 3. MARCO EXPERIMENTAL	19
3.1. MUESTRAS DE RESIDUOS	19
3.2. CALIBRACIÓN DEL EQUIPO BERTHOLD LB 2046	20
3.3. PREPARACIÓN DE MUESTRAS	25
3.4. SISTEMAS DE DETECCIÓN	28
CAPÍTULO 4. RESULTADOS	30

4.1. MEDICIONES DE ACTIVIDADES EN RESIDUOS REALES	30
--	-----------

CONCLUSIONES	35
---------------------	-----------

REFERENCIAS	38
--------------------	-----------

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. <i>Blanco de Uranio-Aluminio.</i>	15
Figura 2. <i>Recipientes utilizados para el almacenamiento de los residuos radiactivos líquidos en el AGE.</i>	18
Figura 3. <i>Alícuotas obtenidas del muestreo de las etapas de digestión y purificación. Elaboración propia.</i>	19
Figura 4. <i>Fuentes de calibración preparadas.</i>	23
Figura 5. <i>Fuente de referencia de Am-241.</i>	24
Figura 6. <i>Dilución de las muestras de las etapas de digestión y purificación.</i>	26
Figura 7. <i>Evaporación de muestra mediante lámpara Infrarroja.</i>	26
Figura 8. <i>Residuo en el portamuestra del equipo de centelleo sólido obtenido mediante evaporación.</i>	27
Figura 9. <i>Detector de Centelleo Sólido Berthold LB 2046.</i>	28
Figura 10. <i>Detector de Centelleo Líquido TriCarb 3110TR Elmer.</i>	29
Figura 11. <i>Actividades alfa total y beta total en muestras del procedo de digestión y purificación.</i>	32
Figura 12. <i>Actividades beta total en muestras del procedo purificación</i>	33
Figura 13. <i>vidades beta total en muestras del proceso digestión.</i>	33

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. <i>Identificación de muestras. Elaboración propia.</i>	20
Tabla 2. <i>Información certificada de Am-241, proporcionada en el certificado.</i>	21
Tabla 3. <i>Información certificada de Sr-90, proporcionada en el certificado.</i>	21
Tabla 4. <i>Información certificada de Cs-137, proporcionada en el certificado.</i>	22
Tabla 5. <i>Información certificada de Co-60, proporcionada en el certificado.</i>	22

Tabla 6. <i>Eficiencias teóricas y calculadas.</i>	23
Tabla 7. <i>Información certificada de la fuente Am-241, proporcionada en el certificado.</i>	24
Tabla 8. <i>Pesadas de muestras realizadas con balanza analítica.</i>	27
Tabla 9. <i>Actividades e incertidumbres de las muestras medidas por centelleo sólido.</i>	30
Tabla 10. <i>Actividades alfa y beta de las muestras experimentales.</i>	31

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN

1.1. Introducción

Las actividades nucleares generan residuos radiactivos (RR) de diferentes características, que deben ser gestionados en forma segura en cada una de las etapas y procesos (IAEA, Handling and Processing of Radioactive Waste from Nuclear Applications, 2001).

La Ley N° 25.018, REGIMEN DE GESTION DE RESIDUOS RADIATIVOS, menciona en su Artículo 7° que la COMISION NACIONAL DE ENERGIA ATOMICA (CNEA) establecerá los criterios de aceptación y las condiciones de transferencia de los residuos radiactivos que sean necesarios para asumir la responsabilidad que le compete, los que deberán ser aprobados por la AUTORIDAD REGULATORIA NUCLEAR (ARN) (Nacional, 2020).

A fin de cumplir con la mencionada Ley el Programa Nacional de Gestión de Residuos Radiactivos (PNGRR) ha establecido Requerimientos de Aceptación para los residuos radiactivos que se almacenan el Área de Gestión Ezeiza (AGE). El sistema de gestión implica:

- Establecer un proceso para la caracterización de los residuos radiactivos generados durante toda la gestión.
- Identificar los requerimientos de caracterización y margen de error sobre la base de costo beneficio.
- Considerar las diferentes etapas de gestión: generación, segregación, transporte, almacenamiento, acondicionamiento, disposición y desmantelamiento.
- Identificar las diferentes corrientes y categoriza los residuos.
- Contribuir a la minimización en la generación de los residuos radiactivos y la optimización de procesos de acondicionamiento que conduzcan a la reducción de volumen.

Los parámetros a evaluar durante la caracterización de los residuos incluyen:

- Volumen y cantidad.
- Propiedades químicas.
- Propiedades físico-mecánicas.
- Propiedades biológicas.
- Propiedades térmicas.
- Radionucleidos.
- Actividad.
- Concentración de actividad.

Asimismo, la caracterización involucra datos relacionados con parámetros de procesamiento y gestión de calidad:

- Identificación de la corriente de residuo.
- Descripción del proceso que lo origina.
- Fecha de colección del residuo y localización del mismo.
- Nombre de los grupos y de las personas involucradas en cada paso.
- Referencias a procedimientos.
- Trazabilidad de materiales.
- Entrenamientos y calificaciones de las personas involucradas.
- Fechas de análisis.
- Criterios de aceptación para ensayos de control de calidad.
- Resultados de los ensayos de control de calidad.
- Frecuencia requerida de los ensayos de control de calidad.

Todas las corrientes de residuos radiactivos que se generen como resultado de cierta actividad contendrán diferentes radionucleidos con diferentes actividades totales y diferentes concentraciones de actividad por lo que cada una de ellas deberá ser caracterizada radiológicamente a fin de aportar información para poder realizar la evaluación de seguridad a largo

plazo y para un caso específico. La mayor parte de los radionucleidos de interés no emiten radiación gamma o si lo hacen sus energías son bajas como asimismo el porcentaje de emisión por lo que se encuadran dentro de la categoría de radionucleidos difíciles de medir. Por lo tanto, la caracterización no es sencilla requiriendo la inversión en recursos humanos capacitados y equipamiento costoso además de consumir mucho tiempo.

La caracterización de residuos radiactivos se basará en:

- Conocimiento del proceso.
- Examen y ensayos no destructivos.
- Análisis destructivo.

Por otra parte, las determinaciones a realizar pueden agruparse en:

- Determinaciones directas:
 - métodos no destructivos para radionucleidos de fácil medición por espectrometría gamma.
 - métodos destructivos por extracción de muestras para isótopos radiactivos de difícil medición (ensayos radioquímicos).
 - aplicación de factores de escala o Concentraciones Medias de Actividad para radionucleidos de difícil medición.
- Determinaciones indirectas: Métodos teóricos de correlación de actividad – tasa de dosis para radioisótopos de fácil medición.

El inventario de radionucleidos a ser declarados en cada corriente es numeroso y variado (emisores alfa, beta, gamma). Si bien algunos de ellos son fáciles de determinar mediante ensayos no destructivos o destructivos, la mayoría son de difícil determinación siendo necesario llevar adelante ensayos destructivos en laboratorio o bien emplear códigos de cálculo (Manzini, 2002).

1.2. Antecedentes

El Departamento de operaciones de la Gerencia del PNGRR de CNEA es responsable del almacenamiento y tratamiento de los residuos radiactivos. Donde la caracterización de los residuos es una etapa importante para la gestión, cerca del Área Gestión Ezeiza (AGE) sector del CAE se ubica el Laboratorio de Caracterización Radiológica de Residuos Radiactivos (LABCAR), que está destinado al control y verificación de los residuos históricos presentes y de los residuos que ingresan, realizar la caracterización radiológica de muestras de residuos acondicionados y no acondicionados de diferentes generadores para ser almacenados en el AGE (Nacional Q. i., 2014).

En partículas serán de interés las muestras provenientes de las etapas de digestión y purificación del proceso de producción de Mo-99, la caracterización de las mismas consiste en la actualidad en la realización de mediciones mediante espectrometría Gamma (detector Canberra de GeHP) y centelleo líquido de partículas alfa y beta.

1.3. Objetivos

El objetivo principal del trabajo consiste en el desarrollo de procedimientos adoptados para la puesta a punto un sistema de medición para la cuantificación de las actividades alfa y beta total en residuos líquidos de forma rápida y económica, utilizando un centellador sólido (ZnS:Ag). Este método diferirá de otras aplicaciones de detección al centrarse en los siguientes parámetros: durabilidad y accesibilidad de materiales y equipos, vida útil y almacenamiento de reactivos y producción de residuos radiactivos de difícil gestión.

CAPÍTULO 2. MARCO EMPIRICO

2.1. Marco legal y regulatorio

El marco legal aplicable a la gestión de desechos radiactivos se integra con disposiciones de la Constitución Nacional y con la normativa dictada por el Congreso Nacional, especialmente, la Ley N° 24.804 que regula la Actividad Nuclear, la Ley N° 25.018 , que establece el Régimen de Gestión de Residuos Radiactivos y la Ley N° 25.279 que aprobó la Convención Conjunta sobre Seguridad en la Gestión del Combustible Gastado y sobre Seguridad en la Gestión de Desechos Radiactivos, además de diversas leyes relacionadas con la actividad nuclear a través de las cuales nuestro país se adhiere a tratados, convenciones, acuerdos y convenios internacionales. Asimismo, de acuerdo con el régimen federal de gobierno adoptado coexisten diversas normas de orden provincial y municipal que inciden en el desarrollo de la gestión de desechos radiactivos y combustibles gastados en el país (Nacional S. i., 2020).

La Ley de la Actividad Nuclear asigna a la CNEA la propiedad de los combustibles gastados y la responsabilidad de la gestión de los residuos radiactivos.

La misma Ley responsabiliza a la CNEA por la clausura (retiro de servicio) de las centrales nucleares y de toda otra instalación relevante (Instalaciones Clase I).

A su vez la Ley N° 25.018, designa a la CNEA como autoridad de aplicación para desarrollar todas las actividades relacionadas con la gestión de residuos radiactivos, creando el Programa Nacional de Gestión de Residuos Radiactivos (PNGRR), responsable de llevar adelante el Plan Estratégico específico.

Por otra parte, la misma Ley crea la Autoridad Regulatoria Nuclear (ARN), sucesora del Ente Nacional Regulador Nuclear, con funciones de

regulación y fiscalización de la actividad nuclear en materia de seguridad radiológica y nuclear, protección física y salvaguardias. Asimismo, le da facultades para la fiscalización del uso de materiales nucleares, el licenciamiento de personas e instalaciones y la verificación de salvaguardias internacionales (ARN, 2021).

En el requerimiento regulatorio RQ-47 del año 2013 la ARN solicitó a los operadores de reactores de investigación la caracterización debiendo determinar e informar, como mínimo, la actividad y concentración de actividad de los siguientes isótopos: H-3, Sr-90, Co-60, Cs-137 y Alfa total. Los radionucleidos a determinar deben seleccionarse considerando las características propias de la corriente de residuos que cada generador produce, es posible considerar que los isótopos listados en el RQ-47 representan una base para la caracterización de otras corrientes de residuos como las provenientes de la producción de Mo-99, sobre los que la ARN no se ha expedido, pudiéndose luego y en función de los resultados obtenidos incrementar el número de radionucleidos a informar. El objetivo es que se caractericen adecuadamente los residuos, haciendo hincapié en aquellos radionucleidos de períodos de semidesintegración largos (alfa y beta puros) de importancia en las últimas etapas de la gestión de los residuos radiactivos (almacenamiento, posterior tratamiento y disposición final).

2.2. Marco Conceptual

2.2.1. Proceso de producción de Mo-99

En el año 1985 la Comisión Nacional de Energía Atómica comenzó con la producción comercial de Mo-99 en su Planta de Producción de Radioisótopos por fisión (PPRF), ubicada en el Centro Atómico de Ezeiza, en las cercanías del reactor RA-3, con el objetivo de cubrir las necesidades nacionales. La instalación cuenta con 4 celdas blindadas, dos de ellas con blindaje de 30 cm de Plomo y dos con 20 cm de blindaje. Todas las celdas están equipadas con telemanipuladores. En un principio, se utilizaron blancos de aleación de Aluminio con Uranio enriquecido al 90% en U-235, con dimensiones de (13 x 3.6 x 0.15) cm. Con el paso del tiempo, creció la preocupación mundial sobre el uso de Uranio de alto enriquecimiento y su relación con las políticas de no-proliferación nuclear. Por este motivo, el abastecimiento de Uranio 90 % proveniente del exterior del país se vio imposibilitado. Se sumó además, un agotamiento en el inventario existente. Por consiguiente, la CNEA tuvo que comenzar a trabajar en el desarrollo de blancos con menos de 20 % de U-235, a fin de no detener su producción y poder seguir cubriendo la demanda del mercado. En 1994 se desarrolló un programa para producir este tipo de combustible. Inicialmente, se utilizó siliciuro de Uranio como material de los blancos, pero causaba inconvenientes en la disolución en un medio alcalino y, además, afectaba los procesos de purificación del Mo-99. Luego comenzó a utilizarse Aluminuro de Uranio, que presentó un comportamiento más adecuado frente al proceso de producción. En el año 2002, comenzaron a utilizarse los nuevos blancos de bajo enriquecimiento, obteniendo resultados comparables con los que se venían logrando anteriormente, modificando levemente el proceso radioquímico de producción. Los blancos fueron desarrollados por la División Elementos Combustibles para Reactores de Investigación (ECRI) del Departamento Combustibles Nucleares del Centro Atómico de Constituyentes. Se preparan utilizando una fase dispersa de Aluminuro de

Uranio en aluminio, alcanzándose una densidad de 3 g U/cm^3 de dispersión. En la etapa inicial del proceso de producción de Mo-99, los blancos se disponen en el reactor y se exponen al flujo neutrónico. Una vez transcurrido el tiempo de irradiación (4 días), los blancos irradiados se deja decaer por 9 horas y se trasladan hacia las celdas calientes ubicadas en la Planta de Producción de Molibdeno por Fisión, mediante la utilización de un carro con blindaje de Plomo. Una vez transportadas, se procede la disolución del blanco y la posterior separación y purificación del Molibdeno. Los blancos irradiados se disuelven en una solución de Na(OH) 3,5 M a temperatura ligeramente menor que el punto de ebullición. El tiempo de disolución es de aproximadamente 2 horas. Luego de este periodo, se procede al enfriamiento con una velocidad de 1°C/min hasta llegar a los 40°C . Si el enfriamiento es muy brusco, se produce un precipitado que perjudica la calidad y cantidad del producto final. La solución se filtra, obteniéndose un filtrado y un precipitado. Este último contiene gran cantidad de productos de fisión, insolubles en medio alcalino.

Inicialmente, la reacción de disolución se llevó a cabo disolviendo 1 blanco en la solución 3,5 M de Na(OH) , obteniéndose una concentración de Aluminio de 0,3 %. Al modificar el proceso, se logró disolver luego 12 blancos en el mismo volumen de solución de Na(OH) , alcanzando una concentración de Aluminio de 3,3 %. El filtrado es una solución alcalina que contiene Molibdeno, Aluminio y productos de fisión solubles tales como Iodo. El precipitado se almacena en el Depósito Central de Material Fisionable Especial Irradiado (DCMFEI), una de las instalaciones que opera el Programa Nacional de Gestión de Residuos Radiactivos (PNGRR) en el Área de Gestión Ezeiza (AGE), ubicada también en el CAE. En el proceso de disolución se generan gases, principalmente Hidrógeno, que son forzados por una corriente de nitrógeno gaseoso a través de tanques con carbono activado. Luego de varias semanas de retención, los gases son evacuados a la atmósfera. En la siguiente etapa de separación, se siembra el filtrado obtenido en la etapa anterior (la solución que contiene el Mo-99) en dos

columnas que contienen dos tipos diferentes de resinas de intercambio iónico: una retiene el Mo-99 y la siguiente el I-131; el eluido resultante de la siembra, se descarta. Este eluido constituye el residuo líquido de alta tasa de dosis generado en el proceso. Luego se recuperan el Molibdeno por nueva elución de la columna con una solución de Sulfato de Sodio alcalina, dejando el Yodo retenido en la resina. La solución de Molibdeno en medio de Sulfato de Sodio, se purifica utilizando una columna más. El eluido resultante de esta etapa de purificación, constituye el residuo líquido de baja tasa de dosis generado en la producción de Mo-99, que es el residuo de interés para este informe de beca. Antes del ingreso a la última etapa, la solución se calienta hasta ebullición, luego se enfría a temperatura ambiente y se ajusta el pH entre 2,5 y 3,5. El último eluido se realiza con 30 ml de una solución amoniacal (D'Annunzio, 2013).

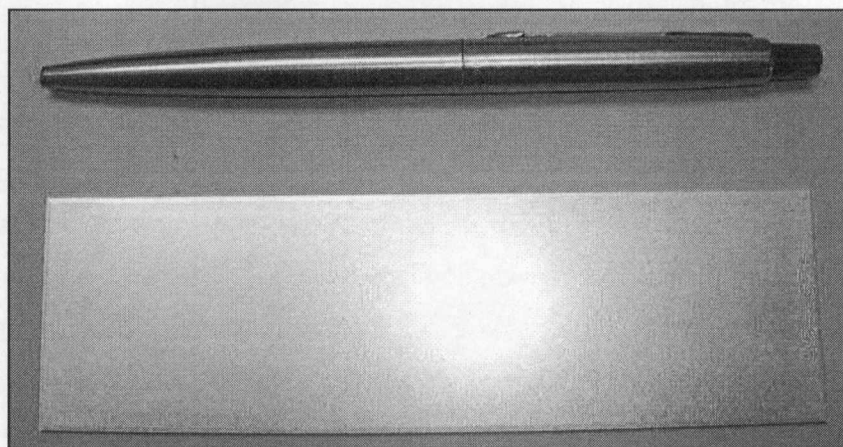


Figura 1. Blanco de Uranio-Aluminio.

2.2.2. Clasificación de los RR líquidos generados en la Producción de Mo-99

En la planta de Planta de Producción de Radioisótopos por Fisión (PPRF) en función de los procesos que se realizan, se generan diferentes tipos de residuos radiactivos. Estos residuos se generan en el proceso de producción, en tareas de descontaminación, en tareas de mantenimiento, en elementos de protección personal usados por el personal, y en el desmantelamiento o cambio de algunas de sus instalaciones o equipos de operación (Cristini P., 2015). Se diferencian cualitativamente, en su forma física o química y en los radionucleidos intervinientes, y cuantitativamente en el nivel de actividad. Los residuos generados en la Instalación se clasifican en:

- Residuos radiactivos sólidos.
- Residuos radiactivos líquidos.
- Residuos radiactivos gaseosos.

Con respecto a los residuos radiactivos líquidos se dividen en:

a) Residuos líquidos de baja actividad específica Son los líquidos que se generan en la celda de purificación y los colectados en tareas de descontaminación fuera de celda. Para su gestión se vierten en contenedores para líquidos de acero inoxidable de 200 litros sin blindaje. Se debe realizar un análisis radioquímico (actividad gamma, beta y alfa) efectuado sobre una muestra representativa del mismo. Se informa el resultado del análisis al PNGRR al solicitar el servicio de gestión de residuos radiactivos. Se deben adjuntar los resultados de dicho análisis al formulario DGR correspondiente. Los contenedores para líquidos no deben tener una tasa de dosis equivalente ambiental en contacto superior a 2 mSv/h (Carranza E.C., 2015).

El nivel de contaminación superficial de los contenedores conteniendo residuos líquidos debe ser inferior a 4 Bq/cm² para emisores beta y gamma, e

inferior a $0,4 \text{ Bq/cm}^2$ para emisores alfa. Las Características Físicas y Químicas actuales son:

- Densidad: $1,14 \text{ Kg/dm}^3$.
- Na_2SO_4 : $11,7 \text{ \% m/m}$.
- NaOH : $1,8 \text{ \% m/m}$.
- NaNO_3 : $0,7 \text{ \% m/m}$.

Las Características Radiológicas actuales son :

- Cs-137: 10^3 Bq/g .
- Zr/Nb-95: 10^2 Bq/g .

b) Residuos líquidos de media actividad específica Son los líquidos que se generan en la celda de disolución, se encuentran almacenados en la Celda de Residuos de Disolución. Para su gestión se transfieren a contenedores para líquidos de acero inoxidable de 200 litros dentro de un tambor de 400 litros con blindaje de plomo y/o hormigón que son provistos por PNGRR. Se debe realizar un análisis radioquímico (actividad gamma, beta y alfa) efectuado sobre una muestra representativa del mismo. Se informa el resultado del análisis al PNGRR al solicitar el servicio de gestión de residuos radiactivos. Se deben adjuntar los resultados de dicho análisis al formulario DGR correspondiente. Los contenedores para líquidos no deben tener una tasa de dosis equivalente ambiental en contacto superior a 2 mSv/h . El nivel de contaminación superficial de los contenedores conteniendo residuos líquidos debe ser inferior a 4 Bq/cm^2 para emisores beta y gamma, e inferior a $0,4 \text{ Bq/cm}^2$ para emisores alfa. El contenedor de 200 litros y el de 400 litros deben estar cerrados correctamente e identificado mediante la utilización de la etiqueta autoadhesiva codificada, colocada en el tercio superior del mismo (Marabini, 2023).

Las Características Físicas y Químicas actuales son:

- Densidad: $1,13 \text{ Kg/dm}^3$.
- NaOH : $9 \text{ \% m/m}$.

- Al: 1,6 % m/m.
- NaNO_3 : 0,8 % m/m.
- NaCl: 0,02 % m/m.

Características Radiológicas actuales:

- Cs-137: 10^5 Bq/g.
- Ru/Rh-106: 10^3 Bq/g.
- Zr/Nb-95: 10^2 Bq/g.
- Cs-134: 10^2 Bq/g.

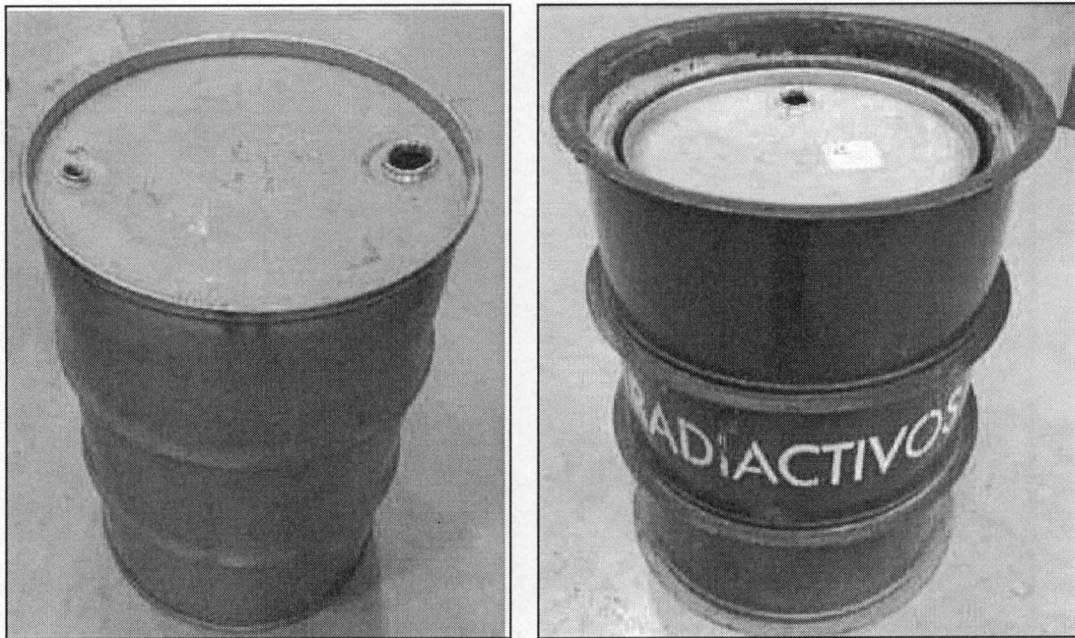


Figura 2. Recipientes utilizados para el almacenamiento de los residuos radiactivos líquidos en el AGE.

CAPÍTULO 3. MARCO EXPERIMENTAL

3.1. Muestras de residuos

En el laboratorio se almacenan las muestras representativas de las etapas de digestión y de purificación, teniendo en cuenta la actividad de cada muestra y la seguridad radiológica. Alícuotas de los dos tipos de muestras se encuentran en viales de vidrio, contenidas en recipientes plásticos para el caso de la corriente de purificación y para el caso de la corriente de digestión se encuentra contenida en recipiente plástico y dentro de un blindaje de plomo.

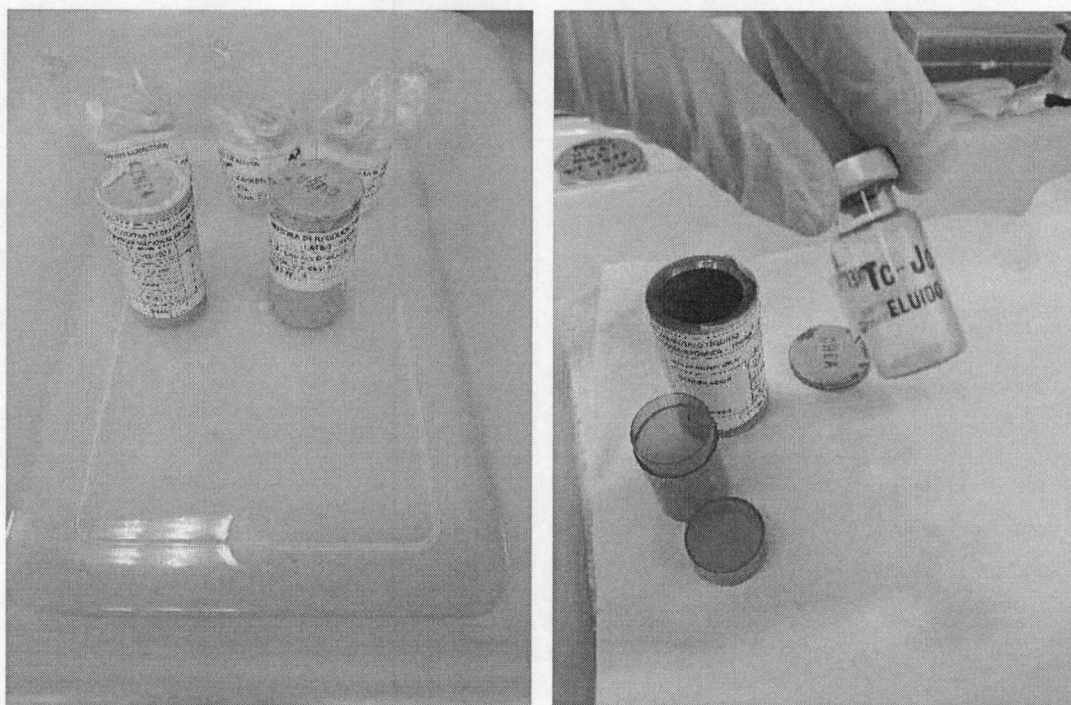


Figura 3. Alícuotas obtenidas del muestreo de las etapas de digestión y purificación. Elaboración propia.

Tabla 1. Identificación de muestras. Elaboración propia.

Muestra	Identificación	Etapas del Proceso
1	76-10	Disolución
2	19-41	Disolución
3	88-70	Disolución
4	114-80	Disolución
5	2225-31	Purificación
6	2224-40	Purificación
7	2226-20	Purificación

3.2. Calibración del equipo Berthold LB 2046

Para calcular la equivalencia en Bequerels por unidad de área o por unidad de peso a partir de las cuentas netas es necesario conocer el valor verdadero del factor de calibración, la configuración predeterminada para todos los factores de calibración es 1. Este factor se determina utilizando fuentes de calibración de actividades conocidas, para esto se ha utilizado cuatro fuentes patrón.

Estos materiales de referencia estándar, consisten en soluciones con cierta cantidad estandarizada y certificada de los isótopos radiactivos en una matriz adecuadamente estable y homogénea. Los valores certificados de las actividades máxicas de los radionucleidos (Am-241, Sr-90/Y-90, Cs-137, Co-60) procedentes de Eckert & Ziegler Isotope Products.

Tabla 2. Información certificada de Am-241, proporcionada en el certificado.

Fuente (código)	Am-241 (AMZ24)
Actividad certificada	4,625 KBq por gramo de solución
Fecha de referencia	01/08/2008
Descripción fuente	Líquido en una ampolla de 5 ml de vidrio de borosilicato termosellada
Masa solución	5,0957 gramos

Tabla 3. Información certificada de Sr-90, proporcionada en el certificado.

Fuente (código)	Sr-90 (SIZ04)
Actividad certificada	0,03653 MBq por gramo de solución
Fecha de referencia	01/03/2022
Descripción fuente	Líquido en una ampolla de 50 ml de vidrio de borosilicato termosellada
Composición solución	SrCl ₂ en 0,1 M HCl
Densidad solución	0,9996 g/ml
Masa solución	51,09436 gramos

Tabla 4. Información certificada de Cs-137, proporcionada en el certificado.

Fuente (código)	Cs-137 (CDZ64)
Actividad certificada	400,3 KBq por gramo de solución
Fecha de referencia	01/06/2010
Descripción fuente	Líquido en una ampolla de 5 ml de vidrio de borosilicato termosellada
Densidad solución	0,9996 g/ml
Masa solución	5,0083 gramos

Tabla 5. Información certificada de Co-60, proporcionada en el certificado.

Fuente (código)	Co-60 (1948-88-12)
Actividad certificada	77 KBq por gramo de solución
Fecha de referencia	01/09/2017
Descripción fuente	Líquido en una ampolla de ml de vidrio de borosilicato termosellada
Composición solución	CoCl ₂ en 0,1 M HCl
Densidad solución	0,9996 g/ml
Masa solución	5,03125 gramos

A partir de cada fuente patrón se prepara una dilución añadiendo 1000 Bq a 7 ml de agua desionizada, contenidas en el portamuestras de 6 cm de diámetro y 8 mm de altura y se lleva a sequedad utilizando una lámpara infrarroja.

Al colocar la fuente de medición del nucleído de interés, se ejecuta la medición de la misma, se selecciona el tiempo de medición de modo que el error estático de la medición sea menor al 1% y se obtiene el valor cps. La relación de la actividad de la fuente del radionucleido de referencia y la tasa de conteo corregida de fondo es calculada por el dispositivo, esta relación es

el factor de calibración en Bq/cps. El factor de calibración se determina a partir de la actividad conocida utilizando una fuente de calibración adecuada y el valor cps medido.

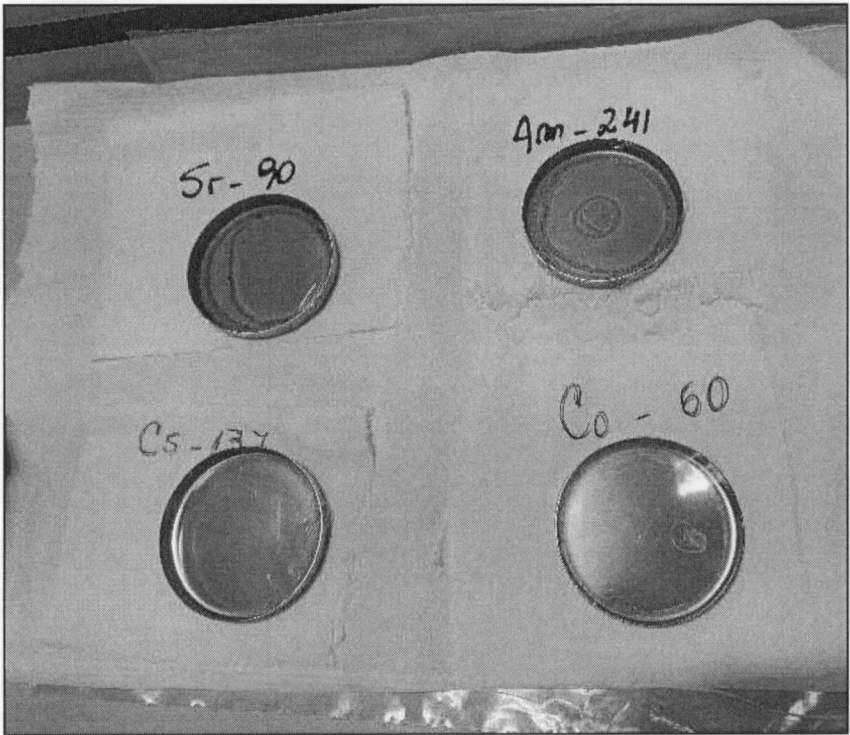


Figura 4. Fuentes de calibración preparadas.

Tabla 6. Eficiencias teóricas y calculadas.

Fuente de calibración	Eficiencia teórica	Eficiencia calculada
Am-241 (α)	10,45 %	10,46 %
Sr-90/Y-90 (β)	29,15 %	29,16 %
Cs-137 (β)	25,52 %	25,54 %
Co-60 (β)	20,20 %	20,21 %

Se utiliza la fuente de referencia de Am-241 (TU 721) procedentes de Eckert & Ziegler Isotope Products para el control del instrumento de detección de radiación, al exponer al detector a una fuente de radiación alfa conocida, la respuesta del instrumento se puede comparar y ajustar si hace falta.

Tabla 7. Información certificada de la fuente Am-241, proporcionada en el certificado.

Fuente (código)	Am-241 (TU 721)
Dimensión de la superficie activa	36 mm diámetro
Actividad	1,09 KBq
Fecha de referencia	21/07/2011

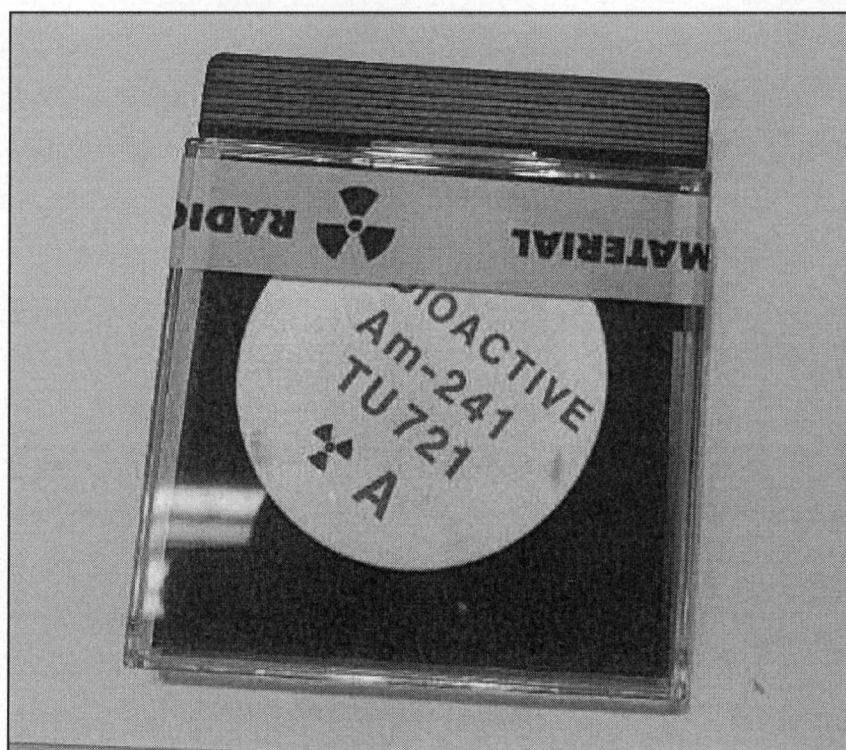


Figura 5. Fuente de referencia de Am-241.

3.3. Preparación de muestras

Se extraen 100 μ l de cada muestra de residuo líquido, cuatro provenientes del proceso de digestión y tres del proceso de purificación, las cuales son diluidas utilizando 100 ml de agua desionizada (calidad miliQ). Posteriormente de la homogenización, se pipetea 6 ml sobre el portamuestra de acero inoxidable de 60 mm de diámetro y 8 mm de altura, secándose hasta evaporación bajo una lámpara infrarroja. Se utiliza una balanza analítica con precisión de 5 decimales para el registro de las muestras a analizar y para expresarlas en concentración de actividad.

Es muy deseable, tanto para la calibración del detector y el posterior recuento de muestras que el residuo evaporado se distribuya uniformemente en el portamuestras (Burn, Li, & Haines, 2020), la uniformidad de los residuos es necesaria debido a la atenuación de la señal por la autoabsorción de las partículas alfa. Las variaciones en la geometría de los residuos pueden provocar pérdidas en la precisión de la medición, sin embargo puede ser difícil replicar experimentalmente la uniformidad de los residuos. Es recomendable que la densidad de área del portamuestra no sea mayor de 5 mg cm^{-2} para alfa total y no más de 10 mg cm^{-2} para beta total (Dobrin, Pavelescu, & Dulama, 2012).

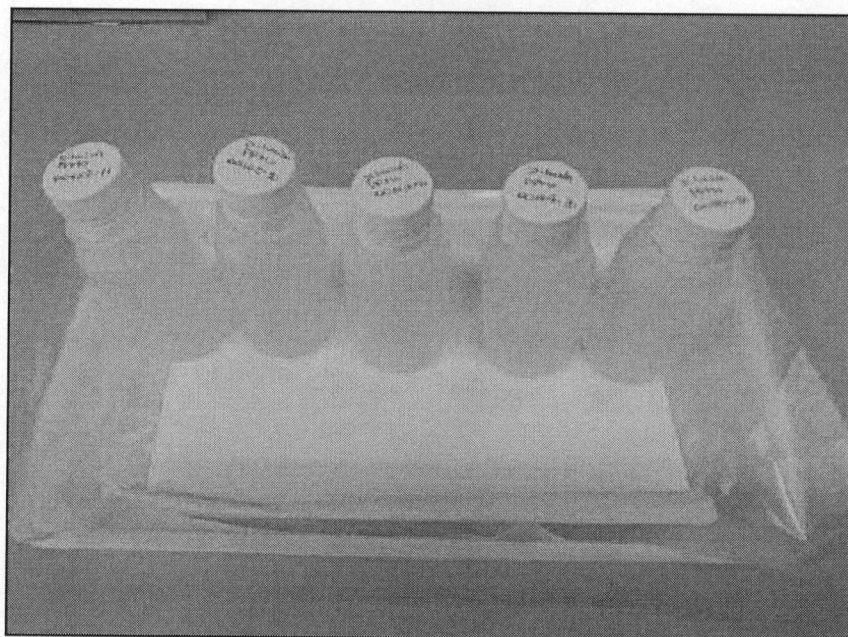


Figura 6. Dilución de las muestras de las etapas de digestión y purificación.

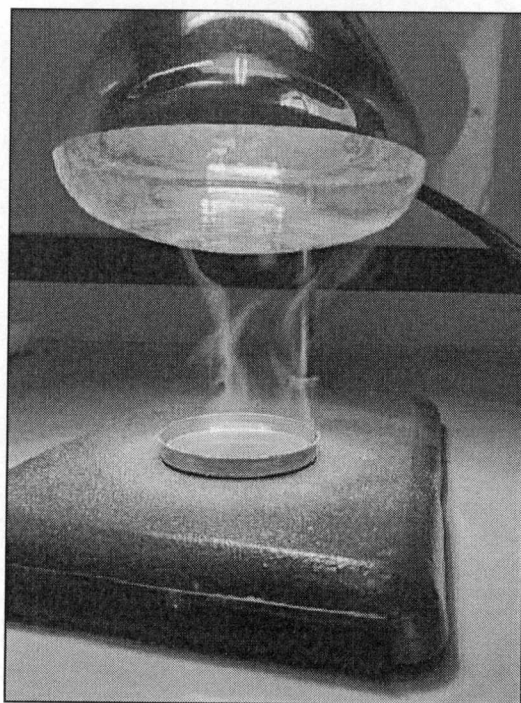


Figura 7. Evaporación de muestra mediante lámpara Infrarroja.

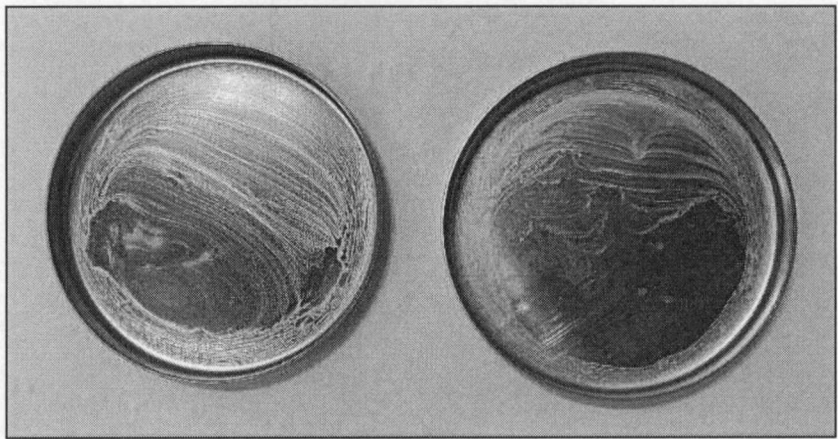


Figura 8. Residuo en el portamuestra del equipo de centelleo sólido obtenido mediante evaporación.

Tabla 8. Pesadas de muestras realizadas con balanza analítica.

Muestra	Frasco	Frasco + Muestra	Frasco + Muestra + Agua	Masa solución (Alicuota + Agua)	Masa Alicuota
1	4,10006	4,20713	10,78995	6,68989	0,10707
2	4,16300	4,25385	11,08511	6,92211	0,09085
3	4,07799	4,18615	11,68110	7,60311	0,10816
4	4,08077	4,16790	11,66774	7,58697	0,08713
5	4,14455	4,25786	12,25127	8,10672	0,11331
6	4,04397	4,25439	12,79680	8,75283	0,21042
7	4,08189	4,11508	11,48879	7,40690	0,03319

3.4. Sistemas de detección

El instrumento utilizado es el detector de centelleo sólido Berthold LB 2046, cada muestra se mide durante 10 minutos con el sistema previamente calibrado con la fuente de referencia. El LB 2046 tiene un detector de centelleo sólido (ZnS:Ag) de 60 mm de diámetro. Las muestras a medir se colocan sobre una bandeja deslizante donde se introduce el portamuestra de acero inoxidable de 60 mm de diámetro y 8 mm de altura. El detector proporciona una determinación simultánea y por separado de la actividad alfa y beta total con un límite de detección alrededor de los 0,07 Bq para alfas (Am-241) y 0,14 Bq para betas (C-14). Según los datos del fabricante la eficiencia para el Am-241 es del 30,43 % y para el C-14 es del 11,15 %.



Figura 9. Detector de Centelleo Sólido Berthold LB 2046.

La cuantificación por centelleo líquido no se seleccionó para el método, pero si se utilizó datos de los primeros experimentos de estudio para determinar las actividades y comparar entre las series de pruebas obtenidas con el centellador sólido.

Se comparan los resultados obtenidos mediante el análisis de las mismas muestras cuantificadas mediante el contador de centello líquido TriCarb 3110TR marca Perkin Elmer. Se mezclan 5 ml de cada residuo diluido con el Cóctel de Centelleo y se elige tiempo de conteo 360 minutos para cada muestra. De acuerdo con lo indicado por el fabricante, para C-14 en el rango 0-156 keV, la eficiencia mínima aceptable es del 95%.

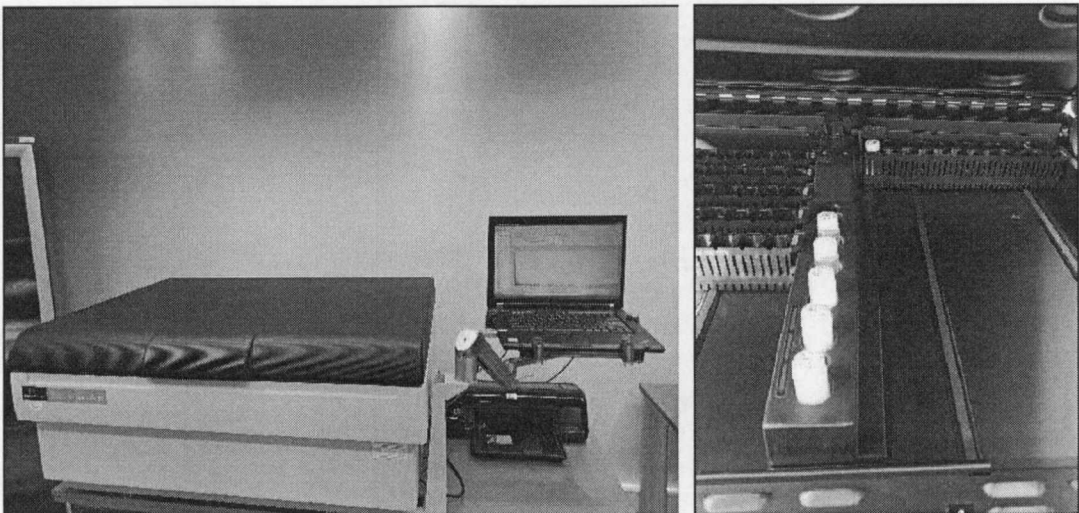


Figura 10. Detector de Centelleo Líquido TriCarb 3110TR Elmer.

CAPÍTULO 4. RESULTADOS

4.1. Mediciones de actividades en residuos reales

Tabla 9. Actividades e incertidumbres de las muestras medidas por centelleo sólido.

Muestra	Identificación	Actividad Alfa (Bq) medido por Centelleo Sólido	Actividad Beta (Bq) medido por Centelleo Sólido
1	76-10	0,6139 ± 16,5 %	1007 ± 0,5 %
2	19-41	0,3428 ± 22,4 %	1817 ± 0,4 %
3	88-70	0,2312 ± 27,8 %	2167 ± 0,4 %
4	114-80	0,6617 ± 15,8 %	1918 ± 0,4 %
5	2225-31	0,3428 ± 22,4 %	19,59 ± 3,7 %
6	2224-40	0,2312 ± 27,8 %	16,07 ± 4,2 %
7	2226-20	0,4225 ± 20,1 %	0,6788 ± 27,8 %

Las actividades alfa totales de las muestras de disolución varían desde 0,2312 Bq ± 27,8 % a 0,6617 Bq ± 15,8 % y las actividades betas totales varían desde 1007 Bq ± 0,5 % a 2167 Bq ± 0,4 %. Las actividades alfa totales de las muestras de purificación varían desde 0,2312 Bq ± 27,8 % a 0,4225 Bq ± 20,1 % y las actividades betas totales varían desde 0,6788 Bq ± 27,8 % a 19,59 Bq ± 3,7 %.

Tabla 10. Actividades alfa y beta de las muestras experimentales.

Muestra	Concentración de actividad Alfa (Bq/g) medido por Generador	Concentración de actividad Beta (Bq/g) medido por Generador	Concentración de actividad Alfa (Bq/g) medido por Centelleo Líquido	Concentración de actividad Beta (Bq/g) medido por Centelleo Líquido	Concentración de actividad Alfa (Bq/g) medido por Centelleo Sólido	Concentración de actividad Beta (Bq/g) medido por Centelleo Sólido
1	0,02	637.210	37.674,5529	1.857.215,0599	956,6285	1.569.188,6850
2	1,65	1.852.310	79.959,2033	3.743.553,8664	629,4467	3.336.361,6670
3	0,29	1.011.540	75.287,5190	3.666.462,9026	356,6476	3.342.800,5230
4	8,69	888.840	90.490,4211	4.331.037,2668	1.266,8360	3.672.043,9830
5	0,24	12.540	878,8224	45.564,1759	504,7927	28.847,4059
6	0,84	5.130	291,7763	16.948,5877	183,5111	12.755,2945
7	0,78	1.200	112,5210	7.103,8936	2.122,3271	3.409,7885

Del estudio de la tabla anterior se puede observar que las muestras de la etapa de purificación presentan valores cercanos de actividades alfa y beta total analizados entre centelleo sólido y líquido, las actividades beta total obtenidas son similares a las reportadas por el generador, se puede observar disparidad con los valores de las actividades alfa total reportadas por el generador.

Los resultados de las muestras provenientes de la etapa de digestión presentan valores próximos de actividades betas totales obtenidos mediante las técnicas de centelleo sólido y líquido, también cercanos a los reportados por el generador. Las medidas realizadas por centelleo sólido y líquido arrojaron concentraciones de actividad alfa total mayores a las del generador.

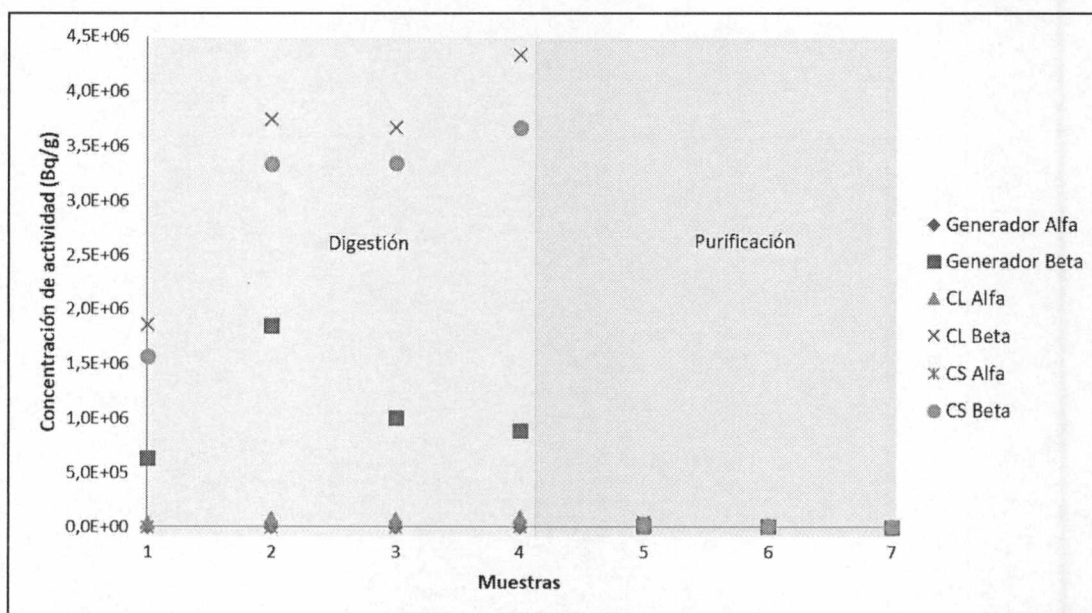


Figura 11. Actividades alfa total y beta total en muestras del procedo de digestión y purificación.

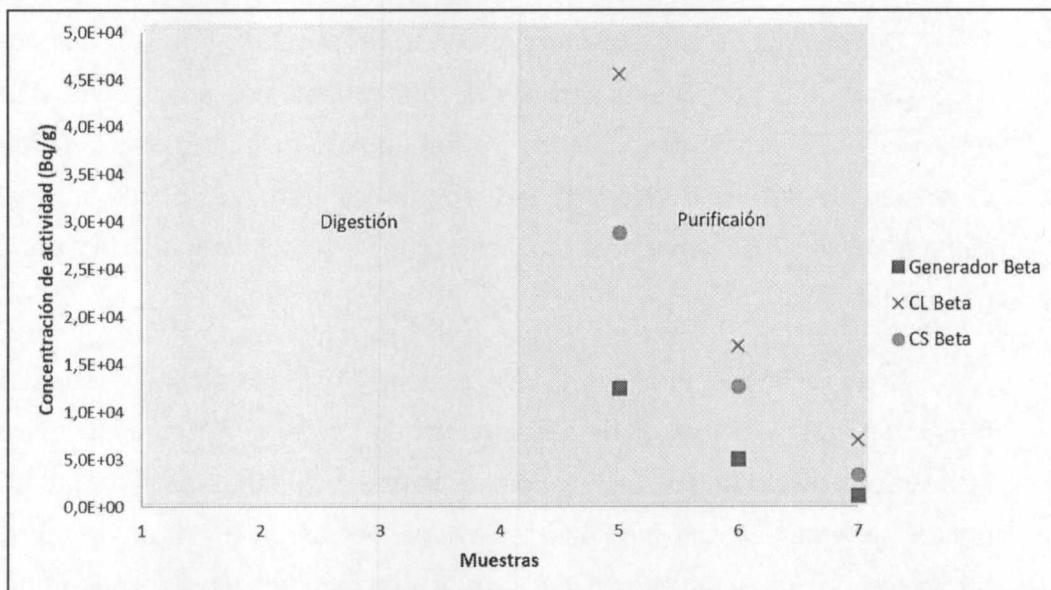


Figura 12. Actividades beta total en muestras del procedo purificación

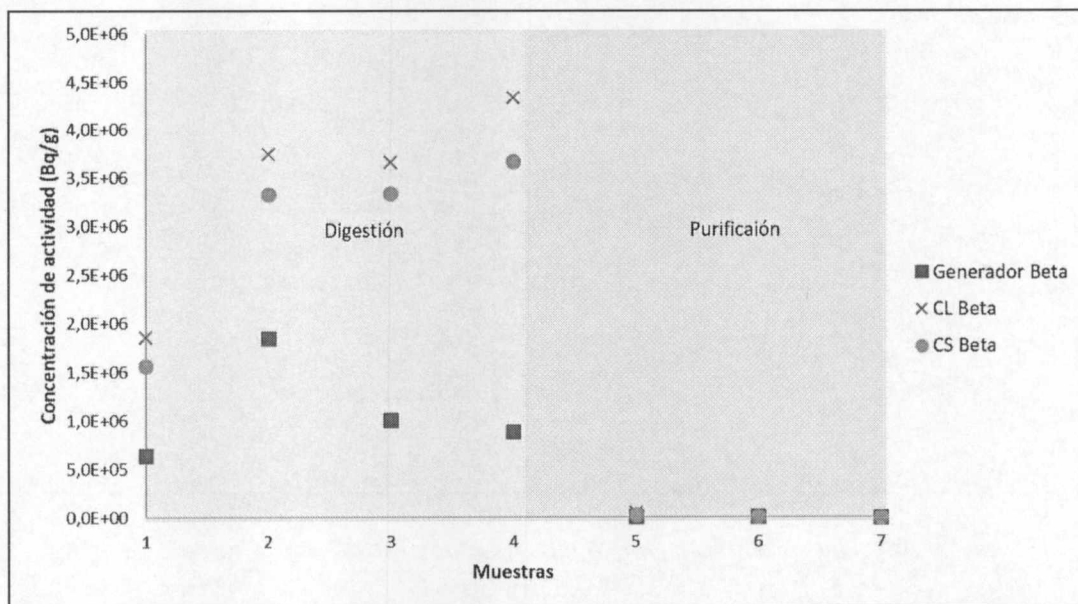


Figura 13. Actividades beta total en muestras del proceso digestión.

Del análisis de las muestras de residuos líquidos reales de composiciones y preparaciones diferentes para sus detecciones, los resultados muestran diferencias entre un método y otro debido a la complejidad de la matriz por ser una muestra real y cómo repercute en la detección según el principio físico en que se basa cada técnica.

CONCLUSIONES

A partir del análisis de muestras reales, la detección por centelleo sólido es un método rápido, robusto y económico para cuantificar las actividades alfa y beta totales. El centelleo Líquido es una técnica analítica sensible, pero sin embargo consume altos tiempos de detección e insumos costosos y genera residuos radiactivos orgánicos de difícil gestión.

Es por ello que se considera que existe la necesidad de contar con métodos sensibles y rápidos de cuantificación de actividad alfa y beta total. Siendo además relevante poder contar con diferentes alternativas de cuantificación en base al tipo de muestra a analizar, el grado de contaminación e insumos asociados. En este trabajo se estudiaron dos métodos viables y de alcance comparable, de acuerdo con la disponibilidad de equipamiento y consumibles en la CNEA.

Los resultados obtenidos son de gran utilidad para la verificación primaria de los residuos. Las técnicas adoptadas resultaron eficientes para la caracterización de estos residuos líquidos radiactivos, principalmente para las muestras procedentes de la etapa de purificación y podrán ser adoptadas para el análisis de otros residuos líquidos almacenados en las instalaciones del AGE y de los que serán recibidos en el futuro. En este sentido, se advierte que se ha podido alcanzar el desarrollo y puesta a punto de la técnica para la determinación de actividad alfa total y beta total en residuos líquidos provenientes de la producción de Mo-99, pudiéndose hacer extensible la técnica para otras corrientes de residuos líquidos de interés para el PNGRR, permitiendo consecuentemente contar con una técnica que permite mejorar el conocimiento actual sobre dicha corriente de residuos y mejorar el inventario radiológico de residuos radiactivos, siendo éstas cuestiones fundamentales en relación con el marco legal vigente y su asociación con otras etapas de la gestión de residuos radiactivos.

El importante mencionar, que la medición por centelleo líquido tiene la ventaja (respecto los centelleadores sólidos) de mezclar la muestra dentro del medio sensible. Por lo tanto, esta técnica permite la detección de radiaciones de baja energía al evitar la autoabsorción en la muestra.

Dado que mediante la detección por centelleo sólido no permite el análisis de elementos volátiles en la corriente de efluentes, por ejemplo, los isótopos del yodo, estos se deben analizar a partir de alícuotas de muestras separadas cuando corresponda. Sin embargo, se verifica la utilidad de esta técnica también como método de screening rápido y relativamente económico, que aparte de los resultados directos de su utilización, permite establecer criterios para el desarrollo posterior (o no) de determinaciones tanto por centelleo líquido como por espectrometría alfa, siendo que si bien poseen un mayor grado de especificidad, tienden a ser técnicas más costosas y complejas.

Se espera que la uniformidad y homogeneidad del residuo depositado en el portamuestras durante la preparación de las muestras sean afectadas significativamente por la forma del secado. Como trabajo a futuro queda investigar la influencia de los métodos de preparación de muestras de evaporación simple, evaporación con disolvente orgánico volátil, evaporación en presencia de un agente tensioactivo, etc.

Asimismo, y si bien estas cuestiones no estaban contempladas dentro de los objetivos del presente trabajo, se advierte que al comparar los resultados obtenidos a través de las mediciones alfa y beta total (por centelleo sólido y centelleo líquido), así como por espectrometría gamma de alta resolución, se observan discrepancias respecto a los valores informados por el generador en las correspondientes declaraciones de gestión de residuos (DGR). Es por ello que se prevé continuar el estudio de dicha corriente, con el fin de mejorar el conocimiento sobre la misma y eventualmente proponiendo la realización de intercomparaciones, así como en el desarrollo de ciertos criterios de recepción, siendo todas ellas medidas

tendientes a mejorar la calidad de los residuos radiactivos generados por el LABCAR.

REFERENCIAS

- ARN. (2021). *Plan estrategico de la Autoridad Regulatoria Nuclear*. Buenos Aires, Argentina.
- Burn, A., Li, X., & Haines, D. (2020). *Improved sample procedure for gross alpha counting on gas flow proportional counter*. Budapest, Hungary.
- Carranza E.C., N. A. (2015). *Produccion de Mo-99 por fision y proyecciones futuras*. Viena, Austria.
- Cristini P., C. E. (2015). *Actividades de produccion de radioisotopos por fision en argentina*. Buenos Aires, Argentina.
- D'Annunzio, V. (2013). *Tratamiento y acondicionamiento de residuos radiactivos líquidos*. Buenos Aires, Argentina.
- Dobrin, R., Pavelescu, M., & Dulama, C. (2012). *A method for low level gross alpha activity determination in liquid effluents*. Bucharest, Romania.
- Ferreira, E., Ferreira, L., Araujo, L., & Marumo, J. (2013). *Chemical analysis of radioactive mixed liquid wastes by alpha/gamma Spectrometry, ICP-OES and Arsenato III*. Recife, Brasil.
- IAEA. (2001). *Handling and Processing of Radioactive Waste from Nuclear Applications*. Viena, Austria.
- IAEA. (2007). *Strategy and Methodology for Radioactive Waste Characterization (IAEA-TECDOC-1537)*. Viena, Austria.
- Manzini, A. (2002). *Plan Estratégico - Comisión Nacional de Energía Atómica CNEA*. Buenos Aires, Argentina.
- Marabini, S. (2023). *Inmovilizacion de residuos radiactivos con cemento Portland*. Buenos Aires, Argentina.

Nacional, Q. i. (2014). *Convención Conjunta sobre seguridad en la gestión del combustible gastado y sobre seguridad en la gestión de desechos radiactivos*. Buenos Aires, Argentina.

Nacional, S. i. (2020). *Convención Conjunta sobre seguridad en la gestión del combustible gastado y sobre seguridad en la gestión de desechos radiactivos*. Buenos Aires, Argentina.

Nacional, S. I. (2020). *Convención Conjunta sobre seguridad en la gestión del combustible gastado y sobre seguridad en la gestión de desechos radiactivos*. Buenos Aires, Argentina.