

**UNIVERSIDAD NACIONAL DE GENERAL SAN MARTIN
COMISIÓN NACIONAL DE ENERGÍA ATÓMICA
INSTITUTO DE TECNOLOGÍA
“Prof. Jorge A. Sabato”**

**Propiedades de Resinas de Intercambio Iónico, Pirolizadas
en Función de Parámetros de Proceso (*)**

por Ing. Juan Pablo Alvarez

Director

Dr. Vittorio Luca

(*) Tesis para optar al título de Magíster en Ciencia y Tecnología de Materiales

República Argentina

2018

AGRADECIMIENTOS

Al Instituto Profesor Jorge A. Sábato por permitirme realizar la Maestría modalidad intensiva, a sus docentes por transmitirme sus conocimientos y a su personal por su ayuda.

A mi director Dr. Vittorio Luca, mi agradecimiento por ayudarme a terminar la tesis en tiempo y forma, estando todo momento pendiente de mi progreso y brindarme consejos para superarme y dar lo mejor de mí. Como así también enseñarme a manejar diversos equipos utilizados en la realización de esta tesis.

A mi compañero de grupo Lucas Dos Santos por invitarme a conocer el grupo de trabajo y convencerme de realizar la tesis de maestría en el grupo en cuestión. Además la ayuda para adaptarme y brindarme conocimientos sobre el uso de técnicas de laboratorio.

A mi compañero de grupo Juan José Tejada por tenerme paciencia y explicarme cuestiones desconocidas que me fueron de mucha utilidad para la realización de la tesis. Además por tomarse el trabajo de leer la tesis completa y brindarme opiniones constructivas respecto a la corrección de la misma.

A mis compañeros Ayelen Mancini y Rodrigo Curi por explicarme cuestiones técnicas de máquinas utilizadas en la realización de la tesis.

A mis compañeros Adrian Telleria y Whitney Talavera por brindarme ánimos y alentarme a terminar la tesis en tiempo y forma.

A Mariana Spinosa, por la lectura de la tesis y recomendaciones respecto a la corrección de la misma.

A mi familia por su apoyo y paciencia.

Resumen

Uno de los principales corrientes de residuos generados en las plantas nucleares son las Resinas de Intercambio Iónico (RII) agotadas. Estas RII son utilizadas para el tratamiento del agua refrigerante del reactor y pueden quedar contaminadas con diversos radionucleidos. Estas resinas representan el mayor volumen de las distintas corrientes de residuos de bajo e intermedio nivel. Los tratamientos posibles y métodos de acondicionamiento de las RII agotadas incluyen secado, incineración, pirólisis, inmovilización en diversas matrices, entre otros o una combinación de los mismos. De todos los tratamientos y métodos de acondicionamiento mencionados anteriormente la pirólisis tiene ciertas ventajas respecto a los otros métodos como por ejemplo una reducción de volumen. También se ha demostrado que a través de la pirolización se obtienen productos químicamente resistentes, donde el inventario radioactivo presente en las RII permanece retenido en las mismas. El objetivo principal de esta Tesis es determinar la influencia de la temperatura de pirolización y presión parcial de aire sobre las propiedades del producto piropolimérico final (estructura, microestructura, mecanismo de lixiviación, reducción de volumen y volatilidad de elementos). Se observó que, en condiciones de vacío y a temperaturas superiores a los 300 °C, hubo una reducción de masa de más del 50% para Resinas de Intercambio Catiónicas (RIC) y más del 60% para Resinas de Intercambio Aniónicas (RIA). Con respecto a los ensayos de lixiviación, para el caso de las RIC se observó que las menores fracciones lixivadas acumuladas (FLA) se obtuvieron a la temperatura de 300 °C y 2 mTorr, con valores mínimos de alrededor de 0,0289 para el caso del Cs⁺ y de 0,00015 para el caso del Sr²⁺.

Ya que el ⁹⁹Mo es un producto de fisión de alto rendimiento (~6%) que decae a ⁹⁹Tc ($t_{1/2} = 2,1 \times 10^5$ años) y estaría incorporado en las RIA como Molibdato (⁹⁹MoO₄²⁻), se consideró evaluar la lixiviación de Mo inactivo desde las RIA pirolizadas, utilizando el anión Vanadato como subrogante debido a que el Mo no puede ser cuantificado a través de espectroscopía de fluorescencia de rayos-X por reflexión total (TXRF). La lixiviación de Vanadio (V) fue investigada llevando a cabo la pirolización de las RIA a 300 °C y un rango de presiones parciales de aire. La muestra pirolizada a la presión parcial de aire de 2 mTorr obtuvo las menores FLA de V de la serie, con valores aproximados de 0,00012. Dichos valores pueden considerarse extremadamente bajos.

La evaluación de la potencial volatilización de ⁹⁹Mo se realizó con RIA cargadas con cantidades incrementales de Mo. En los termogramas de las RIA cargadas con Mo no se observaron picos de volatilidad de Mo en el rango entre 25 a 1000 °C. Análisis de estas RIA calentadas a 1000 °C por SEM-EDX mostraron un contenido de Mo similar a los productos no calentados.

Por ende, basado en estos resultados, se espera que las RIA con incorporación de Mo, sean no volátiles en condiciones relevantes de pirólisis.

Palabras claves: corrientes de residuos, Resinas de Intercambio Iónico, pirólisis, propiedades del producto final, fracciones lixivadas acumuladas, volatilización de ⁹⁹Mo.

Abstract

One of the main waste streams generated during the operation of nuclear power plants (NPP) are spent Ion Exchange Resins (IER). These IER are used to purify reactor coolant and can become contaminated with various radionuclides. These IER represent the largest volume low- and intermediate-level waste stream generated during the operation of a NPP. Possible treatment and conditioning methods for spent resins includes drying, incineration, pyrolysis, immobilization in various matrices, among others or a combination thereof. Of all the treatment and conditioning methods mentioned, pyrolysis has certain advantages, for example, a reduction in volume. It has also been shown that pyrolysis can yield chemically resistant products where the radioactive inventory present in the treated IER remains entirely within the pyrolysis product. The main objective of this thesis is to determine the influence of the pyrolysis temperature and partial pressure of air on the properties of the final pyropolymer product (structure, microstructure, leaching mechanism, volume reduction and volatility of elements). It has been observed that, under vacuum conditions, and at temperatures above 300 °C, there was a mass reduction of more than 50% for the Cation Exchange Resins (CER) and more than 60% for Anion Exchange Resins (AER). With respect to the leaching tests, for the case of the CER it was observed that the lowest cumulative leached fraction (CLF) of Cs⁺ were obtained at the temperature of 300 °C and 2 mTorr. A minimum CLF of around 0.0289 was obtained for the case of Cs⁺ and 0.00015 for the case of Sr²⁺.

Since ⁹⁹Mo is a high-yield fission product (~6%) that decays to ⁹⁹Tc ($t_{1/2} = 2.1 \times 10^5$ y) and would be incorporated in the RIA as molybdate (⁹⁹MoO₄²⁻), the leaching of inactive Mo from the pyropolymer generated by the pyrolysis of AER loaded with inactive Mo was also considered. Since Mo could not be quantified by TXRF, the vanadate anion was used as a surrogate. Vanadium leaching was investigated for V-loaded AER following pyrolysis at 300 °C and a range of air partial pressures. The sample prepared at a partial air pressure of 2 mTorr, gave the lowest V CLF of the series with a value of 0.00012. These CLF values are considered extremely low.

The evaluation of the potential volatilization of ⁹⁹Mo from the AERs was performed using AER loaded with increasing amounts of Mo. In the TGA traces of the Mo-loaded AER, no weight loss due to Mo volatilization could be identified in the temperature range 25 to 1000 °C. SEM-EDX analysis indicated that, within experimental uncertainty, the Mo content of Mo-loaded AER pyrolyzed at 1000 °C was very similar to that of the unheated samples. This shows that Mo incorporated in AER is expected to be non-volatile under relevant pyrolysis conditions. Therefore, based on these results, no Mo volatility is expected for AER treated at 300 °C in a partial pressure of air of 2 mTorr.

Key Words: waste streams, Ion Exchange Resins, pyrolysis, properties of the final pyropolymer product, cumulative leached fraction, volatilization of ⁹⁹Mo.

ÍNDICE

1. Introducción	8
1.1. Problemática.....	9
1.2. Resinas de intercambio iónico (RII).....	10
1.2.1. Clasificación.....	12
1.2.1.1. RIC.....	12
1.2.1.1.1. Fuertemente ácida.....	12
1.2.1.1.2. Débilmente ácida.....	13
1.2.1.2. RIA.....	13
1.2.1.2.1. Fuertemente básica.....	13
1.2.1.2.2. Débilmente básica.....	13
1.2.2. Propiedades físicas.....	13
1.2.3. Propiedades químicas.....	14
1.2.3.1. Capacidad.....	14
1.2.3.2. Swelling (“Hinchazon”).....	14
1.2.3.3. Selectividad.....	14
1.2.3.4. Cinética.....	15
1.2.3.5. Estabilidad.....	15
1.2.3.5.1. Química.....	15
1.2.3.5.2. Térmica.....	15
1.2.3.5.3. Frente a la radiación.....	17
1.3. Técnicas de intercambio iónico.....	18
1.3.1. Por lotes (“Batch”).....	18
1.3.2. Columna.....	19
1.3.2.1. Regeneración de iones de intercambio.....	19
1.4. Aplicación de las resinas en la industria nuclear.....	20
1.4.1. Purificación del circuito primario de refrigeración.....	21
1.4.2. Purificación del vapor condensado.....	21
1.4.3. Purificación del agua de almacenaje del combustible agotado.....	21
1.5. Gestión de las RII agotadas.....	22
1.5.1. Caracterización radioquímica.....	22
1.5.2. Almacenamiento temporal.....	22
1.5.3. Pre-tratamientos.....	23
1.5.3.1. Deshidratación y secado.....	23
1.5.3.2. Triturado.....	23
1.5.3.3. Preparación en espuma.....	23
1.5.4. Inmovilización directa.....	24
1.5.4.1. Inmovilización en cemento.....	24
1.5.4.2. Inmovilización en bitumen.....	26
1.5.4.3. Inmovilización en polímeros.....	27
1.5.4.4. Propiedades de los residuos inmovilizados.....	29
1.5.4.4.1. Propiedades mecánicas.....	29
1.5.4.4.2. Resistencia a la biodegradación.....	29
1.5.4.4.3. Estabilidad térmica.....	30

1.5.4.4.4. Resistencia a la lixiviación.....	30
1.5.4.4.5. Estabilidad a la radiación y a la generación de gases.....	30
1.5.5. Métodos de descomposición.....	31
1.5.5.1. Procesos térmicos	31
1.5.5.1.1. Pirólisis.....	31
1.5.5.1.1.1. Mecanismo de degradación térmica de las RII.....	31
1.5.5.1.2. Incineración.....	33
1.5.5.1.3. Vitrificación.....	34
1.5.5.1.4. Tratamiento con plasma.....	34
1.5.6. Otros tratamientos.....	35
1.5.6.1. Oxidación húmeda.....	35
1.5.6.2. Digestión ácida.....	35
1.5.6.3. Supercompactación.....	36
1.5.6.4. Oxidación de sal fundida.....	36
1.5.6.5. Descomposición por microondas.....	36
1.6. Criterios de selección del tratamiento.....	37
1.7. Antecedentes del uso de Pirólisis.....	38
1.8. Objetivo general.....	41
1.9. Objetivos específicos.....	41
2. Fundamentos de técnicas utilizadas.....	45
2.1. Análisis químico.....	45
2.1.1. Espectroscopía de fluorescencia de rayos x de reflexión total (TXRF).....	45
2.1.2. Espectrometría de masas por plasma de acoplamiento inductivo (ICP-MS).....	46
2.2. Análisis termogravimétrico (TGA).....	47
2.3. Microscopía electrónica de barrido (SEM) y Espectroscopia dispersiva por rayos-X (EDS).....	47
2.4. pHmetro.....	48
3. Materiales y técnicas experimentales.....	51
3.1. RIC.....	51
3.1.1. Proceso de carga.....	51
3.1.2. Análisis termogravimétrico.....	53
3.1.3. Pirólisis.....	53
3.1.3.1. Reducción de masa.....	54
3.1.4. Ensayo de lixiviación.....	54
3.1.4.1. Fracciones lixiviadas.....	55
3.1.5. Análisis de la trampa de gases.....	55
3.1.6. Microscopía electrónica de barrido (SEM).....	56
3.2. RIA.....	56
3.2.1. Proceso de carga.....	57
3.2.1.1. Verificación de pH de máxima absorción.....	58
3.2.1.2. Carga con Silicio.....	60
3.2.1.3. Carga con Molibdeno.....	61
3.2.1.3.1. Preparación de soluciones.....	61
3.2.1.4. Carga con Vanadio.....	63
3.2.2. Análisis termogravimétrico.....	65
3.2.3. Pirólisis.....	65
3.2.3.1. Reducción de masa.....	66
3.2.4. Ensayo de lixiviación.....	66

3.2.5. Análisis de la trampa de gases.....	66
3.3. Inmovilización de RII en matrices de materiales compuestos.....	66
3.3.1. Ensayo de lixiviación de los monolitos.....	67
4. Resultados experimentales.....	70
4.1. RIC.....	70
4.1.1. Carga de las RIC.....	70
4.1.2. Análisis termogravimétrico.....	72
4.1.3. Pirólisis.....	74
4.1.3.1. Reducción de masa.....	74
4.1.4. Ensayo de lixiviación.....	75
4.1.4.2. Curvas de lixiviación.....	76
4.1.4.2.1. Lixiviación de Cs ⁺	76
4.1.4.2.1.1. Comparación entre temperaturas.....	81
4.1.4.2.2. Lixiviación de Sr ²⁺	82
4.1.5. Análisis de trampa de gases	85
4.1.6. Microscopía electrónica de barrido (SEM) y espectroscopía dispersiva por rayos-X (EDS)	86
4.2. RIA.....	88
4.2.1. Carga de las RIA.....	88
4.2.1.1. Verificación de pH de máxima absorción.....	88
4.2.1.2. Carga con Vanadio.....	89
4.2.3. Análisis termogravimétrico.....	91
4.2.4. Pirólisis.....	92
4.2.4.1. Reducción de masa.....	92
4.2.5. Ensayo de lixiviación.....	93
4.2.5.1. Curvas de lixiviación.....	93
4.2.6. Análisis de la trampa de gases.....	96
4.2.7. Verificación de volatilización del molibdeno.....	96
4.2.7.1. Análisis termogravimétrico.....	96
4.2.7.2. Espectrometría de masas por plasma de acoplamiento inductivo (ICP-MS).....	98
4.2.7.3. Microscopía electrónica de barrido (SEM).....	100
4.2.7.4. Reducción de volumen.....	102
4.3. Inmovilización de RII en matrices de materiales compuestos.....	102
5. Conclusiones.....	107
6. Trabajos futuros.....	108
6.1. Sistema de horno rotativo.....	108
ANEXO 1.....	112
ANEXO 2.....	113
ANEXO 3.....	114
ANEXO 4.....	116
ANEXO 5.....	121
ANEXO 6.....	123
ANEXO 7.....	125

CAPÍTULO 1

1. INTRODUCCIÓN

En algunos países, como en la Argentina la energía nuclear forma una parte crítica en el sistema nacional de energía eléctrica. La energía nuclear tiene como ventaja el hecho de que genera relativamente pocas emisiones fósiles en comparación de otras formas de energía utilizadas y podría representar una herramienta importante para evitar así el cambio climático [1].

En la operación de los reactores nucleares ciertos residuos radioactivos son generados. La naturaleza y cantidad de residuos generados dependen del tipo del reactor, su diseño específico, las condiciones de operación, la integridad del combustible utilizado, el modo de uso y la edad de la planta. Estos residuos radioactivos contienen radionucleidos activados provenientes de materiales estructurales, del líquido moderador y refrigerante, productos de corrosión y productos de fisión del combustible [2].

Las resinas de intercambio iónico (RII) son necesarias para la purificación del agua refrigerante del reactor, debido a que absorben radionucleidos que se van acumulando en el agua, evitando así el aumento en los campos de radiación.

En la Figura 1 se observa el sistema de moderación de una central nuclear con reactor tipo CANDU, el cual es utilizado en la central Embalse en Argentina.

Dicha central cuenta con un sistema de purificación que consiste en diversas columnas las cuales contienen RII encargadas de llevar a cabo el proceso de purificación.

Las resinas al agotarse, esto quiere decir que pierden su capacidad de funcionamiento pasan a constituir un residuo y deben ser reemplazadas por nuevo material. Las mismas representan la mayor fracción, en términos de volumen, de residuos de bajo e intermedio nivel.

Una gran variedad de opciones técnicas están disponibles para el procesamiento de residuos radioactivos generados en la industria nuclear. La selección de una tecnología apropiada para el procesamiento de cada residuo específico depende principalmente de las características del residuo, la escala de generación del producto y los requerimientos de disposición del producto final [3].

Respecto a las RII, tratamientos posibles de las mismas incluyen secado, incineración, pirólisis, inmovilización en diversas matrices, vitrificación, bituminización, entre otros. Con el fin de alcanzar las propiedades óptimas de almacenaje o cumplir con las regulaciones, una combinación de estos procesos es común, por ejemplo un proceso de pirólisis seguido por uno de cementación [4].

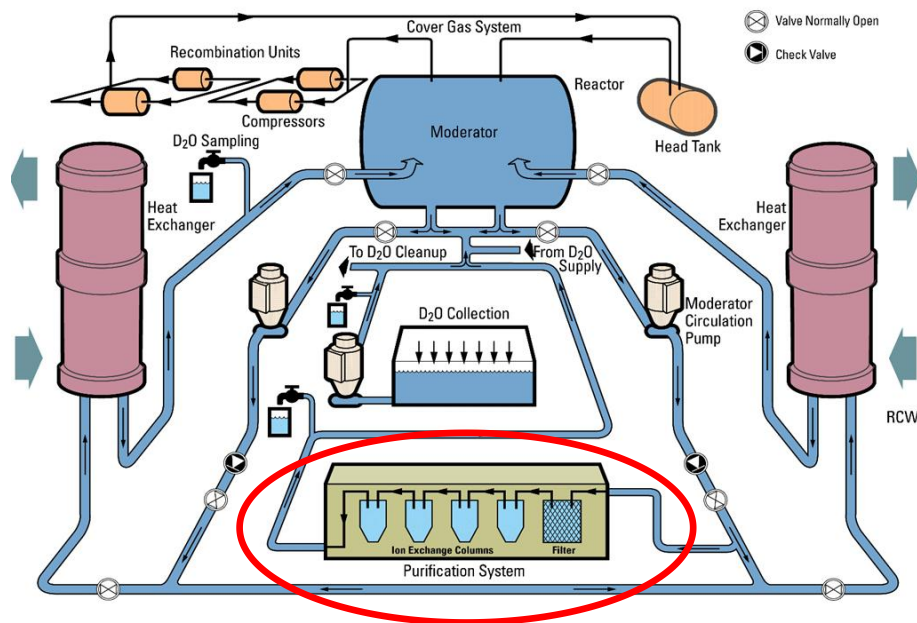


Figura 1. Esquematación del sistema de moderación y de purificación, del reactor tipo CANDU.

1.1. PROBLEMÁTICA

El tratamiento y la disposición de las RII se ha convertido en un problema urgente en el desarrollo de las centrales nucleares a nivel mundial, especialmente de las nacionales. La problemática radica en el hecho que las mismas al agotarse quedan cargadas con diversos radionucleidos tales como: ^{90}Sr , ^{60}Co , ^{137}Cs , ^{235}U , ^{238}U , ^{14}C , ^{129}I , ^3H , entre otras con elevada actividad y periodos de semidesintegración. Es por ello que se deben tomar las precauciones correspondientes para el tratamiento y disposición de dichos residuos radioactivos con el fin de asegurar un desarrollo sostenible de la industria nuclear como así también la protección del medio ambiente y la salud humana [5].

En Argentina se generan entre 2 y 5 m³ de resinas agotadas dependiendo del reactor y su modo de uso. Los cuales están siendo almacenados en recintos especiales a profundidad (Figura 2), en su estado humedecido, sin ningún tratamiento específico previo y se siguen acumulando aumentando así los campos de radiación.

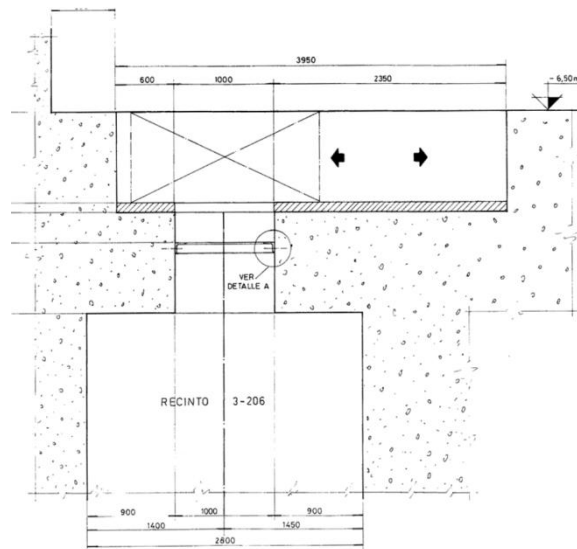


Figura 2. Recinto de almacenamiento de RII agotadas en la central nuclear Atucha 1, Argentina.

1.2. RESINAS DE INTERCAMBIO IONICO (RII)

Las RII, se fabrican por la adición de grupos funcionales tales como ácido sulfónico (SO_3^-) y amonio cuaternario ($\equiv\text{N}^+$), en una matriz polimérica entrecruzada.

Típicamente la matriz polimérica consiste en un co-polímero hecho de dos clases de monómeros, estireno y divinilbenceno (DVB), dando formación al poliestireno de divinilbenceno (PS-DVB).

Para su fabricación se introducen los grupos funcionales a la estructura polimérica, los cuales son llamados iones fijos porque están químicamente enlazados a la estructura. Además existen iones móviles llamados contraiones, por ejemplo H^+ , que neutralizan eléctricamente a dichos iones fijos [6].

En las Figuras 3 y 4 se ve representada la estructura física y química de las RII.

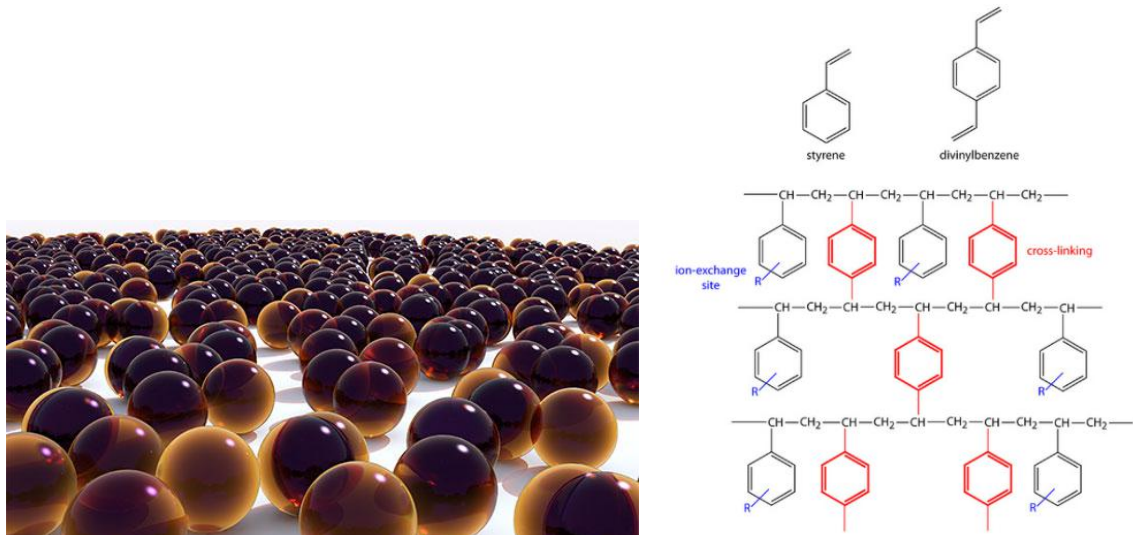


Figura 3. a) Representación de las RII b) Estructura química del co-polímero de estireno-divinilbenceno.

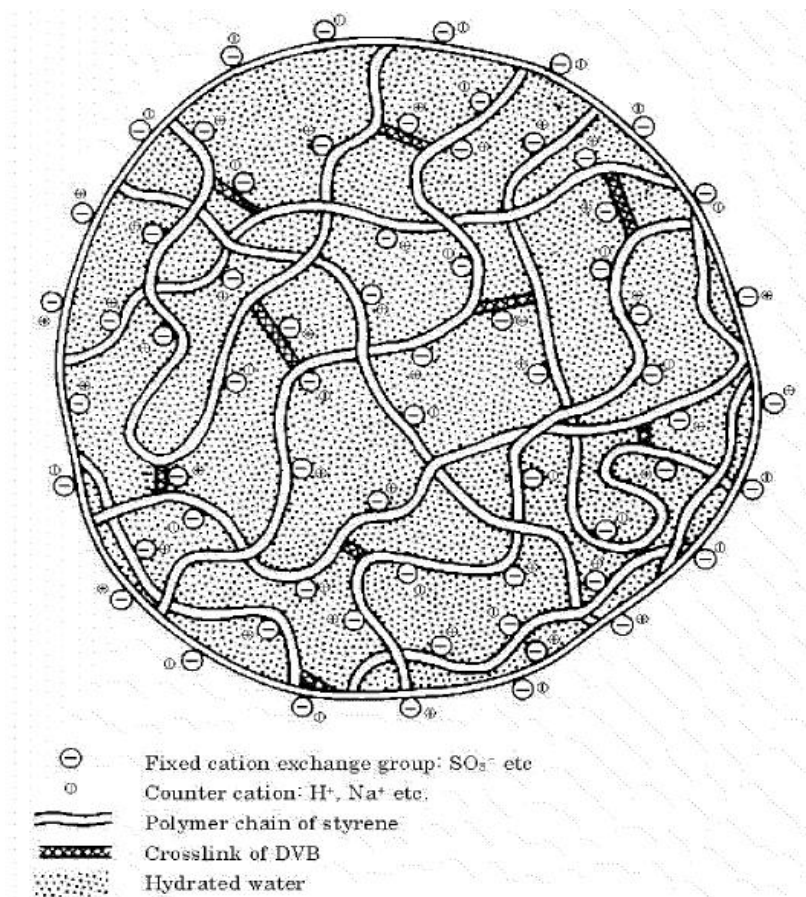


Figura 4. Modelo estructural de la RII.

Existen dos tipos de resinas: las tipo gel (RTG) (Figura 5.A) las cuales son preparadas haciendo reaccionar los monómeros con un catalizador. Al ser funcionalizadas, el producto final posee una estructura de gel continua donde el contenido de agua varía con la densidad de entrecruzamiento. A mayor entrecruzamiento menor será el contenido de agua ligada.

Las resinas macroporosas (RMP) (Figura 5.B) se fabrican añadiendo, ya sea un solvente o un sólido (polímero lineal), en la fase orgánica de polimerización. Una vez que la polimerización esta completada, el ingrediente adherido es extraído. Este proceso de extracción genera poros adicionales dentro de la resina, cuya área superficial y tamaño pueden ser predeterminadas.

Las RTG son comúnmente utilizadas para la desmineralización y ablandamiento de agua. Sin embargo las RMP suelen ser utilizadas para soluciones con concentraciones ácidas, debido a su mejor estabilidad para condiciones rigurosas, donde las tipo gel se deterioran rápidamente.

Las RTG tienen la propiedad de hincharse cuando son sumergidas en agua. Esta propiedad se deriva de las reacciones de hidratación de los iones fijos y los móviles. Por ende la matriz se expande y crece su volumen por las reacciones de hidratación hasta un cierto nivel donde se estabiliza por la acción de balance entre la fuerza expansiva y la fuerza de contracción de las cadenas poliméricas. En términos de su inmovilización y eventual disposición en un repositorio esta propiedad puede ser problemática.

Las RMP absorben poco agua y por ende se hinchan menos pero son más friables [7].

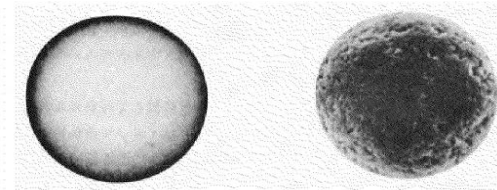


Figura 5. Fotomicrografías de: A) resina tipo gel y B) resina macroporosa.

1.2.1. CLASIFICACIÓN

Las resinas se clasifican según su función en RIC las cuales intercambian cationes y RIA las cuales intercambian aniones.

1.2.1.1. RIC

Pueden intercambiar iones positivos tales como Na^+ y Ca^{2+} y se clasifican de acuerdo a su acidez, en dos grupos, fuertemente ácido y débilmente ácido [6].

1.2.1.1.1. FUERTEMENTE ÁCIDA

La resina con el grupo ácido sulfónico es llamada fuertemente ácida.

El grupo ácido sulfónico ($-\text{SO}_3\text{H}$) se disocia en soluciones ácidas y alcalinas a la forma $(\text{SO}_3^-)\text{-H}^+$. Siendo el (SO_3^-) el ion fijo y el H^+ el contraión.

Este tipo de resinas pueden intercambiar sus contraiones con bases e incluso sales neutras y pueden intercambiar en todo el rango de pH [6].

1.2.1.1.2. DÉBILMENTE ÁCIDA

Son resinas que poseen grupos ácidos carboxílicos (-COOH), siendo el contraion intercambiable el H⁺.

Pueden estar fabricados de ácido acrílico, ácido metacrílico o productos de este grupo.

Estos grupos no pueden ni disociarse ni intercambiar iones en soluciones ácidas.

Estas resinas son económicas a comparación de los fuertemente ácidas debido a que son de fácil regeneración. Pueden ser utilizados en un rango pequeño de pH y tienen un aumento drástico de volumen cuando intercambian los iones, pudiendo ocasionar en ciertos casos roturas de las columnas [6].

1.2.1.2. RIA

Estas resinas pueden intercambiar aniones como Cl⁻ y SO₄²⁻ y se clasifican en dos grupos fuertemente básicos y débilmente básicos [6].

1.2.1.2.1. FUERTEMENTE BÁSICA

Poseen como grupos funcionales amonio cuaternario ($\equiv\text{N}^+$). Dichas resinas se disocian en soluciones ácidas como así también en soluciones alcalinas a la forma ($\equiv\text{N}^+$)-(OH⁻).

Existen dos tipos los 1 con grupos trimetilamonio como grupo de intercambio y los tipo 2 con grupos dimetilamonio. El tipo dos es ligeramente débil en cuanto a su basicidad y por ende fácil de regenerar [6].

1.2.1.2.2. DÉBILMENTE BÁSICA

Poseen como grupos funcionales amonio primario, secundario y terciario lo cuales son básicos débiles. Por ende los grupos amino no pueden disociarse ni intercambiar iones con soluciones alcalinas ni sales neutrales. Sin embargo pueden intercambiar aniones con ácidos minerales como sales básicas débiles.

Las resinas débilmente básicas tienen dificultad para intercambiar aniones con ácidos débiles. La desventaja que tienen dichas resinas es que tienden a hidrolizarse y liberar los iones previamente capturados [6].

1.2.2. PROPIEDADES FÍSICAS

Las resinas son fabricadas en dos formas ya sea granular, con un tamaño específico y uniformidad, o en forma de polvo. La gran mayoría son utilizadas en forma granular, como esferas, ya sea con una distribución de tamaño de partícula polidispersa (Figura 6.A) de alrededor de 300 a 1200 μm o un tamaño de partícula uniforme (Figura 6.B) con todos los granos en un rango de tamaño de partícula, donde el nivel de polidispersidad es bajo, llamadas monodispersas [8].

El grado de entrecruzamiento determina la habilidad de hinchamiento, el movimiento de iones móviles, la dureza y la resistencia mecánica. Resinas altamente entrecruzadas son

rígidas, más resistentes a degradación mecánica, menos porosas y se hinchan menos en solventes [9].

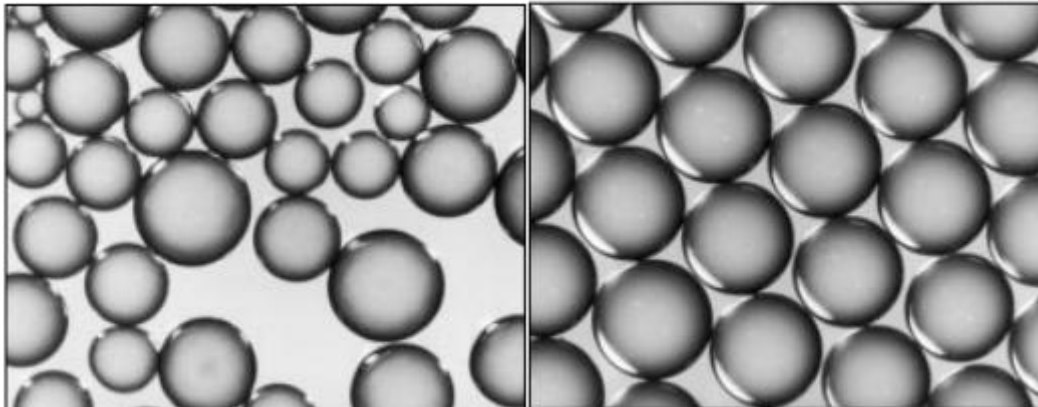


Figura 6. A) Distribución poli-dispersa de tamaño de partícula. B) Tamaño uniforme de partícula.

Fuente: DOWEX-ION EXCHANGE RESINS

1.2.3. PROPIEDADES QUIMICAS

1.2.3.1. CAPACIDAD

Representa el total de sitios disponibles para el intercambio iónico y está dado por el número de grupos funcionales en ella. El valor es constante y se suele medir en miliequivalentes por gramo (meq/g), el cual está basado en el peso seco del material. Dicho índice sirve para comparar diferentes resinas o para calcular la cantidad total de resina a ser adherida al proceso en cuestión [8].

1.2.3.2. SWELLING (“hinchazón”)

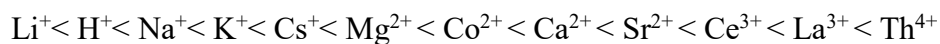
Consiste en la hidratación de los grupos funcionales, la cual aumenta con el incremento de la capacidad. En el proceso de intercambio la resina cambia de volumen según diferentes grados de hidratación. Por ejemplo para un intercambiador catiónico habrá un determinado cambio de volumen para cada especie iónica particular: $\text{Li}^+ > \text{Na}^+ > \text{K}^+ > \text{Cs}^+ > \text{Ag}^+$.

Para el caso de los iones polivalentes, la hidratación se verá reducida a medida que aumente la valencia del ion, por ende: $\text{Na}^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{Al}^{3+}$ [8].

1.2.3.3. SELECTIVIDAD

El coeficiente de selectividad representa una medida de la afinidad de la resina por un ion específico. La determinación del coeficiente de selectividad es compleja ya que la misma no es constante y suele variar con la temperatura, concentración y presencia de otros iones en solución. Existe una regla general que puede ser aplicada:

Las resinas de intercambio catiónicas (RIC) poseen una afinidad que se incrementa según la carga del catión a intercambiar y del aumento del número atómico de la siguiente manera:



Para el caso de las resinas de intercambio aniónicas (RIA):



1.2.3.4. CINÉTICA

Hace referencia a la velocidad a la cual la reacción de intercambio iónico sucede. El proceso de intercambio incluye la difusión a través de la película de solución en contacto a la resina como así también la difusión dentro de la misma. Es por ello que el tamaño de la resina es un factor fundamental para controlar dicha propiedad. Las partículas uniformes poseen mejor performance cinética que aquellas poli-dispersas [8].

1.2.3.5. ESTABILIDAD

1.2.3.5.1. QUÍMICA

Existen soluciones oxidantes fuertes que contienen ciertos iones metálicos tales como Hierro, Manganeso y Cobre, que pueden degradar rápidamente a la resina.

Para el caso de las RIC, el ataque comienza en las cadenas poliméricas principales y aquellas que poseen un alto grado de entrecruzamiento tienen mayor vida útil debido a la gran cantidad de sitios que deben ser atacados. A medida que se va atacando la resina se va reduciendo la capacidad y se van produciendo propiedades indeseables como por ejemplo la disminución de la resistencia a la compresión y el aumento en la caída de presión.

Para el caso de las RIA, el ataque ocurre en los grupos funcionales más susceptibles llevando así a la pérdida total de la capacidad y la conversión de resinas fuertemente básicas a débilmente básicas [8].

1.2.3.5.2. TÉRMICA

La acción del calor puede provocar cambios químicos irreversibles en las macromoléculas de las resinas como por ejemplo las rupturas de los enlaces simples o dobles carbono-carbono como se puede apreciar en la Figura 9.

En condiciones de operación, las resinas se encuentran generalmente a temperaturas elevadas. Respecto a los tratamientos posibles, la inmovilización de las RII involucra altas temperaturas. La bituminización es llevada cabo entre 130 a 160 °C. La cementación a pesar de ser llevada a cabo a temperatura ambiente puede generar temperaturas en el rango entre 100 a 120 °C, en el bloque durante el proceso de curado [10].

Los cambios físicos y químicos como la hinchazón o la ruptura de las cadenas poliméricas debido a los tratamientos térmicos durante la inmovilización son de vital importancia para estimar las propiedades de los productos de inmovilización. Por ejemplo la hinchazón de las resinas contenidas en la matriz de inmovilización puede conllevar a la rotura de los bloques y por ende un aumento en la lixiviación de los radionucleidos [10].

La estabilidad térmica que poseen las RIA esta impuesta por la fuerza de enlace de carbono-nitrógeno. Esta fuerza es sensible al pH por lo cual un bajo pH mejora la estabilidad. Para el caso de las RIC, la hidrólisis de los enlaces carbono-sulfuro disminuye con un bajo pH.

Ambos tipos de resina poseen una estabilidad térmica relativamente pobre. Por ejemplo, su capacidad puede reducirse notablemente solo al secarse a temperaturas entre 60 a 150 °C. Las RIC son mucho más estables que las RIA y pueden ser operadas a temperaturas hasta los 150 °C.

La Figura 7 demuestra la reducción de capacidad que ocurre en ese rango de temperatura en el caso de las RIA, en un determinado tiempo de calentamiento. Por lo tanto se entregan del fabricante en estado húmedo y se utilizan de esa manera, sin realizarse secado.

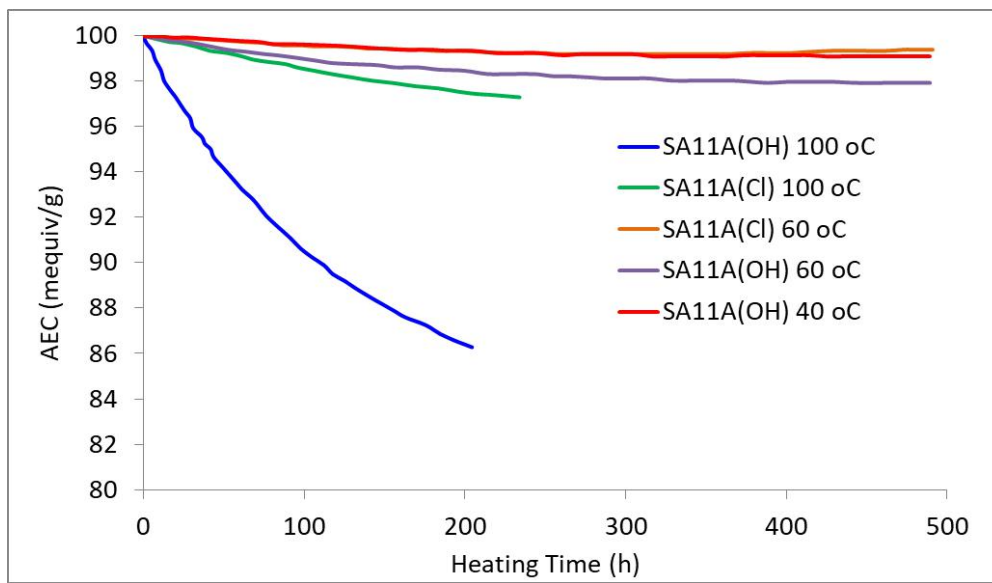


Figura 7. Reducción de capacidad vs tiempo de calentado a diversas temperaturas.
 Fuente: DIAION (Manual of Ion Exchange Resins and Synthetic Adsorbent, Volume 1. Paperback – 1992)

Algo similar puede ocurrir en el caso de las RIC, como se observa en la Figura 8, donde se observa el impacto del tiempo a 150 °C y la consecuente reducción de capacidad de diversas RIC.

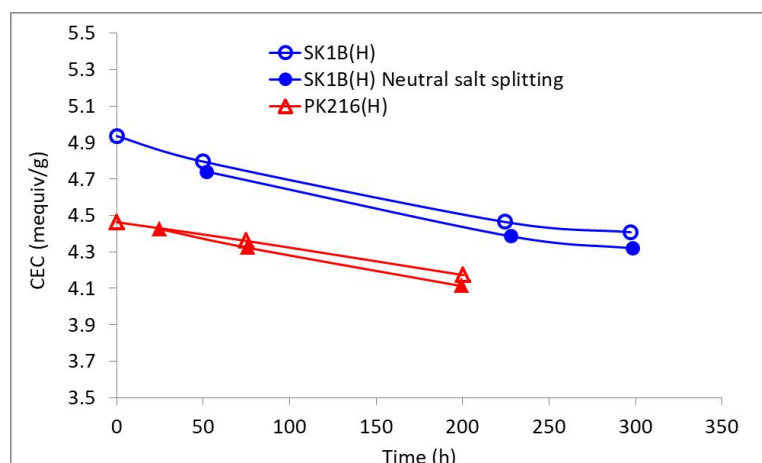


Figura 8. Reducción de capacidad de diversas RIC vs tiempo de calentado a una temperatura de 150 °C.

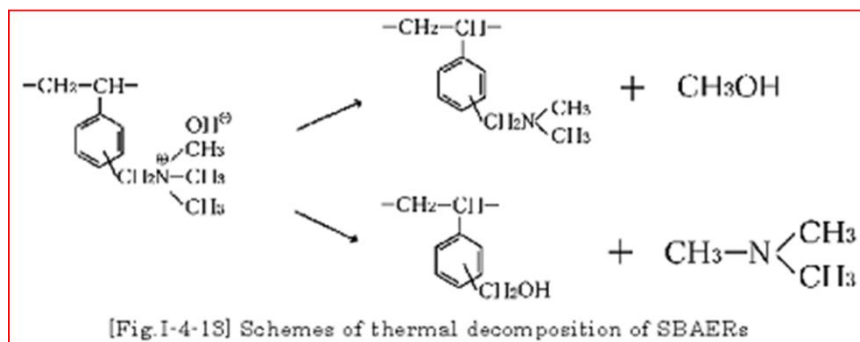
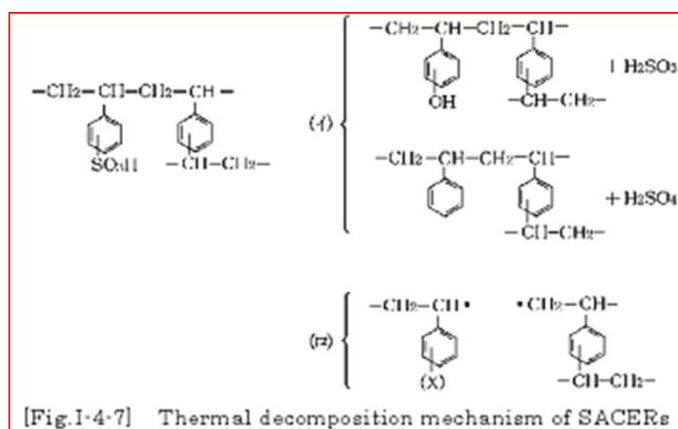


Figura 9. Mecanismo de descomposición térmica de la RII.

En el apartado 1.4.5.1.1. 1. se explicara con mayor detalle los mecanismo de degradación térmica obtenidos en las resinas cuando las mismas son tratadas térmicamente a temperaturas superiores a los 150 °C.

1.2.3.5.3. FRENTE A LA RADIACIÓN

Se han llevado a cabo estudios con el fin de analizar los efectos de radiaciones ionizantes sobre los materiales sintéticos de intercambio iónico, utilizados en los procesos de purificación del refrigerante de los reactores nucleares.

Se concluyó que cuando las especies iónicas son removidas por los intercambiadores iónicos en su operación de purificación, la actividad de los radionucleidos hace más susceptible el deterioro del material de intercambio iónico.

En condiciones normales de operación de los mismos, los efectos de radiación pueden ser reacciones radiolíticas directas en la matriz lo cual conlleva a la escisión de los grupos funcionales, la formación de radicales libres y reacciones hidrolíticas de las especies formadas o ataques indirectos por productos de radiolisis, altamente reactivos, de los solventes y solutos presentes en el sistema.

Ya que dichos efectos son indeseables es importante reconocer sus consecuencias, con el fin de llevar a cabo operaciones de intercambio iónico seguras y confiables.

Los efectos de radiación pueden ocasionar cambios químicos irreversibles en las macromoléculas de las resinas debido a la ruptura de los enlaces químicos lo cual deriva en un proceso de degradación.

Se demostró que dosis de radiación ionizantes en el rango de 10^5 a 10^6 Grays afectan significativamente las propiedades de las resinas [11].

Los efectos radiolíticos en las resinas orgánicas dependen de una serie de factores tales como la composición química, contenido de humedad, grado de entrecruzamiento de la estructura macromolecular, etc.

Por ejemplo respecto a las RIC, se demostró que a medida que aumenta la dosis de radiación, la capacidad de las resinas disminuye.

En condiciones con presencia de aire, oxígeno y humedad, se acelera la descomposición de las RIC.

La habilidad de hinchamiento se ve disminuida como consecuencia de la exposición a la radiación. En el caso de que la radiación sea continua, se incrementa el entrecruzamiento hasta la ruptura de los grupos funcionales lo cual resulta en una disminución del contenido de agua en la matriz de la resina.

Las RIC experimentan pérdidas de peso durante la irradiación. Dicho cambio puede estar relacionado con el desgaste de la microestructura debido a la ruptura de los grupos funcionales y la evolución de productos gaseosos.

Respecto a las RIA, los cambios químicos debido a la radiación están caracterizados por el oscurecimiento en el color de las resinas, evolución de aminas libres y gases, pérdida de la capacidad de intercambio, decrecimiento en la capacidad de hinchazón y degradación general de la matriz.

Las RIA exhiben menor resistencia al daño por radiación a comparación de las RIC.

Las RIA conteniendo grupos aminos cuaternarios, ternarios, secundarios y primarios comienzan a mostrar un desgaste marcado a dosis rondando los 10^5 Grays. A dichas exposiciones los grupos sulfónicos son menos sensibles que los aminos por lo cual las RIC sufren menores daños.

La irradiación de ambos tipos de resinas resulta en la evolución de productos gaseosos. Los gases principales producidos durante la irradiación de las mismas son hidrógeno y dióxido de carbono. Otros gases tales como CO, O₂, CH₄, SO₂, N₂ y óxidos de nitrógeno también fueron identificados [11].

1.3. TECNICAS DE INTERCAMBIO IONICO

El proceso de intercambio iónico puede ser aplicado en diversas maneras, ya sea por lotes, columna o membranas. Cada técnica tiene características que lo hacen más o menos apropiado para una aplicación específica.

1.3.1. POR LOTES (“Batch”)

Aquí una cierta cantidad de resinas es mezclada con el líquido residual en un recipiente adecuado y luego de un determinado tiempo se deja equilibrar la mezcla con o sin agitación. Luego del tiempo de reacción las resinas son removidas del líquido usando técnicas de

separación convencional como decantación, filtración o centrifugación. El proceso puede repetirse agregando nuevamente resinas.

Es la operación más simple de intercambio iónico ya que puede ser utilizado para todo tipo de resinas, no requiere de tecnología compleja y puede ser implementado a presión y temperatura ambiente. Suele ser utilizado para aplicaciones a pequeña escala.

Pueden utilizarse resinas en polvo o granular, siendo estas últimas más sencillas de retirar por filtrado pero el polvo provee una mayor área superficial de contacto entre el líquido y el medio lo cual resulta en una cinética de sorción más rápida y un tiempo de reacción menor [12].

1.3.2. COLUMNA

El uso más común de los intercambiadores iónicos es a través de columnas o lechos empaquetados. Aquí el medio es introducido dentro de un recipiente de acero, el cual se encuentra a presión. El mismo posee un ingreso, un egreso y un sistema de distribución de flujo que permite al líquido atravesar la columna a un caudal específico. Este método es el comúnmente aplicado en una central nuclear.

El sistema posee un circuito secundario, el cual es utilizado para remover las resinas agotadas como así también llenar el recipiente con un nuevo medio. Estas suelen utilizarse con resinas granulares y pueden ser desarrolladas en una gran variedad de tamaños y materiales según los requerimientos a cumplir.

Las columnas pueden ser configuradas para operar como lecho simple (con columnas separadas de cationes y aniones) o como lecho mixto donde el medio catiónico y aniónico son mezclados juntos en una determinada proporción. Los mixtos son más favorables en el sentido que requieren de menos equipamiento y son más simples de operar.

Las columnas consisten en procesos semi-continuos. Cuando el medio se agota el mismo es removido y remplazado por nuevo medio.

En la operación el agotamiento del medio es determinado en base al punto de ruptura (breakthrough) el cual representa el punto en el cual la concentración de la especie iónica siendo removida empieza a incrementar bruscamente hasta un determinado nivel. [12]

1.3.2.1. REGENERACIÓN DE IONES DE INTERCAMBIO

El proceso de intercambio iónico puede llegar a ser reversible, por ende el medio puede ser regenerado utilizando: un ácido fuerte apropiado como por ejemplo HNO_3 para el caso de intercambiadores catiónicos y una base tal como NaOH para el caso de intercambiadores aniónicos, con el fin de remplazar el ion contaminante por su forma química original. El tiempo de vida útil de la resina puede ser extendido por el proceso de regeneración lo cual representa un ahorro en los costos respecto a la obtención de nuevos medios y disposición de los viejos.

Cabe aclarar que la regeneración conseguida no es completa y que las resinas que ya no tienen la capacidad de ser regeneradas (agotadas) deben ser remplazadas por nuevo material.

En varios países la regeneración no es practicada debido a la complejidad de los sistemas utilizados y a los costos [12].

En la Figura 10 se observa una columna mixta en su modo de operación y regeneración.

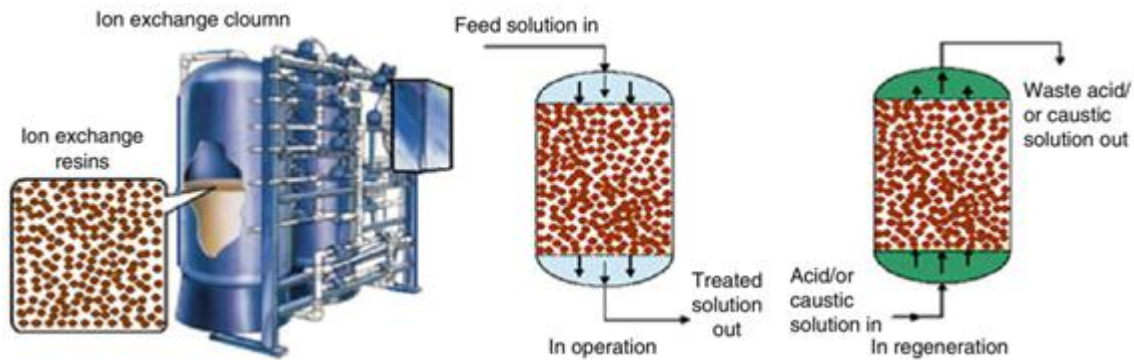


Figura 10. Representación de una columna mixta en su modo de operación y regeneración.

1.4. APLICACIÓN DE LAS RESINAS EN LA INDUSTRIA NUCLEAR

Las RII han sido utilizadas durante varios años en la industria nuclear, para la purificación de las corrientes acuosas, lo cual es esencial para el control químico y la remoción de radioactividad.

Existen diferentes tipos de reactores. En la mayoría de los países los más comúnmente utilizados son el reactor de agua a presión (Pressurized Water Reactor (PWR)) y el de agua en ebullición (Boiling Water Reactor (BWR)). En ambos casos el agua utilizada sirve como fluido moderador como así también refrigerante del núcleo del reactor.

Aquí las RII son aplicados para tratar el agua radioactiva tanto en el circuito primario como el secundario [12].

Finalmente existe el reactor tipo CANDU o PHWR (Pressurized Heavy Water Reactor).

Al comparar los 3 tipos de reactores mencionados cabe destacar las concentraciones de actividad que presentan las RII en cada uno de ellos cuando las mismas se agotan.

Según se observa en la Tabla 1. en el reactor tipo CANDU, las RII retienen mucho más de cada elemento específico, principalmente el ^{14}C , por lo cual representan un residuo mas crítico.

Tipo de Resina/Fuente	^{60}Co	^{137}Cs	^{14}C	otros
Granular/BWR	370	740	0,02	
Granular/PWR	370	1.900	0,4	
Granular/PHWR	500	3.000	4.500	60 (^{144}Ce)
Polvo/BWR	10	6	0,06	
Polvo/Piscina de combustibles	250	100		1 (emisores α)

Tabla 1. Concentración de actividad de las RII agotadas para cada tipo de reactor (en GBq/m³)
Fuente: IAEA, Technical reports series N°254, "Treatment of spent ion-exchange for storage and disposal".

Las RII son utilizadas para diversos propósitos en la industria nuclear:

1.4.1. PURIFICACIÓN DEL CIRCUITO PRIMARIO DE REFRIGERACIÓN

En los reactores de las centrales nucleares, el agua del circuito primario circula hacia el generador de vapor para el caso de los PWR y hacia la turbina, en los BWR, para luego retornar.

En los BWR el refrigerante es agua pura, mientras que en los PWR contiene ácido bórico, el cual es utilizado como moderador para desacelerar los neutrones y ajustar el pH.

El agua del circuito primario contiene componentes radioactivos en forma iónica o de partículas las cuales deben ser removidas para prevenir la acumulación de dichos componentes y por ende el aumento de los campos de radiación.

Existen dos tipos de contaminantes en el circuito primario: productos de fisión (originados en los elementos combustibles), siendo el más importantes de estos: el ^{137}Cs y productos de corrosión provenientes de la estructura del reactor, entre ellos el ^{60}Co , ^{63}Ni , ^{51}Cr , ^{54}Mn , ^{58}Co , ^{65}Zn .

En el proceso de remoción de estos contaminantes las resinas trabajan como intercambiadores iónicos y también como filtros mecánicos.

El agotamiento de las resinas está determinado por: el aumento en la conductividad de los efluentes, aumento en la radioactividad de los efluentes y aumento en la caída de presión [15].

1.4.2. PURIFICACIÓN DEL VAPOR CONDENSADO

En los BWR el agua del circuito primario se encuentra en ebullición y el vapor va directo hacia las turbinas donde luego es condensado y recirculado para retornar al reactor. El proceso de condensado es limpiado con filtros de intercambio iónico.

Las unidades de filtrado son llenadas con resina en polvo tanto aniónica como catiónica en diferentes proporciones.

En el caso de los PWR el condensador está colocado en el circuito secundario, por lo cual no hay necesidad de remoción de contaminantes radioactivos, sólo en el caso de que haya una fuga en el generador de vapor [15].

1.4.3. PURIFICACIÓN DEL AGUA DE ALMACENAJE DEL COMBUSTIBLE AGOTADO

El combustible nuclear agotado es almacenado en piscinas de agua por varios años luego de ser removidas del reactor, con el fin de refrigerar al combustible y funcionar como escudo protector para la radiación.

El agua se contamina debido a que hay una gran cantidad de materia particulada en la superficie del elemento combustible y debido a que hay pérdidas de productos de fisión del mismo.

Para remover estos contaminantes, como así también los agentes corrosivos el agua de las piscinas circula por filtros de intercambio iónico [15].

1.5. GESTIÓN DE LAS RII AGOTADAS

Debido a la función que desarrollan, las resinas poseen altas concentraciones de radioactividad por lo cual requieren de la selección de tratamientos especiales para su gestión, luego de que las mismas se agotan.

Actualmente las resinas agotadas deben respetar ciertos requerimientos de calidad en cuanto a seguridad antes de su disposición final. Estos criterios definirán si las resinas deben ser deshidratadas, estabilizadas o tratadas previamente a su disposición final.

En países donde no existen técnicas de disposición final ni repositorios aptos, estos residuos quedan almacenados.

La selección del tratamiento debe considerar las características físicas y químicas de la resina. El equipamiento requerido para el tratamiento de las RII requiere de blindaje para la protección del personal de la radiación. Por ende el equipamiento es colocado en zonas restringidas. El transporte de las resinas agotadas desde el líquido hacia el sistema de acondicionamiento se realiza en forma hidráulica con el fin de evitar que las cañerías se tapen. Además los tubos deben ser diseñados con un diámetro suficiente.

Las diferentes técnicas utilizadas en diversos países incluyen almacenamiento, inmovilización en varias matrices y la descomposición de las RII, entre otras, las cuales serán explicadas con mayor detalle a continuación [12].

1.5.1. CARACTERIZACIÓN RADIOQUIMICA

Antes de poder proponer un método de tratamiento es importante tener las resinas agotadas caracterizadas, en términos de su actividad total (actividad en contacto) y el inventario de radionucleidos. Actualmente, la Autoridad Regulatoria Nuclear (ARN) de la Argentina, pide contabilidad de los siguientes 20 isotopos: ^3H , ^{14}C , ^{129}I , ^{36}Cl , ^{59}Ni , ^{63}Ni , ^{60}Co , ^{90}Sr , ^{137}Cs , ^{94}Nb , ^{99}Tc , ^{237}Np , ^{238}Pu , ^{239}Pu , ^{240}Pu , ^{241}Pu , ^{241}Am , ^{242}Cm , ^{243}Cm y ^{244}Cm . (Ver Anexo 1)

En Argentina esa caracterización profunda de las RII agotadas no se ha realizado todavía. Sin embargo es posible utilizar valores indicativos desde la literatura. Los valores más relevantes en el presente contexto son los presentados por Ontario Power Generation, Inc que opera reactores tipo CANDU (Ver Anexo 2), donde se clasifican las resinas según su uso específico y se caracterizan los radionucleidos presentes en las mismas según su tiempo de semidesintegración representado en años, y su actividad, representada en Bq.

Dado la ausencia de datos de caracterización, se han simulado RII en los trabajos realizados hasta el momento por nuestro grupo de trabajo [23][24] cargando las mismas con diversos iones que podrían estar presentes en el agua del reactor. Para ello solo se han considerado las especies cationicas y anionicas que mayoritariamente aportan a la radioactividad y se han utilizado concentraciones altas para así ser conservador y poder facilitar la cuantificación de dichos elementos

1.5.2. ALMACENAMIENTO TEMPORAL

Las resinas agotadas pueden ser almacenadas provisoriamente en el caso de que los niveles de actividad en los materiales decaigan en un tiempo razonable y por ende presenten periodos

de semidesintegración cortos, lo cual permitiría la disposición de las RII sin tratamiento posterior.

En el caso Argentina dicha etapa es la comúnmente utilizada y se viene utilizando hace un tiempo prolongado.

La gran mayoría de las resinas poseen periodos de semidesintegración relativamente largos como se observa en el Anexo 2, por lo cual esta opción no es viable [12].

1.5.3. PRE-TRATAMIENTOS

Es un proceso que precede al tratamiento primario con el fin de convertir el residuo en una forma apropiada para el tratamiento posterior [12].

1.5.3.1. DESHIDRATACION Y SECADO

Son técnicas que se llevan a cabo para reducir el contenido de agua residual de la resina previo a su acondicionamiento. Suelen utilizarse previo a la inmovilización de las mismas, en diversas matrices, con el fin de mejorar la reducción de volumen y la compatibilidad del residuo con el proceso de inmovilización.

La deshidratación puede lograrse por presión, centrifugado, filtrado por vacío o químicamente, pudiendo conseguir una reducción del contenido de agua residual de hasta un 50%, dependiendo de la efectividad del sistema empleado.

La centrifugación involucra la aplicación de una máquina de alta velocidad (4000-6000 rpm), la cual requiere de un alto grado de mantenimiento.

En el filtrado por vacío se utiliza una bomba de vacío para tratar lotes pequeños de resina, en general tambores estándar (200 litros).

En la deshidratación química se utiliza un agente químico, como por ejemplo metanol, pero existe el riesgo de que se generen subproductos.

En el caso del secado, se utiliza aire caliente, vapor o un gas inerte bajo condiciones normales de presión donde las resinas son calentadas a aproximadamente 150 °C.

Estos métodos son ventajosos a ser aplicados en el caso que la inmovilización sea en cemento ya que se pueden lograr aumentos significativos de la carga de resinas en la matriz [12].

1.5.3.2. TRITURADO

Es utilizado para reducir las dimensiones como así también para liberar agua intersticial de las resinas. El menor tamaño de partícula conseguido en el triturado mejora el secado posterior, resulta en un residuo más homogéneo para su inmovilización, permite la fácil remoción de materiales no específicos y facilita la posterior destrucción de las resinas a través de procesos térmicos, químicos o biológicos [12].

1.5.3.3. PREPARACIÓN EN ESPUMA

Es un método utilizado para facilitar el transporte y la alimentación de las resinas hacia procesos tales como la pirólisis, incineración, vitrificación, etc. Aquí las resinas son

pulverizadas y dispersadas dentro de una espuma acuosa formándose así una mezcla trifásica (sólido-líquido-gas). La espuma es generada utilizando agentes espumantes, la fase gaseosa es aire o gas inerte y la fase líquida agua o un emulsionante. La mezcla resultante es compresible y puede ser fácilmente bombeada por bombas volumétricas convencionales. En el caso de la incineración la homogeneidad de la espuma permite una combustión estable [12].

1.5.4. INMOVILIZACIÓN DIRECTA

La inmovilización es un proceso que consiste en la incorporación del residuo en una matriz de determinado material para su solidificación.

Previo a su inmovilización las resinas suelen ser pre-tratadas o simplemente se les aplica la remoción de agua excedente.

Los materiales comúnmente utilizados son cemento, bitumen y algunos polímeros [12].

1.5.4.1. INMOVILIZACIÓN EN CEMENTO

Esta técnica de inmovilización se viene utilizando hace más de 40 años en la industria nuclear. Por ejemplo en la planta de tratamiento de residuos en Narora, India (Figura 12).

El cemento tiene varias ventajas: es de fácil disponibilidad, es económico y el equipamiento para su procesamiento consiste en tecnología convencional.

Las estructuras obtenidas son resistentes mecánicamente, no combustibles, resistentes a la radiación, poseen alta densidad, y en términos generales, estabilidad química y una moderada resistencia a la liberación de radionucleidos.

Lamentablemente el cemento tiene una capacidad relativamente baja para la retención de ^{137}Cs , siendo uno de los radionucleidos más radiotóxicos y soluble en condiciones altamente alcalinas como es el caso de los poros del cemento.

Otra desventaja de la inmovilización por cemento es que el volumen final es alto comparado con el volumen inicial debido a las bajas proporciones de cargas de residuos que se pueden alcanzar. La carga puede aumentarse utilizando pre-tratamientos como el triturado.

Finalmente las resinas orgánicas se pueden hinchar al contacto con agua pudiendo provocarse pequeñas fisuras en la estructura de cemento.

Además al ser la matriz porosa existe el riesgo de lixiviación de radionucleidos hacia el exterior.

Para llevar a cabo la preparación de la mezcla de resina con cemento aceptable se debe obtener un producto monolítico donde se debe respetar una proporción determinada de residuo, agua y cemento, y así proveer una mezcla homogénea de buena maleabilidad.

Si el contenido de residuo es incrementado mientras los otros se mantienen constantes, la mezcla se torna más viscosa y por ende es más difícil de mezclar. También se torna difícil si el contenido de agua o cemento es reducido al mantener constante la cantidad de residuo.

En el caso de haber una proporción elevada de agua y cemento los componentes se tienden a separar y existe el riesgo de que haya liberación de agua luego que se establezca el producto, lo cual no es deseable.

En la Figura 11 se observa un diagrama de fase de composición ternaria donde se visualiza la proporción idónea de cada elemento para así obtener una buena resistencia a la compresión para la carga detallada. Cabe aclarar que si se incrementa la proporción de carga de resina dicha resistencia puede verse disminuida.

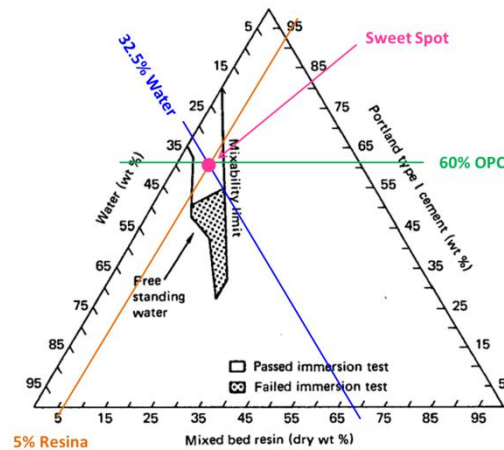


Figura 11. Diagrama de fase de composición ternaria (resina-agua-cemento) y composición idónea.

Fuente: IAEA (Treatment of Spent Ion Exchange Resins for Storage of Disposal. IAEA, TRS 254)

Los cementos utilizados para dicho tratamiento consisten en cementos hidráulicos los cuales están hechos a base de silicatos y aluminatos de calcio.

El más utilizado es el PORTLAND convencional, debido a su alta resistencia mecánica. Se pueden agregar ciertos aditivos para mejorar las propiedades específicas tales como durabilidad química o resistencia mecánica.

A través de este método se pueden alcanzar cargas de hasta un 20% de porcentaje peso en peso.

El proceso se lleva a cabo en un contenedor, en una celda caliente debido a los altos niveles de radiación, donde se produce el mezclado, en el recipiente final de almacenamiento, utilizando un agitador tipo paleta o tornillo. Debe controlarse la proporción de resina, agua y cemento para facilitar la mezcla y conseguir una calidad satisfactoria del producto solidificado [12].

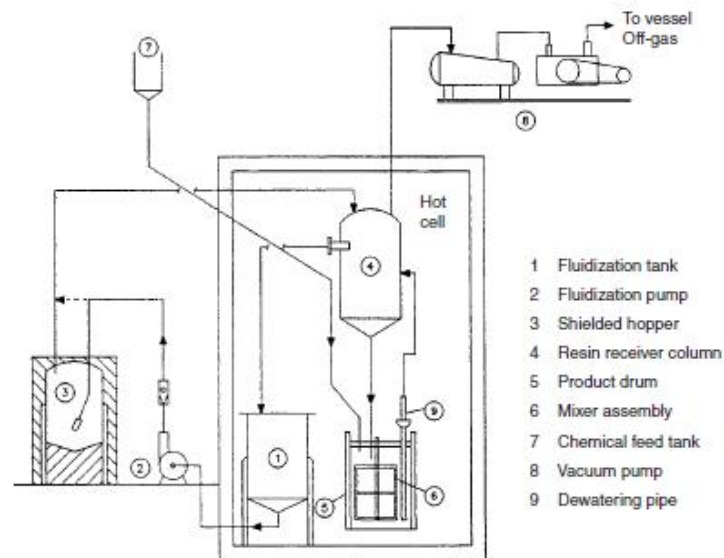


Figura 12. Proceso de cementado en la planta de tratamiento de residuos, Narora, India.

1.5.4.2. INMOVILIZACIÓN EN BITUMEN

El bitumen se obtiene por destilación al vacío de petróleo crudo y comprende la fracción no destilable, de alto peso molecular. Es un material adhesivo, impermeable, termoplástico, durable y reciclable.

El bitumen posee ciertas características que lo hacen adecuado para ser utilizado como matriz: es insoluble en agua, es altamente resistente a la difusión de agua, es químicamente inerte, posee buenas propiedades reológicas y plasticidad, buenas características de envejecimiento, alta capacidad de incorporación, costo razonable y fácil disponibilidad.

Sin embargo al ser un material orgánico presenta las siguientes desventajas: decrece su viscosidad con la temperatura lo que conlleva a una matriz más blanda, que funde a aproximadamente 70 °C, es combustible, presenta menor estabilidad contra la radiación que el cemento y reacciona con materiales oxidantes.

En ciertos países está prohibido su uso como inmovilizante debido a su bajo punto de fusión y posibilidad de combustión [12]. El mismo es utilizado en la planta Baseback, Suecia (Figura 13) y los residuos bituminizados son almacenados en silos a profundidad (Figura 14).

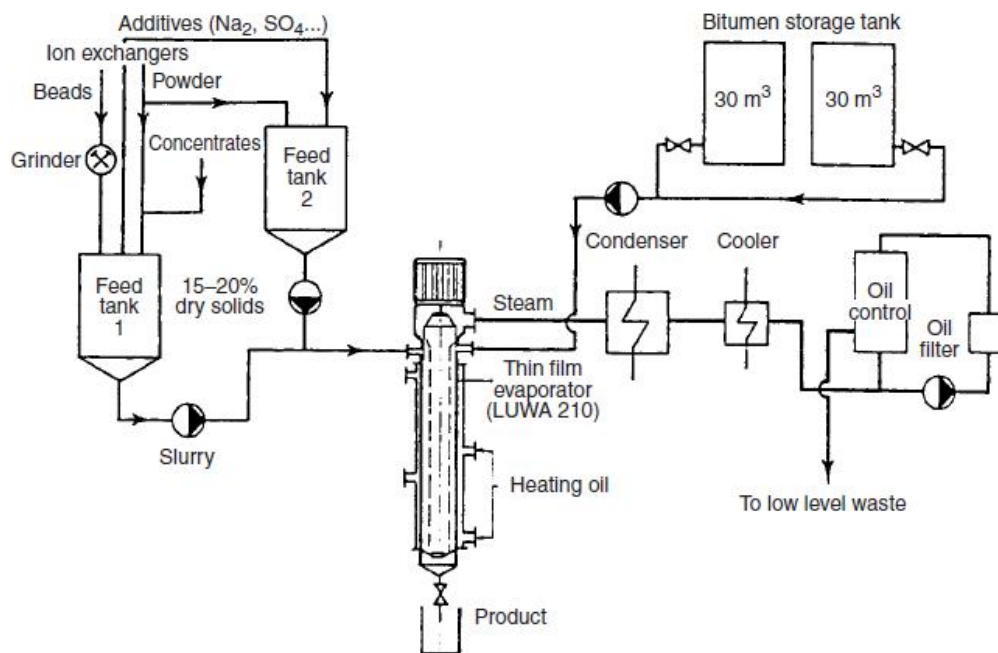


Figura 13. Proceso de bituminización en la planta Barseback, Suecia.

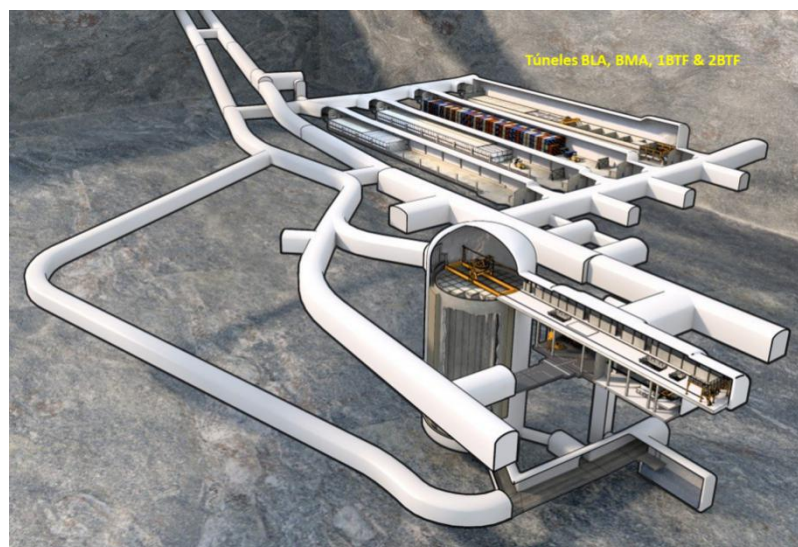


Figura 14. Resinas bituminizadas almacenadas en silos a profundidad.

1.5.4.3. INMOVILIZACIÓN EN POLÍMEROS

Diferentes polímeros son utilizados, para inmovilizar RII agotadas. Entre ellos: resina Epoxi, Poliéster, Polietileno, Poliuretano, Fenol-Formaldehído, Poliestireno, etc.

El proceso consiste en mezclar en un recipiente un catalizador con los residuos y el monómero.

Los polímeros se clasifican en dos categorías principales: termoplásticos y termo-rígidos.

Los termoplásticos se ablandan con la aplicación de calor. Se suministran en forma sólida y son calentados al ser combinados con el residuo.

Los termo-rígidos se suministran en forma líquida y luego son polimerizados a una forma sólida utilizando un catalizador. En la mayoría de los casos los procesos de inmovilización son por lotes donde la resina es cubierta por la matriz polimérica.

En ciertas ocasiones las resinas presentan ciertos componentes que pueden llegar a interferir con la química de polimerización, como por ejemplo el ácido bórico que retrasa el proceso de curado.

Se suele hacer un pre-tratamiento de secado y deshidratación a la resina para así evitar que el contenido de humedad de la misma interfiera en la homogeneidad del producto final [12].

Un ejemplo donde se utiliza actualmente este proceso se da en Francia, donde ANDRA (Agence Nationale pour la Gestión des Dechets Radioactifs), autoridad que regula la gestión de residuos radioactivos, sólo acepta resinas agotadas inmovilizadas y confinadas en una matriz polimérica a través del proceso M.E.R.CU.R.E., implementado por la empresa SOCODEI, filial de la empresa eléctrica estatal EDF, ya que cumple con todos los criterios de aceptación de los repositorios franceses (Figura 16).

El mismo consiste en la incorporación del residuo en una matriz para su inmovilización la cual es luego colocada en un contenedor para producir así un producto final estable (Figura 15).

La matriz polimérica se obtiene por la reacción de resina Epoxi, resina agotada y un endurecedor. El proceso consiste en mezclar estos 3 productos a temperatura ambiente en un contenedor de alta integridad de hormigón, el cual es impermeable, duradero y provee protección radiológica. El promedio de peso final es del paquete o producto final es de 5000 kg y 350 kg de RII [16].

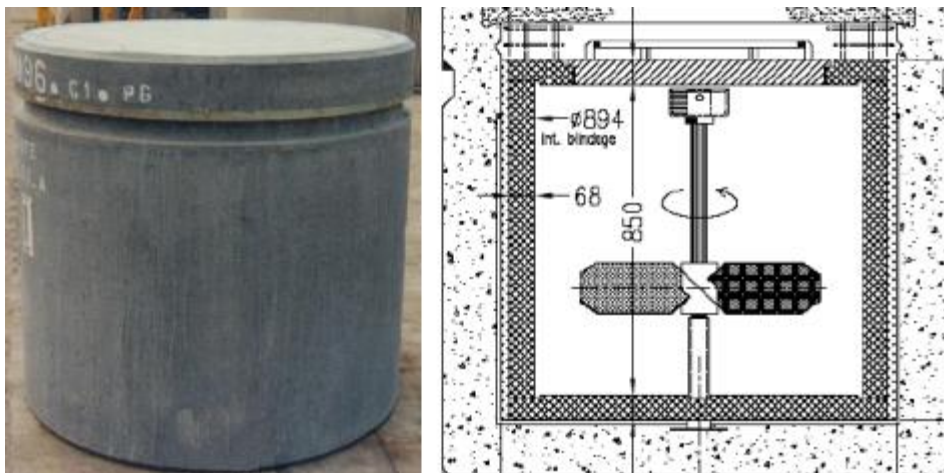


Figura 15. Ilustración del contenedor de concreto.

Fuente: SOCODEI

- Exudación de agua limitada
- Baja exotermicidad
- Confina la radiactividad
- Buena resistencia a la compresión (>8MPa)
- Baja lixiviación
- Resistencia a ciclos térmicos.
- Distribución de RII homogéneo
- Estable bajo radiación
- No inflamable



Figura 16. Requerimientos de aceptación de ANDRA.

Ya se llevan realizados hasta el momento aproximadamente 10.000 paquetes.

1.5.4.4. PROPIEDADES DE LOS RESIDUOS INMOVILIZADOS

Hay una gran variedad de propiedades de los residuos inmovilizados, incluyendo sus propiedades mecánicas, químicas, etc. que son importantes a tener en cuenta a la hora de seleccionar la matriz inmovilizante para la disposición por largos periodos.

Por ejemplo la inmovilización en cemento presenta buena resistencia mecánica.

El bitumen cuando es sometido a calor y presión tiende a ablandarse y en algunos casos fluir, sin embargo muestra buena capacidad impermeable frente al agua

La irradiación de una matriz determinada puede provocar una reducción en la resistencia mecánica y la consiguiente formación de fisuras que pueden permitir el ingreso de agua y el aumento de la tasa de lixiviación [12].

1.5.4.4.1. PROPIEDADES MECANICAS

En muchos casos las propiedades mecánicas de la estructura inmovilizante son un criterio de aceptación para la disposición final del residuo. Para verificar dicha propiedad se suelen llevar a cabo una serie de ensayos tales como la determinación de la fuerza de compresión, con el fin de demostrar que mantendrá su integridad en el tiempo requerido. Estos ensayos se pueden realizar en condiciones de envejecimiento donde el residuo es expuesto a irradiación y ciclos térmicos.

1.5.4.4.2. RESISTENCIA A LA BIODEGRADACIÓN

Si la estructura es atacada por microorganismos puede perder su integridad física con el riesgo de liberación de radionucleidos al ambiente.

Además se pueden formar ciertos gases como por ejemplo hidrógeno el cual se debe tener en cuenta para el diseño del repositorio.

El cemento al ser inorgánico es relativamente resistente a ataques biológicos, sin embargo cualquier material orgánico contenido dentro de la matriz, tal como la resina, puede ser biodegradado bajo ciertas condiciones. Los polímeros a pesar de ser orgánicos no son degradados por microbios por lo cual son considerados como no biodegradables, sin embargo pueden verse degradados a exposiciones prolongadas a radiación ultravioleta, por ende se están realizando estudios exponiendo bloques de material a luz solar directa para evaluar su fotodesintegración [12].

1.5.4.4.3. ESTABILIDAD TÉRMICA

Existen dos características principales a tener en cuenta para la estabilidad térmica: la producción de calor durante el proceso de inmovilización y el efecto de la exposición a calor o frío de la estructura luego de la inmovilización.

La polimerización de materiales termo-rígidos como así también el curado del cemento son reacciones exotérmicas. Esta cantidad de calor liberado, puede ser en ciertas ocasiones suficiente como para afectar las propiedades mecánicas. Por ejemplo si se producen temperaturas de 100°C el agua que puede llegar a estar presente se evaporará y el vapor generado podrá producir cavidades o fisuras en el producto final [12].

1.5.4.4.4. RESISTENCIA A LA LIXIVIACIÓN

La resistencia a la lixiviación es una propiedad que determina que tan bien los radionucleidos son retenidos dentro de la estructura inmovilizante, cuando la misma es sometida a condiciones húmedas.

Hay dos mecanismos que influyen en el comportamiento de lixiviación: uno es la creación de una barrera física entre el radionucleido y el ambiente. El otro mecanismo abarca la reacción química entre el radionucleido y la matriz, por ejemplo sistemas cementicios.

La resistencia a la lixiviación puede ser alterada modificando la química del residuo y/o la formulación del material inmovilizante [12].

1.5.4.4.5. ESTABILIDAD FRENTE A LA RADIACIÓN Y A LA GENERACIÓN DE GAS

Las propiedades físicas de los materiales orgánicos pueden verse alteradas con los campos de radiación. El aumento a las exposiciones acumulativas de radiación gamma puede ocasionar que los materiales orgánicos se tornen frágiles y que pierdan su resistencia mecánica.

El proceso de degradación puede resultar también en la generación de gases como hidrógeno y metano el cual puede ser radioactivo al incluir ^{14}C o Tritio y escapar fácilmente a través de fisuras en la estructura.

Los materiales inorgánicos suelen ser más resistentes a los efectos de la radiación [12].

1.5.5. METODOS DE DESCOMPOSICIÓN

Los métodos de descomposición se llevan a cabo a fin de alterar las características físicas, químicas y radiológicas de las resinas y así dejarlas aptas para una disposición final adecuada. Estos procesos pueden ser térmicos o no térmicos. La ventaja importante es la reducción de volumen que se puede conseguir [12].

Luego de ser tratado por este método el residuo puede ser almacenado o inmovilizado.

1.5.5.1. PROCESOS TERMICOS

1.5.5.1.1. PIRÓLISIS

Consiste en un proceso térmico a temperaturas que oscilan entre los 500 y 700°C donde el material orgánico es degradado en vacío o en una atmósfera inerte, generando así un producto carbonoso y una fracción gaseosa.

Entre las principales ventajas de dicho proceso se pueden mencionar:

- La baja temperatura a ser utilizada.
- La reducción de volumen significativo, con un factor de reducción (Volumen inicial/Volumen final) de hasta nueve veces.
- La estabilidad biológica y geoquímica del producto final.
- La gran retención de radioactividad, no volátil, la cual queda confinada dentro del producto final, simplificando el tratamiento de efluentes de gases [12].

1.5.5.1.1.1. MECANISMO DE DEGRADACIÓN TÉRMICA DE LAS RII

El proceso de descomposición térmico de las resinas tipo PS-DVB, es muy complejo y el mismo ha sido estudiado por diversos investigadores.

Dubois y sus colaboradores [17], analizaron la degradación térmica de las RII en atmósfera de aire (incineración) y N₂ (pirólisis) utilizando una técnica de análisis térmico llamada termogravimetría combinada con la identificación de productos volátiles a través de cromatografía de gases. Las resinas estudiadas exhibieron diferentes comportamientos de degradación.

Para ambos tipos de resinas (RIC y RIA), la degradación térmica consistió en tres etapas de descomposición y pérdidas de peso principales en condiciones oxidantes y dos etapas en atmósfera de nitrógeno.

Dubois sugirió que la primera etapa en el rango entre 90 y 200 °C, se debe a la pérdida de peso de agua de las resinas. La segunda etapa en el rango entre 280 a 320°C para las RIC y entre 380 a 440 °C para las RIA, se debe a la eliminación de los grupos funcionales. La tercera etapa observada en atmósfera de aire, ocurre entre 500 y 960 °C para las RIC y entre 500 y 780 °C para las RIA, la misma se debe a la oxidación completa. Al ser calentadas en nitrógeno no se observa esta tercera etapa.

Las diferencias en los comportamientos de las resinas están asociadas al contenido de divinilbenceno y la naturaleza de los grupos funcionales.

Respecto a la producción de volátiles, para las RIC, se forman compuestos aromáticos (tolueno, benceno, etc) característicos de la despolimerización a partir de 300 °C, en ambas atmósferas.

Nelly [18], analizó los cambios en la composición química y la estructura de poros que ocurre en las resinas sulfonatadas cuando las mismas son pirolizadas a varias temperaturas en una atmósfera inerte. Cuando la resina es calentada en una atmósfera inerte, una serie de reacciones químicas ocurren que transforman el producto en un residuo carbonoso. A medida que la temperatura se incrementa una serie de reacciones endotérmicas suceden, comenzando con la pérdida del agua remanente proveniente de la hidratación de cada grupo sulfónico, entre los 100 y 200 °C, seguido de la desulfuración y finalmente la carbonización.

A continuación se detallaran las reacciones ocurridas en diversos rangos de temperaturas con mayor detalle:

Desde temperatura ambiente hasta los 300 °C: Se investigó la naturaleza de los volátiles producidos hasta los 300 °C, haciendo pasar la corriente de gases generados en el proceso de pirólisis a través de trampas que contienen diversas soluciones las cuales reaccionan con las posibles formas volátiles de azufre (SO₂, H₂S, SO₃).

Se evidencio en dichas trampas que no se forman coloides de azufre y que la producción de volátiles de azufre es exclusivamente SO₂.

Se concluyó que un 75% del azufre es perdido al llegar a esta temperatura, siendo el otro material volátil recuperado agua.

Del azufre remanente en la resina 50 % se demostró que se encuentra aún en la forma de grupo sulfónico.

En la Figura 24 se muestra la posible estructura química obtenida a 300 °C.

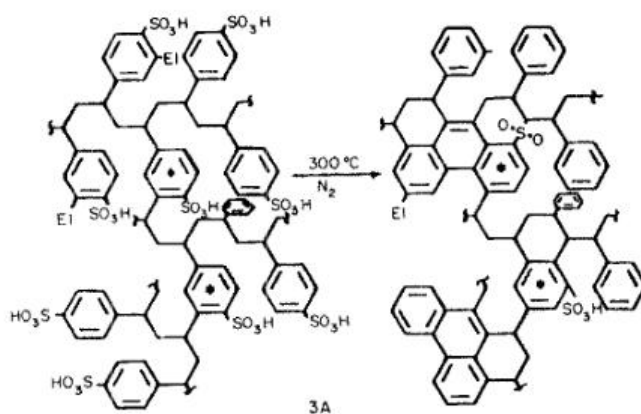


Figura 17. Estructura de la RIC obtenida a los 300 °C.

Fuente: J. W. Neely, “Characterization of polymer carbons derived from porous sulfonated polystyrene”

Se observa a los monómeros experimentando una desulfuración radical seguida por la abstracción de hidrógeno resultando en radicales HSO₃. Se producen una serie de reacciones de ciclación y recombinación de radicales obteniendo la estructura final representada en la figura descripta.

De 300 hasta los 500 °C: A medida que la temperatura se incrementa de 300 a 500 °C, el 70 % del azufre remanente es volatilizado predominantemente como SO₂. Sin embargo pequeñas cantidades de H₂S y de azufre elemental se encuentran presentes en los gases de pirólisis.

Del carbón presente en el polímero original 30% es perdido como hidrocarburos volátiles, predominantemente como estireno y tolueno. Además se produce un aceite rojizo el cual consiste en un gran número de compuestos no identificados.

En la Figura 25 se muestra la estructura obtenida a 500 °C. Se asume que el carbón ha sido volatilizado produciendo estireno y etilvinilbenceno. El azufre remanente fue perdido como S y H₂S y está perdida fue seguida por la reordenamiento alicíclica para producir estructuras aromáticas polinucleares. La pequeña cantidad de azufre remanente se encuentra presente como sulfona.

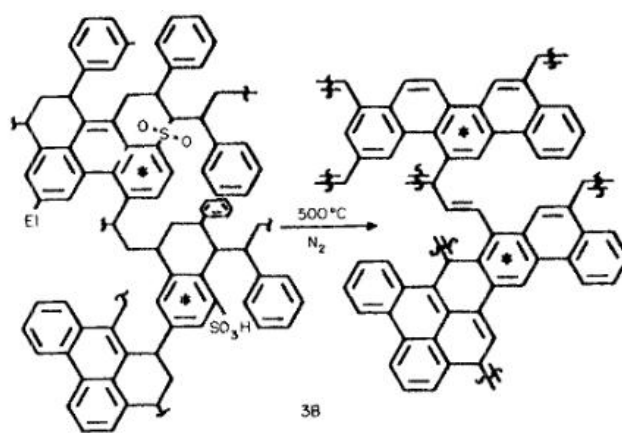


Figura 18. Estructura de la RIC obtenida a los 500 °C.

Fuente: J. W. Neely, "Characterization of polymer carbons derived from porous sulfonated polystyrene"

De 500 a 1200 °C: A temperaturas superiores a los 500 °C se suceden reacciones de aromatización provenientes de la pérdida de hidrógeno para producir nuevos enlaces carbono-carbono. Además se demostró que la densidad del producto final se vio incrementada, lo cual es consistente con la formación de estructuras aromáticas polinucleares, entre ellas: benceno, bifenilo, naftalina, pireno, etc.

1.5.5.1.2. INCINERACIÓN

Las resinas son incineradas en una atmósfera rica en oxígeno a altas temperaturas de operación, entre 900 y 1000 °C aproximadamente, lo cual resulta en la oxidación de la misma consiguiendo así reducciones de volumen considerables.

Se han desarrollado varios sistemas de incineración que incluyen hornos rotativos y lechos fluidizables.

Los incineradores utilizados para tratar resinas son más complejos que aquellos utilizados para tratar residuos convencionales.

Cuando las resinas son alimentadas dentro del incinerador, tienden a formar grandes agrupamientos al fundirse antes de quemarse. Esto causa problemas de combustión

incompleta. A sí mismo como las resinas contienen cantidades considerables de sulfuro y nitrógeno, los gases generados contienen altas cargas de SO_2 , SO_3 y NO_x por lo cual se requiere de un sistema eficiente para el tratamiento de efluentes gaseosos. Ciertos radionucleidos como el Cesio y el Rutenio son volátiles a temperaturas por encima de 800. El producto final obtenido es una ceniza parcialmente soluble en agua la cual suele ser inmovilizada en contenedores de alta integridad [12].

1.5.5.1.3. VITRIFICACIÓN

Es un proceso normalmente aplicado a residuos de alto nivel radioactivo, que consiste en inmovilizar los residuos con vidrio consiguiendo así que las especies radioactivas se enlacen atómicamente al vidrio.

La vitrificación es similar a la incineración donde el contenido orgánico es oxidado a dióxido de carbono y agua operando a temperaturas entre los 1100 a 3000 °C consiguiendo así reducciones de volumen elevadas, en ciertos casos superiores al 97%.

Dicho proceso requiere una inversión de capital intensiva y los hornos de mezclado tienen una vida útil corta.

Puede usarse como tratamiento secundario para tratar las cenizas producidas en la incineración [12].

1.5.5.1.4. TRATAMIENTO CON PLASMA

Esta técnica se ha vuelto valorable para el tratamiento térmico de una gran variedad de residuos químicos, radioactivos y peligrosos.

Las resinas son tratadas en un horno de plasma donde un gas ionizante que contiene partículas tales como iones, neutrones, electrones descompone el residuo por equilibrio térmico sin combustión siendo los mismos calentados a temperaturas del orden de los 1500 °C, como se observa en la Figura 19.

La tecnología es costosa y es económicamente viable solo cuando se operan con altas tasas de residuos [12].

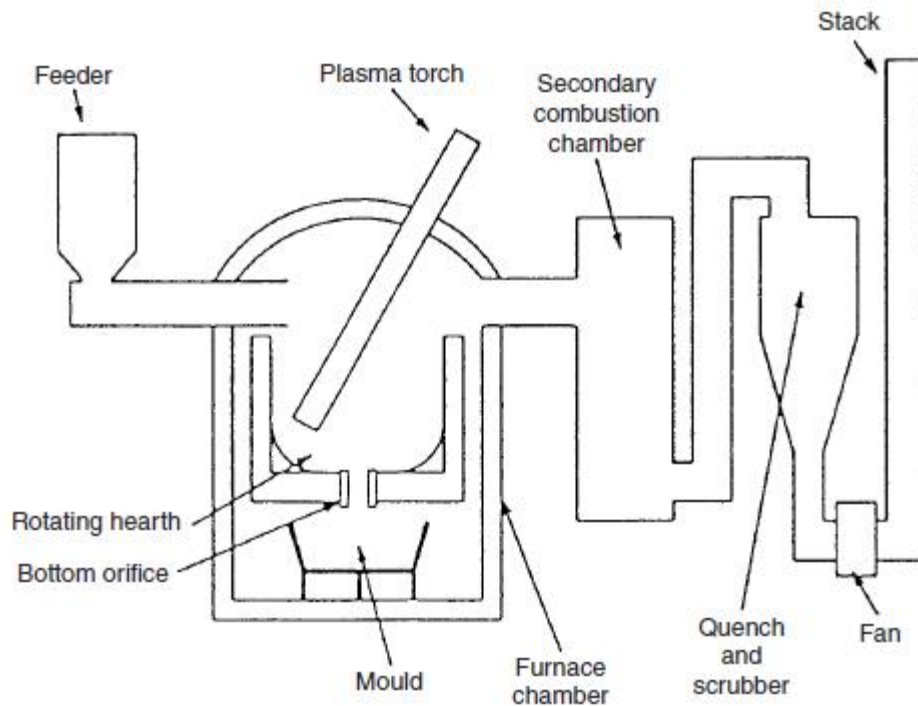


Figura 19. Diagrama esquemático de una planta de plasma.

1.5.6. OTROS TRATAMIENTOS

1.5.6.1. OXIDACIÓN HUMEDA

Implica la reacción del residuo con un oxidante, en exceso de agua en presencia de un catalizador.

Se utilizan temperaturas entre los 350 y los 400°C, empleando aire o peróxido de hidrógeno como oxidante.

Los efluentes gaseosos generados consisten principalmente en dióxido de carbono, oxígeno y una pequeña cantidad de monóxido de carbono los cuales son trasladados a un condensador y allí filtrados [12].

1.5.6.2. DIGESTIÓN ÁCIDA

Consiste en la conversión de la resina en dióxido de carbono y gaseos por la acción de ácidos sulfúricos o nítricos a 250 °C. El método a pesar de ser una alternativa prometedora, requiere el uso de materiales resistentes a la corrosión y un sistema de depuración complejo debido al uso de ácidos concentrados a elevada temperatura y a presencia de óxidos de nitrógeno y azufre respectivamente [12].

1.5.6.3. SUPERCOMPACTACIÓN

Proceso que combina secado con compactación mecánica.

Las resinas son inicialmente deshidratadas por centrifugado. Luego las mismas son llevadas a una unidad de secado donde son calentadas a una determinada temperatura por un horno de aceite térmico y finalmente son descargadas en un tambor de compactación el cual es transferido a un supercompactador de alta potencia y comprimido resultando así en pellets los cuales son posteriormente colocados en empaquetamientos para su disposición final [3].

1.5.6.4. OXIDACIÓN DE SAL FUNDIDA

Aquí las resinas y aire son continuamente introducidos en un lecho de carbonato de sodio fundido para llevar a cabo la oxidación.

La sal oxidada permite temperaturas de reacción bajas y el lecho funciona como un medio depurador para los gases ácidos como así también para otros elementos tales como fósforo, azufre, arsénico y halógenos.

Las ventajas de dicho proceso son la baja temperatura de oxidación, la no emisión de NO_x y la retención de halógenos y otros contaminantes en el lecho.

Las desventajas incluyen la corrosividad de la sal fundida y la limitación en cuanto a las tasas de alimentación con el fin de producir baja cantidad de cenizas residuales y agua [12].

1.5.6.5. DESCOMPOSICIÓN POR MICROONDAS

Cada material tiene una respuesta distinta a las ondas microondas. Los materiales tienen frecuencias óptimas y no todos son capaces de absorber las microondas. Algunos reflejan o son transparentes a las microondas por ende no tienden a calentarse. Aquellos que absorben son conocidos como dieléctricos y aquellos que no, aislantes debido a que las ondas incidentes atraviesan el material.

La frecuencia microondas se encuentra en el rango entre los 300 MHz y los 300 GHz.

Cuando un dieléctrico es colocado dentro de un campo eléctrico alterno, los dipolos dentro del material tienden a alinearse de acuerdo al campo aplicado.

En el caso de un horno microondas convencional (2,45 GHz) los dipolos se realinean 2,5 billones de veces por segundo generando así fricción interna y por consiguiente que el material se caliente.

La habilidad del dieléctrico a ser polarizado esta expresado en términos de su permisividad eléctrica.

Las resinas húmedas son irradiadas con ondas microondas, se calientan, el agua se evapora y la resina comienza a descomponerse.

El calentamiento con microondas consigue que la resina pierda la habilidad de reabsorber agua del ambiente como así también la habilidad para el intercambio de iones.

Es una técnica atractiva debido a que provee un calentamiento volumétrico con una eficiencia mejorada a comparación de métodos convencionales.

Si el proceso de microondas es controlado correctamente se puede obtener un calentamiento uniforme dentro del material.

La pirólisis llevada a cabo con microondas utiliza el calor generado por las microondas para alcanzar las temperaturas de pirólisis en fracciones inferiores de tiempo que los métodos convencionales.

Sin embargo en este tipo de calentamiento pueden producirse un fenómeno de inestabilidad térmica debido a que ciertas regiones del material son expuestas a mayores niveles de energía que otras. Es por ello que el diseño de la cavidad del microondas es un factor importante para controlar dicho fenómeno.

La problemática principal que presenta es la dificultad para medir la temperatura de pirólisis (en el caso de que se quieras seleccionar una temperatura de tratamiento determinada) en los campos microondas dentro de la cavidad debido a las interferencias y descargas eléctricas que se pueden ocasionar en la termocupla utilizada.

Se han fabricado ciertas termocuplas no magnéticas recubiertas con aleaciones especiales para prevenir estos fenómenos que han podido medir exitosamente temperaturas hasta 340 °C [19].

1.6. CRITERIOS DE SELECCIÓN DEL TRATAMIENTO

Dado el gran número de procesos potencialmente aplicables al tratamiento y acondicionamiento de residuos radiactivos, fue necesario aplicar alguna metodología con el fin de seleccionar el tratamiento más idóneo, para la gestión de RII agotadas. Se propuso una matriz de decisión o BACT (Best Available Control Technology) (Tabla 2), utilizando los criterios de selección tenidos en cuenta en el Informe IAEA-TECDOC-1744 [20], donde se identifican todas las tecnologías disponibles y sus principales variables, descartando aquellas que no resulten viables por no cumplir con ciertas especificaciones y finalmente se ponderan dichas variables y se selecciona la mejor tecnología. Para llevar a cabo dicho análisis se tuvieron en cuenta diversos factores tales como costo, mantenimiento, reducción de volumen de las RII, versatilidad del proceso, etc.

Entre las mejores opciones se encuentran la compactación, bituminización, vitrificación, inmovilización en cemento o polímeros y pirólisis.

De las mencionadas anteriormente aquella más prometedora a ser aplicada es el proceso de pirólisis debido a que presenta una serie de ventajas:

- Es un proceso que opera a bajas temperaturas.
- Las especies volátiles críticas tales como Rutenio o Cesio quedan retenidas dentro del producto pirolizado.
- Limitado arrastre de radionucleidos por el flujo de gas inerte utilizado.
- Habilidad para tratar residuos con alto contenido orgánico y de agua.
- Puede ser utilizado con residuos de altas dosis.
- La retención de la radioactividad en el residuo pirolizado es mayor al 99,99%.
- El horno utilizado para la pirólisis puede ser apagado rápidamente en caso de un incidente inesperado.
- Se generan tasas bajas de flujos de gases a comparación de la incineración, por lo cual los sistemas de tratamientos de gases requeridos son menos complejos y pequeños.
- La producción de NO_x es insignificante.

- El producto final es de fácil manipulación, aun así con altas concentraciones, y puede ser directamente dispuesto en almacenamiento, vitrificado o inmovilizado en cemento, matrices poliméricas, etc.
- El producto final es apto para la separación elemental, en caso de realizar reciclado, especialmente para el caso de isotopos fisionables [21].

Criterio	Ponderación		No tratar		Deshidratación/Secado		Compactación		Inmovilización en cemento		Inmovilización en polímero		Bituminización		Oxidación húmeda		Incineración		Pirólisis		Tratamiento por plasma		Vitrificación		
	2	3	6	3	6	3	6	3	6	3	6	3	6	3	6	1	2	2	4	1	2	1	2	1	2
Costo de capital	2	3	6	3	6	3	6	3	6	3	6	3	6	3	6	1	2	2	4	1	2	1	2	1	2
Costo operacional	2	3	6	3	6	3	6	3	6	2	4	3	6	3	6	1	2	2	4	1	2	2	4	2	4
Costo de mantenimiento	2	3	6	3	6	3	6	3	6	3	6	3	6	3	6	2	4	2	4	1	2	1	2	1	2
Madurez industrial	3	3	9	3	9	3	9	3	9	3	9	3	9	3	9	2	6	3	9	3	9	3	9	3	9
Reducción de volumen	3	0	0	1	3	2	6	0	0	1	3	0	0	1	3	3	9	2	6	3	9	3	9	3	9
Simplicidad en el proceso	3	3	9	3	9	3	9	3	9	3	9	3	9	3	9	2	6	2	6	3	9	2	6	2	6
Versatilidad en el proceso	2	3	6	1	2	1	2	0	0	0	0	1	2	2	4	3	6	3	6	3	6	3	6	3	6
Vida útil	2	3	6	3	6	3	6	3	6	3	6	3	6	3	6	2	4	2	4	2	4	2	4	2	4
Resistencia a la Lixiviación	3	0	0	0	0	1	3	1	3	3	9	3	9	1	3	1	3	2	6	3	9	3	9	3	9
Sin residuos secundarios	3	3	9	3	9	3	9	3	9	3	9	3	9	1	3	0	0	1	3	1	3	1	3	1	3
				57		56		62		54		61		62		49		45		55		52		54	

Tabla 2. Criterios de selección del tratamiento.

1.7. ANTECEDENTES DEL USO DE PIRÓLISIS

El proceso ha sido muy estudiado para el caso de la conversión de biomasa a combustible como así también el tratamiento de residuales municipales e industriales.

En dichos casos se determinó que existen diversos factores, los cuales afectan la distribución y las propiedades de los productos finales obtenidos, entre ellos rampa de calentamiento, temperatura pico, tiempo de residencia, atmósfera inerte utilizada. Dependiendo de las variables seleccionados existen dos tipos principales de pirólisis la rápida, la cual está caracterizada por rampas de calentamiento rápidas y tiempos cortos de residencia, y la lenta caracterizada por rampas de calentamiento lentas, tiempos de residencia más prolongados y temperaturas menores que la rápida [22].

Respecto a las RII se han llevado a cabo diversos estudios de pirólisis y se han desarrollado plantas a escala piloto o industrial en diversas partes del mundo, para el tratamiento de las mismas.

En Alemania se desarrolló un reactor de pirólisis del tipo modular de bolas de grafito, las cuales al moverse por agitación mantienen la distribución de temperatura lo más uniforme

posible y así mejoran la transferencia de calor a las resinas. El reactor esta hecho de Inconel-600®, resistente a altas temperaturas con el fin de resistir esfuerzos mecánicos y químicos y trabaja a temperaturas de 500 °C aproximadamente. El mismo posee un filtro para gases calientes que está conectado directamente al reactor. La materia solida remanente es retirada por debajo del sistema. Dicho reactor puede tratar RII en sus dos variantes y su rendimiento es de 50 kg/h. Además no se evidencia radioactividad en el gas de pirólisis [27].

En Valduc, Francia, en la planta IRIS se desarrolló un proceso de pirólisis donde se tratan residuos radioactivos. Dicha planta comenzó a funcionar en 1996 y tiene capacidad para tratar 7 kg/h. Los residuos son pirolizados a 550 °C, mediante un horno cilíndrico rotativo calentado eléctricamente en una atmósfera inerte. El residuo sólido resultante es calcinado a 900 °C en otro horno rotativo en atmósfera de aire. Finalmente se obtiene una ceniza con un contenido en Carbono menor al 1% a la cual se le puede extraer Pu [27].

En Erwin, Tennessee, Estados Unidos, existe una planta comercial desde 1999 donde se pueden tratar residuos altamente radioactivos de por ejemplo 1 Sv/h y tiene la capacidad de procesar una gran variedad de corrientes de residuos incluidas las RII. Con dicho proceso se pueden tratar 0,25 kg/h [27].

En nuestro grupo de trabajo se han llevado a cabo experimentaciones utilizando el proceso de pirolisis para tratar resinas con el fin de desarrollar un proceso a baja temperatura (200-600 °C) donde se consigan reducciones de volumen y confinamiento del inventario de radionucleidos dentro de la matriz del producto final.

Para el caso de las RIC las mismas fueron cargadas con elementos tales como Cs, Ni, Co y Sr y pirolizadas en un horno tubular en atmósferas inertes tales como N₂, Ar y CH₄.

Se demostró que la mayoría del inventario queda retenido en el producto final a temperaturas menores a los 400 °C, lo cual quedo evidenciado por las lixiviaciones mínimas obtenidas como se observa en la Figura 20.

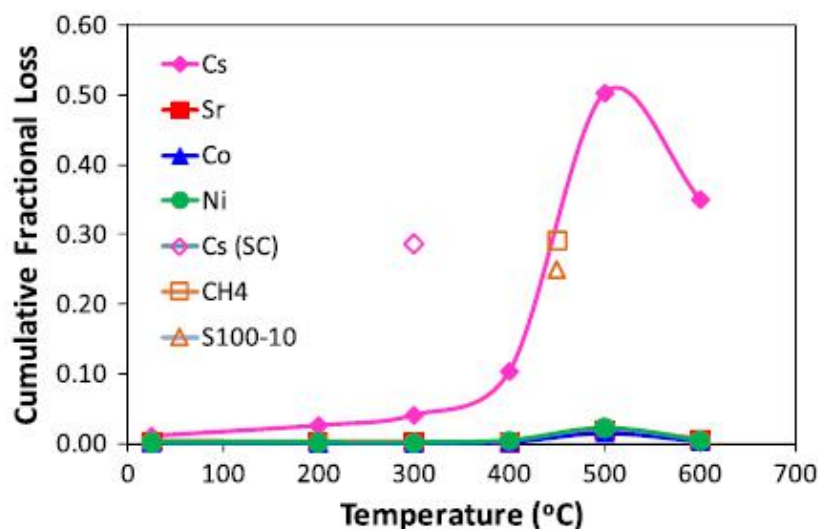


Figura 20. Fracciones lixiviadas acumuladas de diversos elementos de las RIC pirolizadas en el rango de 200 a 600 °C.

El Cs represento el elemento mas soluble. Se observo una migración del mismo hacia la superficie (Figura 21) y se correlaciono dicha migración con su capacidad de lixiviar.

Mientras que los otros elementos se mantuvieron distribuidos uniformemente dentro de la matriz de la resina.

Además se analizaron los gases generados y no se detectó volatilización de dichos elementos en el rango de temperaturas estudiado.

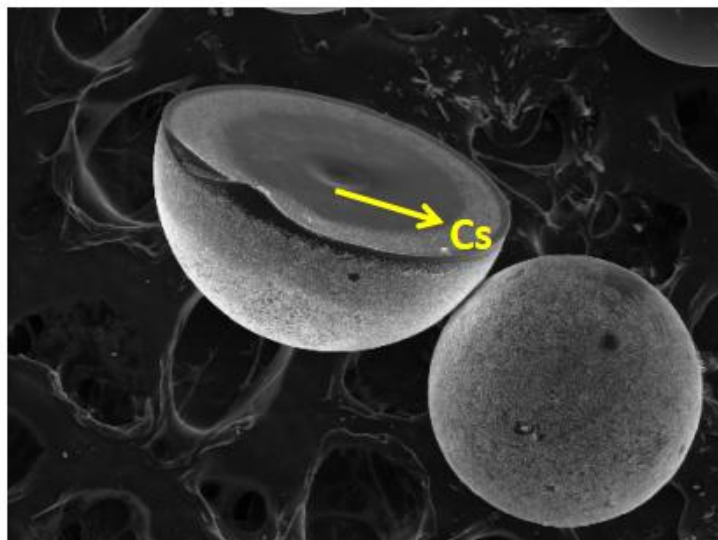


Figura 21. Migración de Cs hacia la superficie de las RIC pirolizadas.

Respecto a las RIA las mismas acumulan radionucleidos que suelen ser más volátiles que los cationes y presentan periodos de semidesintegración mayores.

Por ende se evaluó la volatilidad de ciertas especies tales como ^{14}C , Cl^- y I^- en atmósfera de N_2 y se determinó que las mismas comienzan a volatilizarse a temperaturas entre los 200 y 300 °C (Figura 22).

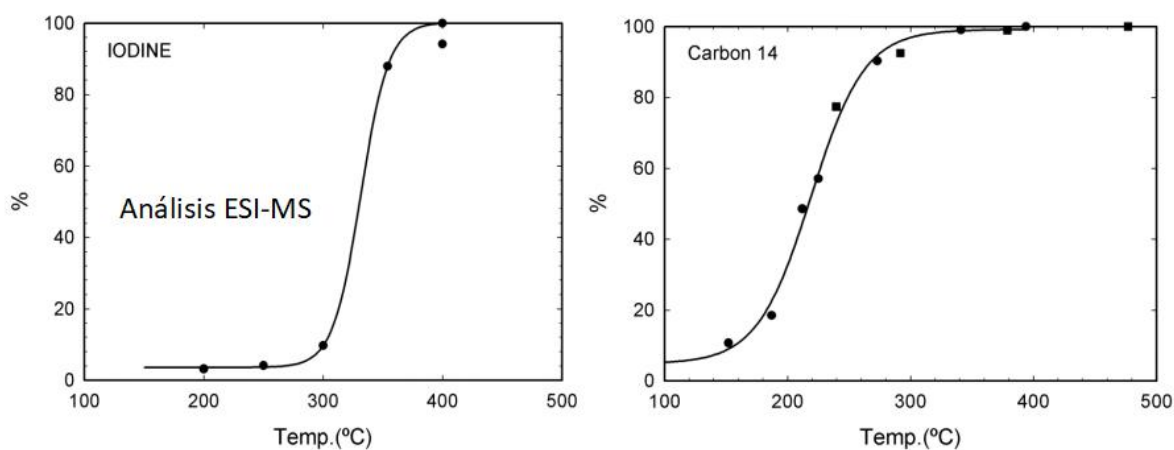


Figura 22. Diagramas de volatilización de A) I^- y B) ^{14}C

Todavía no se tiene demasiada información sobre elementos metálicos tales como Mo, Tc, Ru, entre otros, que pueden exhibir algo de volatilidad a bajas temperaturas dependiendo en que forma física se encuentran durante la pirólisis. Por ejemplo se observó en [25], que la volatilidad del Ru puede darse a 300 °C y la del Tc a temperaturas mayores a los 600 °C [26].

Para el caso del Mo se sabe que el mismo decae a Tc el cual posee un elevado periodo de semidesintegración.

1.8. OBJETIVO GENERAL

Desarrollar un proceso para la gestión de resinas agotadas sencillo, ajustado a las necesidades de la CNEA, que resulta en materiales solidificados, no dispensables y de altísima estabilidad química y mecánica.

Recientemente, se ha propuesto un diagrama de flujo en nuestro grupo de trabajo (Figura 28) basado en la pirólisis de RII a bajas temperaturas (250 – 350 °C), que abarca el pre-tratamiento de las mismas como así también la disposición final de los productos finales y el tratamiento de los gases generados [24].

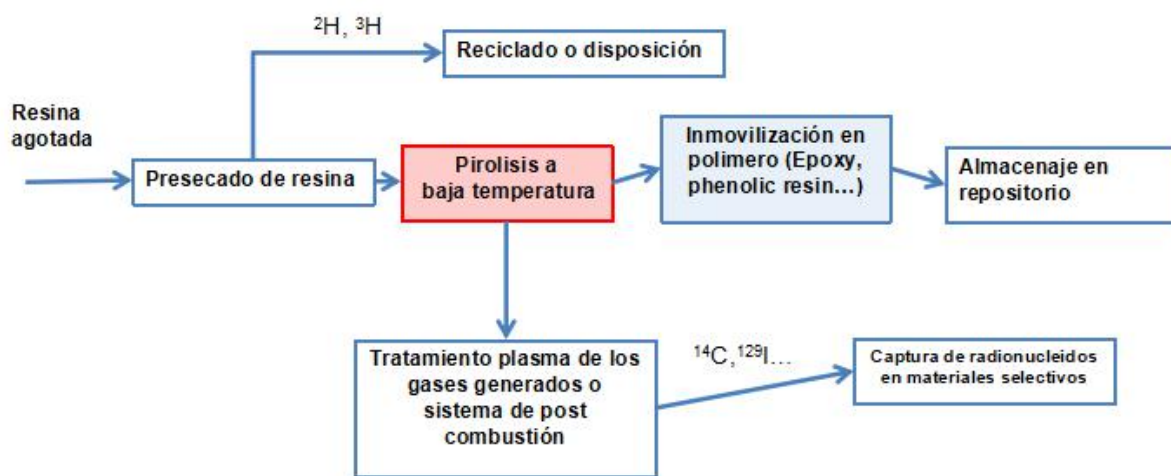


Figura 23. Diagrama de flujo de pirólisis a baja temperatura propuesto para el tratamiento de RII.

1.9. OBJETIVOS ESPECIFICOS

Esta tesis tiene los siguientes objetivos específicos:

- 1) Evaluar como podría afectar la presencia de aire sobre la pirólisis de RII en condiciones de vacío*, suponiendo que en un futuro se quiera aplicar dicha condición para tratar resinas agotadas y se suceda una fuga de aire debido a que no se logre la estanqueidad perfecta del sistema.
- 2) Determinar como podría afectar la variación de parámetros de proceso (temperatura y presión parcial de aire) sobre la estructura y micro-estructura del producto final (el piropolímero**).
- 3) Determinar la estabilidad química y la posible volatilización de ciertos isótopos en función de parámetros de procesos.
- 4) Llevar a cabo la inmovilización de RII pirolizadas y verificar capacidad de retención de radionúclidos.

* Cabe aclarar que la presencia de aire no modifica las condiciones de atmósfera inerte requerida para que la pirólisis se lleve a cabo debido a que los gases provenientes del proceso de pirólisis reaccionan con el oxígeno generando así gases reductantes.

La combustión solo toma lugar en presencia de suficiente oxígeno generando así una atmósfera oxidante. En ninguno de los casos estudiados se introdujo aire en cantidad. Se trabajó siempre por debajo de la presión de aire atmosférica.

** En esta tesis el término “piropolímero” se entiende como un producto entre polímero y carbón, o sea un polímero descompuesto o degradado.

REFERENCIAS

- [1] J. Hansen, M. Sato, P. Kharecha, “Young people’s burden: requirement of negative CO₂ emissions”, *Earth Syst. Dynam.*, 8, 577–616, 2017.
- [2] M. Efremenkov, “Radioactive waste management at nuclear power plants. An overview of the types of low- and intermediate-level wastes and how they are handled”, *IAEA BULLETIN*, 4/1989, 37-42.
- [3] Technical Reports Series N° 402, “Handling and Processing of Radioactive Waste from Nuclear Applications”, IAEA, 2001.
- [4] D. Scheithauer, W. Heschel, B. Meyer, “Pyrolysis of undoped and multi-element doped ion exchange resins with regard to storage properties”, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 124, 267-284, 2017.
- [5] J. Wang, Z. Wan, “Treatment and disposal of spent radioactive ion-exchange resins produced in the nuclear industry”, *Progress in nuclear Energy*, 78, 47-55, 2015.
- [6] Diaion, “Manuals of Ion Exchange Resins and Synthetic Adsorbent”, 1, Chapter 1, 1-22, 1992.
- [7] W. S. Miller, GE Water and Process Technologies, “Understanding Ion-Exchange Resins For Water Treatment Systems”, Technical Publishing, 1981.
- [8] Dow liquid separations, Dowex Ion Exchange Resins, “Fundamentals of Ion Exchange”, 2000.
- [9] R. K. Gautam, M. C. Chattopadhyaya, “Advanced Nanomaterials For Wastewater Remediation”, Chapter 5, 5.1.10.2., 2017.
- [10] J. P. Aittola, J. Chyssler, H. Ringberg, “Thermal stability of ion-exchange resins”, Studsvik Enargiteknik AB, 1982.
- [11] K. K. S. Pillay, “A review of the radiation stability of ion exchange materials”, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 102, 247-268, 1986.
- [12] Technical Reports Series N° 408, “Application of Ion exchange Process for the Treatment of Radioactive Waste and Management of Spent Ion Exchangers”, IAEA, 2002.
- [13] J. J. Wolff, “Ion Exchange Resins for Use in Nuclear Power Plants”, Purolite, 2012.
- [14] R.A. Chaplin, “Nuclear energy materials and reactors”, 1, *Pressurized Heavy Water Reactors*, 304-334, 2010.

- [15] J. Lehto, “Encyclopedia of Separation Science”, Level 3, The Nuclear Industry: Ion Exchange, 3509-3517, 2000.
- [16] Polynt Composites France, “Analysis of Alternatives and Socio-economic Analysis”, Public Version.
- [17] M. A. Dubois, J. F. Dozol, C. Nicotra, “Pyrolysis and incineration of catiónic and aniónic ion-exchange resins-Identificación of volatile degradation compounds”, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 129-140, 1995.
- [18] J. W. Neely, “Characterization of polymer carbons derived from porous sulfonated polystyrene”, Carbon, 19, 27-36, 1981.
- [19] S. Grundas, “Advances in induction and microwave heating of mineral and organic materials”, Chapter 31, 2011.
- [20] IAEA-TECDOC-1744, “Treatment of Radioactive Gaseous Waste”, IAEA, 2014.
- [21] IAEA-TECDOC-1527, “Application of Thermal Technologies for Processing of Radioactive Waste”, IAEA, 2006.
- [22] P. Brownsort, “Biomass Pyrolysis Process: Review of Scope, Control and Variability”, UKBRC Working Paper 5, 2009.
- [23] V. Luca, H. L. Bianchi, A. C. Manzini, “Cation immobilization in pyrolyzed simulated ion exchange resins”, Journal of Nuclear Materials, 424, 1-11, 2012.
- [24] V. Luca, H. L. Bianchi, F. Allevatto, “Low temperature pyrolysis of simulated anion exchange resins”, Journal of Environmental Chemical Engineering, 5, 4165-4172, 2017.
- [25] Z. Hölgge, M. Krivánek, “On the volatility of ruthenium”, 42, 133-141, 1978.
- [26] B. C. Childs, F. Poineau, K. R. Czerwinski, “The nature of the volatile technetium species formed during vitrification of borosilicate glass”, Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 306, 417-421, 2015.
- [27] G. Brähler, R. Slametschka, “Pyrolysis of Spent Ion Exchange Resins - 12210”, NUKEM Technologies GmbH, 2012.

CAPITULO 2

2. FUNDAMENTOS DE TÉCNICAS UTILIZADAS

Para llevar a cabo esta tesis se han seleccionado una serie de técnicas con el fin de poder caracterizar y evaluar el comportamiento de las RII que se utilizaron.

2.1. ANÁLISIS QUIMICO

2.1.1. ESPECTROSCOPIA DE FLUORESCENCIA DE RAYOS X DE REFLEXIÓN TOTAL (TXRF)

A través de esta técnica se pueden cuantificar las concentraciones elementales de diversas soluciones, con un límite de detección en el rango de ppm-ppb, dependiendo del elemento, con el fin de conocer la carga de las RII estudiadas y las fracciones lixiviadas de las mismas luego de ser pirolizadas.

El principio de funcionamiento de dicha técnica está basado en el método de análisis de fluorescencia de rayos-X de reflexión total (TXRF). Un tubo de rayos-X con fuente de molibdeno, refrigerado por aire, genera un haz de rayos-X, el cual es reducido a un rango estrecho de energía por un monocromador multicapas. Este haz impacta sobre un disco pulido a un bajo ángulo ($< 0,1^\circ$) y es totalmente reflectado.

La fluorescencia, característica de la muestra, que se emite es medida por un detector de energía dispersiva de rayos-X y así se consigue un análisis elemental directo de la muestra.

En la Figura 24 se esquematiza el principio de funcionamiento descrito anteriormente.

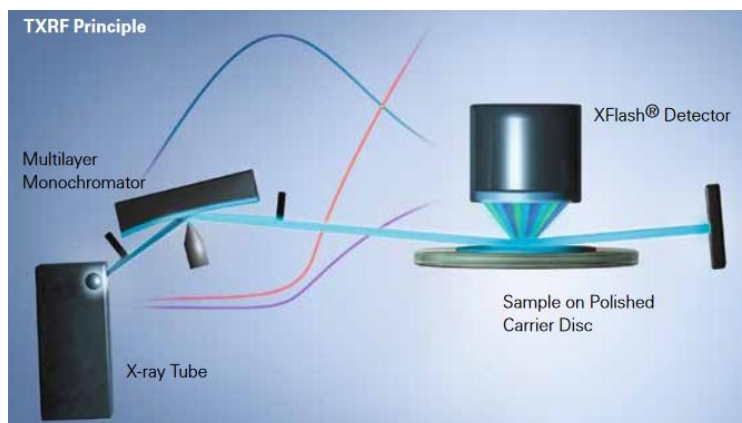


Figura 24. Principio de funcionamiento de TXRF.

Para preparar las muestras se debe agregar a cada solución a analizar un estándar interno (Figura 25.A), como por ejemplo Galio. Una vez agregado dicho estándar se debe homogeneizar la muestra (Figura 25.B).

Finalmente se pipetea en el disco reflector aproximadamente 10 μ L de la solución (Figura 25.C) [1].



Figura 25. Pasos a seguir para preparación de muestras. A) Agregado de Estándar Interno. B) Homogenización de la solución. C) Pipeteado de la solución en disco reflector.

El equipo utilizado en este trabajo fue el Bruker S2 Picofox.

2.1.2. ESPECTROMETRÍA DE MASAS POR PLASMA DE ACOPLAMIENTO INDUCTIVO (ICP-MS)

Esta técnica se utiliza para estimar las concentraciones de Mo de las soluciones utilizadas para cargar las RIA como así también el sobrenadante luego del contacto entre ambas. Cabe aclarar que la técnica de TXRF no puede ser utilizada para dicho caso debido a que la fuente de rayos-X es de Mo por ende no puede ser detectado.

Con esta técnica se pueden medir con precisión todos los elementos de la tabla periódica. La misma utiliza plasma que a diferencia de otros medios ionizantes, ocurre en un ambiente químicamente inerte por lo cual se previene la oxidación y la ionización es más completa. La muestra líquida es bombeada a un caudal aproximado de 1 mL/min, por una bomba peristáltica hacia un nebulizador, donde es convertida en un aerosol fino mezclado con argón. Dicho aerosol es transportado hacia una antorcha de plasma a través de un inyector. El plasma se genera por la interacción de un campo magnético intenso, producido por radiofrecuencia que pasa a través de una bobina de inducción de cobre, en una atmósfera de gas argón que fluye a través de un tubo de cuarzo concéntrico.

El efecto es la generación de una descarga de plasma a alta temperatura y la ionización del gas. Una vez que los iones son producidos en el plasma, los mismos son dirigidos a un espectrómetro de masa a través de una región de interfase. Esta región es crítica debido a que los iones deben ser transportados eficientemente, con integridad eléctrica desde el plasma que se encuentra a presión atmosférica al espectrómetro de masa que se encuentra a 10^{-6} Torr. Luego de que los iones son extraídos de la región de interfase son dirigidos a una cámara de vacío por una serie de lentes electrostáticas llamados ópticas iónicas para luego pasar al espectrómetro de masa donde los iones son convertidos a una señal eléctrica a través de un detector de iones. Es así que se obtiene información sobre la composición elemental de la muestra [2].

2.2. ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO (TGA)

Método utilizado para analizar la degradación térmica de las resinas y determinar pérdida de humedad de las mismas como así también posible volatilización de los elementos componentes.

El análisis termogravimétrico es una técnica utilizada para conocer estabilidad térmica y la descomposición de un material donde la masa de dicha sustancia es monitoreada en función de la temperatura a medida que la muestra está sujeta a un programa controlado de temperatura en una atmósfera controlada de aire o gas inerte tal como Nitrógeno, que fluye sobre la misma. Cuando se calienta el material el peso del mismo disminuye debido a causas tales como la rotura de enlaces químicos, la pérdida de volátiles a elevada temperatura o la oxidación o reducción del material debido a la atmósfera utilizada.

El equipo posee un porta muestra, donde se coloca el crisol con el material de estudio, el cual está apoyado en una balanza de precisión que compara dicho peso con un crisol de referencia. Dicho porta muestra reside en un horno que lo calienta durante el experimento y la masa de la muestra es monitoreada. A su vez existe una termocupla de platino-radio la cual mide la diferencia de temperaturas entre el crisol de referencia y la muestra.

Se provee una medición simultánea del cambio de peso (TGA) y el flujo de calor diferencial (DSC) en una sola muestra desde la temperatura ambiente hasta los 1500 °C [3] [4].

El equipo utilizado en este trabajo fue el DT Instruments Q600 utilizando atmósferas de trabajo tanto de aire como de nitrógeno.

2.3. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM) Y ESPECTROSCOPIA DISPERSIVA POR RAYOS-X (EDS)

Técnicas utilizadas para determinar el comportamiento de las RIC cuando las mismas son pirolizadas a diversas temperaturas, obteniendo información sobre la distribución elemental de los cationes. Además se puede realizar la comparación de tamaño entre las resinas originales y las pirolizadas.

El microscopio electrónico de barrido (SEM) permite la observación y la caracterización superficial de muestras orgánicas e inorgánicas. Para llevar a cabo la observación se debe asegurar que las muestras se encuentren limpias, secas y permitan la conducción eléctrica por lo cual son recubiertas con una delgada capa metálica utilizando una metalizadora.

El principio de funcionamiento consiste en un haz de electrones que incide punto a punto en la muestra a analizar, mediante un barrido. Se consiguen de esta manera imágenes de alta resolución, dependiendo del equipo utilizado, debido a la profundidad conseguida por el haz de electrones en la muestra.

El equipo consiste en un cañón inmerso en una columna de alto vacío, del orden de 10^{-5} Torr, el cual genera el haz de electrones de alta energía (5-10 Kev). Dicho cañón posee un filamento de tungsteno el cual emite electrones que luego son acelerados por un ánodo polarizado positivamente a una tensión variable entre 5 y 30 kV. El haz es colimado por una serie de lentes magnéticas y así focalizado sobre la muestra.

Los electrones penetran la muestra e impactan con los átomos de la misma generando así diversas señales (Figura 26), las cuales son captadas por detectores que transforman dichas señales en señales electrónicas que son proyectadas en un tubo de rayos catódicos.

Al detectar los electrones secundarios se puede revelar información sobre la topografía de la muestra. Respecto a los electrones retro-dispersos se logra el contraste de elementos de distinto número atómico. Los rayos-X brindan información cualitativa y cuantitativa acerca de la composición de la muestra, ya que se mide la longitud de onda característica de cada elemento la cual es medida con un detector específico por espectroscopía dispersiva de rayos-X (EDS).

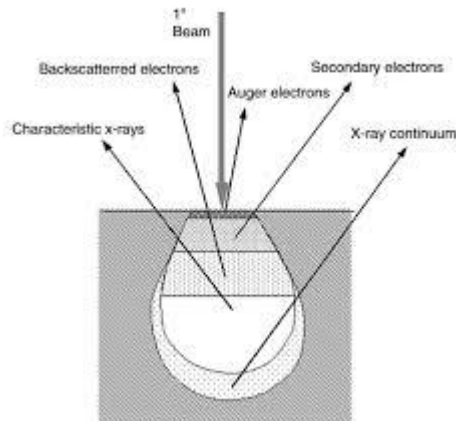


Figura 26. Señales generadas al impactar el haz de electrones con la muestra.

Entre las ventajas de un SEM se destacan un mejor poder de resolución que los microscopios ópticos, su amplia profundidad de foco, y la posibilidad de analizar la composición de la muestra (microanálisis). Los SEM tienen ciertas limitaciones en cuanto al tipo de muestras a analizar. Éstas deben tener buena conductividad eléctrica y además deben ser resistentes para conservarse en el entorno de alto vacío del microscopio, necesario para generar y focalizar el haz de electrones y para detectar los electrones retro-difundidos y secundarios [5].

El equipo utilizado en este trabajo fue el FEI Inspect F50.

2.4. pH-METRO

Este dispositivo se utilizó para medir el pH de las soluciones destinadas a cargar las RIA.

El pH es una medida de la acidez o alcalinidad de una solución acuosa, la cual es determinada por el número relativo de iones de hidrógeno (H^+) o iones oxidrilos (OH^-) presentes.

En la práctica, el pH es asumido como el logaritmo negativo de la concentración de iones de hidrogeno.

A temperatura ambiente una solución neutral posee un pH de 7 mientras que las ácidas poseen pH menores a 7 y las alcalinas mayores a 7.

La medición del pH está basada en el uso de un electrodo sensitivo (usualmente de vidrio), un electrodo de referencia y un sensor de temperatura para proveer una señal al analizador de pH. El electrodo de vidrio al ponerse en contacto con la solución desarrolla un voltaje proporcional al pH de la solución. El electrodo de referencia está diseñado para mantener un voltaje constante a una determinada temperatura y sirve para completar el circuito de

medición a través de la solución. La diferencia de voltajes entre el electrodo de pH y el de referencia otorga una señal en milivolts proporcional al pH.

La gran mayoría de los sensores de pH producen una señal de 0 mV a un pH de 7 [6].

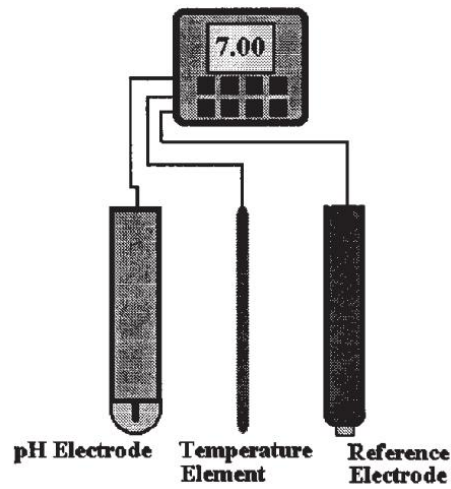


Figura 27. Diseño del pHmetro conformado por el electrodo de pH, el electrodo de referencia y el sensor de temperatura.

En la Figura 27 se observa un diagrama del pH-metro.

REFERENCIAS

- [1] Bruker, S2 Picofox, Benchtop TXRF Spectrometer.
- [2] R. Thomas, “Practical guide to ICP-MS”, 2004.
- [3] TA Instruments, SDT-Q600, Thermal analysis.
- [4] PerkinElmer, “Thermogravimetric Analysis (TGA)”, A beginner’s guide.
- [5] M. Ipohorsky, Microscopía Electrónica de Barrido, apuntes de Maestría en Ciencia y Tecnología de Materiales, Instituto Sabato.
- [6] Emerson Process Management, “The Theory of pH Measurement”, 2010.

CAPÍTULO 3

3. MATERIALES Y TÉCNICAS EXPERIMENTALES

3.1. RIC

3.1.1. PROCESO DE CARGA

Las RIC a utilizar fueron las DOWEX-AMBERLITE IR-120, las cuales consisten en resinas tipo gel, fuertemente ácidas que pueden ser utilizadas para una gran variedad de tratamientos de aguas industriales.

Con el fin de estudiar la influencia de los parámetros de pirólisis sobre la estabilidad química y la lixiviación de cationes que puede presentar la RIC, se hace necesario cargar las mismas con cationes representativos que pueden hallarse en el agua de un reactor.

Para llevar a cabo dicho procedimiento de carga, se siguió el método descrito en publicaciones anteriores del grupo de trabajo [1].

Previamente a ser cargadas las mismas fueron convertidas a su forma protónica. Para ello 100 g de resinas en su estado hidratado, con un porcentaje de humedad del 22,59 % (determinado por TGA), fueron puestas en contacto con 300 mL de una solución 0,1 M de HNO₃.

Una vez convertida a su forma protónica, se procedió a cargar las resinas con una solución simulante (Figura 28), que contenía proporciones equimolares 15 mM de cada elemento, la cual incluye cationes característicos tales como Cs⁺, Sr²⁺, Ni²⁺, Co²⁺ que podrían estar presentes en el residuo original.

Para preparar dicha solución se utilizaron sales que contienen a los iones mencionados (CsNO₃, Sr(NO₃)₂, Co(NO₃)₂.6H₂O y Ni(NO₃)₂.6H₂O), disueltas en una solución 0,1 M de HNO₃, con el fin de lograr la correcta homogeneización y así evitar la precipitación de dichas sales.



Figura 28. Solución simulante para cargar las RIC.

Una vez preparada la solución se procedió a poner en contacto los 100 g de resinas, en 500 mL de dicha solución durante un periodo de tiempo de 30 min, en un vaso de precipitados a través de agitación magnética (Figura 29), con el fin de mejorar el contacto y optimizar la carga, utilizando para ello un agitador magnético, marca ThermoScientific, modelo SuperNuova.



Figura 29. Vaso de precipitación con resinas y solución, experimentando agitación magnética.

Luego del contacto se procedió a analizar la carga de cada elemento, analizando la concentración de los mismos en solución, del sobrenadante antes y después del contacto, utilizando el método de TXRF, (Bruker-Picofox).

Las resinas luego fueron lavadas con agua ultra pura y secadas aplicando vacío, utilizando un embudo Büchner de porcelana conectado a un kitasato (Figura 30) (donde se colecta el líquido remanente) y a una bomba de vacío, marca Vacuubrand modelo PC-3000.



Figura 30. Embudo Büchner con resinas húmedas conectado al kitasato y bomba de vacío.

Teniendo los datos de carga de cada elemento por litro de solución se procedió a calcular la carga por gramo de resina.

Cabe aclarar que para determinar la carga absorbida de cada elemento se debe tener en cuenta el porcentaje de humedad con el que cuenta la resina cargada para determinar la carga real de la misma.

Para hallar dicho valor de humedad se realiza un ensayo TGA de la RIC.

Conociendo dicha carga absorbida por gramo de resina y las especificaciones características de la resina, tales como capacidad de intercambio total (eq/L) y el shipping weight (g/L), el cual representa la densidad de la resina en estado humedecido, se estimó la carga porcentual que representa dicha carga absorbida por gramo de resina.

3.1.2. ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO (TGA)

Para llevar a cabo el estudio del comportamiento térmico de las RIC cargadas, las mismas se sometieron a un programa de temperatura controlado en un instrumento de análisis térmico, DT instruments, Q600. Se trabajó en una primera instancia en atmósfera de aire, con el fin de determinar su contenido de humedad y luego bajo atmósfera de nitrógeno, con el fin de simular las condiciones de vacío propuestas en el proceso de pirólisis. En ambos casos el caudal fue de 100 mL/min y la rampa de calentamiento de 5 °C/min en un rango de temperaturas de 25 a 1000 °C.

3.1.3. PIRÓLISIS

Las RIC fueron pirolizadas en un horno tubular marca Indef, a diversas temperaturas entre 250 a 400 °C y presiones parciales entre 700 Torr a 2 mTorr que se consiguieron a través de la bomba de vacío, descripta anteriormente.

Se colocó un crisol de alúmina con 5 g de resina cargada, la cual se pirolizó con una rampa de calentamiento de 2 °C/min hasta la temperatura de análisis, manteniendo la misma durante un tiempo de residencia de una hora y con posterior enfriamiento a 10 °C/min hasta temperatura ambiente.

El sistema cuenta además con una trampa de gases, el cual consiste en un tubo de vidrio en contacto con nitrógeno líquido, para atrapar los productos volátiles de pirólisis.

En la Figura 31 se puede apreciar el sistema de pirólisis utilizado con sus partes características y en la Figura 32 se observa una imagen de las resinas después de ser pirolizadas.

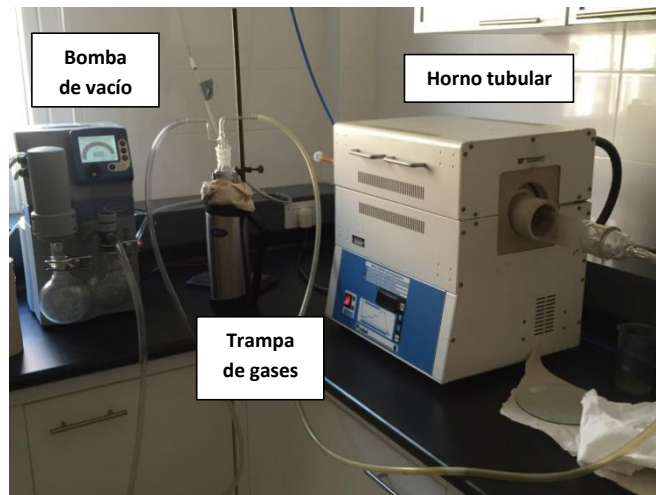


Figura 31. Sistema de pirólisis con horno tubular, trampa de gases y bomba de vacío.



Figura 32. Crisol de alúmina con resinas pirolizadas.

3.1.3.1. REDUCCIÓN DE MASA

Luego de terminado el proceso se retiró el crisol con las resinas pirolizadas y se pesó el producto final a fin de comparar con el producto inicial y así calcular la reducción de masa obtenida.

Además se llevó a cabo una comparación entre las diversas resinas pirolizadas a cada presión parcial de aire y temperatura para determinar cuáles fueron las reducciones más eficientes.

Ecuación:

$$\% \text{ Perdida de Peso} = \frac{\text{Peso Inicial}(g) - \text{Peso Final}(g)}{\text{Peso Inicial}(g)} \times 100$$

3.1.4. ENSAYOS DE LIXIVIACIÓN

Con el fin de estudiar la lixiviación se llevó a cabo un protocolo similar a la norma ANSI/ANS-16.1-2003; R2008; R2017: Measurement of the Leachability of Solidified Low-

Level Radioactive Wastes by a Short-Term Test Procedure, el cual sirve exclusivamente para monolitos, por ende se debió llevar a cabo una adaptación al mismo.

Se procedió a pesar un gramo de cada resina pirolizada, a las diversas temperaturas y presiones parciales, las cuales se sumergieron en 20 mL de agua ultra pura en recipientes plásticos, a temperatura ambiente. Estos recipientes fueron agitados de manera continua y levemente por un Orbital Shaker, marca Arcano modelo TS-1000, a temperatura ambiente (Figura 33).



Figura 33. Frascos plásticos con resinas pirolizadas en agua ultra pura en agitación.

El sobrenadante fue extraído en ciertos periodos de tiempo (desde 1 hora hasta 172 horas) utilizando una jeringa para la extracción del mismo.

El análisis de cada extracción, se llevó a cabo por el ensayo TXRF, por triplicado, con el fin de determinar la composición elemental, que poseían inicialmente las RIC cargadas. Conociendo dicho valor y la carga inicial se pudo estimar la fracción lixiviada de los mismos en cada periodo de tiempo.

3.1.4.1. FRACCIONES LIXIVIADAS

Una vez conocida la composición elemental en solución luego de cada extracción se calculó la fracción lixiviada.

Se hizo hincapié en la lixiviación del Cs^+ y el Sr^{2+} debido a que son los iones más móviles en fase acuosa, y tanto las lixivitaciones de Co^{2+} como de Ni^{2+} fueron despreciables.

Con los valores de las fracciones lixiviadas acumuladas se procedió a graficar las curvas de lixiviación para analizar la tendencia de lixiviación de cada muestra. Cabe aclarar que cada una de las curvas fue ajustada con un modelo empirico matematico especifico [2] que fueron utilizados para poder evidenciar la tendencia de lixiviación pero no intentan describir el mecanismo de lixiviación.

Una vez ajustadas se comparó cada temperatura con el fin de analizar a que temperatura se obtuvieron las menores fracciones lixiviadas.

3.1.5. ANALISIS DE LA TRAMPA DE GASES

En la trampa de gases (Figura 34), la cual esta enfriada con N_2 en estado líquido a una temperatura aproximada de 77 K, quedan atrapados los compuestos volátiles que se generan durante el proceso de pirólisis, al condensarse en la misma.

Una vez condensados, se procedió a limpiar el tubo de vidrio con agua ultra pura con el fin de arrastrar dichos gases condensados y se recolectaron las soluciones finales obtenidas. Luego se cuantifico la concentración elemental de dichas soluciones, a través de TXRF, con el fin de determinar la capacidad de retención elemental que poseen las resinas y así determinar si el proceso de pirólisis en vacío presenta riesgo en cuanto a los gases generados.



Figura 34. Sistema de trampa de gases.

3.1.6. MICROSCOPIA ELECTRONICA DE BARRIDO (SEM)

Las RIC pirolizadas fueron incluidas dentro de moldes de PVC, utilizando como matriz de inclusión una mezcla de resina Epoxi y endurecedor en una proporción de 1:4. Luego dichas inclusiones fueron desbastadas por una pulidora de marca Metkon, modelo Digiprep, utilizando lijas de carburo de silicio, de diferentes granulometrías y alcohol etílico como lubricante para evitar así la lixiviación de los elementos con que se encuentran cargadas las RIC.

Finalmente se realizó un último pulido utilizando paños embebidos en pasta de diamante. Se obtiene de esta manera una superficie plana y libre de rugosidades.

Las inclusiones pulidas fueron metalizadas con cromo con una metalizadora marca Quorum, modelo Q150T ES.

La idea de visualizar las resinas a través del microscopía es analizar la estructura de las mismas luego de ser pirolizadas como así también la distribución de los elementos componentes.

3.2. RIA

Las RIA típicamente acumulan radionucleidos no metálicos como ^3H , ^{14}C , ^{29}I , ^{36}Cl ; entre otros. Dichos aniones presentan ciertas complicaciones en comparación a los cationes debido a que son más volátiles, son extremadamente solubles en agua, son bio-compatibles y poseen tiempos de vida medias elevadas, por ende merecen mayor consideración.

Como anteriormente se comentó en el apartado 1.6., se llevaron a cabo diversos estudios donde se dopó a las resina con elementos tales como ^{14}C , Cl^- y I^- , con el fin de analizar su volatilidad. Se observó que al calentar las mismas, con aire o nitrógeno, una pequeña fracción de la carga inicial fue liberada, a temperaturas menores a los 400°C . Para el caso del ^{14}C , el

mismo fue expulsado alrededor de 200 °C y I⁻ alrededor de 300 °C. Para temperaturas mayores a 400 °C, las fracciones liberadas aumentaron notablemente, con casi la totalidad del Yodo liberado [3].

Existen ciertos elementos metálicos con alto rendimiento que típicamente existen en solución como oxo-aniones, que también pueden ser absorbidos por las RIA. Los mismos pueden exhibir cierta volatilidad a temperaturas relativamente bajas. Uno de los radionucleidos más significativos es el ⁹⁹Mo, un isótopo inestable que decae rápidamente a ⁹⁹Tc, en aproximadamente 66 horas [4][5].

El ⁹⁹Tc, el cual se genera como producto de fisión del ²³⁵U, es altamente soluble en agua, posee un rendimiento de 6,1% y un elevado periodo de semidesintegración ($2,1 \times 10^5$ años).

El Tecnecio se encuentra generalmente en la forma del anión pertecnetato (TcO_4^-) [6].

Finalmente es de consideración nombrar al Ru, el cual en la fisión de ²³⁵U, es producido en un 15,8% de las fisiones. 70% del Ru se encuentra en forma estable. Los dos isótopos más importantes son el ¹⁰³Ru y el ¹⁰⁶Ru, los cuales tienen tiempos de semidesintegración de 39,6 días y un año respectivamente [7].

Es por ello importante analizar como se ve afectada la volatilidad de dichas especies metálicas durante el proceso de pirólisis.

3.2.1. PROCESO DE CARGA

Antes de llevar a cabo el proceso de carga de las RIA, con las especies metálicas mencionadas anteriormente, se cargó parcialmente a las mismas con una solución alcalina de Si, utilizando para ello silice. Esto fue hecho no solo porque el Si se encuentra en las RIA agotadas generadas por las centrales nucleares, sino también, porque el Si puede actuar como un estándar interno dado que no se espera su volatilización a temperaturas debajo de 1000 °C. Además se verificó cual es el pH correspondiente de las soluciones elementales de carga con el fin de determinar a que pH específico se sucede la máxima absorción posible de los elementos.

En el caso de la carga de las RIA con Tc, es conveniente utilizar un subrogante debido a que el mismo se encuentra disponible en cantidades limitadas, como un isótopo radioactivo fabricado por el hombre. Es por ello que para llevar a cabo experimentos a escala de laboratorio es conveniente utilizar un simulante no radioactivo y que se encuentre a disposición, el cual emule el comportamiento químico y volátil del mismo.

Entre los subrogantes más utilizados se encuentran el Renio, el Molibdeno y el Manganeso, los cuales poseen similares características químicas y estados de oxidación [8].

Para analizar la lixiviación de Mo también se debe utilizar un subrogante, debido a que el mismo no puede ser medido a través del ensayo de TXRF.

Se seleccionó como principal subrogante al Vanadio, el cual posee características similares al Tc y al Mo en cuanto a carga, radio iónico y ligandos de coordinación [9].

El mismo debe ser absorbido en una de sus formas aniónicas. La Figura 35 detalla el pH y la concentración al que se debe encontrar la solución para obtener una forma iónica determinada del elemento en cuestión.

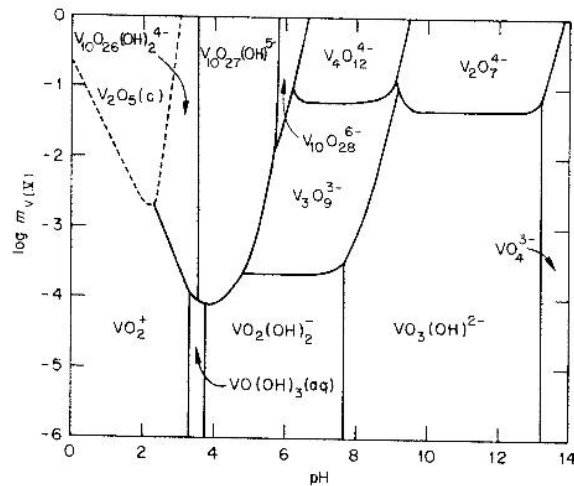


Figura 35. Formas iónicas predominantes de Vanadio a diversos pHs y concentraciones de una solución.

Fuente: The Hydrolysis of cations, C. B. Baes.

3.2.1.1. VERIFICACIÓN DE PH DE MÁXIMA ABSORCIÓN

Para analizar cuál es el pH específico de las soluciones de Vanadio donde se sucede la máxima absorción posible de dicho elemento, se prepararon diversas soluciones de 10 mL con pHs distintos, en el rango entre 2 a 13.

Para preparar dichas soluciones se partió de una solución inicial de metavanadato de amonio (NH_4VO_3) con una concentración de 1000 ppm la cual fue mezclada con agua ultra pura, ácido nítrico 0,1M o hidróxido de sodio 0,1M, para así obtener una solución final con un pH específico.

A continuación se observan las cantidades requeridas de cada compuesto para obtener una solución con el pH específico.

pH 2		Solución de NH_4VO_3	Agua ultra pura	Solución de ácido nítrico (HNO_3)
Volumen (mL)		0,1	8,9	1
$[\text{H}^+]$ de compuesto		$1,00\text{E}^{-07}$	$1,00\text{E}^{-07}$	0,1
A	Moles de H^+	$1,00\text{E}^{-11}$	$8,9\text{E}^{-10}$	$1,00\text{E}^{-04}$

B	Moles de H^+ de la solución	$1,00\text{E}^{-04}$		
C	$[\text{H}^+]$ de la solución	$1,00\text{E}^{-02}$		

pH 4		Solución de NH_4VO_3	Agua ultra pura	Solución de ácido nítrico (HNO_3)
Volumen (mL)		0,1	9,89	0,01
$[\text{H}^+]$ por litro de solución		$1,00\text{E}^{-07}$	$1,00\text{E}^{-07}$	0,1
A	Moles de H^+	$1,00\text{E}^{-11}$	$9,89\text{E}^{-10}$	$1,00\text{E}^{-06}$

B	Moles de H^+ de la solución	$1,00\text{E}^{-06}$		
---	--------------------------------------	----------------------	--	--

C	[H ⁺] de la solución	1,00E ⁻⁰⁴
---	----------------------------------	----------------------

pH 7		Solución de NH ₄ VO ₃	Agua ultra pura
Volumen (mL)		0,1	9,9
[H ⁺] por litro de solución		1,00E ⁻⁰⁷	1,00E ⁻⁰⁷
A	[H ⁺] final	1,00E ⁻¹¹	9,9E ⁻¹⁰

B	[H ⁺] final de la solución	1,00E ⁻⁰⁹
C	[H ⁺] por litro de solución	1,00E ⁻⁰⁷

pH 8		Solución de NH ₄ VO ₃	Agua ultra pura	Solución de hidróxido de sodio (NaOH)
Volumen (mL)		0,1	9,899	0,001
[OH ⁻] por litro de solución		1,00E ⁻⁰⁷	1,00E ⁻⁰⁷	0,1
A	[OH ⁻] final	1,00E ⁻¹¹	9,899E ⁻¹⁰	1,00E ⁻⁰⁸

B	[OH ⁻] final de la solución	1,10E-08
C	[OH ⁻] por litro de solución	1,10E-06

pH 10		Solución de NH ₄ VO ₃	Agua ultra pura	Solución de hidróxido de sodio (NaOH)
Volumen (mL)		0,1	9,89	0,01
[OH ⁻] por litro de solución		1,00E ⁻⁰⁷	1,00E ⁻⁰⁷	0,1
A	[OH ⁻] final	1,00E ⁻¹¹	9,89E ⁻¹⁰	1,00E ⁻⁰⁶

B	[OH ⁻] final de la solución	1,00E ⁻⁰⁶
C	[OH ⁻] por litro de solución	1,00E ⁻⁰⁴

pH 11		Solución de NH ₄ VO ₃	Agua ultra pura	Solución de hidróxido de sodio (NaOH)
Volumen (mL)		0,1	9,8	0,1
[OH ⁻] por litro de solución		1,00E ⁻⁰⁷	1,00E ⁻⁰⁷	0,1
A	[OH ⁻] final	1,00E ⁻¹¹	9,8E ⁻¹⁰	1,00E ⁻⁰⁵

B	[OH ⁻] final de la solución	1,00E ⁻⁰⁵
C	[OH ⁻] por litro de solución	1,00E ⁻⁰³

pH 13		Solución de NH ₄ VO ₃	Solución de hidróxido de sodio (NaOH)
Volumen (mL)		0,1	9,9
[OH ⁻] por litro de solución		1,00E ⁻⁰⁷	0,1
A	[OH ⁻] final	1,00E ⁻¹¹	9,90E ⁻⁰⁴

B	[OH ⁻] final de la solución	9,90E ⁻⁰⁴
---	---	----------------------

C	[OH ⁻] final	9,90E ⁻⁰²
---	--------------------------	----------------------

Tabla 3. Cálculos de pH de diversas soluciones.

Ecuaciones:

$$(A) \text{ moles de } H^+ - OH^- = [H^+] \text{ de cada compuesto } \left(\frac{\text{moles}}{L} \right) * \text{Volumen}(mL) * \left(\frac{1L}{1000 mL} \right)$$

$$(B) \text{ moles de } H^+ - OH^- \text{ de la solución} = \sum (\text{moles de } H^+ - OH^-)$$

$$(C) [H^+ / OH^-] \text{ de la solución } \left(\frac{\text{moles}}{L} \right) = \frac{[H^+]_{\text{final de la solución}}(\text{moles})}{\text{Volumen}(mL)} * \left(\frac{1000 mL}{1 L} \right)$$

$$pH = -\log_{10} [H^+]$$

$$pOH = -\log_{10} [OH^-]$$

$$pH = 14 - pOH$$

Luego de preparar las diversas soluciones se agitaron durante 24 horas para homogeneizarlas y se procedió a verificar el pH midiéndolo a través de un pH-metro previamente calibrado.

Una vez preparadas las soluciones se procedió a verificar la absorción de las resinas. Para ello, se sumergió 0,2 gramos de RIA DOWEX-AMBERLITE IRA 402, en cada una de las soluciones descritas anteriormente durante 3 horas, en vasos de precipitación a través de agitación mecánica y se procedió a medir la carga real de las resinas midiendo la concentración del sobrenadante antes y después del contacto a través del método de TRFX.

3.2.1.2. CARGA CON SILICIO

Se procedió a cargar las resinas con una solución alcalina de pH=10, con el fin de incorporar a las mismas sílice, el cual es un elemento no volátil que sirve como estándar interno.

Para incorporar el sílice se preparó una solución alcalina a partir de sílica fume (SiO₂), el cual consiste en un polvo ultra fino que tiene la capacidad de absorberse mejor en la resina.

Se preparó una solución de 500 mL y 20 mM, por lo cual se diluyeron 0,6041 g de SiO₂ en agua ultra pura. Para obtener un pH 10 se fue agregando paulatinamente una pequeña cantidad de hidróxido de Potasio (KOH) (0,2070 g) hasta llegar al pH deseado.

Una vez alcanzado el pH se homogeniza bien la solución y posteriormente se toma una alícuota de dicha solución para verificar la carga.

Se procedió a cargar 50 g de RIA marca DOWEX-AMBERLITE IRA 402, en contacto con los 500 mL de solución durante media hora, en un vaso de precipitación por agitación mecánica y se tomó una alícuota del sobrenadante antes y después del contacto con el fin de calcular la carga absorbida por gramo de resina.

Los valores obtenidos fueron los siguientes:

A	Carga Inicial (mg Si/L)	520,93
B	Carga Final (mg Si/L)	479,025
C	Carga Absorbida (mg Si/L)	41,91

D	Volumen(L)	0,5
E	Masa (g)	50,096
F	Carga absorbida por gramo de resina (mg Si/g de resina)	0,42

3.2.1.3. CARGA CON MOLIBDENO

La RIA se cargó con cuatro soluciones distintas de Mo inactivo, a diversas concentraciones entre 3.500 a 14.000 ppm y se llevó a cabo un ensayo de TGA hasta los 1000 °C con el fin de analizar la posible volatilidad del Mo.

Finalmente se analizaron las muestras tanto pirolizadas como no, a través del SEM a un aumento de 100X y EDS, con el fin de poder cuantificar a través de una relación de Mo/Si, la cantidad presente en las RIA.

Para complementar el estudio se llevó a cabo el análisis del sobrenadante antes y después del contacto, a través del método ICP-MS con el fin de detectar las concentraciones de molibdeno y así estimar la carga absorbida por gramo de resinas.

Cabe aclarar que en dicho caso no se puede realizar el estudio por el ensayo TXRF debido a que la fuente del equipo es de Mo por ende no es posible determinar dicho elemento.

3.2.1.3.1. PREPARACIÓN DE LAS SOLUCIONES

Para preparar las soluciones se parte de una solución de Molibdato de amonio tetrahidratado ((NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O) de 17500 ppm de concentración con pH= 7.

Se prepararon 4 soluciones distintas de 10 mL (3.500ppm, 7.000 ppm, 10.500 ppm y 14.000 ppm) a un pH=10.

Según se puede observar en la Figura 36, el anión predominante obtenido a dicho pH será el molibdato (MoO₄)²⁻, para todo el rango de concentraciones.

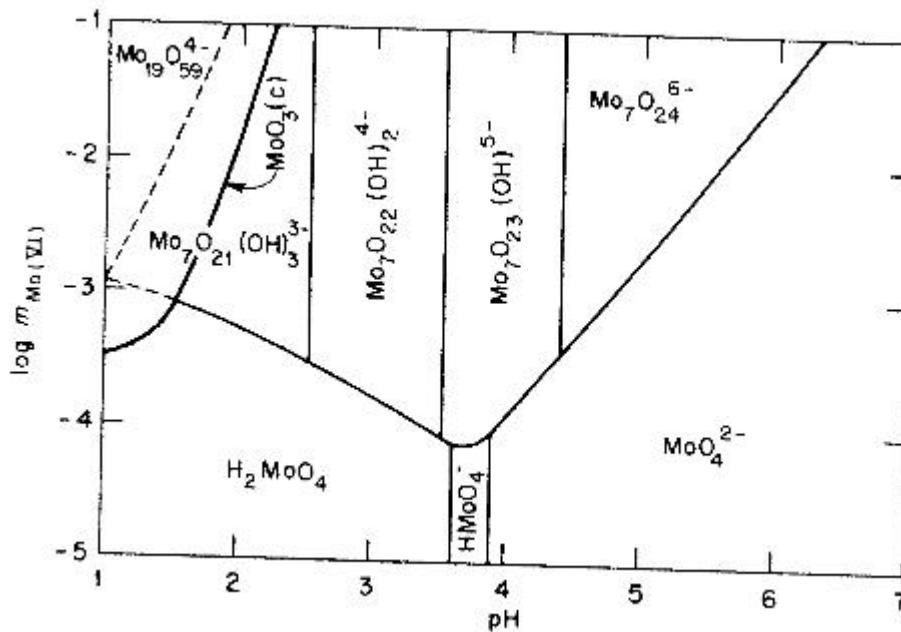


Figura 36. Formas iónicas predominantes de Mo a diversos pHs y concentraciones de solución.

Fuente: The Hydrolysis of cations, C. B. Baes.

CARGA 1 (3.500 ppm)

	Solución de (NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄	Agua ultra pura	Solución de Hidróxido de sodio (NaOH)
Volumen (mL)	2	7,99	0,01
[OH ⁻] de compuesto	1,00E ⁻⁰⁷	1,00E ⁻⁰⁷	0,1
Moles de [OH ⁻]	2,00E ⁻¹⁰	7,99E ⁻¹⁰	1,00E ⁻⁰⁶
Moles de OH ⁻ de la solución	1,00E ⁻⁰⁶		
[OH ⁻] de la solución	1,00E ⁻⁰⁴		

(A) $C_1 * V_1 = C_2 * V_2$ $V_2 = \frac{C_1 * V_1}{C_2}$ $V_2 = \frac{3500 \text{ ppm} * 10 \text{ mL}}{17500 \text{ ppm}}$ $V_2 = 2 \text{ mL}$

CARGA 2 (7.000 ppm)

	Solución de (NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄	Agua ultra pura	Solución de Hidróxido de sodio (NaOH)
Volumen (mL)	4	5,99	0,01
[OH ⁻] de compuesto	1,00E ⁻⁰⁷	1,00E ⁻⁰⁷	0,1
Moles de [OH ⁻]	4,00E ⁻¹⁰	5,99E ⁻¹⁰	1,00E ⁻⁰⁶
Moles de OH ⁻ de la solución	1,00E ⁻⁰⁶		
[OH ⁻] de la solución	1,00E ⁻⁰⁴		

(A) $C_1 * V_1 = C_2 * V_2$ $V_2 = \frac{C_1 * V_1}{C_2}$ $V_2 = \frac{7000 \text{ ppm} * 10 \text{ mL}}{17500 \text{ ppm}}$ $V_2 = 4 \text{ mL}$

CARGA 3 (10.500 ppm)

	Solución de (NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄	Agua ultra pura	Solución de Hidróxido de sodio (NaOH)
Volumen (mL)	6	3,99	0,01
[OH ⁻] de compuesto	1,00E ⁻⁰⁷	1,00E ⁻⁰⁷	0,1
Moles de [OH ⁻]	6,00E ⁻¹⁰	3,99E ⁻¹⁰	1,00E ⁻⁰⁶
Moles de OH ⁻ de la solución	1,00E ⁻⁰⁶		
[OH ⁻] de la solución	1,00E ⁻⁰⁴		

(A) $C_1 * V_1 = C_2 * V_2$ $V_2 = \frac{C_1 * V_1}{C_2}$ $V_2 = \frac{10500 \text{ ppm} * 10 \text{ mL}}{17500 \text{ ppm}}$ $V_2 = 6 \text{ mL}$

CARGA 4 (14.000 ppm)

	Solución de (NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄	Agua ultra pura	Solución de Hidróxido de sodio (NaOH)
Volumen (mL)	8	1,99	0,01

[OH ⁻] de compuesto	1,00E ⁻⁰⁷	1,00E ⁻⁰⁷	0,1
Moles de [OH ⁻]	8,00E ⁻¹⁰	1,99E ⁻¹⁰	1,00E ⁻⁰⁶
Moles de OH ⁻ de la solución	1,00E ⁻⁰⁶		
[OH ⁻] de la solución	1,00E ⁻⁰⁴		

$$(A) \quad C1 * V1 = C2 * V2 \quad V2 = \frac{C1 * V1}{C2} \quad V2 = \frac{14000 \text{ ppm} * 10 \text{ mL}}{17500 \text{ ppm}} \quad V2 = 8 \text{ mL}$$

Una vez preparadas las soluciones se procedió a cargar 0,5 gramos de RIA con cada una de las mismas.

3.2.1.4. CARGA CON VANADIO

Se preparó una solución de NH₄VO₃ (30 mM), por lo cual se disolvieron 3,503 g de la sal en un litro de agua ultra pura a la cual se le agrego KOH paulatinamente hasta llegar al pH deseado y se dejó agitando para su respectiva homogeneización durante 24 horas (Figura 37).

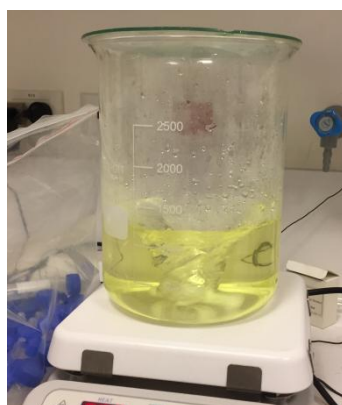


Figura 37. Solución de NH₄VO₃, homogeneizándose en agitador magnético.

Cabe aclarar que el NH₄VO₃ posee una solubilidad en agua, a temperatura ambiente, aproximada de 5 g/L.

Al cargarla a 30 mM la solución no sedimenta ya que es soluble.

A dicha concentración y pH la especie aniónica que se forma según la Figura 38 es el [VO₃(OH)₂]⁻.

El anión VO₄³⁻, el cual presenta similitud al pertecnetato (TcO₄⁻) se consigue a pHs entre 13 y 14 aproximadamente. El mismo es muy inestable y se absorbe poco en dicho rango.

$$\log [V] = \log (0,03M) = -1,52$$

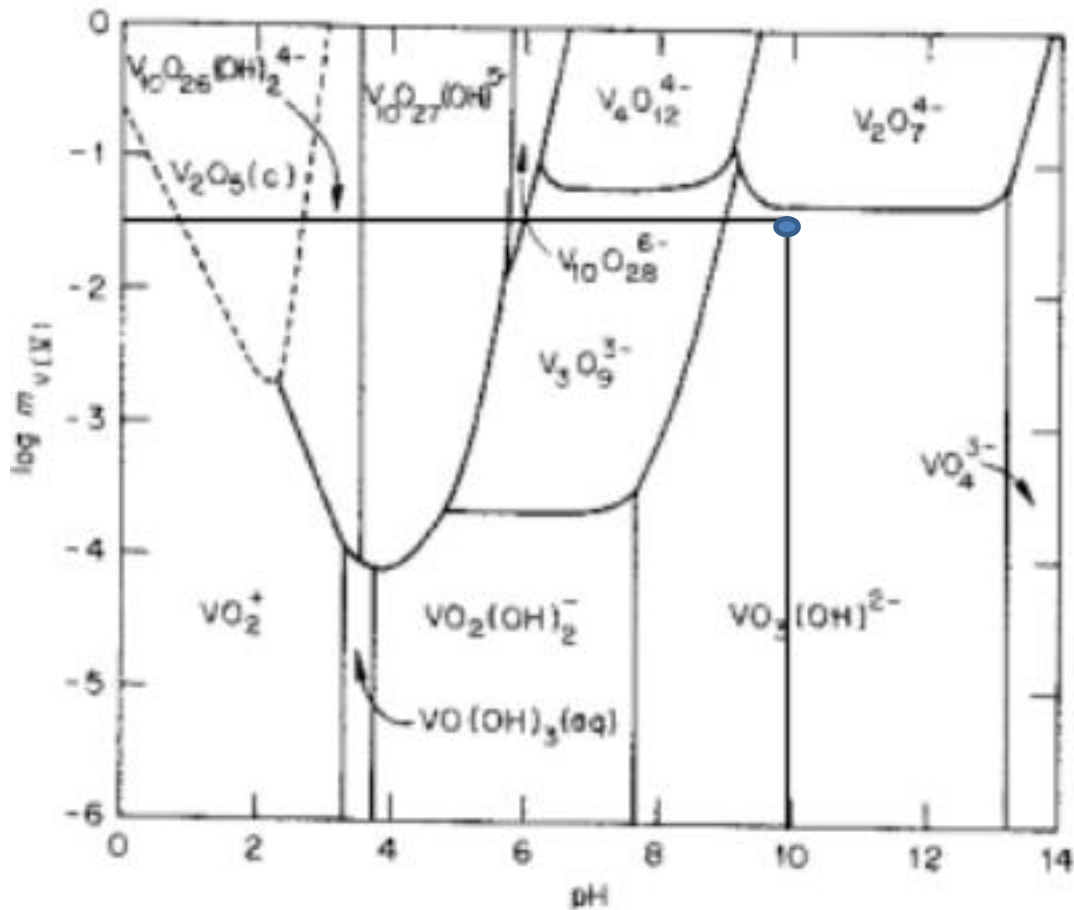


Figura 38. Forma aniónica obtenida en la solución preparada.

Fuente: The Hydrolysis of cations, C. B. Baes.

Luego se colocaron 25 g de RIA en una columna con filtro en la punta para que las resinas queden retenidas y se dejó fluir la solución de Vanadio por gravedad a flujo constante (Figura 39) con el fin de que las RIA se vayan cargando paulatinamente y el método de carga sea más efectivo a comparación de la carga utilizada para el caso de las RIC, debido a que en este caso el anión a absorber es relativamente pesado (PM = 170 g/mol).

La solución final se recogió en un vaso de precipitación a la salida de la columna. Una vez que termina de circular toda la solución, se homogeneizó la misma y se tomó una alícuota del remanente antes y después del contacto y se calculó la carga teórica por triplicado.

Se repitió el proceso mencionado anteriormente para seguir cargando a las RIA. Por ende se preparó un litro de la misma solución.

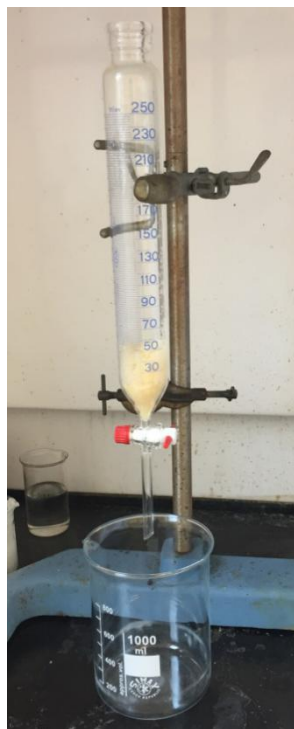


Figura 39. Columna con RIA y vaso de precipitación para recoger el sobrenadante remanente.

Se procedió a calcular la carga final de las RIA. Al igual que con las catiónicas se midió el porcentaje de humedad para determinar la carga real.

Finalmente se calculó la carga máxima estimada que obtuvieron las resinas.

3.2.2. ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO

Luego de cargar las RIA se realizó un ensayo termogravimétrico (TGA) en flujo de nitrógeno, con una rampa de calentamiento de 5 °C/min hasta los 1000 °C, a fin de analizar la degradación térmica de las resinas y así detectar la posible volatilidad del Vanadio en presencia de una atmósfera inerte.

3.2.3. PIRÓLISIS

Para dicho caso solo se llevó a cabo la pirólisis a 300 °C, de las resinas cargadas con vanadio, posterior a las conclusiones obtenidas en el Capítulo 4 para el caso de las RIC, donde se demostró que la temperatura idónea de pirólisis es de 300 °C, variando exclusivamente la presión parcial de aire.

Se colocaron en dicho caso 4 g en el crisol y se respetaron los otros parámetros de rampa de calentamiento, tiempo de residencia y rampa de enfriamiento, utilizados para la pirólisis de las RIC.

3.2.3.1. REDUCCIÓN DE MASA

Luego de terminado el proceso se retiró el crisol con las resinas pirolizadas y se pesó el producto final a fin de comparar con el producto inicial y así calcular la reducción de masa obtenida.

Además se llevó a cabo una comparación entre las diversas resinas pirolizadas a cada presión parcial de aire y temperatura para determinar cuáles fueron las reducciones más eficientes.

3.2.4. ENSAYO DE LIXIVIACIÓN

Se procedió a pesar medio gramo de cada resina pirolizada, a las diversas presiones parciales, las cuales se sumergieron en 10 mL de agua ultra pura en recipientes plásticos, a temperatura ambiente.

Estos recipientes fueron agitados de manera continua y levemente por un orbital shaker a temperatura ambiente.

El sobrenadante fue extraído en ciertos periodos de tiempo (desde 1 hora hasta 172 horas) utilizando una jeringa para la extracción del mismo.

El análisis de cada extracción, se llevó a cabo por TXRF, por triplicado, con el fin de determinar la composición elemental de Vanadio y calcular la carga elemental por gramo de resina lixiviada. Conociendo dicho valor y la carga inicial se pudo estimar la fracción lixiviada de los mismos en cada periodo de tiempo.

3.2.5. ANÁLISIS DE TRAMPA DE GASES

Se llevó a cabo la cuantificación de la concentración de Vanadio, con el fin de determinar la capacidad de retención con el que cuenta la resina y así complementar el resultado con los datos obtenidos en el termograma de la RIA cargada con Vanadio.

3.3. INMOVILIZACIÓN DE RII EN MATRICES DE MATERIALES COMPUESTOS

Luego de pirolizar las resinas y llevar a cabo los ensayos de lixiviación, se procedió a implementar materiales compuestos como matrices para la inmovilización de las RII, en forma de monolitos. Las resinas a inmovilizar fueron las RIC pirolizadas a 300 °C.

Dichos materiales compuestos consisten en matrices poliméricas con el agregado de un inorgánico obteniendo así una matriz vítrea.

La idea de las matrices es que las mismas presenten: retención total de radionúclidos, no lixiviación, mínimo volumen de residuos, mínima emisión de subproductos gaseosos y estabilidad frente a la radiación.

Se desarrollaron matrices de resinas fenólica con el agregado de nanopartículas de fumed SiO₂ (tamaño aproximado de 15 Nm), como precursor inorgánico, a diferentes concentraciones como se observa en la Tabla 4. Se utiliza como material inorgánico un compuesto nanoestructurado con el fin de obtener buena adherencia entre los materiales componentes.

Se desarrollaron monolitos con diversas cargas tanto de RIC pirolizadas como de fumed SiO₂.

Se utilizó una resina de alta viscosidad (1,1447 g/mL) con una relación de resol/SiO₂ de 1:1 en peso la cual se demostró, en dicho trabajo, ser la más eficiente experimentalmente para así evitar separación de fases.

El proceso de preparación de dicho polímero fenólico consiste en la mezcla entre el prepolímero y el precursor inorgánico a través de agitación magnética con el fin de que las nanopartículas de fumed SiO₂ se dispersen uniformemente en la matriz de la resina fenólica.

Los monolitos fueron colocados en una cámara de vacío a 75 Torr, durante 12 horas, con el fin de eliminar el aire remanente y así obtener monolitos homogéneos y macroporosos.

El proceso de curado se desarrolló en dos etapas: un secado a 80°C y un curado a 150°C por 48 horas en vacío con el fin de evitar la liberación de gases, obteniendo finalmente monolitos con escasas grietas superficiales.

Se sintetizaron monolitos con distintos % de peso en SiO₂: 0,1%, 0,3 %, 0,5%, 1%, 3% y 5%.

Se observó que aquel que posee 5% se colapsó durante el tratamiento térmico por ende se concluyó que la máxima cantidad de inorgánico admisible es del 3% para obtener un monolito integro sin presencia de grietas macroscópicas.

Aquellos monolitos con mayor % de SiO₂ son más viscosos lo cual dificultó la infiltración de las resinas por lo cual se llevó a cabo agitación magnética.

Muestra	% peso SiO ₂ fumed	% peso RIC 300°C
NC-1 + RII	0.1	1
NC-2 + RII	0.3	1
NC-3 + RII	0.5	1
NC-5 + RII	3	70

Tabla 4. Porcentajes en peso de RIC agregado a las matrices compuestas con fumed SiO₂.

Finalmente se desarrollo otra tanda de monolitos con las mismas cargas los cuales fueron irradiados con radiación γ de 3MGy de dosis, con el fin de comparar las lixiviaciones frente a los monolitos no irradiados y así evaluar la estabilidad de las matrices compuestas frente a la radiación.

3.3.1. ENSAYO DE LIXIVIACIÓN DE LOS MONOLITOS

Para llevar a cabo el ensayo de lixiviación de los monolitos (irradiados y sin irradiar), se utilizó la norma 11 del protocolo ANS-16.1.

De acuerdo a la misma, para ensayar estas muestras se requieren entre 200 y 250 mL de medio lixivante. Para simplificar las condiciones y cuantificar con mayor exactitud los iones de interés mediante TXRF se decidió ensayar la lixiviación con menor volumen de lixivante.

Los monolitos se colocaron en frascos cerrados con 60 mL de agua ultra pura. El sobrenadante fue extraído en ciertos periodos de tiempo (desde 120 horas hasta 2700 horas) utilizando una jeringa para la extracción del mismo.

El análisis de cada extracción (E_i), se llevó a cabo por el ensayo de TXRF, por triplicado, con el fin de determinar la composición elemental (C_i), que poseían inicialmente las RIC cargadas.

Conociendo dicho valor y la carga inicial se pudo estimar la fracción lixiviada de los mismos en cada periodo de tiempo, utilizando las ecuaciones descriptas anteriormente.

REFERENCIAS

- [1] V. Luca, H. L. Bianchi, A. C. Manzini, “Cation immobilization in pyrolyzed simulated ion exchange resins”, *Journal of Nuclear Materials*, 424, 1-11, 2012.
- [2] M. A. Haque, “A Statistical Comparison of Mathematical Models for Heavy Metal Leaching Phenomena from Solidified Landfill Waste Mortar”, *Chemical Product and Process Modeling*, 2016.
- [3] V. Luca, H. L. Bianchi, F. Allevatto, “Low temperature pyrolysis of simulated anion exchange resins”, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 5, 4165-4172, 2017.
- [4] F. Lidman, K. Källström, U. Kautsky, “Mo-93 from the grave to the cradle-Report from a workshop on molybdenum in radioactive waste and in the environment”, *Svensk Kärnbränslehantering AB, Report P-16-22*, 2017.
- [5] I. Ibrahim, H. Zulkifli, Y. Bohari, “Minimizing molybdenum-99 contamination in technetium-99m pertechnetate from the elution of $^{99}\text{Mo}/^{99\text{m}}\text{Tc}$ generator”, *IAEA, Inis Collection*.
- [6] K. Shi, X. Hou, P. Roos, “Determination of technetium-99 in environmental samples: A review”, 709, 1-20, 2012.
- [7] U. Backman, M. Lipponen, A. Auvinen, “Ruthenium Behaviour in Severe Nuclear Accident Conditions-Final Report”, *NKS*, 2004.
- [8] J. Darab, P. A. Smith, “Chemistry of Technetium and Rhenium Species during Low-Level Radioactive waste vitrification”, *Chem. Mater.*, 8, 1004-1021, 1996.
- [9] T. Omoto, N. A. Wall, “Evaluation of Vanadium (IV) as a Non-radioactive Surrogate for Technetium (IV) by comparison of Stability Constants for Polycarboxylate Ligand Complexation”, *Journal of Solution Chemistry*, 2017.

CAPÍTULO 4

4. RESULTADOS EXPERIMENTALES

En el siguiente capítulo se presentaran los resultados obtenidos al analizar la incidencia que tienen las variables de pirólisis (temperatura y presión parcial de aire) sobre las muestras finales obtenidas, luego de llevar a cabo el proceso de pirólisis.

4.1. RIC

4.1.1. CARGA DE LAS RIC

Se analizaron las 5 mediciones realizadas del sobrenadante de la solución antes y después del contacto, a través del método de TXRF, con el fin de hallar la carga inicial y final, de cada elemento con los cuales la resina fue cargada. Los resultados se observan en la Tabla 6.

	Carga Inicial(mg de Cs ⁺ /L)	Carga Final(mg de Cs ⁺ /L)
1° medida	2771,7	381,4
2° medida	2769,8	400,8
3° medida	2784	389,7
4° medida	2894	332,2
5° medida	2706	321,8
Promedio	2785 ± 61	365 ± 36
	Carga Inicial(mg de Sr ²⁺ /L)	Carga Final(mg de Sr ²⁺ /L)
1° medida	1260,5	18,6
2° medida	1265,8	18,2
3° medida	1285,8	17,28
4° medida	1451,1	17,55
5° medida	1511,1	16,210
Promedio	1355 ± 118	18 ± 1
	Carga Inicial(mg de Ni ²⁺ /L)	Carga Final(mg de Ni ²⁺ /L)
1° medida	983,5	31,92
2° medida	981,8	32,86
3° medida	976,3	34,29
4° medida	841,8	34,7
5° medida	812,4	40,4
Promedio	919 ± 85	35 ± 3
	Carga Inicial(mg de Co ²⁺ /L)	Carga Final(mg de Co ²⁺ /L)
1° medida	1024,5	35,98
2° medida	1024,2	36,38

3° medida	1017,9	33,45
4° medida	898,2	34,58
5° medida	861,9	39
Promedio	965 ± 79	36 ± 2

Tabla 5. Carga inicial y final de Cs⁺, Sr²⁺, Ni²⁺ y Co²⁺ de las soluciones antes y después del contacto con las RIC.

Una vez conocidos estos valores se pudo calcular la carga real por gramo de resina, conociendo además el porcentaje de humedad con el que cuenta la resina antes de ser cargada. Para llevar a cabo dichos cálculos se utilizaron las siguientes ecuaciones, con sus respectivos errores:

Ecuaciones:

$$(C) \text{ Carga absorbida } \left(\frac{\text{mg de CATIÓN}}{L} \right) = \text{Carga inicial} \left(\frac{\text{mg de CATIÓN}}{L} \right) - \text{Carga final} \left(\frac{\text{mg de CATIÓN}}{L} \right)$$

$$(G) \text{ Carga absorbida por gramo de resina } \left(\frac{\text{mg de CATIÓN}}{\text{g de resina}} \right) = \frac{\text{Carga absorbida} \left(\frac{\text{mg de CATIÓN}}{L} \right) * \text{Volumen (L)}}{\text{Masa (g)} * (1 - \text{humedad})}$$

Calculo de errores:

$$(C) \Delta \text{ Carga absorbida} = \sqrt{(\Delta \text{ Carga inicial})^2 + (\Delta \text{ Carga final})^2}$$

$$(G) \frac{\Delta \text{ Carga absorbida por gramo de resina}}{\text{Carga absorbida por gramo de resina}} = \sqrt{\frac{(\Delta \text{ Carga absorbida})^2}{\text{Carga absorbida}} + \frac{(\Delta \text{ Volumen})^2}{\text{Volumen}} + \frac{(\Delta \text{ Masa})^2}{\text{Masa}} + \frac{(\Delta \text{ Humedad})^2}{(1 - \text{Humedad})}}$$

A	Carga Inicial(mg de Cs ⁺ /L)	2785 ± 61
B	Carga Final(mg de Cs ⁺ /L)	365 ± 36
C	Carga Absorbida(mg de Cs ⁺ /L)	2420 ± 71
D	Porcentaje de humedad de la resina (%)	28% ± 1%
E	Volumen (L)	0,5 ± 0,002
F	Masa(g)	100 ± 0,0001
G	Carga absorbida por gramo de resina(mg de Cs ⁺ /g de resina húmeda)	17 ± 1

A	Carga Inicial(mg de Sr ²⁺ /L)	1355 ± 118
B	Carga Final(mg de Sr ²⁺ /L)	18 ± 1
C	Carga Absorbida(mg de Sr ²⁺ /L)	1337 ± 118
D	Porcentaje de humedad de la resina (%)	28% ± 1%
E	Volumen (L)	0,5 ± 0,002
F	Masa(g)	100 ± 0,0001

G	Carga absorbida por gramo de resina(mg de Sr ²⁺ /g de resina húmeda)	9 ± 1
A	Carga Inicial(mg de Ni ²⁺ /L)	919 ± 85
B	Carga Final(mg de Ni ²⁺ /L)	35 ± 3
C	Carga Absorbida(mg de Ni ²⁺ /L)	884 ± 85
D	Porcentaje de humedad de la resina (%)	28% ± 1%
E	Volumen (L)	0,5 ± 0,002
F	Masa(g)	100 ± 0,0001
G	Carga absorbida por gramo de resina(mg de Sr ²⁺ /g de resina húmeda)	6 ± 1
A	Carga Inicial(mg de Co ²⁺ /L)	965 ± 79
B	Carga Final(mg de Co ²⁺ /L)	36 ± 2
C	Carga Absorbida(mg de Co ²⁺ /L)	930 ± 79
D	Porcentaje de humedad de la resina (%)	28% ± 1%
E	Volumen (L)	0,5 ± 0,002
F	Masa(g)	100 ± 0,0001
G	Carga absorbida por gramo de resina(mg de Co ²⁺ /g de resina húmeda)	7 ± 1

Tabla 6. Calculo de la carga absorbida por gramo de resina.

Conociendo dicha carga absorbida por gramo de resina y las especificaciones características de la resina, tales como capacidad de intercambio total (eq/L) y el shippingweight (g/L), el cual representa la densidad de la resina en estado humedecido, se puede estimar la carga porcentual que representa dicha carga absorbida por gramo de resina, utilizando las ecuaciones presentadas en el Anexo 3.

4.1.2. ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO (TGA)

Se llevó a cabo el análisis termogravimétrico para las RIC cargadas con los elementos mencionados anteriormente (Cs, Ni, Co, Sr) en atmósferas de aire y nitrógeno, con el fin de comparar los comportamientos de cada respecto de su desintegración térmica.

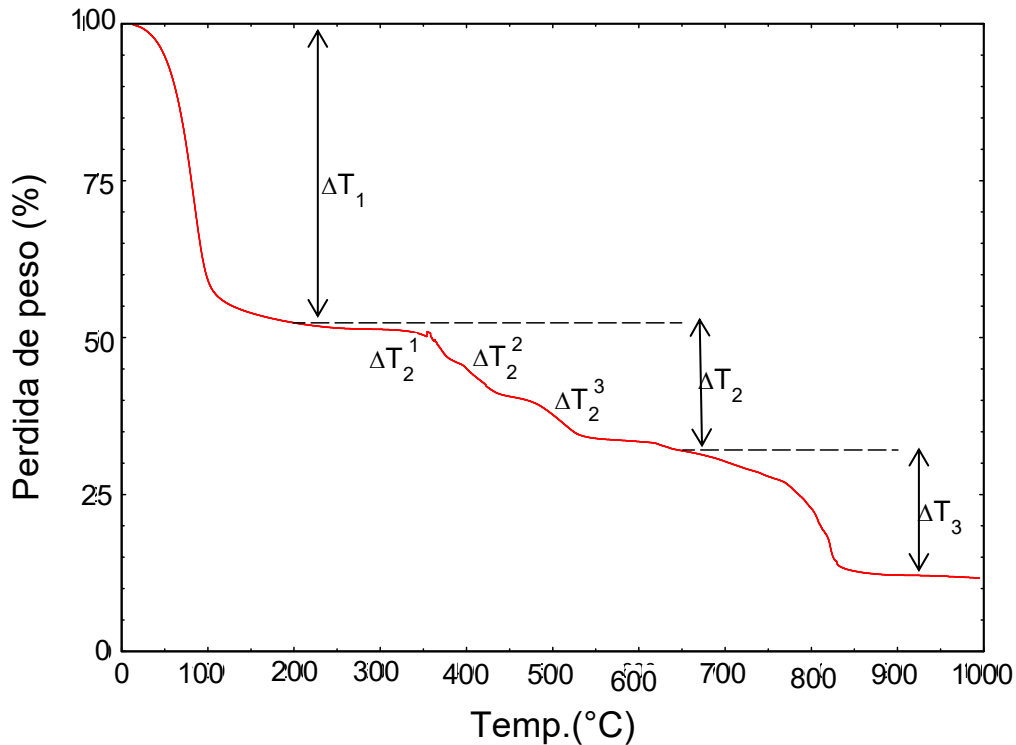


Figura 40. Termograma de la RIC calentada en atmosfera de aire.

En la Figura 40, tres regiones de pérdida de peso se hacen evidentes. Entre temperatura ambiente y los 200 °C, se observa una disminución del 48% (ΔT_1). Entre los 200 y los 550 °C, una segunda caída de pérdida de peso con una serie de pequeñas caídas (ΔT_2^1 , ΔT_2^2 , ΔT_2^3) de alrededor del 18% y finalmente entre 550 °C y 900 °C se observa una caída (ΔT_3) con una pérdida del 22%.

Dichas caídas son cualitativamente similares a las obtenidas en [1] y [2], donde se evidenciaron tres caídas de pesos principales para las RIC utilizadas en dichos casos. Según [1] y [2], se sugiere que la primera caída está asociada a la pérdida de humedad de las resinas mientras que la segunda caída es debida a la eliminación de los grupos funcionales sulfónicos. La última caída es debida a la completa oxidación del polímero cuando la muestra es calentada en aire.

En el caso de las RIC calentadas en atmósfera de N_2 (Figura 41), la primera y segunda caída, son de magnitudes similares y ocurren a temperaturas similares. No se observa una caída de peso evidente a temperaturas superiores debido a la combustión como fue en el caso de las RIC calentadas en aire. En su lugar se observa una pérdida de peso progresiva hasta los 1000 °C con un valor del 81% de la masa original.

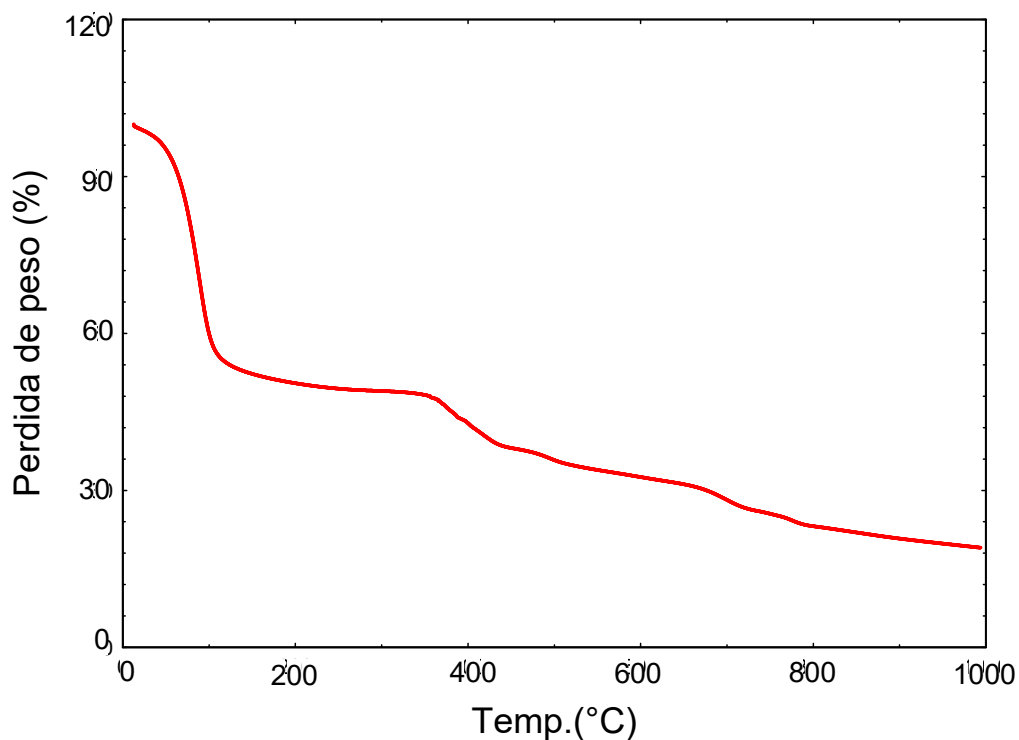


Figura 41. Termograma de la RIC calentada en atmosfera de N₂.

4.1.3. PIRÓLISIS

4.1.3.1. REDUCCIÓN DE MASA

Al finalizar el proceso de pirólisis se pesó el producto final obtenido y se comparó con el peso inicial para así calcular la reducción de masa obtenida.

$$\% \text{ Perdida de Peso} = \frac{\text{Peso Inicial}(g) - \text{Peso Final}(g)}{\text{Peso Inicial}(g)}$$

Temperatura (°C)	Presión Parcial de aire (Torr)	Peso inicial (g)	Peso final (g)	% de pérdida de peso
250	700	5,01	3,69	26,35
250	500	5,00	2,58	48,40
250	300	5,01	2,95	41,21
250	100	5,00	2,93	41,50
250	0	5,03	2,58	48,71
300	700	5,02	2,43	51,59
300	500	5,01	2,41	51,90
300	300	5,01	2,58	48,50
300	100	5,00	2,36	52,80
300	0	5,01	2,36	52,89
350	700	5,00	2,02	59,60
350	500	5,01	2,01	59,88
350	300	5,00	1,97	60,60
350	100	5,02	0,94	81,28

350	0	5,02	1,22	75,70
400	700	5,02	1,85	63,15
400	500	5,01	1,59	68,26
400	300	5,01	1,64	67,27
400	100	5,01	1,60	68,06
400	0	5,01	1,64	67,27

Tabla 7. Reducción de masa de las RIC pirolizadas.

Se procedió a comparar todas las reducciones obtenidas en un gráfico de barras con el fin de denotar donde se obtienen las máximas reducciones.

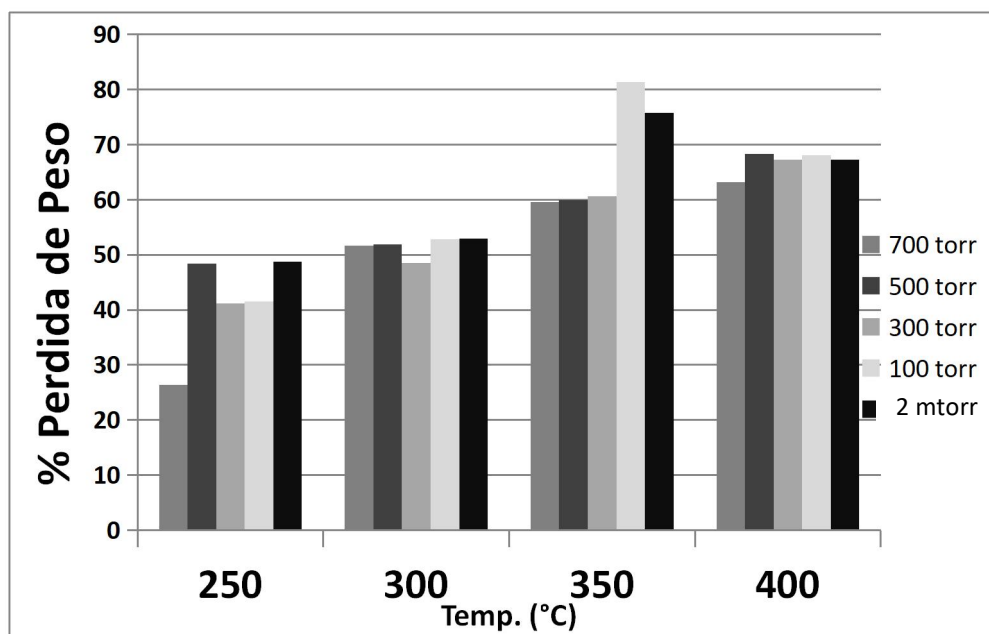


Figura 42. Gráfico de barras comparando la reducción a las diversas temperaturas y presiones parciales de aire.

Según se observa en la Figura 42 a temperaturas de 300 °C en adelante se obtuvieron reducciones de más del 50%.

En condiciones de vacío (2 mTorr), la máxima reducción se obtuvo a 350 °C y fue del 75,7%.

4.1.4. ENSAYOS DE LIXIVIACIÓN

Se analizó por triplicado, a través del ensayo de TXRF, la concentración elemental de las extracciones del sobrenadante (E_i) en contacto con las RIC, llevadas a cabo a cada intervalo específico. (Ver Anexo 4).

Para el caso del Co y el Ni las cantidades determinadas fueron despreciables.

Una vez que se conoce la composición elemental en solución luego de cada extracción se procedió a calcular la fracción lixiviada, donde se debe tener en cuenta una corrección de masa, debido a la reducción de la resina cuando la misma es pirolizada. (Ver Anexo 5.)

4.1.4.2. CURVAS DE LIXIVIACIÓN

Con los valores de las fracciones lixiviadas acumuladas se procedió a graficar las curvas de lixiviación para analizar la tendencia de lixiviación de cada muestra. Cabe aclarar que cada una de las curvas fue ajustada con un modelo empírico matemático específico [3] que fueron utilizados para poder evidenciar la tendencia de lixiviación pero no intentan describir el mecanismo de lixiviación.

4.1.4.2.1. LIXIVIACIÓN DE Cs^+

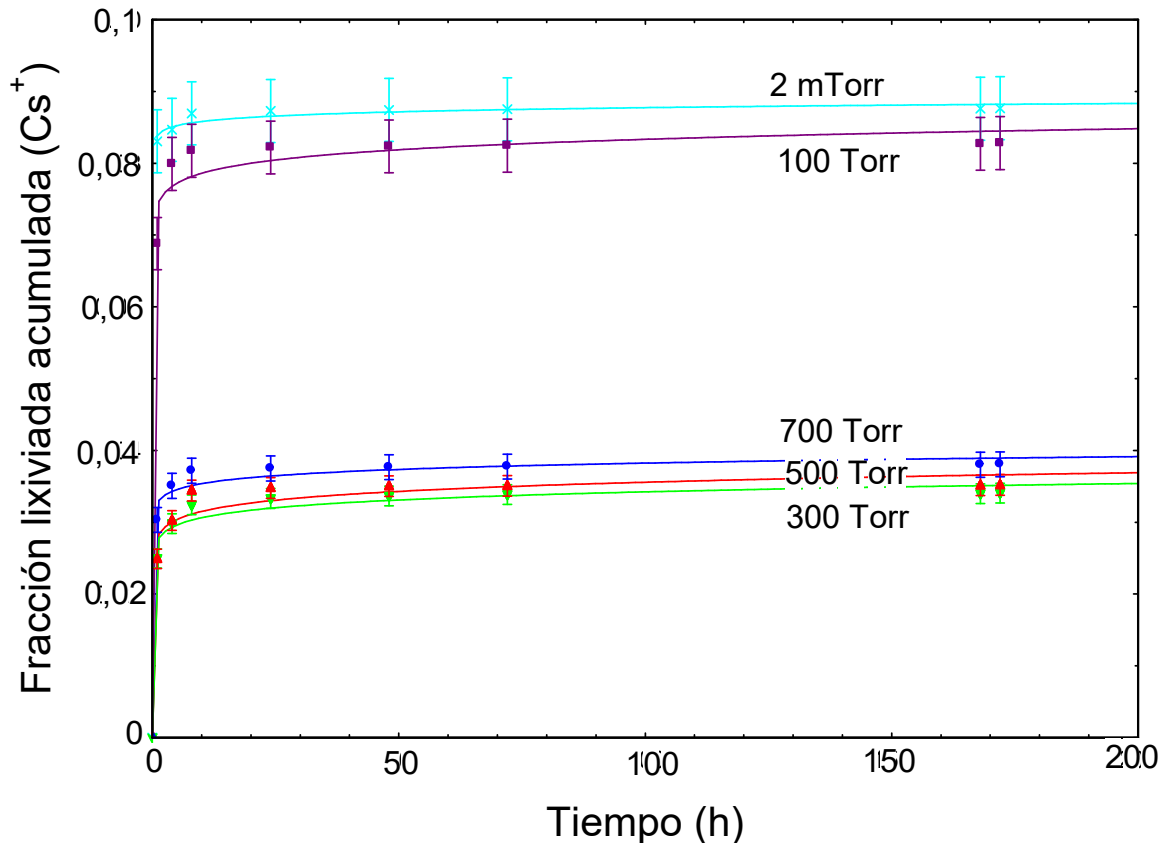


Figura 43. Curvas de lixiviación de las RIC pirolizadas a 250 °C.

Se observa en todos los casos de los datos graficados en la Figura 43, para las resina calentadas a 250 °C, un aumento brusco de la fracción lixiviada acumulada que ocurre dentro de las primeras 25 horas. Luego la variación en la fracción lixiviada es mucho más leve llegado a un estado estacionario. Estos cambios son parecidos en todas las presiones parciales de aire. Estos datos se han interpretado en términos de la disolución de una parte pequeño de inventario de Cs presente como sulfato en las partes superficiales de las esferas. El hecho de que la lixiviación llega a un estado estacionario indica que la gran parte del inventario de Cs este firmemente incorporado en la matriz de piropolimero.

Respecto los cambios en función de presión parcial de aire en los datos de Figura 51 se observa una disminución inicial mínima de la fracción lixiviada al disminuir la presión

parcial de 700 a 300 Torr, pero luego al alcanzar condiciones de vacío la misma aumenta bruscamente, produciéndose la máxima lixiviación a 2 mTorr.

Como se observa a 300 Torr la fracción es la menor de la serie, pero con dicha presión parcial de aire, la reducción de masa obtenida es mínima.

El modelo empírico que mejor ajusta todas las curvas es de tipo exponencial: $f = ax^b$

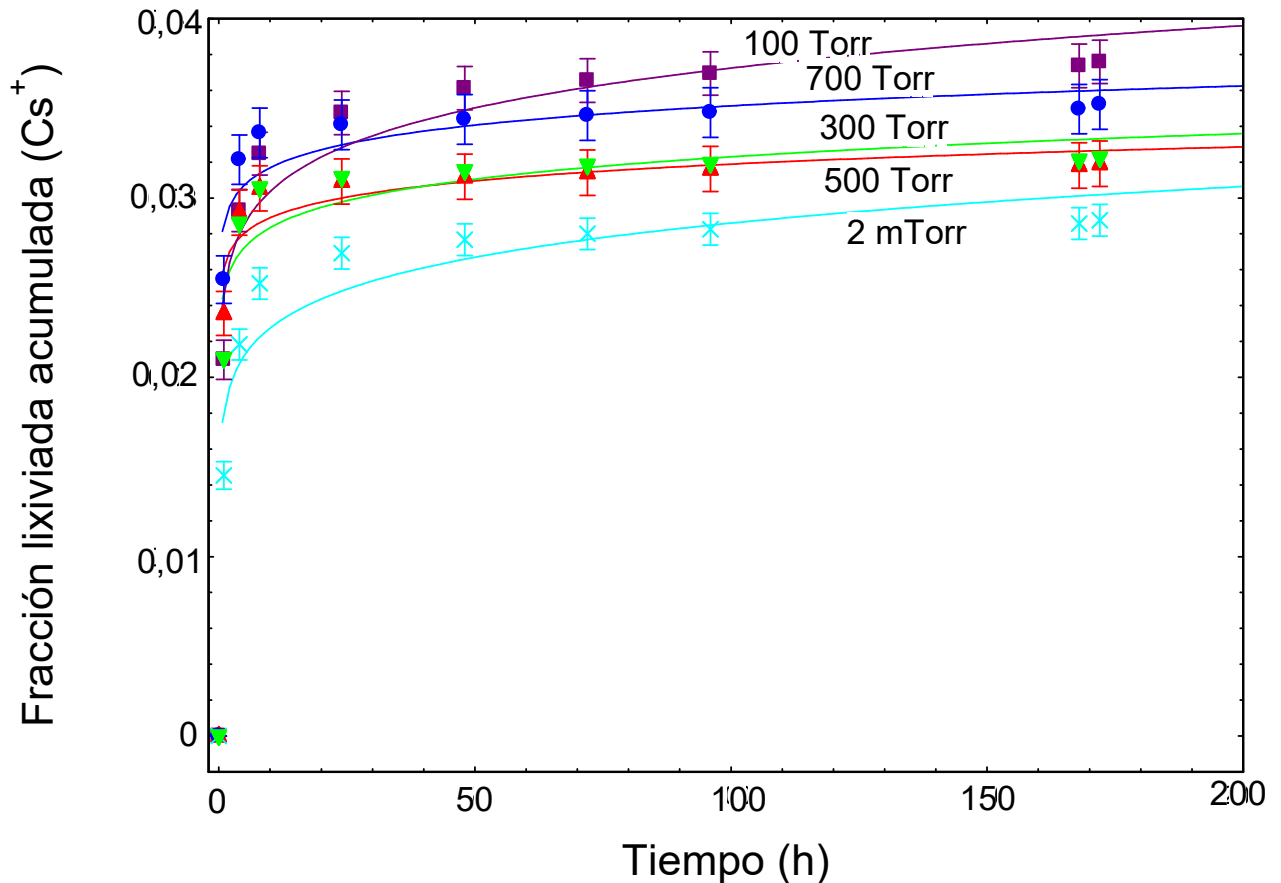


Figura 44. Curvas de lixiviación de las RIC pirolizadas a 300 °C.

A los 300 °C (Figura 44) se observa para muestras preparadas a presiones parciales de aire bajas, que la fracción de Cs lixiviado es generalmente reducida respecto a las resinas pirolizadas a 250 °C.

También se puede notar que el estado estacionario no se logra dentro del tiempo de observación y que hay una disminución progresiva en la fracción lixiviada, salvo el caso de 100 Torr donde la fracción lixiviada es la mayor de la serie. Muestras preparadas a 2 mTorr resultan en la menor lixiviación de la serie. Esto es inverso de lo que sucedió a 250 °C, en donde la menor lixiviación se observó en condiciones de presión parcial de aire más altas. Aunque los cambios estructurales y micro-estructurales y químicos que están ocurriendo en este rango de temperatura son sutiles y poco estudiados se puede tratar de dar una hipótesis sobre lo que está ocurriendo.

Se considera que el cambio de orden señala un cambio en el mecanismo de lixiviación que puede deberse a un cambio de la estructura y microestructura del producto generado entre 250 y 300 °C. O sea, un cambio en estado de descomposición. Por ejemplo el cambio de

orden de lixiviación en función de presión parcial de aire a las dos temperaturas puede atribuirse a la modificación del grupo funcional que a partir de 200 °C se puede convertir a sulfona (RR'-SO₂) y empieza a eliminarse entre 350 y 400 °C [2]. Al mismo tiempo la matriz polimérica empieza a condensarse. Lamentablemente, determinar la estructura y microestructura del producto generado a una determinada temperatura y presión parcial de aire es complejo y está fuera del alcance del presente trabajo de tesis.

A la temperatura de pirólisis de 300 °C, el modelo empírico que mejor ajusta todas las curvas es de tipo exponencial: $f = ax^b$

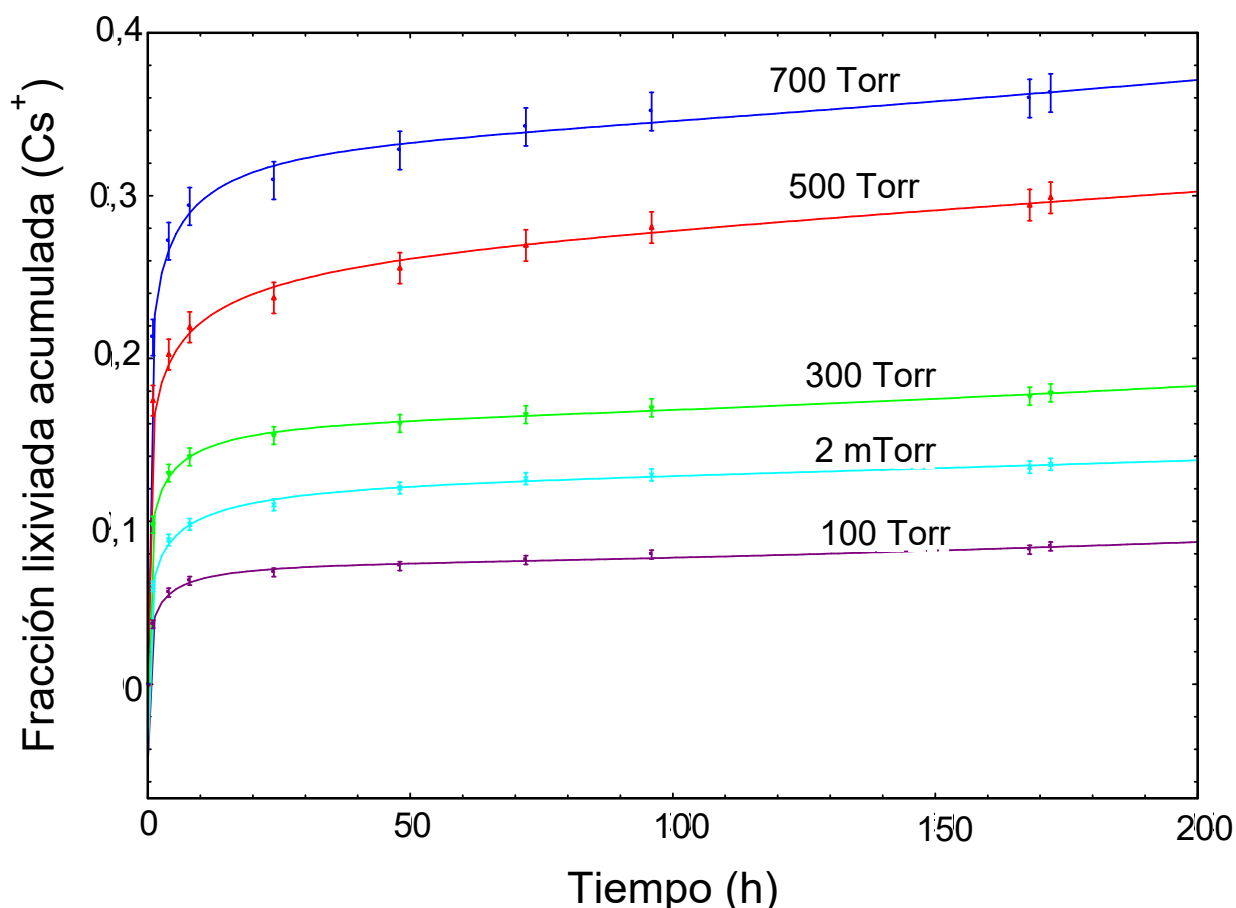


Figura 45. Curvas de lixiviación de las RIC pirolizadas a 350 °C.

Según se observa en la Figura 45 donde se gráfica la fracción lixiviada acumulada al pirolizar a 350 °C, se logran fracciones lixiviadas elevadas a comparación de las temperaturas analizadas anteriormente, en un orden de magnitud mayor de las observadas a 300 °C. Este aumento de fracciones acumulativas de Cs lixiviado es notorio respecto a las resinas preparadas a 250 y 300 °C especialmente para presiones parciales de aire altas (> 100 Torr). Como en los datos anteriores el estado estacionario no se produce en el tiempo de observación.

Esta observación de fracciones lixiviadas altas es particularmente importante porque señala la

importancia de mantener la presión parcial de aire baja si uno quiere obtener materiales estables a temperaturas de pirólisis mayor a 300 °C.

A temperaturas entre 300 y 350 °C se sabe que se empieza a descomponer el grupo funcional y eso puede resultar en que el catión no este anclado a través de una atracción electrostática fuerte con ese grupo.

Para corroborar este resultado se llevó a cabo el ensayo de lixiviación por duplicado y se verificó que el mismo se repetía. El resultado puede deberse a la ausencia de grupos funcional que provoca otro mecanismo de lixiviación. O sea, en lugar del catión siendo anclado fuertemente al grupo funcional, ahora está menos fuertemente anclada y más libre a difundirse por la matriz.



Figura 46. Primera extracción del sobrenadante de las resinas pirolizadas a 350 °C y 700 Torr.

En la Figura 46 se observa la primera extracción del sobrenadante de la resina pirolizada a 350 °C y 700 torr donde se observa un color oscuro, que no se observo para el caso de las resinas pirolizadas a las otras temperaturas. Lo cual denotan las altas concentraciones elementales lixiviadas.

El modelo empírico que mejor ajusta todas las curvas es de tipo exponencial:

$$f = a + bx^{\frac{1}{4}} + cx^{\frac{1}{2}} + dx^{\frac{3}{4}} + ex$$

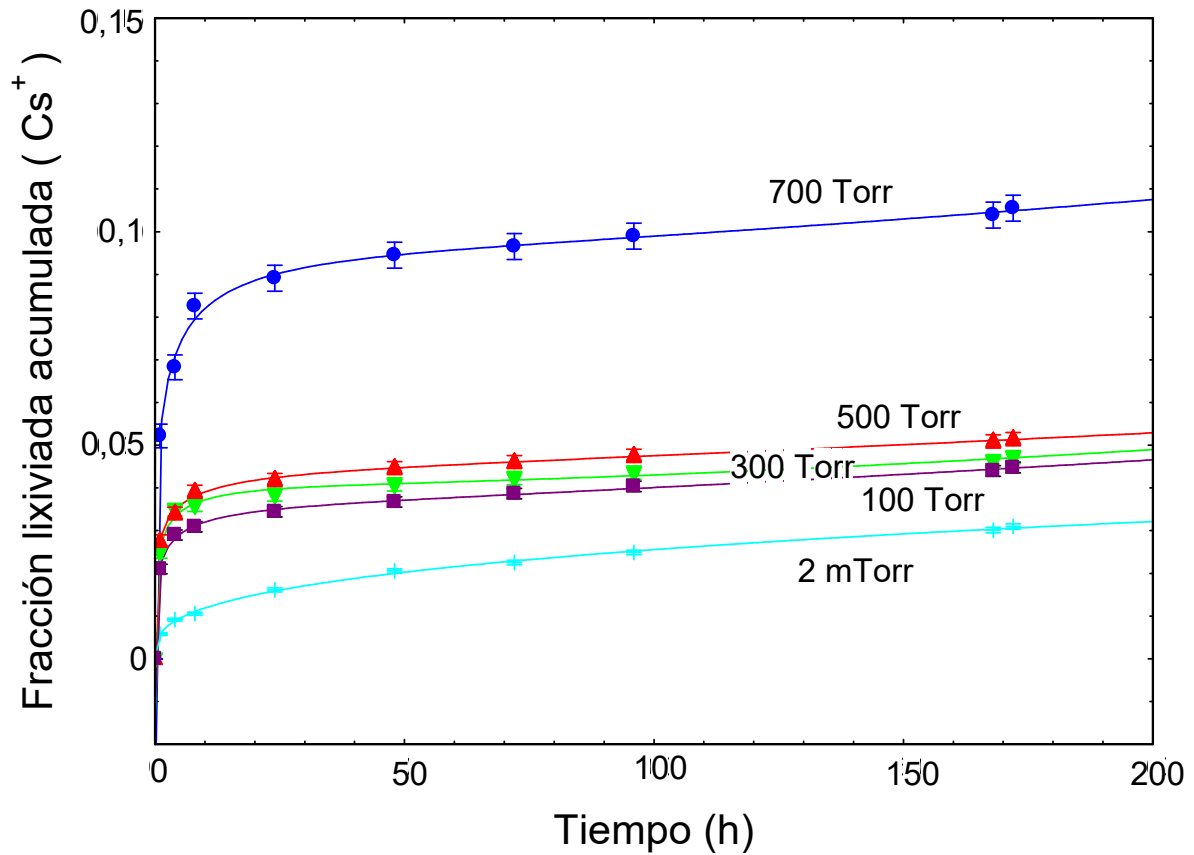


Figura 47. Curvas de lixiviación de las RIC pirolizadas a 400 °C.

En la figura 47 se observan las curvas de lixiviación de las resinas pirolizadas a 400°C. Se evidencia que las fracciones lixiviadas disminuyen respecto a los 350°C y que a medida que disminuye la presión parcial también lo hace la fracción lixiviada siendo la menor a 2 mTorr. El modelo empírico que mejor ajusta las curvas es de tipo exponencial:

$$f = a + bx^{\frac{1}{4}} + cx^{\frac{1}{2}} + dx^{\frac{3}{4}} + ex$$

4.1.4.2.1.1. COMPARACIÓN ENTRE TEMPERATURAS

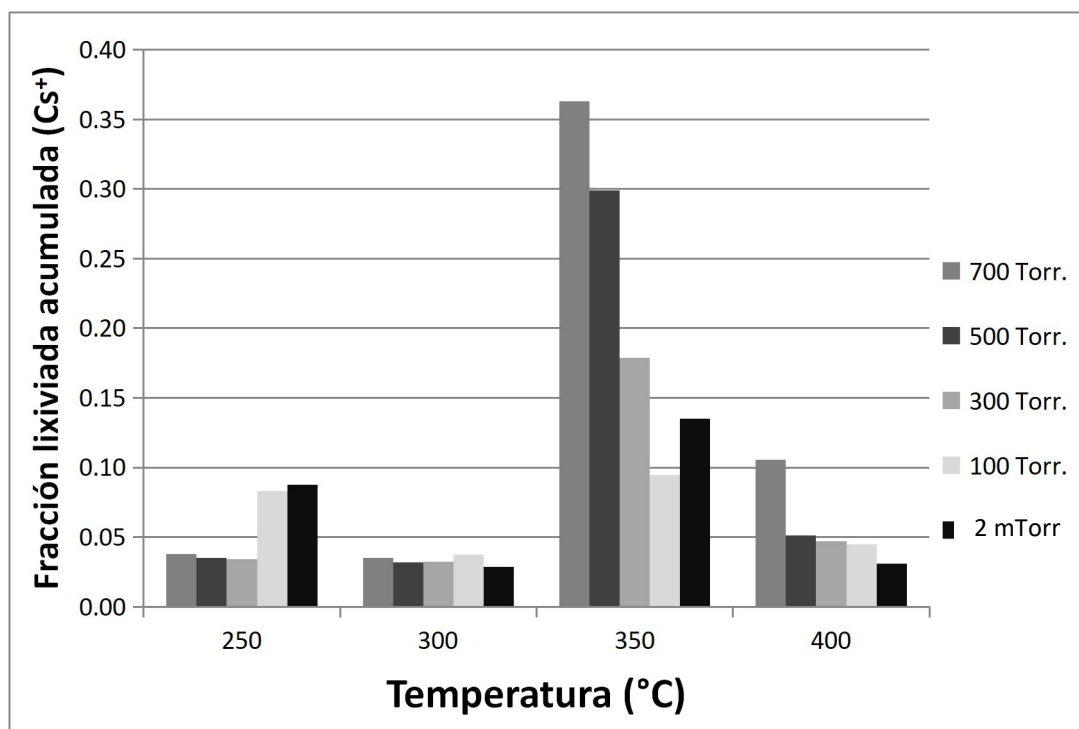


Figura 48. Fracciones lixiviadas acumuladas de Cs^+ en estado estacionario.

En la Figura 48 se observan las fracciones lixiviadas acumuladas de Cs^+ en estado estacionario, suponiendo que las curvas, a pesar de estar ajustadas por un modelo de tipo exponencial, alcancen un estado estacionario el cual estaría representado por el último valor de lixiviación obtenido en cada caso analizado.

Al comparar cada temperatura se observa para todas las presiones parciales de aire analizadas, el mismo comportamiento. Al pasar de 250 °C a 300 °C una reducción mínima de la fracción lixiviada. Luego al pasar de 300 °C a 350 °C un aumento significativo en la fracción lixiviada y finalmente al pasar de 350 °C a 400 °C una nueva disminución en la fracción lixiviada. Obteniéndose las menores fracciones lixiviadas acumuladas en estado estacionario a la temperatura de 300 °C.

Dichos resultados son comparables con aquellos obtenidos en [2] donde se observó el mismo comportamiento, para RIC pirolizadas en atmósfera de argón. Pero en dicho caso la temperatura donde se observa el incremento significativo es a 500 °C, lo cual haría suponer que la atmósfera a utilizar tiene una incidencia en el comportamiento de lixiviación.

Como se observa en la Figura 48 las temperaturas de 300 y 400 °C, presentan las menores fracciones lixiviadas en condiciones de vacío (2 mTorr).

4.1.4.2.2. LIXIVIACION DE Sr²⁺

La lixiviación de Sr²⁺, a comparación del Cs⁺, es de aproximadamente dos órdenes de magnitud menor. Además es muy notable que se alcanza un verdadero estado estacionario dentro de un plazo de tiempo muy corto, prácticamente instantáneo.

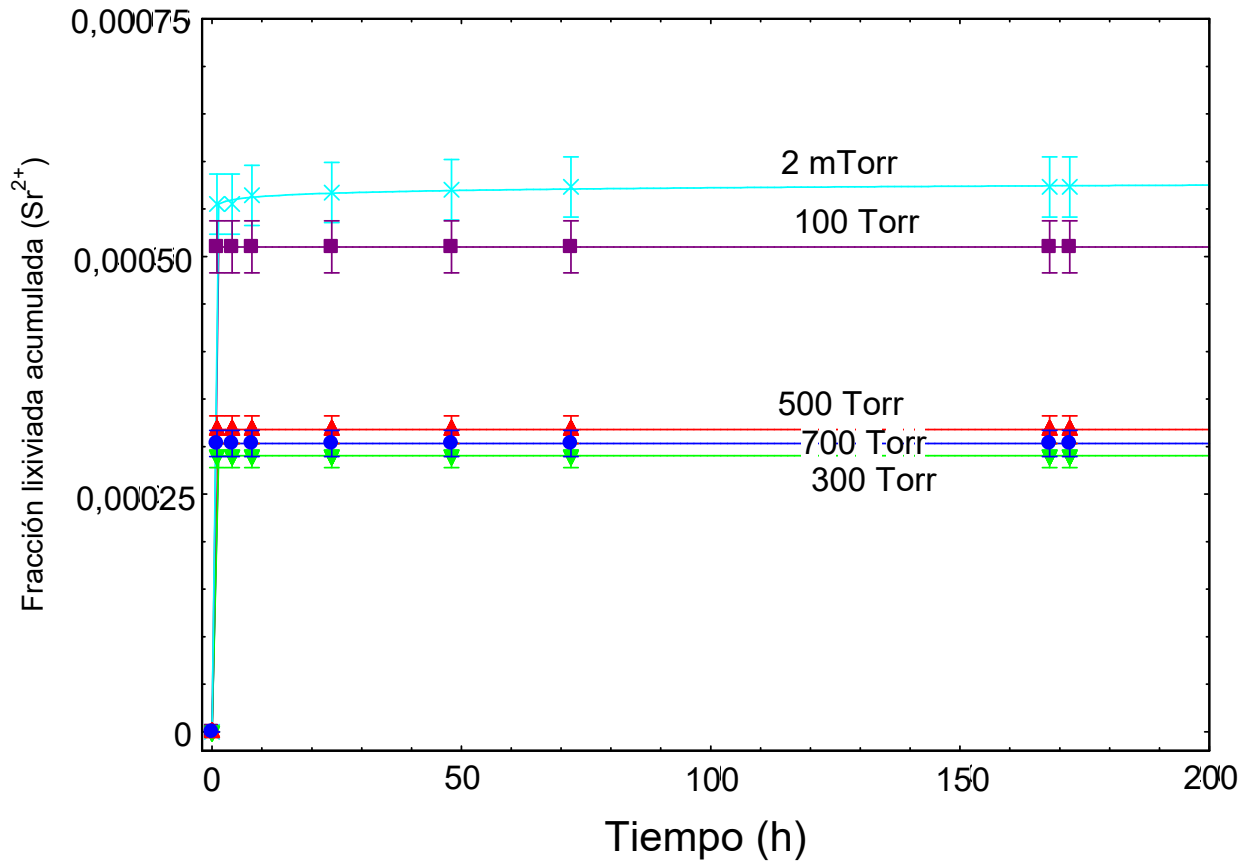


Figura 49. Curvas de lixiviación de Sr²⁺ de las RIC pirolizadas a 250 °C.

Para el caso de 250 °C (Figura 49), se cumple la misma relación de lixiviación de Cs⁺, con la máxima fracción lixiviada a 2 mtorr.

Aquí el modelo empírico que mejor ajusta las curvas es de tipo exponencial: $f = ax^b$

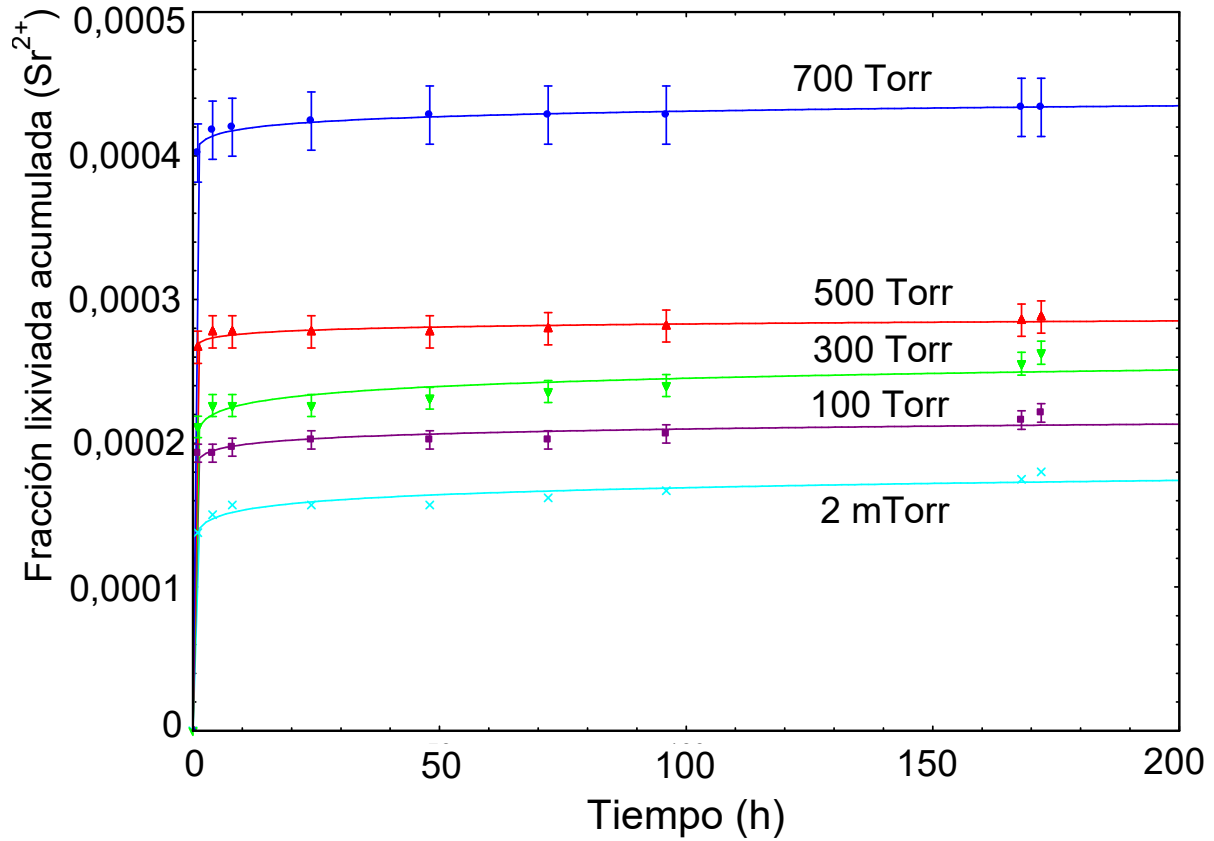


Figura 50. Curvas de lixiviación de Sr^{2+} de las RIC pirolizadas a 300 °C.

Para el caso de 300 °C (Figura 50), a medida que disminuye la presión parcial de aire también lo hacen las fracciones lixiviadas.

El modelo empírico que mejor ajusta las curvas es de tipo exponencial: $f = ax^b$

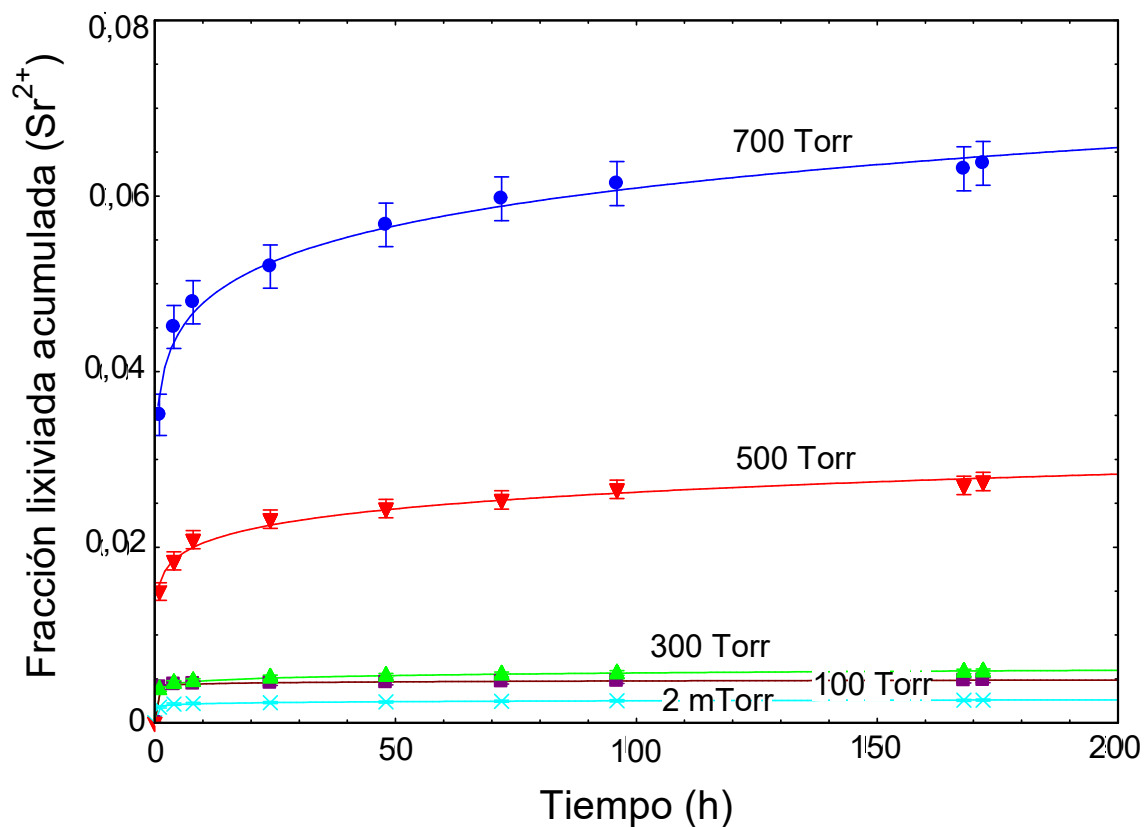


Figura 51. Curvas de lixiviación de Sr²⁺ de las RIC pirolizadas a 350 °C.

A 350°C (Figura 51) se observa el aumento notable en la lixiviación del Sr²⁺, al igual que sucedía con el Cs⁺.

El modelo empírico que mejor ajusta a las curvas es de tipo exponencial: $f = ax^b$

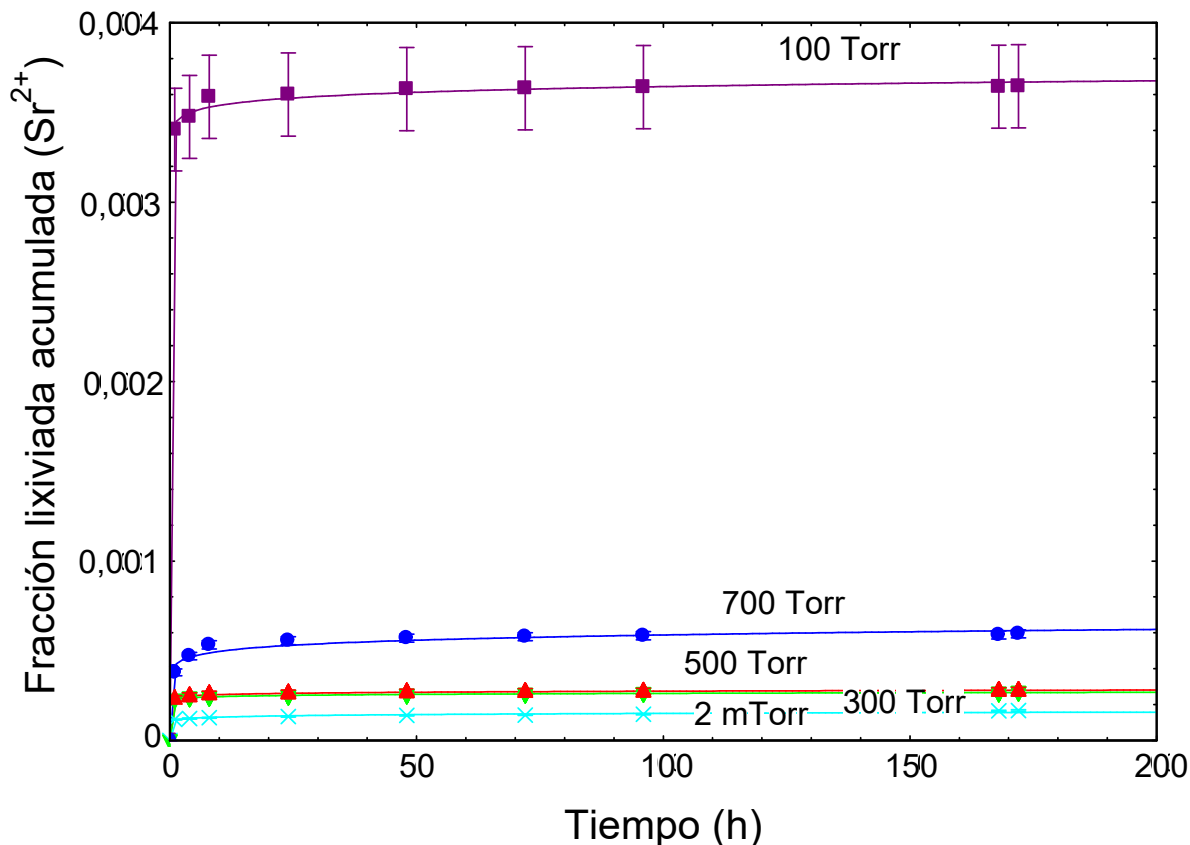


Figura 52. Curvas de lixiviación de Sr²⁺ de las RIC pirolizadas a 400 °C.

A 400 °C (Figura 52), al igual que a 300 y 350 °C casos la mínima fracción lixiviada se obtiene a 2 mTorr.

Cabe aclarar que a 100 torr sucede la máxima fracción lixiviada. Pero teniendo en cuenta las magnitudes mínimas de fracciones lixiviadas obtenidas, dichos valores no son críticos.

El modelo empírico que mejor ajusta a las curvas es de tipo exponencial: $f = ax^b$

4.1.5. ANÁLISIS DE TRAMPA DE GASES

Se llevó a cabo el análisis de los gases obtenidos, los cuales condensaron en la trampa de gases, a través del método TXRF, con el fin de verificar cuan volátiles son los iones con los cuales se cargó la resina.

Se comparó aquellos obtenidos a 100 y 2 mTorr.

100 Torr:

Temp. (°C)	mg Cs ⁺ /L	mg Sr ²⁺ /L	mg Ni ²⁺ /L	mg Co ²⁺ /L	mg S/L
250	0,01 ± 0,02	0	0,01	0,001 ± 0,002	2,13 ± 0,76
300	0,012 ± 0,02	0,15 ± 0,002	0,008 ± 0,001	0,018 ± 0,001	38,85 ± 2,09
350	0,05 ± 0,04	0,0003 ± 0,0005	0,0017 ± 0,003	0	4,16 ± 1,2
400	0	0,032 ± 0,004	0,019 ± 0,0032	0,011 ± 0,005	27,5 ± 4,16

Tabla 8. Concentración de elementos en las trampas de gases generadas a 100 Torr.

2 mTorr:

Temp. (°C)	mg Cs ⁺ /L	mg Sr ²⁺ /L	mg Ni ²⁺ /L	mg Co ²⁺ /L	mg S/L
250	0,0027 ± 0,0023	0	0,0003 ± 0,0006	0	2,33 ± 0,14
300	0	0	0,0007 ± 0,0006	0	9,97 ± 1,34
350	0,016 ± 0,002	0,001	0,006	0,005	8,85 ± 1,01
400	0,013 ± 0,013	0	0	0	12,89 ± 1,45

Tabla 9. Concentración de elementos en las trampas de gases generadas a 2 mTorr.

Al comparar la Tabla 17 y 18, se observa en primera instancia valores de concentraciones elementales relativamente bajos los cuales dan a entender, que al pirolizarse las resinas las mismas retienen la mayor cantidad del inventario elemental inicial y luego se observa una tendencia, de las concentraciones elementales, a disminuir cuando la presión parcial de aire también lo hace, en la mayoría de los casos.

Para el caso de 300 °C se observan reducciones de concentración de todos los elementos de más del 75%.

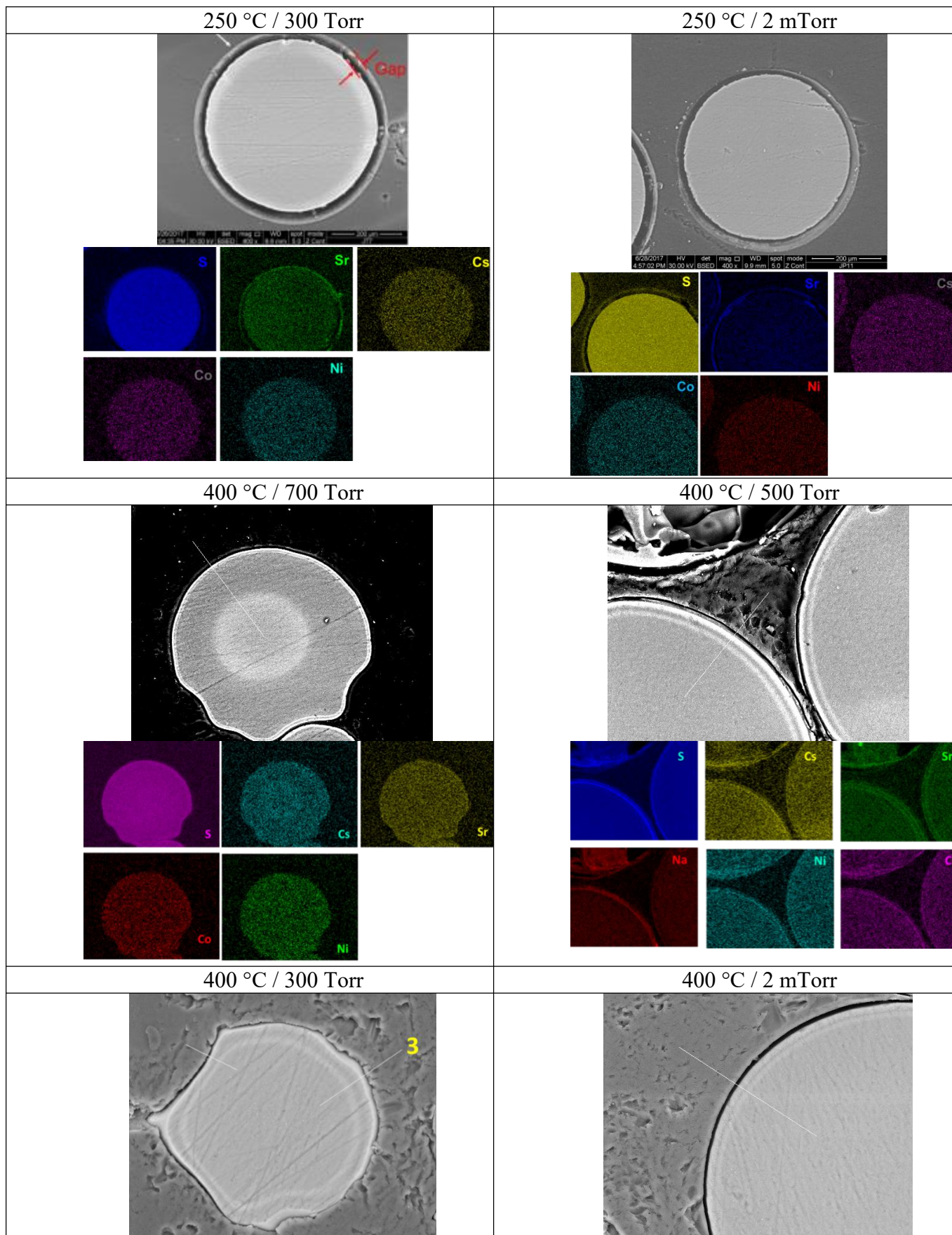
Cabe aclarar que también existe desprendimiento de S, el cual proviene de la matriz polimérica de la resina.

4.1.6. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM) Y ESPECTROSCOPIA DISPERSIVA POR RAYOS-X (EDS)

Se analizaron ciertas muestras de RIC pirolizadas a 400 °C con el fin de determinar la posible migración de cada componente y así relacionar con la lixiviaciones obtenidas.

Se obtuvo para cada caso una imagen de la resina como así también los espectros característicos y un mapeo elemental obtenido por EDS.

A continuación se muestran algunos resultados obtenidos para diversas muestras.



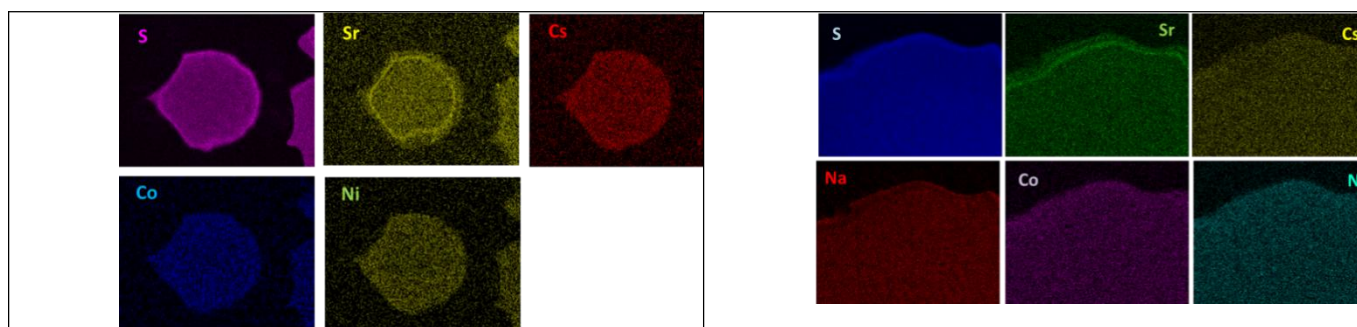


Figura 53. Imagen obtenida en el SEM con su correspondiente mapeo elemental obtenido por EDS.

Según se observa en la Figura 53, en todos los casos existe una distribución uniforme de Ni y Co, lo cual tendría lógica con las lixiviaciones despreciables obtenidas para dichos elementos, al igual que se había observado en [2]. Respecto al Cs existe una mínima redistribución y en cuanto al Sr la redistribución es más marcada. Sin embargo no se puede sacar conclusiones hasta el momento respecto a las lixiviaciones y su correlación con las distribuciones elementales obtenidas a cada presión parcial, debido a que se analizaron pocas muestras. A 250 °C la distribución de Cs, Co y Ni parece ser uniforme a la escala de observación para las dos presiones parciales investigadas. No se puede decir lo mismo en el caso de Sr, en donde puede haber un mayor concentración de Sr en el superficie de las esferas. A 400 °C la inhomogeneidad en la distribución de Cs está bastante marcada y esto es algo que se ha observado previamente a rampas de calentamiento más altas que en este estudio [2]. En el estudio anterior no se observó inhomogeneidad en la distribución de Sr. Dado que la distribución de estos elementos está acompañada por S, es posible que compuestos de S se estén formando.

4.2. RIA

4.2.1. CARGA DE LAS RIA

4.2.1.1. VERIFICACIÓN DE PH DE MÁXIMA ABSORCIÓN

Se obtuvieron los siguientes resultados:

pH	Concentración inicial (mg de V/L)	Concentración final (mg de V/L)	Carga inicial (mg de V/ g de resina)	Carga final (mg de V/ g de resina)	Porcentaje de absorción (%)
2	12,24 ± 2,34	8,49 ± 0,32	0,61± 0,41	0,42 ± 0,05	30,67 ± 33,36
4	11,05 ± 0,63	0,55 ± 0,11	0,55± 0,1	0,03 ± 0,01	95,07 ± 19,21
6	10,93 ± 1,71	0,23 ± 0,02	0,55± 0,28	0,01 ± 0,01	97,89 ± 53,25
7	15,68 ± 0,78	0,19 ± 0,01	0,78± 0,15	0,01 ± 0,01	98,77 ± 24,40
8	11,35 ± 1,19	0,05 ± 0,02	0,57± 0,20	0 ± 0,01	99,55 ± 37,49
10	12,59 ± 1,74	0,05 ± 0,01	0,63± 0,31	0 ± 0,01	99,61 ± 54,82
11	16,09 ± 2,55	0,19 ± 0,01	0,80± 0,51	0,01 ± 9E ⁻⁵	98,82 ± 79,79
13	9,7 ± 0,65	8,28 ± 0,2	0,49± 0,10	0,41 ± 3E ⁻²	14,70 ± 6,21

Tabla 10. Porcentajes de absorción de las soluciones

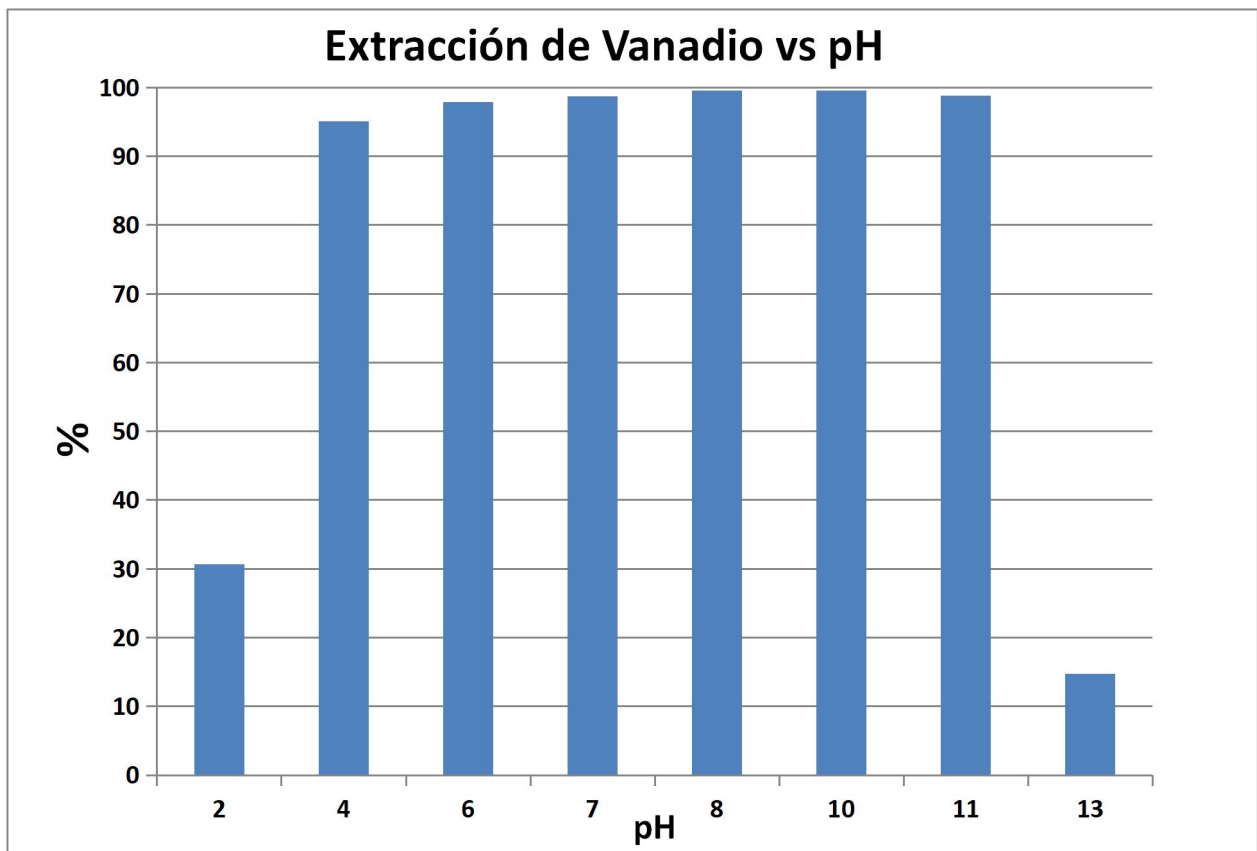


Figura 54. Gráfico de barras de pH vs porcentaje de absorción.

Según se puede apreciar en la Tabla 4. y la Figura 41, el pH donde se observa la máxima absorción de Vanadio es 10. Cabe aclarar que en el rango de pH 4 a pH 11 no se presencian variaciones notables si se consideran los errores experimentales.

Las cargas de todos los elementos fueron llevadas a cabo con soluciones a pH 10.

4.2.1.2. CARGA CON VANADIO

Las resinas luego de ser cargadas con la solución alcalina de referencia, fueron cargadas con la solución de vanadio la cual se hizo circular por una columna que contiene a las resinas, y se recogió el sobrenadante en un vaso de precipitación. Este proceso se realizó en dos cargas.

Finalmente se procedió a medir la concentración elemental del sobrenadante antes y después del contacto.

Se obtuvieron los siguientes resultados:

Primera carga:

Concentración inicial(mg de $[\text{VO}_3(\text{OH})_2]^- / \text{L}$)	1376 ± 49
Concentración final(mg de $[\text{VO}_3(\text{OH})_2]^- / \text{L}$)	79 ± 9
Cantidad absorbida(mg de $[\text{VO}_3(\text{OH})_2]^- / \text{L}$)	1297 ± 49

Segunda carga:

Concentración inicial(mg de $[\text{VO}_3(\text{OH})_2]^- / \text{L}$)	1498 ± 4
Concentración final(mg de $[\text{VO}_3(\text{OH})_2]^- / \text{L}$)	1063 ± 15
Cantidad absorbida(mg de $[\text{VO}_3(\text{OH})_2]^- / \text{L}$)	435 ± 15

Como se observa en la segunda carga las RIA no absorben tanto debido a que ya estaban previamente cargadas.

Se procedió a calcular la carga final absorbida por gramo de resina de las RIA, utilizando las ecuaciones del apartado 4.1.1..

Carga total absorbida(mg de $[\text{VO}_3(\text{OH})_2]^- / \text{L}$)	1732 ± 52
Masa(g)	$25,6 \pm 0,0001$
Volumen(L)	$1 \pm 0,002$
Porcentaje de humedad de la resina (%)	$22,5\% \pm 0,005$
Carga absorbida por gramo de resina(mg de $[\text{VO}_3(\text{OH})_2]^- / \text{g}$ de resina)	87 ± 3

Conociendo dicha carga absorbida por gramo de resina y las especificaciones características de la resina, se pudo estimar la carga porcentual que representa dicha carga absorbida por gramo de resina, utilizando las ecuaciones del Anexo 3.

Capacidad de intercambio total (eq/L)	1,2
Shipping Weight (g/L)	670
Capacidad de intercambio total (eq/g)	0,0018
Capacidad de intercambio total (Mol/g)	0,00089
Capacidad de intercambio total (mMol $[\text{VO}_3(\text{OH})]^{2-} / \text{g}$)	0,9
Capacidad de intercambio total (mg $[\text{VO}_3(\text{OH})]^{2-} / \text{g}$)	103,8
Carga absorbida por gramo de resina (mg de $[\text{VO}_3(\text{OH})]^{2-} / \text{g}$ de resina)	87,2
Carga máxima estimada (%)	84

4.2.3. ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO

Se llevó a cabo el análisis termogravimétrico para las RIA sin cargar y cargadas con Vanadio en atmósferas de N_2 , la cual simula las condiciones reductoras del proceso real, con el fin de comparar los comportamientos de cada una respecto de su desintegración térmica y tratar de determinar la posible volatilidad del Vanadio en el caso de las resinas cargadas.

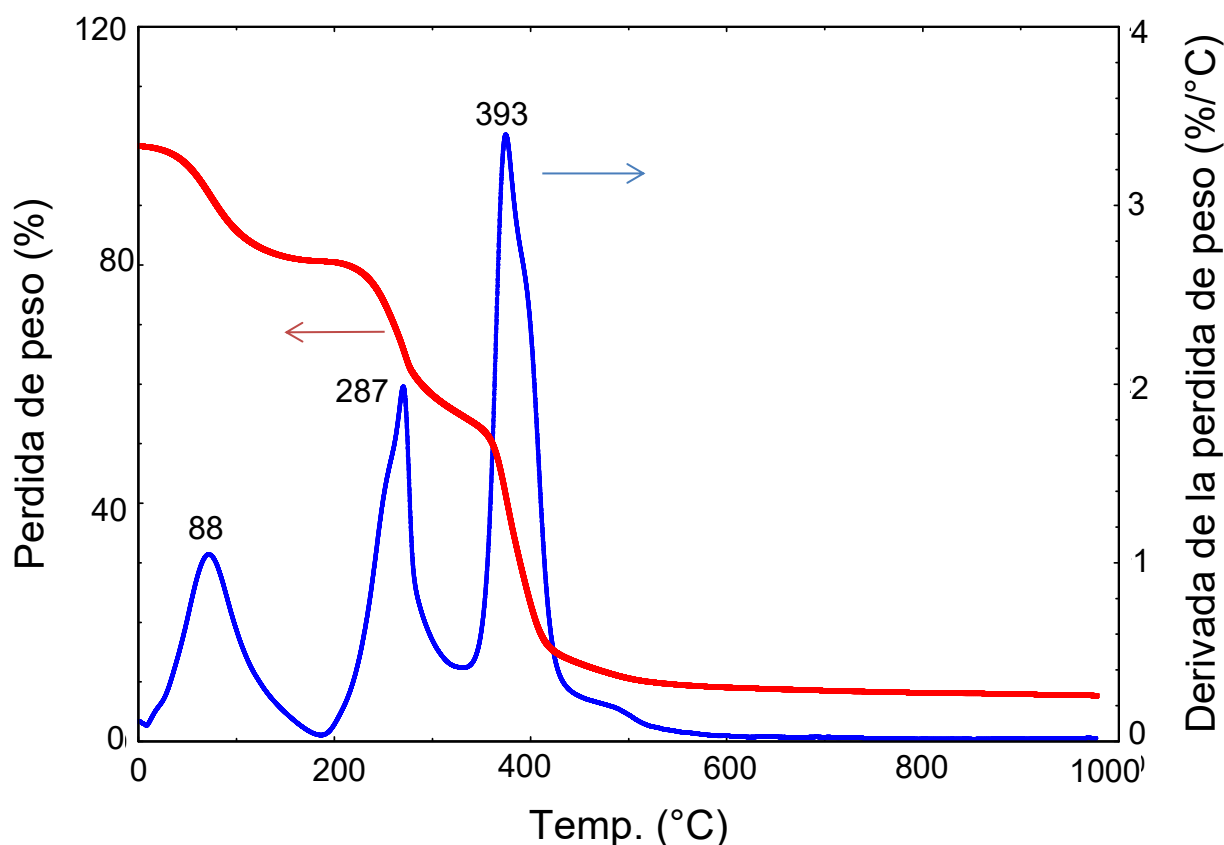


Figura 55. Termograma de la RIA sin cargar en atmósfera de N_2 .

La información obtenida en ambos casos es similar a lo reportado previamente [1] [4].

Para la RIA sin cargar (Figura 55), se observa un pico a $88^\circ C$ correspondiente a la pérdida de humedad. Luego se sucede un pico a $287^\circ C$ el cual podría estar asociado a la pérdida de los productos de descomposición asociados a los grupos funcionales amonio cuaternarios de las resinas [5]. Finalmente se observa un pico a $393^\circ C$ el cual podría corresponder a la despolimerización o descomposición de la estructura polimérica de la resina.

Para la RIA cargada con Vanadio (Figura 56) los picos obtenidos se suceden a temperaturas muy similares de las RIA sin cargar, asociados a los fenómenos descritos anteriormente, y las pérdidas de peso presentan mínimas variaciones.

No se evidencian picos referentes a la pérdida de peso de productos volátiles como el Vanadio, los cuales habían sido observados en [4] como se observa en la Figura 57. Por ende el Vanadio queda retenido dentro de las resinas.

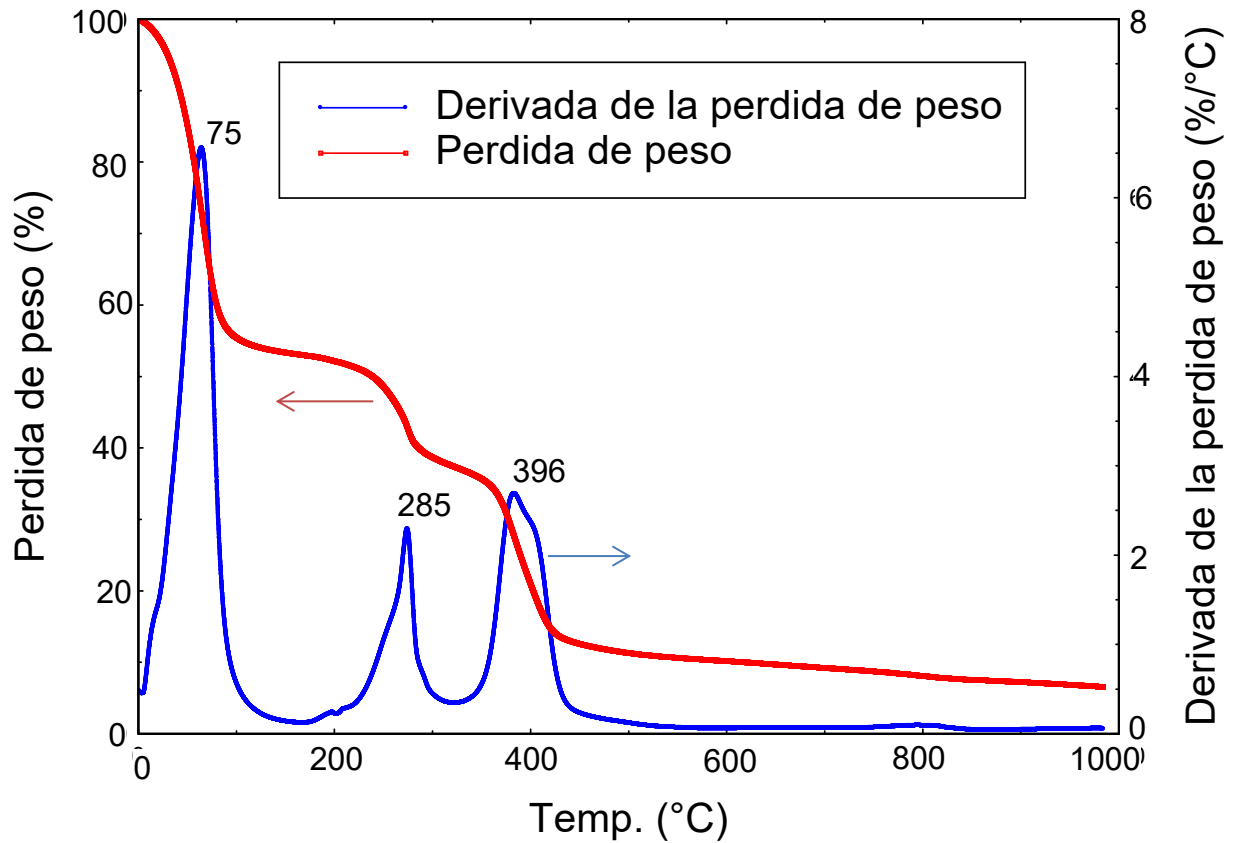


Figura 56. Termograma de la RIA cargada con Vanadio en atmósfera de N_2 .

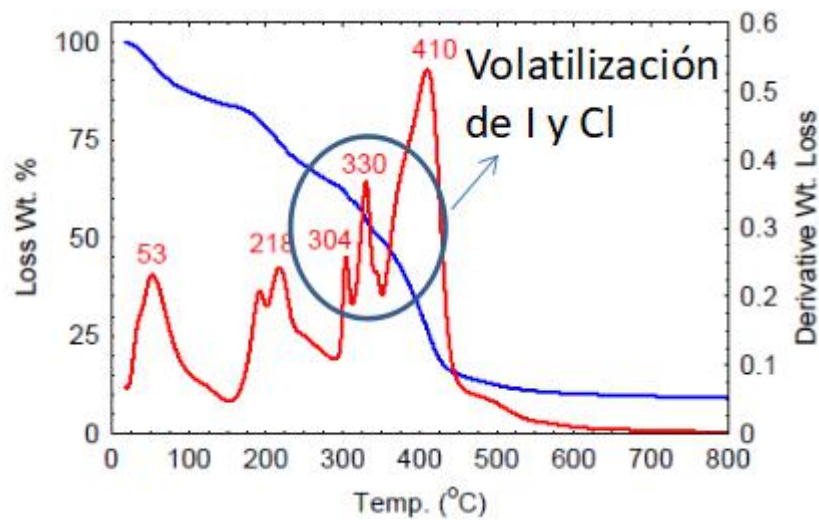


Figura 57. Termograma de la RIA cargada con Iodo y Cloro en atmósfera de N_2 .

4.2.4. PIRÓLISIS

4.2.4.1. REDUCCIÓN DE MASA

Al finalizar el proceso de pirólisis se pesó el producto final obtenido y se comparó con el peso inicial para así calcular la reducción de masa obtenida.

Temperatura (°C)	Presión Parcial (Torr)	Peso inicial (g)	Peso final (g)	% de pérdida de peso
300	700	4,01	1,85	53,75
300	500	4,02	1,86	53,50
300	300	3,99	1,89	52,75
300	100	4	1,69	57,64
300	0	4,01	1,69	57,96

Tabla 11. Reducción de masa de las RIA pirolizadas

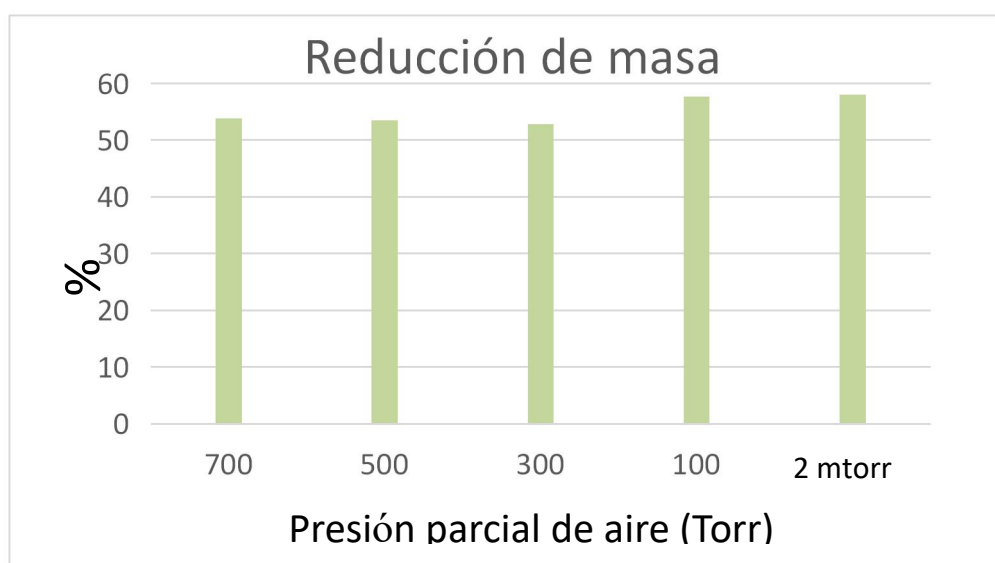


Figura 58. Gráfico de barras comparando la reducción a las diversas presiones parciales de aire.

Según se observa en la Figura 58 las reducciones de masa son relativamente estables para todas las presiones parciales de aire, obteniéndose la máxima a los 2 mTorr con un 57,96%.

4.2.5. ENSAYOS DE LIXIVIACIÓN

Se analizó por triplicado, a través del ensayo de TXRF, la concentración elemental de las extracciones del sobrenadante (E_i) en contacto con las RIA, llevadas a cabo a cada intervalo específico. (Ver Anexo 6)

Una vez que se conoce la composición elemental en solución luego de cada extracción se procedió a calcular la fracción lixiviada, donde se debe tener en cuenta una corrección de masa, debido a la reducción de la resina cuando la misma es pirolizada. (Ver Anexo 7)

4.2.5.1. CURVAS DE LIXIVIACIÓN

Con los valores de las fracciones lixiviadas acumuladas se procedió a graficar las curvas de lixiviación para analizar la tendencia de lixiviación de cada muestra. Cabe aclarar que cada

una de las curvas fue ajustada con un modelo empírico matemático específico [3] que fueron utilizados para poder evidenciar la tendencia de lixiviación pero no intentan describir el mecanismo de lixiviación.

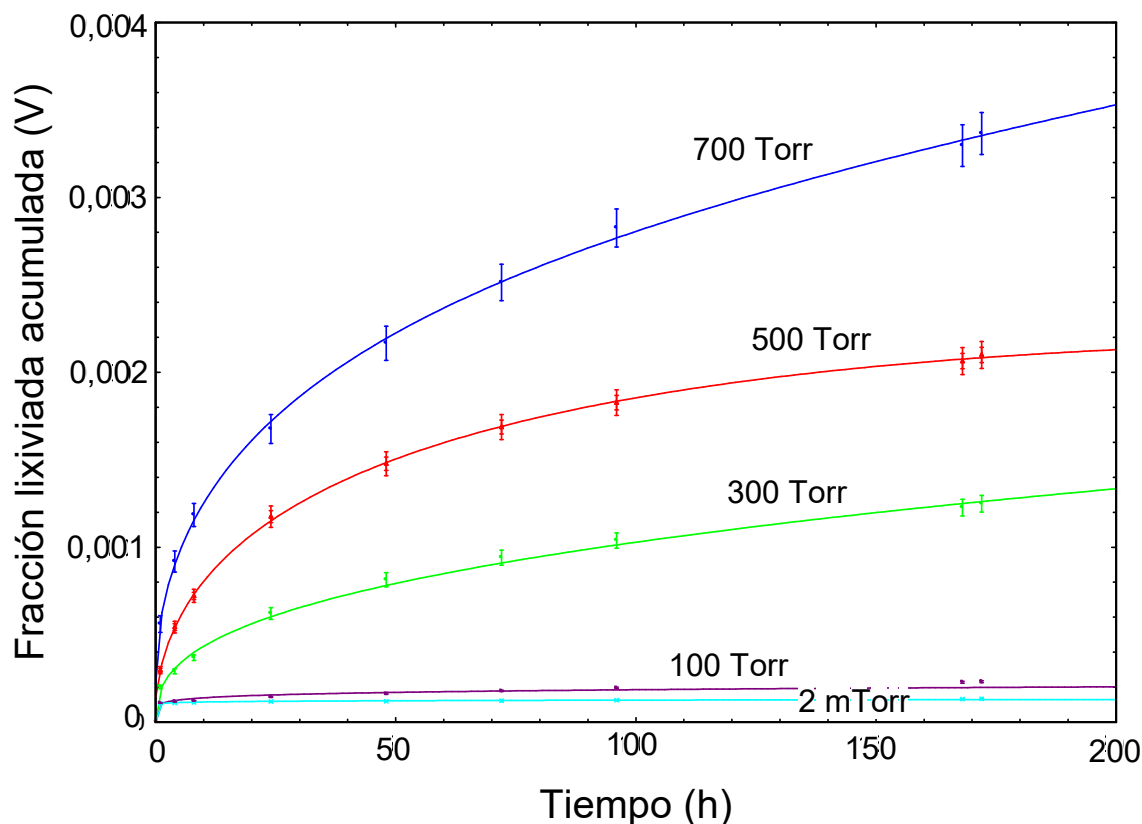


Figura 59. Curvas de lixiviación de la RIA cargadas con V pirolizada a 300 °C a distintas presiones de aire.

Se observa en la Figura 59 que las fracciones lixiviadas disminuyen a medida que disminuye la presión parcial de aire, siendo la menor en condiciones de vacío absoluto (2 mTorr). De hecho, para presiones parciales de aire bajas la fracción lixiviada es extremadamente baja. Esto puede atribuirse a la reducción del estado de oxidación de V desde V(V) a V(IV) o menos provocando una disminución de solubilidad y por ende de la fracción lixiviada.

Cabe aclarar que al comparar las fracciones lixiviadas con las obtenidas en las RIC, aquí las mismas son de hasta dos órdenes de magnitud menor.

Los modelos que mejor ajustan las curvas son los exponenciales:

Para las curvas 700, 500 y 300 Torr:

$$f = a + bx^{\frac{1}{2}} + cx + dx^{\frac{3}{2}} + ex^2$$

Para las curvas 100 y 2 mTorr:

$$f = ax^b$$

4.2.6. ANALISIS DE TRAMPA DE GASES

Se llevó a cabo el análisis de los gases obtenidos, los cuales condensaron en la trampa de gases, a través del método TXRF, con el fin de verificar cuan volátiles es el Vanadio como así también el Cloro que pertenece a la matriz de la RIA, comprando todas las presiones parciales de aire a las que se pirolizaron las mismas.

Presión Parcial de aire (Torr)	mg V/L	mg Cl/L
700	0	0,18 ± 0,05
500	0	0,13 ± 0,04
300	0	0,09 ± 0,01
100	0	0,11 ± 0,01
0	0	0,21 ± 0,06

Tabla 12. Concentración de elementos en las trampas de gases generadas a las diversas presiones parciales de aire.

No se observa presencia de Vanadio al variar la presión parcial de aire. Respecto al cloro la volatilización del mismo comienza a disminuir a medida que lo hace la presión parcial hasta los 100 Torr donde se aprecia un incremento, siendo la máxima volatilización de cloro a los 2 mTorr.

4.2.7. VERIFICACIÓN DE LA VOLATILIZACIÓN DEL MOLIBDENO

4.2.7.1. ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO

A continuación se muestran los termogramas de las RIA cargadas con Mo a diferentes cargas.

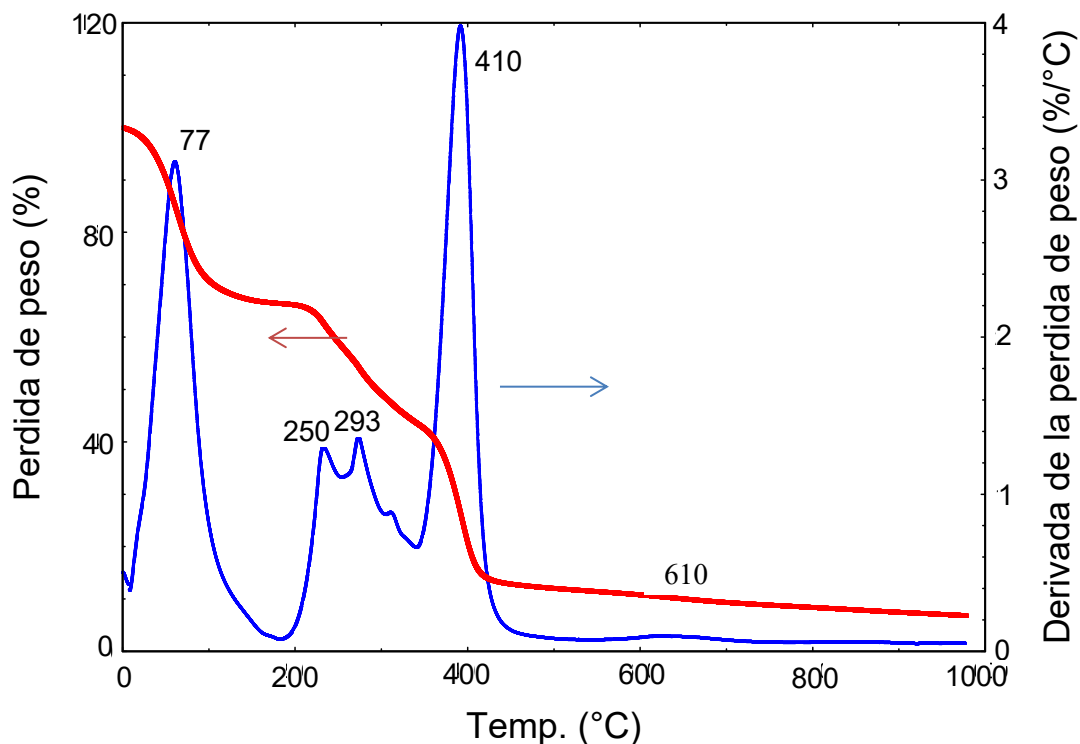


Figura 60. Termograma de la RIA cargada con Mo a 3.500 ppm.

Según se puede observar en el Figura 60, existen cuatro sectores claros que están respaldados por los picos de la derivativa de la pérdida de masa a aproximadamente 77, 250, 293, 410 y 610.

La última pérdida de masa es relativamente pequeña pero parece evidente en la muestra cargada y no así en las muestras sin cargar.

El pico de 77°C corresponde a deshidratación, los picos de 250 y 293 °C, pueden deberse a la descomposición de los grupos funcionales de amonio cuaternario.

Finalmente el pico a 410 °C se debe a la despolimerización de la estructura de poliestireno-divinilbenceno de la resina.

No se observan picos pronunciados en el rango entre 300 y 400 °C que puedan deberse a la liberación de Mo, como si se habían observado en los termogramas de [4], referidos a volatilización de aniones I⁻ y Cl⁻.

El pico observado a 610°C sera discutido posteriormente.

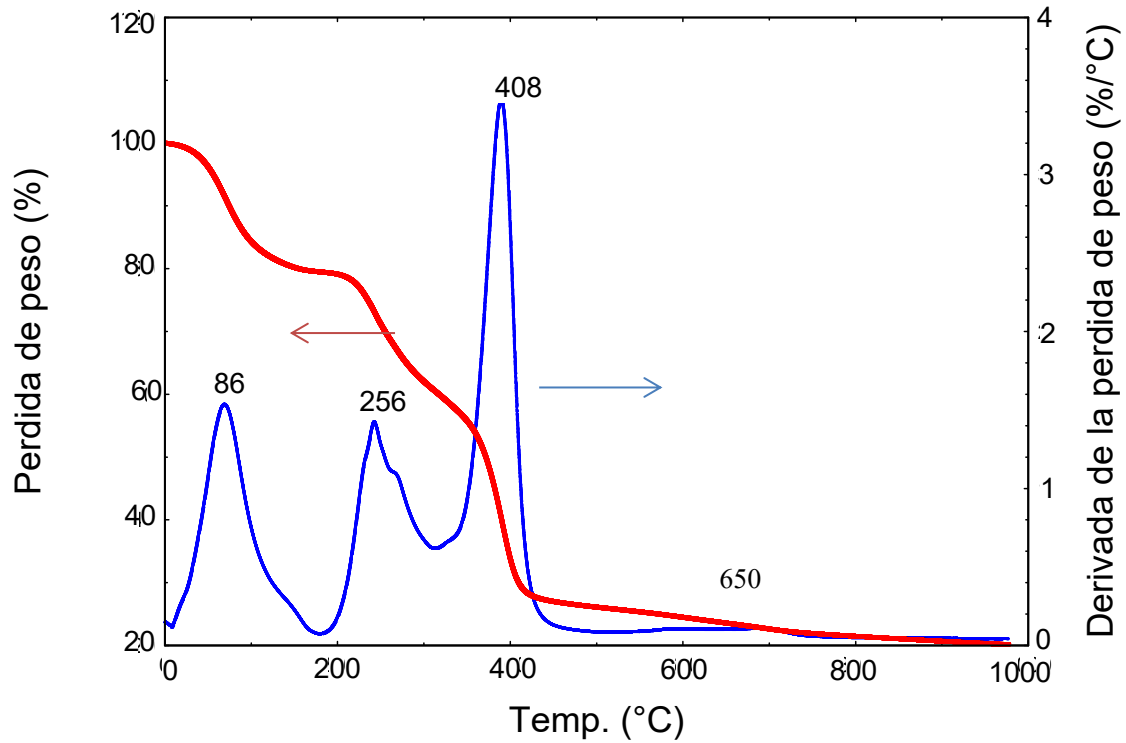


Figura 61. Termograma de la RIA cargada con Mo a 7.000 ppm.

En la Figura 61 se observan las 3 etapas mencionadas anteriormente a 73 °C la deshidratación, a 263 °C la descomposición de los grupos funcionales y a 410 °C, la despolimerización, pero sigue sin observarse picos asociados a la liberación de Mo en el rango entre 300 y 400 °C.

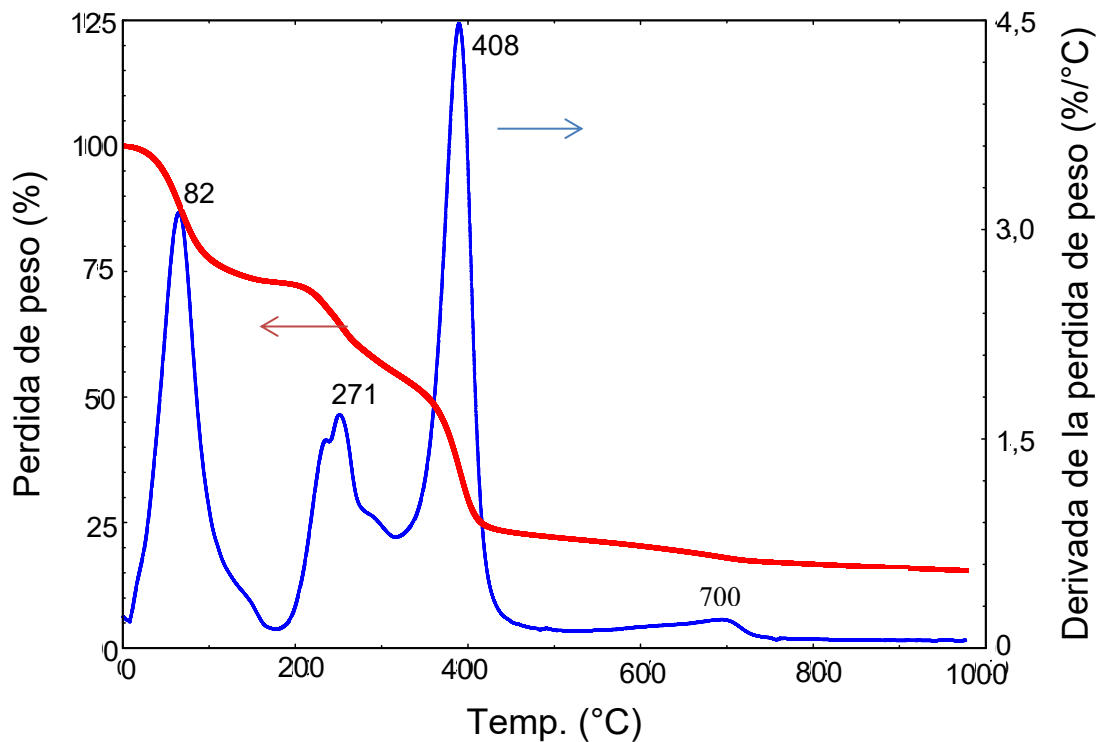


Figura 62. Termograma de la RIA cargada con Mo a 10500 ppm.

En la Figura 62 se observan las 3 etapas mencionadas anteriormente a 73 °C la deshidratación, a 263 °C la descomposición de los grupos funcionales y a 410 °C la despolimerización, pero sigue sin observarse picos asociados a la liberación de Mo en el rango entre 300 y 400°C.

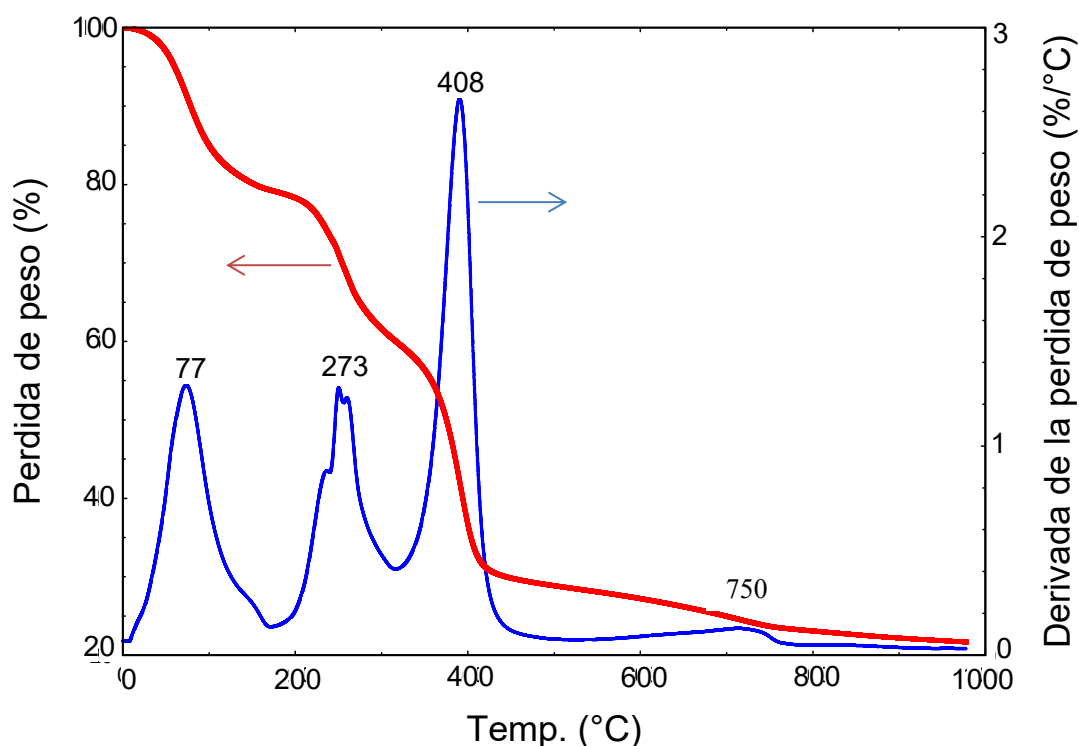


Figura 63. Termograma de la RIA cargada con Mo a 14000 ppm.

En la Figura 63 se observan las 3 etapas mencionadas anteriormente a 77 °C la deshidratación, a 270 °C la descomposición de los grupos funcionales y a 410 °C la despolimerización.

Cabe aclarar que el pico observado, en todos los casos, en el rango de temperaturas entre 600 y 800 °C, donde la pérdida de peso es mínima, incrementa a medida que aumenta la carga de Mo y se desplaza hacia temperaturas mayores desde 610 °C para el caso de 3.500 ppm hasta 750 °C para el caso de 14.000 ppm. Éste pico puede estar asociado ya sea a la volatilización de Mo o a la descomposición de la matriz donde el Mo actúa como catalizador.

Para saber si se trata de volatilización de Mo se llevara a cabo la verificación en el apartado siguiente.

4.2.7.2. ESPECTROMETRÍA DE MASAS POR PLASMA DE ACOPLAMIENTO INDUCTIVO (ICP-MS)

Se analizó la concentración de Mo de las soluciones antes y después del contacto de la resina. Los resultados fueron los siguientes:

	S1	S2	S3	S4
Concentración inicial	3.000	7.000	11.000	20.000

(mg Mo/L)				
Concentración final				
(mg Mo/L)	29	180	560	713
Cantidad absorbida				
(mg Mo/L)	2.971	6.820	10.440	19.287
Cantidad absorbida por gramo de resina (mg Mo/g)	82,68	189,79	290,52	536,72

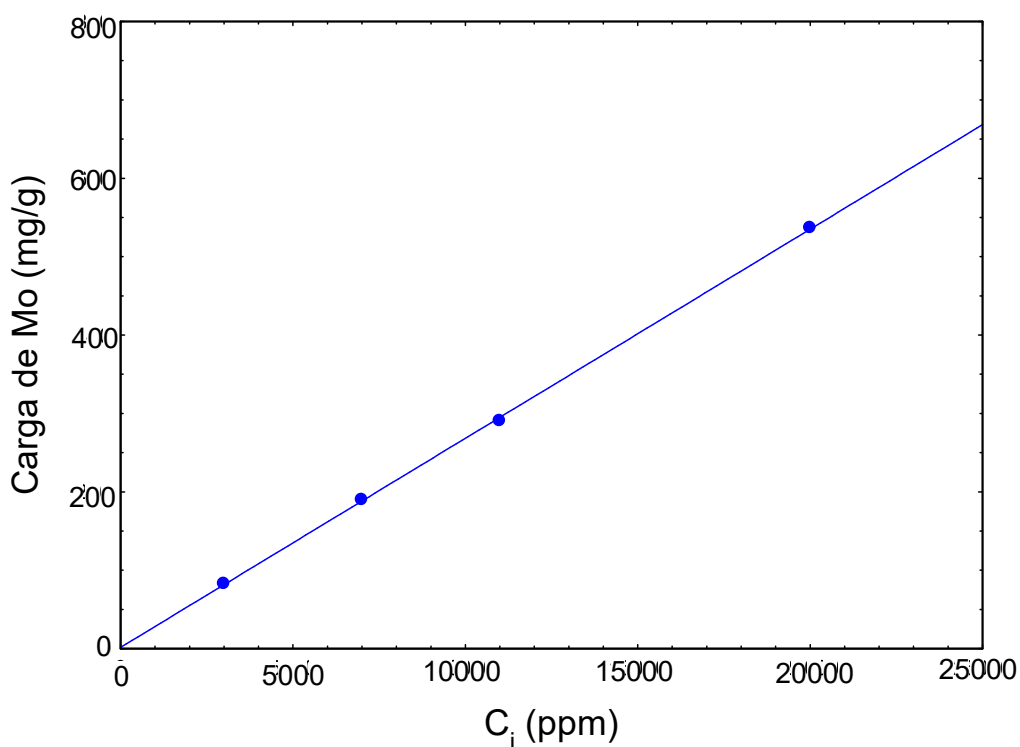


Figura 64. Concentración inicial vs Carga de Mo.

Graficando la concentración inicial (C_i) contra la carga de Mo en mg/g (Figura 64) se ve una tendencia lineal. Dando a entender que en cuanto aumenta la cantidad de Mo en la solución inicial aumenta la carga absorbida proporcionalmente.

En la Figura 65 se graficó la carga de Mo contra la relación de Mo/Si, determinada por EDS (apartado 4.2.7.3.), de las RIA antes y después de pirolizarlas hasta 1000 °C. Según se observa la tendencia no es lineal. No es muy claro si este desvío de linealidad es real o es un artefacto. Por ejemplo es posible que el Mo y/o el Si no están distribuidos uniformemente en el sentido radial.

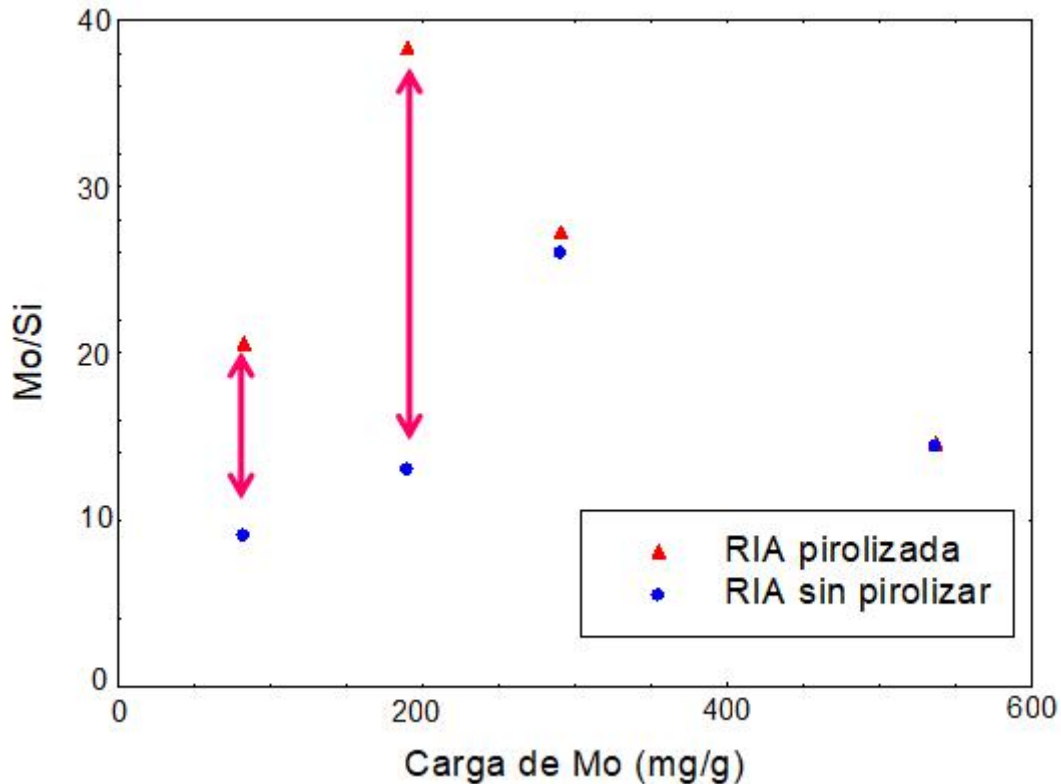


Figura 65. Carga de Mo vs Mo/Si.

Para las dos últimas cargas (10.500 y 14.000 ppm) se observa que la relación de Mo/Si es relativamente la misma para las RIA pirolizadas y aquellas sin pirolizar, lo cual demostraría la completa retención de Mo.

Para las dos primeras cargas (3.500 y 7.000) se observa un aumento de la proporción de Mo/Si en el caso de las RIA pirolizadas a comparación de aquellas sin pirolizar. Esto puede deberse a una mayor redistribución de Mo en la superficie cuando las RIA son pirolizadas. Quedo demostrado de esta manera que el Mo no se volatiliza.

4.2.7.3. MICROSCOPIA ELECTRONICO DE BARRIDO (SEM)

Se observó a través de microscopía las muestras cargadas sin pirolizar y aquellas pirolizadas hasta los 1000 °C. En todas las muestras pirolizadas se observa a primera vista, de manera cualitativa, gran cantidad de Mo, como puede observarse en la Figura 77, por lo cual en primera instancia se evidencia que al llegar hasta esa temperatura el mismo no es completamente volatilizado. Además se observa una reducción notable de volumen de las resinas luego de pirolizarlas, como se observa en la Figura 66.

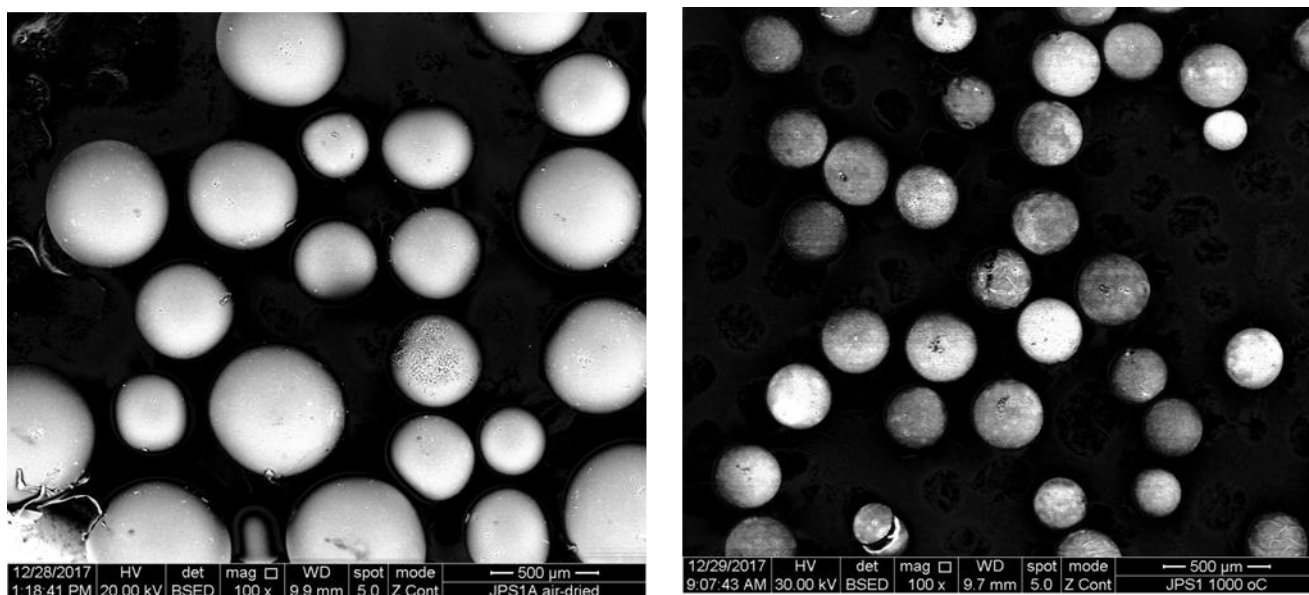


Figura 66. Ejemplo de reducción de tamaño a) RIA con carga 1 sin pirolizar. b) RIA con carga 1 pirolizada.

Para tener una medición cuantitativa de la presencia de Mo se lleva a cabo una medición por espectroscopía dispersiva por rayos-X (EDS), donde se mide la energía de rayos-X característica del elemento, haciendo un mapeo elemental en las muestras como se observa en la Figura 67.

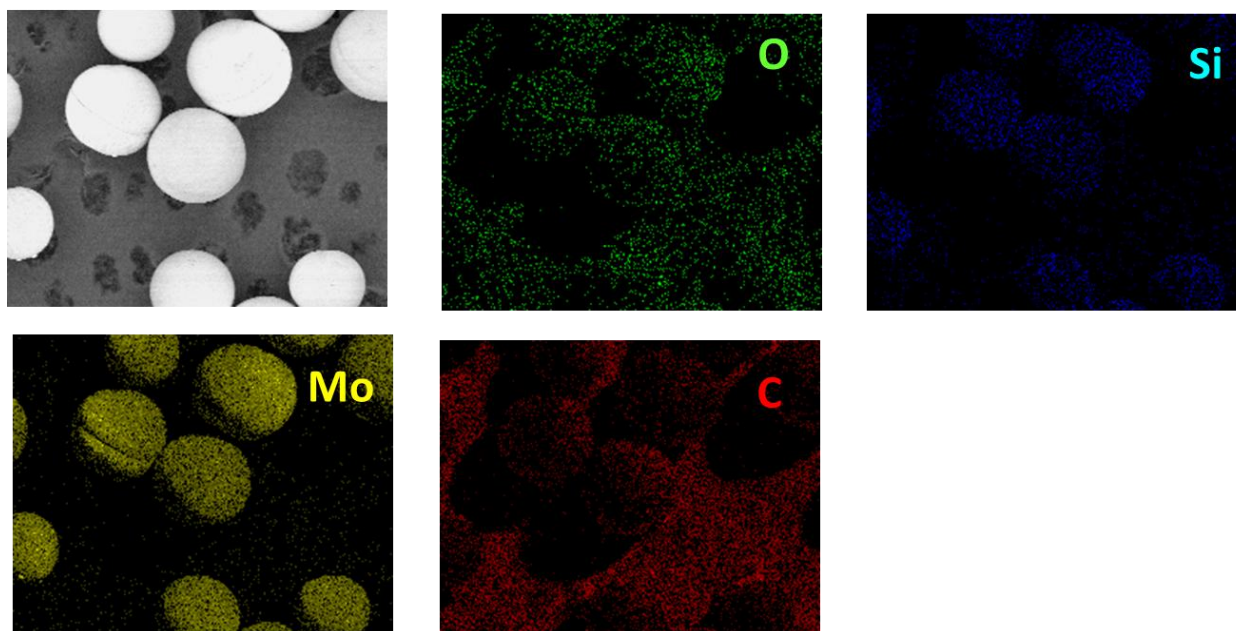


Figura 67. Ejemplo de mapeo elemental de la RIA con carga 4 pirolizada, donde se aprecia la retención de Mo.

Con el fin de monitorear la distribución y volatilidad de Mo se utilizó Si, el cual fue introducido para actuar como estándar interno ya que no se espera que sea volátil en el rango de temperaturas estudiado.

Se analizó para ello la relación Mo/Si en la sección transversal de las resinas, incidiendo el haz en el centro de las resinas tomando para ello varios puntos de análisis, haciendo tres conteos de 800 segundos en cada muestra analizada, con el fin de obtener mejores resultados.

Se obtuvieron los siguientes resultados:

	Mo/Si
3.500 ppm sin pirolizar	9 ± 1
7.000 ppm sin pirolizar	13 ± 4
10.500 ppm sin pirolizar	26 ± 10
14.000 ppm sin pirolizar	14 ± 2
3.500 ppm pirolizada	21 ± 2
7.000 ppm pirolizada	38 ± 6
10.500 ppm pirolizada	27 ± 4
14.000 ppm pirolizada	15 ± 1

Dichos resultados fueron utilizados en la sección 4.2.7.2. para verificar la volatilidad de Mo.

4.2.7.4. REDUCCIÓN DE VOLUMEN

A través del SEM se pudo obtener un promedio del diámetro de las RIA antes y después de pirolizarse. En todos los casos se observan reducciones notables de diámetro y por ende de volumen.

A continuación se muestran dichas reducciones:

	Diámetro inicial (µm)	Diámetro final (µm)	% de reducción
Carga 1 (3.500 ppm)	461 ± 117	278 ± 36	39,7%
Carga 2 (7.000 ppm)	508 ± 29	308 ± 39	39,37 %
Carga 3 (10.500 ppm)	483 ± 95	298 ± 54	38,3 %
Carga 4 (14.000 ppm)	499 ± 93	374 ± 48	25,05 %

Tabla 13. Reducción de volumen de las RIA cargadas con Mo pirolizadas en atmósfera de N₂.

Como puede observarse en la tabla 13, las reducciones de volumen de las RIA pirolizadas en atmósfera de N₂, a pesar de ser considerables, son menores que aquellas obtenidas en condiciones de vacío (apartado 4.2.4.1.)

4.3. INMOVILIZACIÓN DE RII EN MATRICES DE MATERIALES COMPUESTOS

Al llevar a cabo el ensayo de lixiviación de los monolitos de nano-composites (RIC-Si-resina fenólica) irradiados y sin irradiar, el único elemento detectable fue Cs⁺, siendo las lixivaciones de los otros elementos despreciables.

A continuación se muestran las curvas obtenidas:

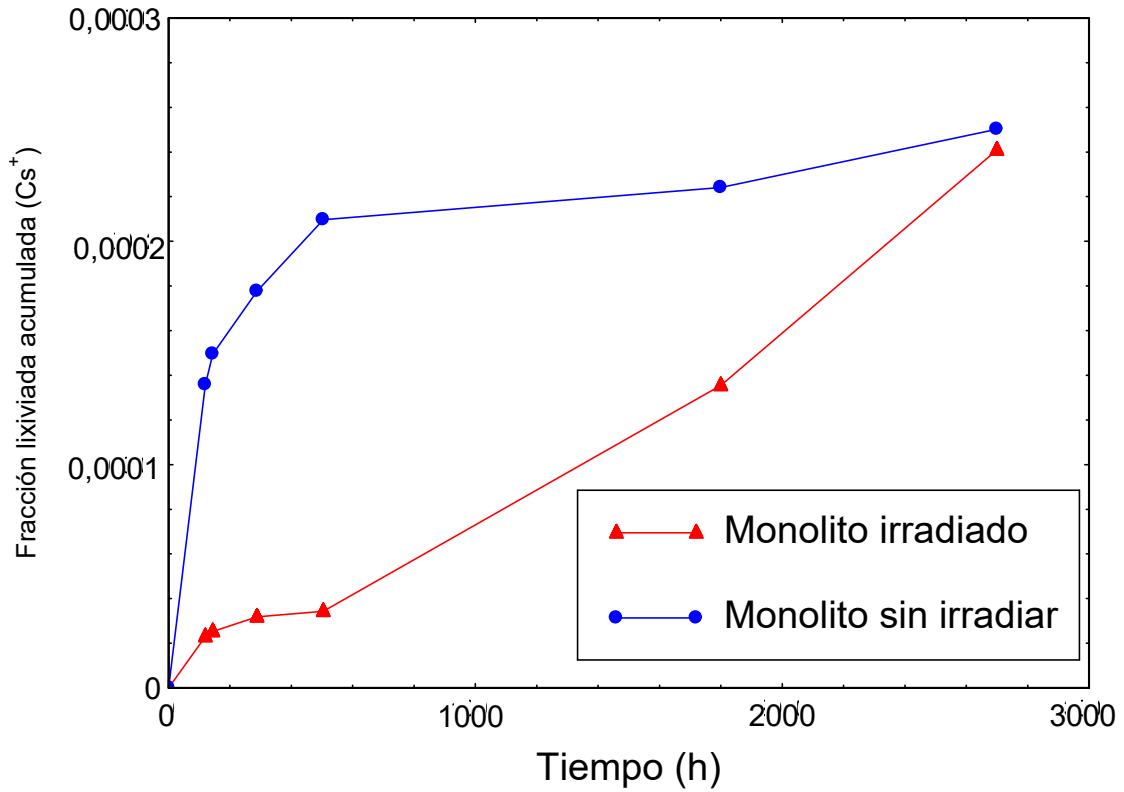


Figura 68. Fracción lixiviada acumulada de Cs⁺ para el monolito NC-1.

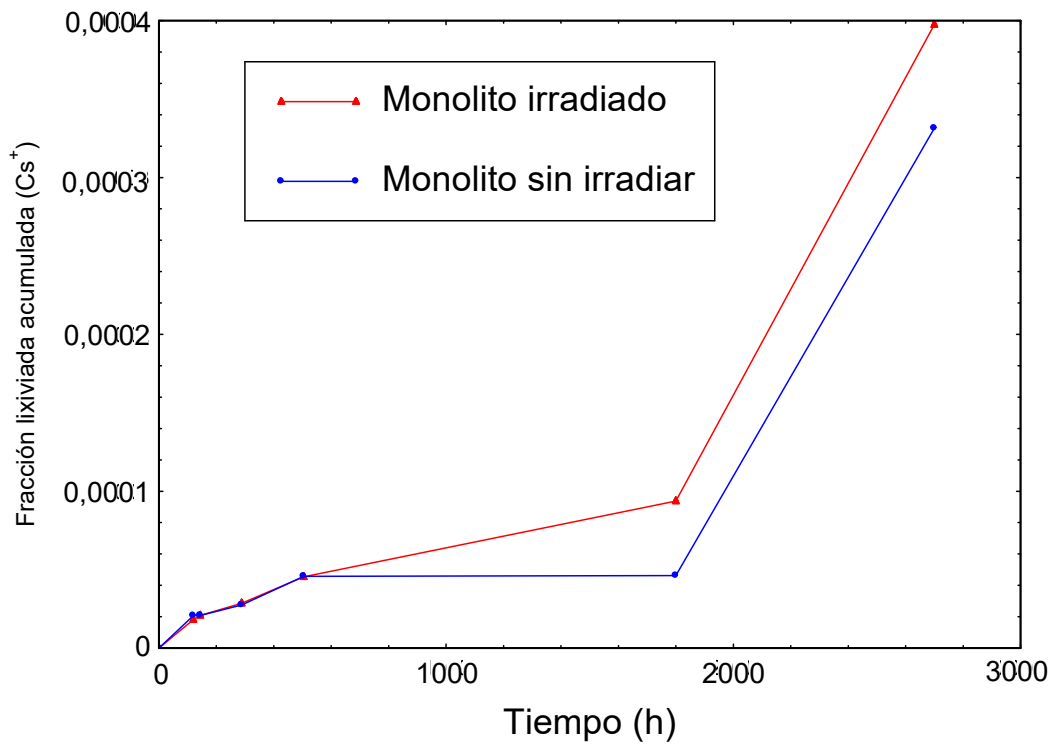


Figura 69. Fracción lixiviada acumulada de Cs⁺ para el monolito NC-2.

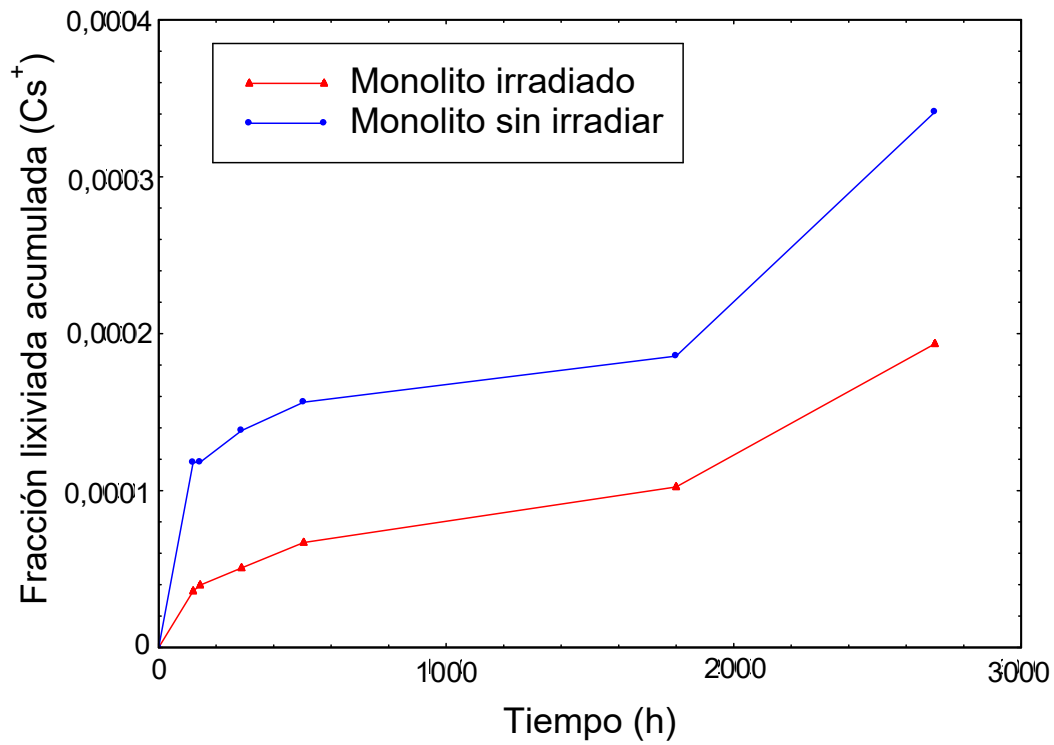


Figura 70. Fracción lixiviada acumulada de Cs⁺ para el monolito NC-3.

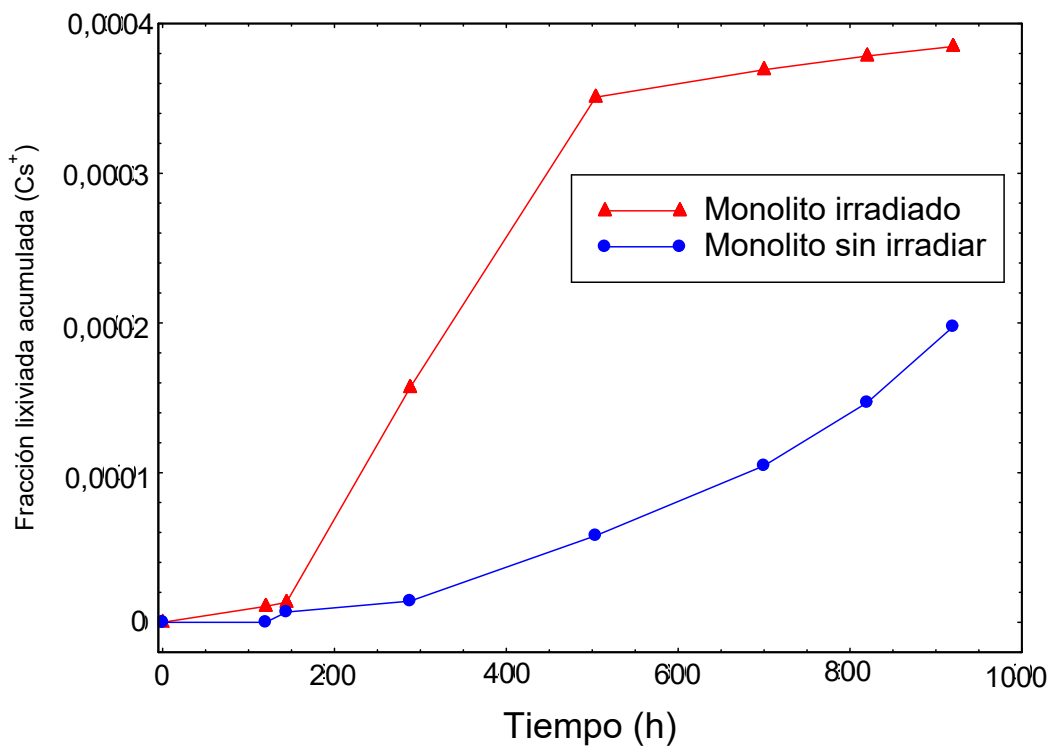


Figura 71. Fracción lixiviada acumulada de Cs⁺ para el monolito NC-5.

Las lixiviaciones obtenidas de todos los monolitos fueron mínimas, al comparar con las lixiviaciones obtenidas para las RII sin inmovilización. Esto hace suponer que la matriz polimérica presenta un escudo frente a la lixiviación.

Al comparar los monolitos, se ve que en NC-1 y NC-3 las lixiviaciones de los monolitos irradiados son menores que aquellos sin irradiar, lo cual estaría demostrando la estabilidad de dichos monolitos frente a la radiación. Para el caso de NC-2 se observa que a partir de las 500 horas la lixiviación del monolito irradiado empieza a ser mayor que aquel sin irradiar pero la diferencia es mínima.

Finalmente para el caso de NC-5, la lixiviación del monolito irradiado es mayor que aquel sin irradiar, lo cual hace suponer que el aumento en la proporción de carga de RII, al aumentar notablemente, influye en el comportamiento de lixiviación.

REFERENCIAS

- [1] M. A. Dubois, J. F. Dozol, C. Nicotra, “Pyrolysis and incineration of catiónic and aniónic ion-exchange resins-Identificación of volatile degradation compounds”, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 129-140, 1995.
- [2] V. Luca, H. L. Bianchi, A. C. Manzini, “Cati3n immobilization in pyrolyzed simulated ion exchange resins”, *Journal of Nuclear Materials*, 424, 1-11, 2012.
- [3] M. A. Haque, “A Statistical Comparison of Mathematical Models for Heavy Metal Leaching Phenomena from Solidified Landfill Waste Mortar”, *Chemical Product and Process Modeling*, 2016.
- [4] V. Luca, H. L. Bianchi, F. Allevatto, “Low temperature pyrolysis of simulated anión exchange resins”, *Journal of Enviromental Chemical Engineering*, 5, 4165-4172,2017.
- [5] M. Matsuda, K. Funabashi, T. Nishi, “Decomposition of Ion Exchange Resins by Pyrolysis”, *Nuclear Technology*, 75:2, 187-192, 1986.

CAPITULO 5

5. CONCLUSIONES

En la primera parte de esta Tesis se ha analizado la dependencia de la estabilidad química, de los productos de pirólisis (el piropolimero) de RIC llevados a cabo a temperaturas entre 250 y 450 °C, sobre la presión parcial de aire utilizado durante el proceso de calentamiento.

Se ha observado que la diferencia en performance general (medido en términos de fracción de lixiviación de Cs) empeora drásticamente cuando la temperatura aumenta de 300 a 350 °C y luego mejora nuevamente a 400 °C. Con la excepción de la muestra calentada a 250 °C se ha observado un performance notable en cuanto la presión parcial de aire es más baja.

Respecto a las RIA se estudió la lixiviación de resinas pirolizadas a 300 °C previamente cargadas con Vanadato como simulante del Molibdato. Se notó en general una fuerte resistencia de los piropolimeros a la lixiviación de V con fracciones lixiviadas acumuladas a estado casi estacionario del orden de 0,004 para muestras calentadas a 700 Torr disminuyendo por debajo de 0,0005 para muestras calentadas a 2 mTorr. Este valor de fracción lixiviada acumulada es muy bajo y se debería comparar con otras matrices en el futuro.

Por último, en esta tesis se evaluó la volatilidad de Mo desde los piropolimeros generados, pirolizando RIA cargadas a distintos niveles con Mo hasta temperaturas de 1000 °C. Dentro de la incertidumbre de la técnica utilizada (SEM-EDX) no se notó ninguna pérdida de Mo por volatilización. Por lo tanto, para un proceso llevado a cabo a temperaturas entre 300 a 400 °C no se espera volatilización de Mo.

Se concluye que la temperatura de pirólisis de 300 °C y presión parcial de 2 mTorr puede ser apta para llevar a cabo el tratamiento de RII agotadas en un futuro.

6. TRABAJOS FUTUROS

Habiendo concluido que a 300 °C se obtienen las menores lixiviaciones y a 350 °C las mayores, para un trabajo futuro se pretende estudiar el efecto de la presión parcial de aire en el rango de temperaturas entre 300 y 350 °C con el fin de evidenciar el cambio abrupto en las fracciones lixiviadas con el fin de ser más exactos en la selección de una temperatura de tratamiento en dicho rango.

Además se cree conveniente llevar a cabo una mejor caracterización de las RII pirolizadas utilizando diversas técnicas tales como: Composición de los productos sólidos por microanálisis, dispersión de rayos-X a bajos ángulos (SAXS), espectrometría infrarroja (FTIR), espectroscopia raman, etc.

Finalmente implementar un sistema de tratamiento de las RII de manera continua como por ejemplo el sistema de horno rotativo.

6.1. SISTEMA DE HORNO ROTATIVO

Como alternativa a los métodos tradicionales de inmovilización de resinas se están llevando a cabo estudios en diversas partes del mundo para el tratamiento de las RII, a través de sistemas de hornos rotativos o calcinadores, donde las RII agotadas son transportadas a través de un sistema tornillo en forma continua, de un extremo a otro, dentro de un horno, donde se lleva a cabo el proceso de pirólisis o incineración.

Existen 2 sistemas aplicados hasta el momento, en el mundo. En primer lugar en Join Stock Company, Rusia., donde se está utilizando un calcinador donde el residuo es calentado hasta los 500°C en presencia de aire y el producto final es recolectado en un contenedor especial (Figura 72). Cabe aclarar que en dicho proceso se genera una corriente de gases importantes debido a la atmósfera oxidativa, los cuales deben ser tratados a través de un sistema de purificación complejo [1].

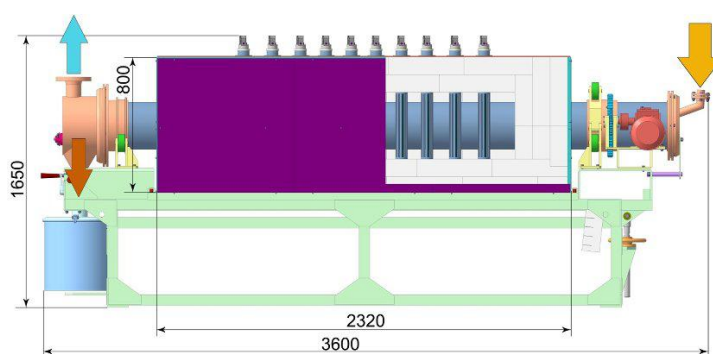


Figura 72. Calcinador del proyecto Ruso NNPs.

En segundo lugar en Korea Atomic Energy Research Institute, Corea del Sur., se utiliza un horno que posee tres zonas de temperaturas diferenciadas, con el fin de conseguir una rampa de calentamiento controlada, en una atmósfera inerte de nitrógeno (Figura 73).

El problema principal de dicho diseño es que al utilizar Nitrógeno como gas inerte, existe el riesgo de que se genere NO_x , además los tiempos de residencia utilizados son muy altos [2].

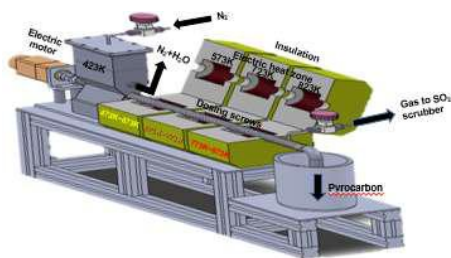


Figura 73. Sistema de reactor con tornillo utilizado en Korea Atomic Energy Research Institute, Corea del Sur.

Con el fin de continuar investigando los posibles tratamientos alternativos, se está llevando a cabo el diseño y la implementación de un prototipo de horno con sistema tornillo, a escala, para el tratamiento de las RII (Figura 74).



Figura 74. Prototipo de horno con sistema a tornillo para el tratamiento de RII

Para llevar a cabo dicho proceso se utilizarán los parámetros establecidos previamente donde se concluyó las condiciones óptimas de pirólisis (300°C y 2 mTorr de vacío) y se variará el tiempo de residencia con el fin de estimar el tiempo óptimo.

El tornillo rotativo de acero inoxidable, estará confinado dentro de un tubo de acero inoxidable en forma centrada a través de puntos de anclaje, para que quede un leve huelgo entre el tornillo y dicho tubo, evitando así rozamiento y permitiendo la libre circulación de la resina.

La rotación del tornillo estará activada por un motor.

Para llevar a cabo las pruebas se introducirá la resina desde un ingreso superior hasta llenar la cavidad con cierto volumen preestablecido, que una vez lleno será sellado a través de un tapón de goma para mantener el vacío.

Al accionar el movimiento del tornillo dicha cantidad comenzará a fluir hasta ponerse en contacto con la zona del horno la cual se encontrará permanentemente a 300°C, produciéndose así un fenómeno de pirólisis rápida.

Cabe aclarar que a futuro se puede emplear un horno con diversas zonas de temperatura, como el utilizado en Corea, con el fin de conseguir una rampa de calentamiento específica.

El tiempo de residencia es un importante parámetro para llevar a cabo la correcta pirolización de las resinas. Dicho parámetro será controlado con la velocidad de rotación del tornillo. A mayor velocidad el tiempo de residencia será menor y viceversa.

La velocidad de rotación del tornillo se controlara a través de un motor eléctrico de velocidad variable.

La sección donde se encuentra colocado el horno abarca aproximadamente 30 cm del tornillo. Por ende para calcular el tiempo de residencia de las resinas se debe conocer la velocidad tangencial a la que se transportan las resinas:

$$v_t = \omega \left(\frac{Rad}{min} \right) * r(cm)$$

Siendo v_t la velocidad tangencial, ω la velocidad angular y r el radio interno del tornillo

Una vez conocida la velocidad tangencial se puede determinar el tiempo de residencia el cual a su vez se corroborara midiendo el tiempo con un cronometro.

Suponiendo la velocidad de giro y tangencial constante:

$$x = v_t * t_r$$
$$t_r = \frac{x(cm)}{v_t \left(\frac{cm}{min} \right)}$$

Siendo x la distancia de contacto con el horno y t_r el tiempo de residencia en la zona de contacto a 300°C.

Cabe aclarar que se realizaron pruebas de transporte de la resina a través del tubo de cuarzo que se encuentra dentro del horno, utilizando exclusivamente vacío, pero aquí la resina no obtenía un perfil idóneo de flujo debido a que una película de resina se frenó contra la superficie del tubo mientras que la película superior circula, logrando así que el proceso de pirólisis no sea uniforme. Es por ello que se hace necesaria la implementación de un medio de transporte tal como el tornillo donde se logra la uniformidad de calentamiento.

Antes de ingresar la resina al sistema se debe llevar a cabo un pre-tratamiento de pre-secado para quitarle el exceso de humedad y así facilitar el transporte de las mismas.

REFERENCIAS

- [1] V. Kascheev, N. Musatov, “Processing of Spent Ion Exchange Resins in a Rotary Calciner - 12212”, WM2012 Conference, 2012.
- [2] H. C. Yang, H. Kim, D. Y. Chung, “Design and optimization of screw conveyor reactor system for the pyrolysis of Spent ion-exchange resins”, Korea Atomic Energy Research Institute.

ANEXO 1

#	Isotopo	$t_{1/2}$ (años)	Modo	Radiaciones emitidas (MeV, %)	Observaciones
1	H-3	12.35	β^-	β^- 0.0186 MeV (100%)	Gas and biological compatability
2	C-14	5730	β^-	β^- 0.155 MeV (100%)	Gas and biological compatability
3	I-129	1.57×10^7	β^-	β^- 0.154 MeV (100%)	Gas and biological compatability
4	Cl-36	3.01×10^5	β^-		???
5	Ni-59	8×10^4	EC (>99%) β^- trazas	e^- 0.004 (136%) Co K X-rays 0.004 (33%)	
6	Ni-63	100.1	β^-	β^- 0.066 MeV (100%)	
7	Co-60	5.27	β^-	γ 1.333 MeV (99.99%), 1.173 MeV (99.97%)	
8	Sr-90	28.8	β^-	β^- 0.546 MeV (100%)	Biologically compatible and highly mobile
9	Cs-137	30.17	β^-	β^- 1.18 MeV (6%), 0.514 MeV (94%) γ^- 0.662 MeV (85%) e^- 0.062 (17%) Ba K X-rays 0.035 (7%)	Biologically compatible and highly mobile
10	Nb-94	2×10^4	β^-	β^- 0.473 MeV (100%) γ^- 0.702 MeV (98%), 0.871 (100%)	
11	Tc-99	2.111×10^5	β^-		
12	Np-237	2.144×10^6	β^-	α 4.788 MeV (47%), 4.771 MeV (25%), 4.766 (8%)	
13	Pu-238	87.7	α	α 4.499 MeV (70.9%), 5.456 MeV (28.9%)	
14	Pu-239	2.41×10^4	α	α 5.156 MeV (73.3%), 5.144 MeV (15.1%), 5.105 MeV (11.5%)	
15	Pu-240	6.563×10^3	α	α 5.168 MeV (72.8%), 5.124 MeV (27.1%)	
16	Pu-241	14.35	α	α 4.896 MeV (83.2%), 4.853 MeV (12.2%)	
17	Am-241	432.2	α	α 5.485 MeV (84.5%), 5.443 MeV (13.0%)	
18	Cm-242	0.45	α	α 6.113 MeV (74.0%), 6.069 MeV (25.0%)	
19	Cm-243	29.1	α	α 5.785 MeV (72.9%), 5.742 MeV (11.5%), 6.058	
20	Cm-244	18.1	α	α 5.805 MeV (76.4%), 5.763 MeV (23.6%)	

ANEXO 2

	T 1/2 (Yrs)	Decay Corrected Radionuclide Inventory (Bq)							Total
		Moderator IX Resin	PHT IX Resin	Misc. IX Resin	CAN-DECON Resin	IX Columns	Irrad. Core Comp.	Filters & Filter Elements	
Net Volume (m³)		1929	1348	1808	2257	544	27	1344	9257
Ag-108m	1.30E+02		5.90E+08	2.00E+08	2.10E+07	2.30E+08		1.70E+06	1.00E+09
Am-241	4.30E+02		1.30E+08	4.70E+10	1.40E+11	5.00E+07		2.80E+10	2.20E+11
Am-243	7.40E+03		1.60E+06	6.10E+06	1.20E+08	6.50E+05		4.30E+07	1.70E+08
C-14	5.70E+03	5.20E+15	1.20E+14	2.70E+13	2.20E+11	4.80E+13	2.10E+12	1.50E+13	5.40E+15
Ce-141	8.90E+02	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00			0.00E+00
Cl-36	3.00E+05	6.60E+08	4.00E+06	4.90E+07	1.50E+07	1.60E+06		9.30E+06	7.40E+08
Cm-244	1.80E+01		1.30E+09	1.80E+09	1.20E+10	5.00E+08		5.40E+10	7.00E+10
Co-60	5.30E+00	1.60E+12	7.00E+10	8.20E+11	3.60E+11	2.70E+10	3.50E+11	2.20E+11	3.50E+12
Cs-134	2.10E+00	4.30E+08	2.00E+10	3.90E+09	5.30E+05	6.00E+09			3.10E+10
Cs-135	2.30E+06		7.40E+07	2.50E+07	2.70E+06	3.00E+07	2.10E+05	1.30E+08	
Cs-137 Ba-137m	3.00E+01	2.60E+11	5.40E+13	1.70E+13	1.90E+12	2.00E+13	0.00E+00	1.60E+11	9.40E+13
Eu-152	1.30E+01	3.00E+11	8.70E+11	2.30E+08	2.90E+09	3.40E+11			1.50E+12
Eu-154	8.80E+00	7.20E+10		1.10E+08	5.10E+10				1.20E+11
Eu-155	5.00E+00	1.30E+09		2.80E+08	1.20E+08				1.70E+09
Fe-55	2.70E+00	4.80E+10	8.80E+08	1.10E+11	7.30E+09	2.90E+08	1.50E+11	6.90E+10	3.80E+11
H-3	1.20E+01	3.10E+13	1.70E+13	8.30E+13	1.40E+13	6.80E+12	6.50E+08		1.50E+14
I-129	1.60E+07		8.80E+07	8.50E+06	1.00E+05	3.50E+07		5.20E+04	1.30E+08
Ir-192m	2.40E+02						4.90E+07		4.90E+07
Mo-93	3.50E+03						4.50E+08		4.50E+08
Nb-93m	1.40E+01						2.90E+10		2.90E+10
Nb-94	2.00E+04		1.50E+10	2.70E+08	3.80E+09	6.00E+09	5.60E+06	9.80E+10	1.20E+11
Ni-59	7.50E+04	2.70E+10	7.90E+07	2.90E+10	3.40E+10	3.20E+07	2.70E+11	3.50E+09	3.60E+11
Ni-63	9.60E+01	2.80E+12	8.00E+09	3.30E+12	3.60E+12	3.10E+09	2.90E+13	3.70E+11	3.90E+13
Np-237	2.10E+06		8.00E+04	2.90E+06	5.60E+06	3.20E+04	0.00E+00	2.00E+06	1.10E+07
Pt-193	5.00E+01						3.10E+09		3.10E+09
Pu-238	8.80E+01	1.80E+06	2.70E+08	8.70E+09	1.10E+10	1.00E+08		7.20E+09	2.70E+10
Pu-239	2.40E+04	2.50E+06	5.10E+08	2.70E+10	3.60E+10	2.10E+08		1.30E+10	7.70E+10
Pu-240	6.50E+03	3.60E+06	7.40E+08	4.00E+10	5.20E+10	3.00E+08		1.90E+10	1.10E+11
Pu-241	1.40E+01	7.20E+06	2.20E+08	1.00E+12	5.60E+11	8.70E+07		1.20E+10	1.60E+12
Pu-242	3.80E+05	3.70E+03	7.50E+05	2.90E+07	5.40E+07	3.00E+05		1.90E+07	1.00E+08
Ru-106	1.00E+00	1.70E+07	1.10E+08	3.20E+04	1.10E+01	2.00E+07			1.50E+08
Sb-125	2.80E+00	3.80E+09	2.50E+09	6.80E+09	1.10E+08	8.50E+08	1.50E+11	9.70E+09	1.80E+11
Se-79	3.80E+05	2.10E+04	2.60E+06	8.90E+05	1.00E+04	1.00E+06		7.40E+03	4.50E+06
Sm-151	9.00E+01		1.80E+08	6.00E+07	6.40E+06	7.10E+07		5.20E+05	3.20E+08
Sn-121m	5.50E+01						5.90E+11		5.90E+11
Sn-126	2.10E+05		3.90E+08	1.30E+08	1.40E+07	1.60E+08		1.10E+06	7.00E+08
Sr-90	2.90E+01	1.90E+10	2.80E+11	1.40E+12	4.00E+13	1.10E+11	2.60E+09	7.80E+10	4.20E+13
Tc-99	2.10E+05		2.80E+08	9.80E+06	3.20E+06	1.10E+08	4.30E+08	1.90E+06	8.40E+08
U-234	2.50E+05		8.50E+05	3.10E+07	6.10E+07	3.40E+05		2.10E+07	1.10E+08
U-235	7.00E+08		1.30E+04	5.20E+05	9.70E+05	5.40E+03		3.60E+05	1.90E+06
U-236	2.30E+07		1.60E+05	5.80E+06	1.10E+07	6.50E+04		4.10E+06	2.10E+07
U-238	4.50E+09		1.10E+06	4.00E+07	7.40E+07	4.20E+05		2.70E+07	1.40E+08
Zr-93	1.50E+06	8.70E+05	2.60E+06	1.20E+05	1.00E+07	1.00E+06	6.70E+11	1.50E+06	6.70E+11
Totals			1.92E+14	1.34E+14	6.10E+13	7.53E+13	3.33E+13	1.61E+13	5.73E+15

Inventario estimado de residuos operacionales de nivel bajo-intermedio al año 2018.
 Fuente: Reference Low and Intermediate Level Waste Inventory for the Deep Geologic Repository, Ontario Power Generation, Inc.

ANEXO 3

Ecuaciones:

$$(C) \text{Capacidad de intercambio total} \left(\frac{\text{eq}}{\text{g de resina}} \right) = \frac{\text{Capacidad de intercambio total} \left(\frac{\text{eq}}{\text{L}} \right)}{\text{Shipping weight} \left(\frac{\text{g}}{\text{L}} \right)}$$

$$(D) \text{Capacidad de intercambio total} \left(\frac{\text{mol CATION}}{\text{g de resina}} \right) = \frac{\text{Capacidad de intercambio total} \left(\frac{\text{eq}}{\text{g de resina}} \right)}{\text{Carga de catión} \left(\frac{\text{eq}}{\text{mol}} \right)}$$

$$(E) \text{Capacidad de intercambio total} \left(\frac{\text{mmol CATION}}{\text{g de resina}} \right) = \text{Capacidad de intercambio total} \left(\frac{\text{mol CATION}}{\text{g de resina}} \right) * 1000 \left(\frac{\text{mMol}}{\text{Mol}} \right)$$

$$(F) \text{Capacidad de intercambio total} \left(\frac{\text{mg de CATION}}{\text{g de resina}} \right) = \text{Capacidad de intercambio total} \left(\frac{\text{mmol CATION}}{\text{g de resina}} \right) * \text{PM CATION} \left(\frac{\text{mg}}{\text{mmol}} \right)$$

$$(H) \text{Carga máxima estimada} (\%) = \frac{\text{Carga absorbida por gramo de resina} \left(\frac{\text{mg de CATION}}{\text{g de resina}} \right) * 100}{\text{Capacidad de intercambio total} \left(\frac{\text{mg de CATION}}{\text{g de resina}} \right)}$$

A	Capacidad de intercambio total (eq/L)	2
B	Shipping Weight (g/L)	840
C	Capacidad de intercambio total (eq/g)	0,002
D	Capacidad de intercambio total (Mol/g)	0,002
E	Capacidad de intercambio total (mMol Cs ⁺ /g)	2,38
F	Capacidad de intercambio total (mg Cs ⁺ /g)	316,44
G	Carga absorbida por gramo de resina (mg de Cs ⁺ /g de resina)	16,83
H	Carga máxima estimada (%)	5,32

A	Capacidad de intercambio total (eq/L)	2
B	Shipping Weight (g/L)	840
C	Capacidad de intercambio total (eq/g)	0,002
D	Capacidad de intercambio total (Mol/g)	0,001
E	Capacidad de intercambio total (mMol Sr ²⁺ /g)	1,19
F	Capacidad de intercambio total (mg Sr ²⁺ /g)	104,31
G	Carga absorbida por gramo de resina (mg de Sr ²⁺ /g de resina)	9,3
H	Carga máxima estimada (%)	8,92

A	Capacidad de intercambio total (eq/L)	2
---	---------------------------------------	---

B	Shipping Weight (g/L)	840
C	Capacidad de intercambio total (eq/g)	0,002
D	Capacidad de intercambio total (Mol/g)	0,001
E	Capacidad de intercambio total (mMol Ni ²⁺ /g)	1,19
F	Capacidad de intercambio total l(mg Ni ²⁺ /g)	69,87
G	Carga absorbida por gramo de resina (mg de Sr ²⁺ /g de resina)	6,15
H	Cargamáximaestimada (%)	8,8

A	Capacidad de intercambio total (eq/L)	2
B	Shipping Weight (g/L)	840
C	Capacidad de intercambio total (eq/g)	0,002
D	Capacidad de intercambio total (Mol/g)	0,001
E	Capacidad de intercambio total (mMol Co ²⁺ /g)	1,19
F	Capacidad de intercambio total l(mg Co ²⁺ /g)	70,15
G	Carga absorbida por gramo de resina (mg de Co ²⁺ /g de resina)	6,47
H	Cargamáximaestimada (%)	9,22

Especificaciones características de la resina DOWEX-AMBERLITE IR-120 y carga máxima estimada.

ANEXO 4

A continuación se aprecian dichos resultados:

250 °C	P.P. (Torr)	C1 (mg Cs ⁺ /L)	C2 (mg Sr ²⁺ /L)
E1 (1 h)	700	34,52 ± 1,64	0,13 ± 0,0025
E1 (1 h)	500	40,46 ± 0,65	0,196 ± 0,00058
E1 (1 h)	300	35,59 ± 0,71	0,15 ± 0,0012
E1 (1 h)	100	98,82 ± 1,72	0,326 ± 0,0052
E1 (1 h)	0	136,11 ± 2,22	0,413 ± 0,017
E2 (4 h)	700	5,45 ± 0,32	0
E2 (4 h)	500	8,73 ± 0,197	0
E2 (4 h)	300	6,95 ± 0,58	0
E2 (4 h)	100	16 ± 0,08	0
E2 (4 h)	0	2,64 ± 0,32	0
E3 (8 h)	700	2,38 ± 0,05	0
E3 (8 h)	500	6,78 ± 1,17	0
E3 (8 h)	300	3,73 ± 0,16	0
E3 (8 h)	100	2,64 ± 0,32	0
E3 (8 h)	0	3,75 ± 0,06	0,0083 ± 0,00058
E4 (24 h)	700	0,4 ± 0,006	0
E4 (24 h)	500	0,58 ± 0,16	0
E4 (24 h)	300	1,29 ± 0,03	0
E4 (24 h)	100	0,64 ± 0,04	0
E4 (24 h)	0	0,56 ± 0,03	0,0027 ± 0,00058
E5 (48 h)	700	0,19 ± 0,01	0
E5 (48 h)	500	0,4 ± 0,06	0
E5 (48 h)	300	0,46 ± 0,03	0
E5 (48 h)	100	0,23 ± 0,02	0
E5 (48 h)	0	0,23 ± 0,03	0,0027 ± 0,00058
E6 (72 h)	700	0,092 ± 0,04	0
E6 (72 h)	500	0,079 ± 0,012	0
E6 (72 h)	300	0,32 ± 0,01	0
E6 (72 h)	100	0,15 ± 0,02	0
E6 (72 h)	0	0,14 ± 0,02	0,0027 ± 0,00058
E7 (168 h)	700	0,3 ± 0,03	0
E7 (168 h)	500	0,12 ± 0,01	0
E7 (168 h)	300	0,17 ± 0,02	0
E7 (168 h)	100	0,36 ± 0,04	0
E7 (168 h)	0	0,13 ± 0,003	0
E8 (172 h)	700	0,1 ± 0,06	0
E8 (172 h)	500	0,11 ± 0,0075	0
E8 (172 h)	300	0,12 ± 0,02	0
E8 (172 h)	100	0,32 ± 0,12	0
E8 (172 h)	0	0,12 ± 0,01	0

Tabla 8. Concentración elemental de las extracciones obtenidas a diversos periodos, de las RIC pirolizadas a 250 °C.

300 °C	P.P. (Torr)	C1 (mg Cs+ /L)	C2 (mg Sr2+ /L)
E1 (1 h)	700	44,07 ± 0,51	0,191 ± 0,002
E1 (1 h)	500	41,04 ± 0,06	0,15 ± 0,0015
E1 (1 h)	300	34,23 ± 0,19	0,088 ± 0,001
E1 (1 h)	100	37,24 ± 0,26	0,074 ± 0,001
E1 (1 h)	0	31,64 ± 1,45	0,034 ± 0,015
E2 (4 h)	700	11,63 ± 0,02	0,01 ± 0,001
E2 (4 h)	500	9,84 ± 0,06	0,01 ± 0,00058
E2 (4 h)	300	12,33 ± 0,03	0,012 ± 0,0015
E2 (4 h)	100	14,83 ± 0,25	0
E2 (4 h)	0	13,05 ± 0,13	0,011 ± 0,0015
E3 (8 h)	700	2,61 ± 0,22	0,0013 ± 0,00057
E3 (8 h)	500	2,38 ± 0,08	0
E3 (8 h)	300	3,2 ± 0,04	0
E3 (8 h)	100	5,65 ± 0,11	0,0033 ± 0,00058
E3 (8 h)	0	6,09 ± 0,14	0,006 ± 0,001
E4 (24 h)	700	0,77 ± 0,02	0,0027 ± 0,00057
E4 (24 h)	500	0,67 ± 0,12	0
E4 (24 h)	300	0,96 ± 0,01	0
E4 (24 h)	100	4,06 ± 0,63	0,004 ± 0,001
E4 (24 h)	0	3,02 ± 0,07	0
E5 (48 h)	700	0,52 ± 0,04	0,0027 ± 0,00057
E5 (48 h)	500	0,46 ± 0,02	0
E5 (48 h)	300	0,63 ± 0,03	0,004 ± 0,00058
E5 (48 h)	100	2,46 ± 0,26	0
E5 (48 h)	0	1,33 ± 0,002	0
E6 (72 h)	700	0,39 ± 0,02	0
E6 (72 h)	500	0,39 ± 0,07	0,002
E6 (72 h)	300	0,49 ± 0,02	0,004 ± 0,0012
E6 (72 h)	100	0,76 ± 0,05	0
E6 (72 h)	0	0,59 ± 0,02	0,0047 ± 0,00058
E7 (96 h)	700	0,27 ± 0,03	0
E7 (96 h)	500	0,37 ± 0,02	0,0017 ± 0,00058
E7 (96 h)	300	0,16 ± 0,03	0,003 ± 0,0015
E7 (96 h)	100	0,7 ± 0,08	0,0033 ± 0,00058
E7 (96 h)	0	0,46 ± 0,01	0,0043 ± 0,0012
E8 (168 h)	700	0,34 ± 0,06	0,0033 ± 0,00057
E8 (168 h)	500	0,34 ± 0,04	0,0037 ± 0,0021
E8 (168 h)	300	0,3 ± 0,04	0,012 ± 0,0026
E8 (168 h)	100	0,76 ± 0,0026	0,0077 ± 0,0012
E8 (168 h)	0	0,557 ± 0,012	0,0073 ± 0,0025
E9 (172 h)	700	0,45 ± 0,02	0
E9 (172 h)	500	0,17 ± 0,01	0,002
E9 (172 h)	300	0,22 ± 0,01	0,006 ± 0,001

E9 (172 h)	100	0,41 ± 0,01	0,004 ± 0,001
E9 (172 h)	0	0,33 ± 0,022	0,0047 ± 0,00058

Tabla 9. Concentración elemental de las extracciones obtenidas a diversos periodos, de las RIC pirolizadas a 300 °C.

350 °C	P.P. (Torr)	C1 (mg Cs ⁺ /L)	C2 (mg Sr ²⁺ /L)
E1 (1 h)	700	443,37 ± 1,08	22,09 ± 0,37
E1 (1 h)	500	365,07 ± 7,99	13,39 ± 0,1
E1 (1 h)	300	208,89 ± 0,34	2,95 ± 0,2
E1 (1 h)	100	165,01 ± 2,9	3,14 ± 0,13
E1 (1 h)	0	207,4 ± 2,3	1,53 ± 0,013
E2 (4 h)	700	123,16 ± 0,97	6,32 ± 0,04
E2 (4 h)	500	59,42 ± 0,66	3,15 ± 0,004
E2 (4 h)	300	67,74 ± 0,41	0,55 ± 0,0025
E2 (4 h)	100	87,55 ± 0,87	0,27 ± 0,006
E2 (4 h)	0	99,1 ± 1,89	0,3 ± 0,008
E3 (8 h)	700	44,64 ± 0,29	1,77 ± 0,05
E3 (8 h)	500	35,1 ± 0,29	2,17 ± 0,007
E3 (8 h)	300	21,42 ± 0,24	0,17 ± 0,001
E3 (8 h)	100	32,19 ± 0,37	0,058 ± 0,009
E3 (8 h)	0	32,96 ± 0,86	0,067 ± 0,0058
E4 (24 h)	700	32,99 ± 1,02	2,57 ± 0,03
E4 (24 h)	500	37,97 ± 0,59	2,11 ± 0,013
E4 (24 h)	300	27,79 ± 0,29	0,32 ± 0,00058
E4 (24 h)	100	23,42 ± 0,26	0,059 ± 0,0012
E4 (24 h)	0	41,64 ± 1,18	0,093 ± 0,0058
E5 (48 h)	700	38,45 ± 0,34	3 ± 0,07
E5 (48 h)	500	38,16 ± 0,41	1,094 ± 0,022
E5 (48 h)	300	16,12 ± 0,72	0,162 ± 0,0015
E5 (48 h)	100	17,54 ± 0,41	0,059 ± 0,001
E5 (48 h)	0	36,01 ± 1,03	0,063 ± 0,0058
E6 (72 h)	700	30,09 ± 0,05	1,88 ± 0,006
E6 (72 h)	500	29,39 ± 0,26	0,895 ± 0,014
E6 (72 h)	300	11,45 ± 0,17	0,11 ± 0,0012
E6 (72 h)	100	16,67 ± 0,28	0,074 ± 0,001
E6 (72 h)	0	19,61 ± 0,95	0,077 ± 0,0058
E7 (96 h)	700	19,73 ± 0,16	1,087 ± 0,006
E7 (96 h)	500	23,09 ± 0,12	1,086 ± 0,012
E7 (96 h)	300	9,01 ± 0,2	0,12 ± 0,0058
E7 (96 h)	100	15,09 ± 0,27	0,05 ± 0,003
E7 (96 h)	0	7,76 ± 0,07	0,048 ± 0,0006
E8 (168 h)	700	16,65 ± 0,14	1,06 ± 0,01
E8 (168 h)	500	28,88 ± 0,35	0,4 ± 0,0072
E8 (168 h)	300	15,10 ± 0,19	0,141 ± 0,009
E8 (168 h)	100	13 ± 0,27	0,053 ± 0,003
E8 (168 h)	0	16,64 ± 0,08	0,052 ± 0,001

E9 (172 h)	700	7,02 ± 0,12	0,4 ± 0,01
E9 (172 h)	500	9,58 ± 0,17	0,398 ± 0,007
E9 (172 h)	300	4,37 ± 0,13	0,03 ± 0,0015
E9 (172 h)	100	9,34 ± 0,27	0,025 ± 0,002
E9 (172 h)	0	6,04 ± 0,06	0,014 ± 0,003

Tabla 10. Concentración elemental de las extracciones obtenidas a diversos periodos, de las RIC pirolizadas a 350 °C.

400 °C	P.P. (Torr)	C1 (mg Cs ⁺ /L)	C2 (mg Sr ²⁺ /L)
E1 (1 h)	700	118,91 ± 1,76	0,18 ± 0,0057
E1 (1 h)	500	72,83 ± 1,08	0,121 ± 0,0234
E1 (1 h)	300	63,89 ± 2,811	0,101 ± 0,0036
E1 (1 h)	100	55,06 ± 0,87	2,627 ± 0,11
E1 (1 h)	0	14,58 ± 0,24	0,016 ± 0,0042
E2 (4 h)	700	36,77 ± 2,04	0,057 ± 0,0057
E2 (4 h)	500	17,13 ± 0,26	0,013 ± 0,009
E2 (4 h)	300	25,57 ± 0,98	0,0087 ± 0,0021
E2 (4 h)	100	21,1 ± 0,83	0,056 ± 0,01
E2 (4 h)	0	8,76 ± 0,29	0,0047 ± 0,00058
E3 (8 h)	700	32,68 ± 0,34	0,04 ± 0,01
E3 (8 h)	500	13,51 ± 0,46	0,009 ± 0,001
E3 (8 h)	300	2,93 ± 0,8	0,002
E3 (8 h)	100	4,99 ± 0,9	0,089 ± 0,034
E3 (8 h)	0	2,93 ± 0,10	0,0037 ± 0,00058
E4 (24 h)	700	14,92 ± 0,3	0,015 ± 0,0015
E4 (24 h)	500	7,36 ± 0,17	0,005
E4 (24 h)	300	6,24 ± 0,04	0,005 ± 0,001
E4 (24 h)	100	9,36 ± 0,46	0,01 ± 0,0012
E4 (24 h)	0	14,32 ± 0,1	0,0065 ± 0,0015
E5 (48 h)	700	12,4 ± 0,15	0,009 ± 0,0044
E5 (48 h)	500	7,35 ± 0,02	0,005 ± 0,001
E5 (48 h)	300	6,07 ± 0,08	0,0053 ± 0,0012
E5 (48 h)	100	5,97 ± 0,32	0,024 ± 0,011
E5 (48 h)	0	11,38 ± 0,34	0,005 ± 0,001
E6 (72 h)	700	4,59 ± 0,09	0,005
E6 (72 h)	500	3,7 ± 0,08	0,0023 ± 0,00058
E6 (72 h)	300	3,82 ± 0,09	0,0037 ± 0,00058
E6 (72 h)	100	5,17 ± 0,17	0,004 ± 0,001
E6 (72 h)	0	5,15 ± 0,08	0,0027 ± 0,00058
E7 (96 h)	700	5,45 ± 0,06	0,0033 ± 0,00058
E7 (96 h)	500	3,89 ± 0,19	0,0017 ± 0,00058
E7 (96 h)	300	3,3 ± 0,06	0,0037 ± 0,00058
E7 (96 h)	100	4,48 ± 0,07	0,005 ± 0,0017
E7 (96 h)	0	6,02 ± 0,09	0,0037 ± 0,00058
E8 (168 h)	700	11,33 ± 0,12	0,0027 ± 0,00058
E8 (168 h)	500	8,99 ± 0,68	0,0033 ± 0,00058

E8 (168 h)	300	$6,84 \pm 0,0029$	$0,0017 \pm 0,00058$
E8 (168 h)	100	$9,56 \pm 0,4$	$0,0017 \pm 0,00058$
E8 (168 h)	0	$13,45 \pm 0,43$	$0,018 \pm 0,0023$
E9 (172 h)	700	$3,67 \pm 0,02$	$0,004 \pm 0,001$
E9 (172 h)	500	$1,37 \pm 0,21$	0,001
E9 (172 h)	300	$2,48 \pm 0,11$	$0,0033 \pm 0,0015$
E9 (172 h)	100	$1,99 \pm 0,13$	$0,0017 \pm 0,00058$
E9 (172 h)	0	$2,15 \pm 0,11$	$0,0017 \pm 0,00058$

Tabla 11. Concentración elemental de las extracciones obtenidas a diversos periodos, de las RIC pirolizadas a 400 °C.

ANEXO 5

Ecuaciones:

$$\left(\frac{\text{mg Catión}}{\text{g de resina}}\right) = \left(\frac{\text{mg Cs}^+}{L}\right) * \frac{\text{Volumen(L)}}{\text{Masa (g)}}$$

$$\text{Fracción lixiviada} = \frac{\left(\frac{\text{mg Catión}}{\text{g de resina}}\right)}{\text{Carga inicial} \left(\frac{\text{mg Cs}^+}{\text{g de resina}}\right) * \frac{\text{Masa antes pirolisis(g)}}{\text{Masa después pirolisis(g)}}$$

$$\text{Fracción lixiviada acumulada} = \sum \text{Fracciones lixiviadas}$$

Calculo de errores:

$$\frac{\Delta\left(\frac{\text{mg Catión}}{\text{g de resina}}\right)}{\left(\frac{\text{mg Catión}}{\text{g de resina}}\right)} = \sqrt{\left(\frac{\Delta\left(\frac{\text{mg Catión}}{L}\right)}{\left(\frac{\text{mg Catión}}{L}\right)}\right)^2 + \left(\frac{\Delta\text{Volumen(L)}}{\text{Volumen(L)}}\right)^2 + \left(\frac{\Delta\text{Masa (g)}}{\text{Masa (g)}}\right)^2}$$

$$\frac{\Delta\text{Fracción lixiviada}}{\text{Fracción lixiviada}}$$

$$= \sqrt{\left(\frac{\Delta\left(\frac{\text{mg Catión}}{\text{g de resina}}\right)}{\left(\frac{\text{mg Catión}}{\text{g de resina}}\right)}\right)^2 + \left(\frac{\Delta\text{Carga inicial} \left(\frac{\text{mg Catión}}{\text{g de resina}}\right)}{\text{Carga inicial} \left(\frac{\text{mg Catión}}{\text{g de resina}}\right)}\right)^2 + \left(\frac{\Delta\text{Masa antes pirolisis(g)}}{\text{Masa antes pirolisis(g)}}\right)^2 + \left(\frac{\Delta\text{Masa después pirolisis(g)}}{\text{Masa después pirolisis(g)}}\right)^2}$$

$$\Delta\text{Fracción lixiviada acumulada} =$$

$$\sqrt{(\Delta\text{Fracción lixiviada}_{i-1})^2 + (\Delta\text{Fracción lixiviada}_i)^2}$$

250 °C 700 Torr Extracción	(mg Cs ⁺ /L)	Fracción lixiviada acumulada	(mg Sr ²⁺ /L)	Fracción lixiviada acumulada
E1 (1 h)	34,52 ± 1,64	0,0303 ± 0,00347	34,52 ± 1,64	0,0303 ± 0,00347
E2 (4 h)	5,45 ± 0,32	0,0351 ± 0,00348	5,45 ± 0,32	0,0351 ± 0,00348
E3 (8 h)	2,38 ± 0,05	0,0372 ± 0,00349	2,38 ± 0,05	0,0372 ± 0,00349
E4 (24 h)	0,4 ± 0,006	0,0375 ± 0,00349	0,4 ± 0,006	0,0375 ± 0,00349
E5 (48 h)	0,19 ± 0,01	0,0377 ± 0,00349	0,19 ± 0,01	0,0377 ± 0,00349
E6 (72 h)	0,092 ± 0,04	0,0377 ± 0,00349	0,092 ± 0,04	0,0377 ± 0,00349
E7 (168 h)	0,3 ± 0,03	0,0380 ± 0,00349	0,3 ± 0,03	0,0380 ± 0,00349
E8 (172 h)	0,1 ± 0,06	0,0381 ± 0,00349	0,1 ± 0,06	0,0381 ± 0,00349

250 °C	(mg Cs ⁺ /L)	Fracción lixiviada	(mg Sr ²⁺ /L)	Fracción lixiviada
--------	-------------------------	--------------------	--------------------------	--------------------

500 Torr		acumulada		acumulada
Extracción				
E1 (1 h)	$40,46 \pm 0,65$	$0,0249 \pm 0,0027$	$34,52 \pm 1,64$	$0,0303 \pm 0,00347$
E2 (4 h)	$8,73 \pm 0,197$	$0,0303 \pm 0,0027$	$5,45 \pm 0,32$	$0,0351 \pm 0,00348$
E3 (8 h)	$6,78 \pm 1,17$	$0,0344 \pm 0,0029$	$2,38 \pm 0,05$	$0,0372 \pm 0,00349$
E4 (24 h)	$0,58 \pm 0,16$	$0,0348 \pm 0,0029$	$0,4 \pm 0,006$	$0,0375 \pm 0,00349$
E5 (48 h)	$0,4 \pm 0,06$	$0,0350 \pm 0,0029$	$0,19 \pm 0,01$	$0,0377 \pm 0,00349$
E6 (72 h)	$0,079 \pm 0,012$	$0,0351 \pm 0,0029$	$0,092 \pm 0,04$	$0,0377 \pm 0,00349$
E7 (168 h)	$0,12 \pm 0,01$	$0,0351 \pm 0,0029$	$0,3 \pm 0,03$	$0,0380 \pm 0,00349$
E8 (172 h)	$0,11 \pm 0,0075$	$0,0352 \pm 0,0029$	$0,1 \pm 0,06$	$0,0381 \pm 0,00349$

250 °C 300 Torr	(mg Cs ⁺ /L)	Fracción lixiviada acumulada	(mg Sr ²⁺ /L)	Fracción lixiviada acumulada
Extracción				
E1 (1 h)	$35,59 \pm 0,71$	$0,025 \pm 0,0027$	$34,52 \pm 1,64$	$0,0303 \pm 0,00347$
E2 (4 h)	$6,95 \pm 0,58$	$0,03 \pm 0,0027$	$5,45 \pm 0,32$	$0,0351 \pm 0,00348$
E3 (8 h)	$3,73 \pm 0,16$	$0,032 \pm 0,0027$	$2,38 \pm 0,05$	$0,0372 \pm 0,00349$
E4 (24 h)	$1,29 \pm 0,03$	$0,033 \pm 0,0027$	$0,4 \pm 0,006$	$0,0375 \pm 0,00349$
E5 (48 h)	$0,46 \pm 0,03$	$0,034 \pm 0,0027$	$0,19 \pm 0,01$	$0,0377 \pm 0,00349$
E6 (72 h)	$0,32 \pm 0,01$	$0,034 \pm 0,0027$	$0,092 \pm 0,04$	$0,0377 \pm 0,00349$
E7 (168 h)	$0,17 \pm 0,02$	$0,034 \pm 0,0027$	$0,3 \pm 0,03$	$0,0380 \pm 0,00349$
E8 (172 h)	$0,12 \pm 0,02$	$0,034 \pm 0,0027$	$0,1 \pm 0,06$	$0,0381 \pm 0,00349$

250 °C 100 Torr	(mg Cs ⁺ /L)	Fracción lixiviada acumulada	(mg Sr ²⁺ /L)	Fracción lixiviada acumulada
Extracción				
E1 (1 h)	$98,82 \pm 1,72$	$0,069 \pm 0,0073$	$34,52 \pm 1,64$	$0,0303 \pm 0,00347$
E2 (4 h)	$16 \pm 0,08$	$0,08 \pm 0,0074$	$5,45 \pm 0,32$	$0,0351 \pm 0,00348$
E3 (8 h)	$2,64 \pm 0,32$	$0,082 \pm 0,0074$	$2,38 \pm 0,05$	$0,0372 \pm 0,00349$
E4 (24 h)	$0,64 \pm 0,04$	$0,082 \pm 0,0074$	$0,4 \pm 0,006$	$0,0375 \pm 0,00349$
E5 (48 h)	$0,23 \pm 0,02$	$0,082 \pm 0,0074$	$0,19 \pm 0,01$	$0,0377 \pm 0,00349$
E6 (72 h)	$0,15 \pm 0,02$	$0,082 \pm 0,0074$	$0,092 \pm 0,04$	$0,0377 \pm 0,00349$
E7 (168 h)	$0,36 \pm 0,04$	$0,083 \pm 0,0074$	$0,3 \pm 0,03$	$0,0380 \pm 0,00349$
E8 (172 h)	$0,32 \pm 0,12$	$0,083 \pm 0,0074$	$0,1 \pm 0,06$	$0,0381 \pm 0,00349$

250 °C 2 mTorr	(mg Cs ⁺ /L)	Fracción lixiviada acumulada	(mg Sr ²⁺ /L)	Fracción lixiviada acumulada
Extracción				
E1 (1 h)	$136,11 \pm 2,22$	$0,083 \pm 0,0088$	$34,52 \pm 1,64$	$0,0303 \pm 0,00347$
E2 (4 h)	$2,64 \pm 0,32$	$0,085 \pm 0,088$	$5,45 \pm 0,32$	$0,0351 \pm 0,00348$
E3 (8 h)	$3,75 \pm 0,06$	$0,087 \pm 0,088$	$2,38 \pm 0,05$	$0,0372 \pm 0,00349$
E4 (24 h)	$0,56 \pm 0,03$	$0,087 \pm 0,088$	$0,4 \pm 0,006$	$0,0375 \pm 0,00349$
E5 (48 h)	$0,23 \pm 0,03$	$0,087 \pm 0,088$	$0,19 \pm 0,01$	$0,0377 \pm 0,00349$
E6 (72 h)	$0,14 \pm 0,02$	$0,088 \pm 0,088$	$0,092 \pm 0,04$	$0,0377 \pm 0,00349$
E7 (168 h)	$0,13 \pm 0,003$	$0,088 \pm 0,088$	$0,3 \pm 0,03$	$0,0380 \pm 0,00349$
E8 (172 h)	$0,12 \pm 0,01$	$0,088 \pm 0,088$	$0,1 \pm 0,06$	$0,0381 \pm 0,00349$

ANEXO 6

A continuación se aprecian dichos resultados:

300 °C	P.P. (Torr)	C1 (mg V/L)
E1 (1 h)	700	6,4 ± 0,28
E1 (1 h)	500	2,91 ± 0,086
E1 (1 h)	300	1,59 ± 0,038
E1 (1 h)	100	0,16 ± 0,0072
E1 (1 h)	0	0,141 ± 0,007
E2 (4 h)	700	4,95 ± 0,2
E2 (4 h)	500	3,62 ± 0,24
E2 (4 h)	300	1,4 ± 0,15
E2 (4 h)	100	0,16 ± 0,033
E2 (4 h)	0	0,06 ± 0,0068
E3 (8 h)	700	3,71 ± 0,018
E3 (8 h)	500	2,63 ± 0,0078
E3 (8 h)	300	1,22 ± 0,027
E3 (8 h)	100	0,1 ± 0,004
E3 (8 h)	0	0,04 ± 0,0031
E4 (24 h)	700	6,82 ± 0,24
E4 (24 h)	500	6,68 ± 0,38
E4 (24 h)	300	3,97 ± 0,43
E4 (24 h)	100	0,41 ± 0,0046
E4 (24 h)	0	0,09 ± 0,014
E5 (48 h)	700	6,8 ± 0,32
E5 (48 h)	500	4,46 ± 0,19
E5 (48 h)	300	3,02 ± 0,37
E5 (48 h)	100	0,37 ± 0,028
E5 (48 h)	0	0,06 ± 0,009
E6 (72 h)	700	4,82 ± 0,047
E6 (72 h)	500	3,09 ± 0,15
E6 (72 h)	300	1,98 ± 0,035
E6 (72 h)	100	0,3 ± 0,01
E6 (72 h)	0	0,05 ± 0,004
E7 (96 h)	700	4,33 ± 0,25
E7 (96 h)	500	2,06 ± 0,2
E7 (96 h)	300	1,55 ± 0,06
E7 (96 h)	100	0,33 ± 0,042
E7 (96 h)	0	0,05 ± 0,0057
E8 (168 h)	700	6,53 ± 0,37
E8 (168 h)	500	3,49 ± 0,15
E8 (168 h)	300	2,95 ± 0,064
E8 (168 h)	100	0,62 ± 0,041
E8 (168 h)	0	0,13 ± 0,0025
E9 (172 h)	700	0,96 ± 0,036
E9 (172 h)	500	0,52 ± 0,014

E9 (172 h)	300	$0,35 \pm 0,016$
E9 (172 h)	100	$0,05 \pm 0,009$
E9 (172 h)	0	$0,017 \pm 0,0035$

Tabla 13. Concentración de Vanadio de las extracciones obtenidas a diversos periodos, de las RIA pirolizadas a 300 °C.

ANEXO 7

	A	D
300 °C 700 Torr	(mg V /L)	Fracción lixiviada acumulada
Extracción		
E1 (1 h)	6,4 ± 0,28	0,00056 ± 9,45E ⁻⁵
E2 (4 h)	4,95 ± 0,2	0,00092 ± 0,00012
E3(8 h)	3,71 ± 0,018	0,00119 ± 0,00013
E4 (24 h)	6,82 ± 0,24	0,0017 ± 0,00017
E5 (48 h)	6,8 ± 0,32	0,0022 ± 0,0002
E6 (72 h)	4,82 ± 0,047	0,0025 ± 0,00021
E7 (96 h)	4,33 ± 0,25	0,0028 ± 0,00022
E8 (168 h)	6,53 ± 0,37	0,0033 ± 0,00024
E9 (172 h)	0,96 ± 0,036	0,0034 ± 0,00024
	A	D
300 °C 500 Torr	(mg V /L)	Fracción lixiviada acumulada
Extracción		
E1 (1 h)	2,91 ± 0,086	0,0003 ± 4,04E ⁻⁵
E2 (4 h)	3,62 ± 0,24	0,00054 ± 6,6E ⁻⁵
E3(8 h)	2,63 ± 0,0078	0,00072 ± 7,53E ⁻⁵
E4 (24 h)	6,68 ± 0,38	0,0012 ± 0,00012
E5 (48 h)	4,46 ± 0,19	0,0015 ± 0,00014
E6 (72 h)	3,09 ± 0,15	0,0017 ± 0,00014
E7 (96 h)	2,06 ± 0,2	0,0018 ± 0,00015
E8 (168 h)	3,49 ± 0,15	0,0021 ± 0,00016
E9 (172 h)	0,52 ± 0,014	0,0021 ± 0,00016
	A	D
300 °C 300 Torr	(mg V /L)	Fracción lixiviada acumulada
Extracción		
E1 (1 h)	1,59 ± 0,038	0,0002 ± 2,07E ⁻⁵
E2 (4 h)	1,4 ± 0,15	0,00029 ± 2,91E ⁻⁵
E3(8 h)	1,22 ± 0,027	0,00037 ± 3,32E ⁻⁵
E4 (24 h)	3,97 ± 0,43	0,00062 ± 6,7E ⁻⁵
E5 (48 h)	3,02 ± 0,37	0,00081 ± 8,1E ⁻⁵
E6 (72 h)	1,98 ± 0,035	0,00094 ± 8,5E ⁻⁵
E7 (96 h)	1,55 ± 0,06	0,001 ± 8,74E ⁻⁵
E8 (168 h)	2,95 ± 0,064	0,0012 ± 9,54E ⁻⁵
E9 (172 h)	0,35 ± 0,016	0,0012 ± 9,55E ⁻⁵
	A	D
300 °C 100 Torr	(mg V /L)	Fracción lixiviada acumulada
Extracción		
E1 (1 h)	0,16 ± 0,0072	0,00011 ± 1,73E ⁻⁶
E2 (4 h)	0,16 ± 0,033	0,00012 ± 2,98E ⁻⁶

E3(8 h)	$0,1 \pm 0,004$	$0,00012 \pm 3,16E^{-6}$
E4 (24 h)	$0,41 \pm 0,0046$	$0,00014 \pm 5,38E^{-6}$
E5 (48 h)	$0,37 \pm 0,028$	$0,00016 \pm 6,83E^{-6}$
E6 (72 h)	$0,3 \pm 0,01$	$0,00018 \pm 7,56E^{-6}$
E7 (96 h)	$0,33 \pm 0,042$	$0,0002 \pm 8,65E^{-6}$
E8 (168 h)	$0,62 \pm 0,041$	$0,00023 \pm 1,11E^{-5}$
E9 (172 h)	$0,05 \pm 0,009$	$0,00023 \pm 1,11E^{-5}$
	A	D
300 °C 2 mTorr	(mg V /L)	Fracción lixiviada acumulada
Extracción		
E1 (1 h)	$0,141 \pm 0,007$	$0,00011 \pm 1,51E^{-6}$
E2 (4 h)	$0,06 \pm 0,0068$	$0,00011 \pm 1,67E^{-6}$
E3(8 h)	$0,04 \pm 0,0031$	$0,00011 \pm 1,72E^{-6}$
E4 (24 h)	$0,09 \pm 0,014$	$0,00012 \pm 2,09E^{-6}$
E5 (48 h)	$0,06 \pm 0,009$	$0,00012 \pm 2,22E^{-6}$
E6 (72 h)	$0,05 \pm 0,004$	$0,00012 \pm 2,29E^{-6}$
E7 (96 h)	$0,05 \pm 0,0057$	$0,00013 \pm 2,38E^{-6}$
E8 (168 h)	$0,13 \pm 0,0025$	$0,00013 \pm 2,76E^{-6}$
E9 (172 h)	$0,017 \pm 0,0035$	$0,00013 \pm 2,77E^{-6}$