



**INSTITUTO DE  
TECNOLOGIA**

**PROF. JORGE A. SABATO**

**UNIVERSIDAD NACIONAL  
DE GENERAL SAN MARTIN**

**COMISION NACIONAL  
DE ENERGIA ATOMICA**

**MAESTRIA EN  
CIENCIA Y  
TECNOLOGIA  
DE MATERIALES**

**NUEVOS MÉTODOS PARA EL  
ACONDICIONAMIENTO Y  
PREDISPOSICIÓN DE RESINAS DE  
INTERCAMBIO IÓNICO**

**Pamela Belén Ramos**

UNIVERSIDAD NACIONAL DE GENERAL SAN MARTIN  
COMISION NACIONAL DE ENERGIA ATOMICA  
INSTITUTO DE TECNOLOGIA  
"Prof. Jorge A. Sabato"

**Nuevos métodos para el acondicionamiento y  
predisposición de resinas de intercambio iónico <sup>(\*)</sup>**

**por Ing. Pamela B. Ramos**

**Director**

**Dr. Néstor O. Fuentes  
Dr. Vittorio Luca**

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

**República Argentina**

**2014**

COMISION NACIONAL DE ENERGIA ATOMICA  
CENTRO DE INFORMACION C A C

*Dedico esta tesis a  
mis hermanos, a mis padres y  
a mis dos amores: Ezequiel y Benicio.*

## **Agradecimientos**

Al Instituto Profesor Jorge A. Sábato por dejarme realizar la Maestría modalidad no intensiva, a sus docentes por transmitirme sus conocimientos y a su personal por su disposición y ayuda.

A la Gerencia de Materiales por apoyarme en la realización de esta Maestría y a las autoridades del Programa Nacional de Gestión de Residuos Radiactivos por aceptarme y apoyarme en la realización de este trabajo.

A mis directores, el Dr. Néstor O. Fuentes y el Dr. Vittorio Luca, mi admiración y agradecimiento por todo el tiempo dedicado y por la ayuda en todo momento y el constante apoyo en el desarrollo de esta tesis.

En especial al Dr. Vittorio Luca por sus enseñanzas y paciencia, y especialmente por darme la oportunidad de formarme en el manejo de diferentes equipos que se utilizaron en la realización de esta Tesis, como el TGA-DTA, microscopio electrónico de barrido, hornos, entre otros.

Al Sr. Daniel Goicochea, por su amabilidad en la realización de los procesos de pirólisis en los hornos de la Gerencia Materiales.

A los Sres. Ricardo Montero y Guillermo Arnaldo por su gran ayuda en el área de metalografía y en los ensayos de dureza.

A la Dra. María Inés Luppó por su ayuda en las mediciones de porosidad.

Al Sr. Pablo Reynoso por las mediciones de Microscopía Electrónica de Barrido en la Gerencia Materiales.

Al Dr. Claudio Devida del Centro Atómico Ezeiza, por las mediciones realizadas en el ICP-MS, utilizadas para el análisis de lixiviación.

Al Dr. Hugo Bianchi por sus sugerencias y su ayuda.

A Denise por su amistad y compañía.

A mi familia por su apoyo incondicional.

A Ezequiel, su comprensión y su paciencia, por estar siempre a mi lado y por apoyarme en todas mis decisiones.

# Índice

<b>Introducción</b> .....	<b>8</b>
<b>1. Introducción teórica</b> .....	<b>10</b>
1.1. Diferentes clasificaciones de los residuos radioactivos .....	13
1.1.1. Según el periodo de semidesintegración .....	13
1.1.2. Según el estado físico.....	16
1.1.3. Según el tipo de radiación emitida .....	17
1.2. Características de las resinas de intercambio iónico .....	17
1.3. Alternativas para el tratamiento de las resinas de intercambio iónico .....	20
1.3.1. Métodos no destructivos para la inmovilización de las resinas de intercambio iónico.....	21
1.3.1.1. Secado y evaporación.....	21
1.3.1.2. Compactación .....	21
1.3.1.3. Inmovilización directa.....	22
1.3.1.3.1. Encapsulado en cemento .....	22
1.3.1.3.2. Encapsulado en bitumen .....	23
1.3.1.3.3. Encapsulado en polímero .....	24
1.3.2. Métodos destructivos para la inmovilización de las resinas de intercambio iónico.....	25
1.3.2.1. Incineración.....	25
1.3.2.2. Pirólisis .....	26
1.3.2.3. Vitrificación .....	26
1.3.2.4. Tratamiento con plasma .....	27
1.3.2.5. Oxidación de sales fundidas.....	27
1.3.2.6. Oxidación húmeda .....	28
1.3.2.7. Oxidación de agua supercrítica .....	28
1.3.2.8. Tratamiento biológico .....	29
1.3.2.9. Tratamiento termoquímico.....	29
1.3.2.10. Tratamiento por microondas .....	29
1.3.2.11. Prensado isostático en caliente.....	30
1.4. Propiedades de los residuos inmovilizados .....	30
1.4.1. Propiedades mecánicas.....	31
1.4.2. Resistencia a la degradación .....	31
1.4.3. Estabilidad térmica.....	31
1.4.4. Comportamiento de lixiviación.....	32
<b>2. Fundamentos de técnicas utilizadas</b> .....	<b>35</b>
2.1. Microscopia electrónica de barrido.....	35
2.1.1. Microanálisis en microscopia electrónica .....	38
2.2. Ensayos mecánicos .....	39
2.2.1. Dureza .....	39
2.2.2. Compresión .....	40
2.3. Caracterización de la textura .....	41
2.3.1. Porosidad. Picnómetro de Helio .....	42
2.3.2. Área específica. Adsorción de Nitrógeno .....	44
2.3.2.1. Teoría de adsorción de gas .....	44
2.4. Análisis químico. ICP-MS.....	48
2.5. Análisis térmico. TGA-DTA .....	50

<b>3. Materiales y técnicas experimentales</b> .....	<b>55</b>
3.1. Materiales y preparación de muestras.....	55
3.1.1. Preparación de la resina cargada.....	55
3.1.2. Resina de intercambio iónico con resina epoxi.....	55
3.1.3. Resina de intercambio iónico con resina epoxi y polvo de carbono.....	56
3.1.4. Resina de intercambio iónico con resina epoxi y partículas de arcilla.....	57
3.2. Ensayo TGA-DTA.....	58
3.2.1. Análisis termogravimétrico (TGA) y análisis térmico diferencial (DTA).....	58
3.2.2. Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC; Differential Scanning Calorimetry).....	58
3.3. Pirólisis.....	58
3.4. Microscopia electrónica de barrido.....	60
3.4.1. Preparación de las muestras.....	60
3.4.2. Estudio de las superficies.....	60
3.4.3. Estudio de la distribución de cationes.....	61
3.5. Determinación de la reducción de volumen.....	61
3.6. Determinación de la pérdida de peso.....	62
3.7. Ensayos mecánicos.....	62
3.7.1. Medición de dureza.....	62
3.7.1.1. Preparación de las muestras.....	62
3.7.1.2. Calculo de dureza.....	63
3.7.2. Ensayo de compresión.....	64
3.7.1.2. Medición de la carga máxima.....	64
3.8. Caracterización de la textura. Porosidad y área superficial.....	64
3.8.1. Porosidad. Picnómetro de Helio.....	64
3.8.1.1. Determinación de la porosidad.....	64
3.8.2. Área específica. Adsorción de nitrógeno.....	65
3.8.2.1. Determinación de área específica. BET.....	66
3.9. Ensayo de lixiviación.....	66
3.9.1. Preparación de las probetas.....	66
3.9.2. Calculo de la fracción lixiviada.....	66
3.9.3. Ensayo de compresión luego del proceso de lixiviación.....	67
3.9.3.1. Medición de la carga máxima.....	67
<b>4. Resultados experimentales</b> .....	<b>69</b>
4.1. Microscopio electrónico de barrido.....	69
4.1.1. Estudio de las superficies por SEM.....	69
4.1.2. Estudio de la distribución de cationes pos SEM.....	71
4.2. Análisis térmico. Ensayo de TGA y DSC.....	78
4.2.1. Resina epoxi, resina de intercambio iónico, polvo de carbono y arcilla.....	78
4.2.2. Resina de intercambio iónico con resina epoxi.....	81
4.2.3. Resina de intercambio iónico con resina epoxi y agregado de carbono.....	81
4.2.4. Resina de intercambio iónico con resina epoxi y agregado de arcilla.....	82
4.3. Determinación de la reducción de volumen.....	83
4.4. Determinación de la pérdida de peso.....	84
4.5. Ensayos mecánicos.....	85
4.5.1. Medición de dureza.....	85
4.5.2. Ensayo de compresión.....	86
4.6. Caracterización de la textura.....	87

4.6.1. Determinación de la porosidad. Picnómetro de gas (Helio) .....	87
4.6.2. Determinación del área específica .....	87
4.7. Ensayo de lixiviación.....	88
4.7.1. Calculo de la fracción lixiviada .....	88
4.7.2. Ensayo de compresión luego del proceso de lixiviación .....	92
<b>5. Discusiones .....</b>	<b>94</b>
<b>6. Conclusiones.....</b>	<b>101</b>

## *Resumen*

La presente Tesis se inserta en el marco general del desarrollo de métodos para la inmovilización de resinas de intercambio iónico gastadas, que resulten novedosos, simples de ejecutar, de costos reducidos y con la posibilidad cierta de desarrollarlos a escala, buscando que los materiales resultantes de ese proceso posean mejores propiedades que los obtenibles mediante los procesos de cementación y bitumen. En particular, se buscó evaluar el comportamiento de la resina epoxi como material para inmovilizar las resinas de intercambio iónico (catiónico) agotadas y, a su vez, determinar el comportamiento del monolito obtenido luego del proceso de pirólisis, identificando los parámetros del proceso de pirólisis más conveniente para el tratamiento de estos residuos, como así también, evaluar la posibilidad de agregados de aditivos reforzantes y ver su comportamiento. Además, se busca obtener integridad mecánica (por ejemplo resistencia a la compresión), baja lixiviación y alta resistencia a las radiaciones ionizantes para escala de tiempos relevantes, para diferentes condiciones de procesamiento.

Se prepararon y analizaron tres tipos diferentes de muestras: Resina epoxi con resina de intercambio iónico (RII); Resina epoxi con resina de intercambio iónico (RIIC) y agregado de polvo de carbono y Resina epoxi con resina de intercambio iónico y agregado de arcilla, bentonita, (RIIG). Las diferentes tipos de probetas, fueron pirolizadas con una rampa de aumento de temperatura de  $2\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$  hasta llegar a valores máximos en el rango entre  $200\text{ }^{\circ}\text{C}$  y  $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ , permaneciendo en ellos durante una hora, en vacío. En todos los casos se obtuvieron datos de pérdida de masa, disminución de volumen, porosidad, área específica, dureza, ensayo de compresión, como así también el estudio de la lixiviación de isotopos absorbidos (se emplearon sustancias no radiactivas que simulan el problema real de los residuos radioactivos), en los cuales los elementos contaminantes  $\text{Cs}^+$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  y  $\text{Ni}^{2+}$ , quedan atrapados dentro del material carbonoso. A su vez, la superficie y el centro de los compuestos de carbono obtenidos fueron observados con microscopia electrónica de barrido (SEM), como así también se observaron con micrografía FEG-SEM los compuestos carbonosos cargados y se obtuvieron en forma cuantitativa cantidades de los iones anteriormente descriptos y su distribución dentro del monolito. Por otro lado, se evaluaron también las propiedades térmicas de los compuestos mediante análisis termogravimétrico (TGA-DTA). Los principales resultados obtenidos demostraron una pérdida de masa superior al 80%; una disminución de volumen superior al 70%; valores de porosidad muy bajos para las temperaturas extremas ( $200\text{ }^{\circ}\text{C}$  y  $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ ); valores de máximos de compresión se obtuvieron para temperaturas mínimas como  $200\text{ }^{\circ}\text{C}$  y  $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ ; aumento de los valores de dureza con la temperatura. En cuanto a los resultados de lixiviación se obtuvieron valores del orden de 10 veces menores a los que se obtiene con el cemento, en todos los tipos de compuestos carbonosos. Se pudieron ver diferencias notables, entre las probetas con y sin el agregado de aditivo reforzante, en relación a la disminución de masa y de volumen, como así también la lixiviación. Los resultados más favorables fueron los de las probetas sin agregado alguno, y en cuanto a la dureza y compresión el comportamiento óptimo se da con el agregado de arcilla reforzante (bentonita).

**Palabras claves:** resinas de intercambio iónico, pirólisis, compuestos de carbono, acondicionamiento de residuos radioactivos.

## *Abstract*

The following Thesis is framed in the context of development of methods for the immobilization of spent ion exchange resins using novel, simple to implement, low cost and scalable processes that generate materials with improved properties with respect to those obtained using cementation and bitumenization. In particular, the work addressed the performance of epoxy resin as a binding matrix for the immobilization of spent ion exchange resins and at the same time determine the behavior of the monolith subsequent to the pyrolysis process identifying the most appropriate process parameters to treat these spent resins. Also investigated was the possibility of incorporation of inorganic and carbon additives that might further improve chemical and mechanical properties. These included mechanical integrity (for example: compression resistance), low leachability and high resistance to ionic radiation for a relevant time scale, for different process conditions.

Three different samples were prepared and analyzed as part of the work: Epoxy resin with ion exchange resin (**RII**); Epoxy resin with ion exchange resin and carbon powder added (**RIIC**); and Epoxy resin with ion exchange resin and organo-clay (bentonite) added (**RIIG**). The specimens were pyrolyzed under vacuum at temperatures in the range 200 °C and 800 °C. These temperatures were achieved using a temperature ramp of 2 °C/min. In all cases the mass loss, volume reduction, porosity, specific area, hardness and compressive strength were measured. The leaching of the non-radioactive elements  $\text{Cs}^+$ ,  $\text{Sr}^{+2}$ ,  $\text{Co}^{+2}$  and  $\text{Ni}^{+2}$  incorporated within the ion exchange resins were investigated to simulate actual spent resins. Elemental distributions and microstructural changes in the simulated spent resin monoliths were observed using Scanning Electron Microscopy (SEM) with energy dispersive X-ray analysis. The thermal properties of the monoliths and other compounds were evaluated using thermogravimetric analysis (TGA-DTA).

Results show a loss of mass in excess of 80%, a decrease of the volume of around 70% and very low porosity values for extreme temperatures (200 °C and 800 °C). Maximum compressive strength values were obtained for the lowest temperatures such as 200 °C and 300 °C. Hardness generally increased as the temperature increased. Regarding the leaching experiments, values close to an order of magnitude lower than those for cement were obtained for all carbonaceous compounds. Remarkable differences in mass loss and volume reduction as well as leaching were obtained between specimens with and without the inclusion of additives. The best mechanical properties and leaching results were obtained for monoliths that included organo clays (bentonite) as additives.

**Keywords:** ion exchange resins, pyrolysis, carbon compounds, conditioning of radioactive waste.

## *Introducción*

Las resinas poliméricas de intercambio iónico son empleadas actualmente en forma difundida en todo el mundo para la purificación de agua en los circuitos primario y secundario de las centrales nucleares de potencia. Una vez gastadas, estas resinas constituyen la mayor proporción, en términos de volumen, de los residuos radioactivos sólidos producidos por una central nuclear. Estas resinas son eventualmente saturadas por una variedad de elementos que incluyen algunos altamente radiactivos como  $^{60}\text{Co}$  y  $^{137}\text{Cs}$ . De estos elementos, Cs es altamente soluble y, en consecuencia, posee una gran movilidad en el medio ambiente.

En consecuencia, resulta de particular interés para la gestión de residuos radioactivos el desarrollo de nuevos métodos para su acondicionamiento y predisposición. Actualmente existen tres métodos para la inmovilización, que la industria nuclear ha adoptado con diferente grado de aceptación:

- Encapsulado en cemento,
- Encapsulado en bitumen,
- Encapsulado en resinas poliméricas.

De los tres métodos mencionados, la cementación es quizás el más difundido. Contribuye a ello el hecho de ser un proceso bien conocido y accesible en términos económicos. Sin embargo, el cemento no es una matriz totalmente adecuada para la retención de especies catiónicas altamente solubles y móviles como  $^{137}\text{Cs}^+$ . Por otra parte, la cementación trae aparejada un incremento de aproximadamente tres veces en los volúmenes de residuos.

El segundo método de encapsulado empleando bitumen, si bien económicamente accesible al igual que la cementación, resulta potencialmente inflamable lo que desaconseja su empleo a fin de evitar accidentes como los que se han registrado a nivel internacional.

En consecuencia, resulta necesario implementar alternativas para el acondicionamiento y predisposición de las resinas de intercambio iónico gastadas, lo cual provocaría ciertamente un avance en lo concerniente a la disminución del volumen de residuos y una mejora sustancial en la seguridad de la gestión de los mismos. Es por ello que constituye un método novedoso y poco explorado para la inmovilización de las resinas de intercambio, el empleo de diversas resinas poliméricas termoestables.

La presente tesis estuvo orientada al estudio del comportamiento del conjunto resinas de intercambio - resinas poliméricas, cuando es sometido a diferentes temperaturas, para un mismo ciclo de calentamiento. En especial, a la selección de la temperatura óptima de pirólisis y el agregado de materiales de refuerzos a las resinas poliméricas, evaluando el comportamiento químico, estructural y la caracterización de los diferentes compuestos obtenidos.

Las diferentes muestras se realizaron mediante un proceso de pirólisis sobre el producto final obtenido inmovilizando resinas de intercambio con resinas poliméricas, con y sin agregado de refuerzos, fijando las condiciones de vacío y ciclo de calentamiento, y variando las temperaturas máximas de pirólisis.

Para estudiar la influencia de las temperaturas se realizaron ensayos en TGA-DTA y se evaluó el comportamiento en todo el rango de temperatura de los elementos individuales que componen las diferentes muestras.

Para la observación de la microestructura se emplearon micrografías SEM. Se caracterizaron los distintos tipos de muestras, y se obtuvieron también los porcentajes estimados de los iones Cs, Sr, Co y Ni (contenido de la resina de intercambio iónico simulada) presentes en cada muestra por medio de Edax.

Además, se realizaron mediciones mediante ensayos de dureza y compresión para evaluar el comportamiento estructural y físico. A su vez, se llevaron a cabo ensayos de porosidad por medio de dos técnicas diferentes, como así también, se realizaron ensayos de lixiviación para poder evaluar el comportamiento de los compuestos resultantes en cuanto a la capacidad de retención de radionucleídos.

Los resultados obtenidos han sido comparados con información de los procesos de acondicionamiento que se utilizan en la actualidad para contener estos residuos. Es importante destacar que las técnicas de caracterización mostraron una buena complementariedad entre sí para brindar una idea global del comportamiento de estos nuevos compuestos bajo todas las condiciones estudiadas

El **objetivo general** de dicha tesis es desarrollar métodos para la inmovilización de resinas de intercambio iónico gastadas, que resulten novedosos, simples de ejecutar, de costos reducidos y con la posibilidad cierta de desarrollarlos a escala, buscando que los materiales resultantes de ese proceso posean mejores propiedades que los obtenibles mediante los procesos de cementación y bitumen.

Los **objetivos específicos** son evaluar el comportamiento de la resina epoxi, como material para inmovilizar las resinas de intercambio iónico (catiónico) agotadas, y a su vez evaluar el comportamiento del monolito obtenido luego del proceso de pirólisis. Determinar los parámetros del proceso de pirólisis más conveniente para el tratamiento de estos residuos. Como así también evaluar la posibilidad de agregados de aditivos reforzantes y ver su comportamiento. Integridad mecánica (por ejemplo resistencia a la compresión), baja lixiviación y alta resistencia a las radiaciones ionizantes para escala de tiempos relevantes, para diferentes condiciones de procesamiento.

El trabajo se presenta dividido en los siguientes capítulos:

**Capítulo 1: *Introducción teórica.*** Se describen diferentes tipos de tratamientos que se emplean para este tipo de residuo, abarcando toda la información necesaria para poder entender el por qué de la búsqueda de nuevos tratamientos.

**Capítulo 2: *Fundamentos teóricos de los equipos utilizados.*** Se exponen las características más relevantes de los equipos utilizados para caracterizar y evaluar el comportamiento de los compuestos carbonosos.

**Capítulo 3: *Materiales y técnicas experimentales.*** Descripción de la preparación de las probetas utilizadas y de los procedimientos experimentales puestos en práctica para los ensayos realizados y las técnicas de caracterización empleadas.

**Capítulo 4: *Resultados experimentales:*** Se presentan los resultados obtenidos para cada muestra mediante las distintas técnicas de caracterización.

**Capítulo 5: *Discusión.*** Discusión de los resultados obtenidos.

**Capítulo 6: *Conclusiones.*** Conclusiones a las que se ha arribado en el presente trabajo.

## Capítulo 1

### 1. Introducción teórica

Desde comienzos del siglo XX, la investigación y el desarrollo en el campo de la ciencia y la tecnología nuclear han llevado a aplicaciones a gran escala en la investigación, la medicina, la industria y en la generación de energía eléctrica mediante la fisión nuclear. En común con otras actividades humanas, estas prácticas generan residuos que requieren una gestión para garantizar la protección de las personas y el medio ambiente, ahora y en el futuro.

La generación de energía eléctrica mediante la fisión nuclear, inevitablemente genera residuos, lo que plantea un verdadero problema para la sociedad. El interés por la protección del medio ambiente es tal, que entre los diferentes intereses, la gestión de residuos nucleares alcanza el tercer puesto detrás de la contaminación del agua y la del aire [1].

En la producción de energía se emplea uranio, producto radiactivo natural, como combustible nuclear. Bombardeado por neutrones y mediante el fenómeno de fisión se libera energía, generándose además productos radiactivos de alto nivel de radiactividad, que quedan atrapados en las vainas de los elementos combustibles hasta su reprocesamiento o gestión como residuos radiactivos.

Muchas de las actividades que impliquen el uso de los radionucleidos y la producción de la energía nuclear, incluidas todas las etapas del ciclo del combustible nuclear, dan como resultado la generación de residuos radiactivos. Los residuos radiactivos también pueden ser generados por otras actividades tales como el uso médico o industrial de radioisótopos y sellado fuentes de radiación, por los programas de armamentos en el área de defensa, y por el procesamiento de minerales u otros materiales que contienen radionucleidos en forma natural, que en algunos casos tienen que ser manejados como los residuos radiactivos. Los residuos radiactivos también involucran la intervención de otras actividades, tanto para el caso de accidente o para remediar las zonas afectadas por las prácticas del pasado.

Los **residuos radiactivos** son materiales que deben ser acondicionados de forma que se garantice su aislamiento con el medio ambiente, para que no sea peligroso. Los residuos radiactivos provienen de diferentes corrientes, que se describen a continuación:

1. Actividades del ciclo de combustible nuclear. Desde la minería de uranio hasta la fabricación de combustibles. El paso inicial en el ciclo de combustible nuclear es la extracción de uranio o torio que se utilizan para producir combustible nuclear. Sin embargo, otros productos radiactivos, tales como el radio, también pueden ser separados de los minerales para una variedad de aplicaciones. Los residuos mineros resultantes de la explotación de la minería de uranio y el torio, generalmente contienen niveles elevados de radionucleidos de forma natural y están obligados a ser gestionados como residuos radiactivos con fines de protección radiológica y de seguridad.

2. Actividades fuera del ciclo de combustible nuclear: Reactores de investigación y producción, producción de radioisótopos y fuentes selladas. Utilizaciones de radioisótopos en medicina, industria e investigación. En medicina dichas fuentes se utilizan para diagnóstico y tratamiento, y en la industria con fines de

medición y control. Estas son sólo algunas de las múltiples aplicaciones que a través de la tecnología nuclear brinda beneficios al hombre y a la comunidad.

3. Clausura de las instalaciones nucleares y radiactivas. Las actividades implicadas en la descontaminación y desmantelamiento de una instalación nuclear y la limpieza del sitio dará lugar a la generación de residuos radiactivos que pueden variar en gran medida en el tipo, nivel de actividad, concentración, el tamaño y volumen, y puede ser activado o contaminado. Estos residuos pueden consistir en materiales sólidos tales como equipos de proceso, los materiales de construcción, herramientas y los suelos [2].

La gestión de las distintas corrientes de residuos radiactivos engloba todas las tareas administrativas y técnicas necesarias para la manipulación, tratamiento, acondicionamiento, transporte y almacenamiento de los residuos radiactivos, teniendo en cuenta tanto los factores de seguridad como los económicos.

Los pasos a seguir en la gestión de los residuos radiactivos pueden variar dependiendo de los tipos de residuos radiactivos que se traten, provenientes de las distintas corrientes. Dichas etapas son: (a) recolección y clasificación; (b) acondicionamiento y (c) disposición final en un repositorio, a los que se deben agregar transporte, almacenamientos intermedios entre las distintas etapas, estudios de caracterización, etc.

El primer paso de la gestión de los residuos radiactivos es generalmente la recolección de los residuos de las distintas corrientes en los centros de producción como: combustibles nucleares gastados, líquidos de reprocesamiento, residuos asociados con la producción de isótopos, resinas de intercambio iónico para el mantenimiento del sistema de refrigeración, fuentes selladas en desuso, solventes y aceites, materiales estructurales contaminados, residuos de las centrales nucleares como: sólidos compactables y no compactables, sólidos estructurales activados, resinas de intercambio iónico, filtros, etc.

Después de su recolección, los residuos son clasificados y acondicionados para su disposición final en repositorios adecuados, mediante distintos tratamientos que los llevan a una forma que asegure que se cumplan los objetivos de la gestión. Un residuo de baja y media actividad puede fraccionarse en dos partes, una descontaminada, que contiene casi todo el volumen total del residuo original y posee una baja actividad, y una concentrada de pequeño volumen y con actividad próxima a la del residuo original, que se transforma en un producto sólido, en el caso de residuos líquidos, o en un sólido compacto en el caso de residuos sólidos.

El acondicionamiento consiste en aquellas operaciones que transforman residuos radiactivos en una forma adecuada para la manipulación, transporte, almacenamiento y disposición [3].

El acondicionamiento de residuos está constituido por una serie de procesos que van desde la producción de los residuos hasta que son colocados en recipientes, después de su tratamiento e inmovilización.

El acondicionamiento consta de tres fases:

1. Procesos de pre-tratamiento: son los procesos cuyo producto final suele requerir un tratamiento adicional. Dentro de esta categoría se incluyen la pirólisis, el

reformado con vapor, calcinación, sinterización, el tratamiento termoquímico y la oxidación de sales fundidas.

2. Procesos de tratamiento: son los procesos que cambian las características de los residuos y pueden resultar en un producto final que es, en sí mismo, una forma adecuada para su disposición como, por ejemplo, la incineración.

3. Procesos de acondicionamiento: son los procesos que dan como resultado un producto final que es, en sí, un paquete de residuos adecuados para el manejo y transporte, almacenamiento o eliminación. De modo que, el producto sólido obtenido, sea químicamente inerte, resistente al fuego, estable frente a radiaciones, insoluble al agua y conductor del calor residual. El producto sólido y su contenedor se denominan bulto, y garantizan la inmovilidad de los radionucleídos [4].

El tratamiento de los residuos incluye las operaciones destinadas a mejorar la seguridad, cambiando las características de los residuos. El concepto básico de los tratamientos es la reducción de volumen del residuo, la eliminación de radionucleidos y el cambio de composición [3].

Dado que los residuos se presentan en distintas formas físicas como, líquidos, sólidos y gaseosos, los tratamientos aplicados son variados. Se elige una combinación de métodos que reduzcan su volumen y los transformen en productos sólidos, difícilmente dispersables, resistentes al calor y a la radiación, resistentes a esfuerzos mecánicos y mínima lixiviación de los radionucleidos. Los residuos generalmente se concentran por: evaporación, precipitación química o pasaje por resinas de intercambio iónico y posteriormente se inmovilizan por inclusión en cemento, asfalto o plásticos. Los residuos sólidos pueden ser compactados, triturados o incinerados y luego inmovilizados.

La disposición es el paso final en el sistema de gestión de los residuos radiactivos. Consiste principalmente en la colocación de residuos tratados en una instalación de almacenamiento con adecuadas medidas de seguridad, sin intención de recuperarlos y sin depender de una vigilancia ni de mantenimiento a largo plazo [3].

El aislamiento de residuos se realiza mediante la interposición de barreras naturales y artificiales entre los residuos y el ser humano, de forma que impidan el escape de radionucleidos al medio ambiente. El objetivo es suprimir todas las vías de escape al medio ambiente, impidiendo o retardando la migración de los radionucleidos a través del agua subterránea hacia la superficie. Las barreras naturales están constituidas por formaciones geológicas diversas, y las barreras artificiales están compuestas por matrices de inmovilización, paredes de hormigón y arcillas especiales.

Las cuatro barreras empleadas son las siguientes:

- Barrera química: inmoviliza el residuo en una matriz sólida, estable y duradera, que sea químicamente inerte. Esta operación se conoce como acondicionamiento. Los materiales más empleados para la matriz son: cemento, asfalto y polímeros.

- Barrera física: es el contenedor donde están confinados los residuos inmovilizados, evitando así su contacto con el exterior y su posible dispersión.

Generalmente, los contenedores son contenedores metálicos, resistentes a la corrosión y con una elevada conductividad calorífica que permita la evacuación del calor residual.

- Barrera de ingeniería: constituida por las estructuras, blindajes y sistemas de almacenamiento.

• Barrera geológica: corresponde a la formación geológica de la corteza terrestre donde se almacenan los residuos. Debe ser estable e impermeable, deteniendo así el escape de los radionucleidos al medio ambiente en el caso de que superasen las tres barreras anteriores.

Los residuos radiactivos se producen en una variedad de formas físicas y características químicas muy diferentes, tanto como las concentraciones y la vida media de los radionucleidos. La naturaleza y la cantidad de residuos producidos en una planta de energía nuclear dependerán del tipo del reactor, sus características de diseño, sus condiciones de funcionamiento y en la integridad del combustible [5].

### ***1.1. Diferentes clasificaciones de los residuos radioactivos.***

Es difícil de realizar una clasificación de residuos radiactivos estrictamente generalizada, ya que inciden una amplia gama de factores, por ejemplo radionucleidos contenidos, estado de agregación, grado de contaminación química, condiciones operativas, sistemas de tratamiento, acondicionamiento y depósito, etc. Si bien cada país puede aplicar diferentes criterios de tipificación, existen tres criterios que tienen una importancia primordial: la vida media radiactiva de los isótopos que contienen (período de semidesintegración) y la actividad de tales isótopos según la radiación emitida y por último, la forma física de dichos residuos.

#### *1.1.1. Según el periodo de semidesintegración.*

A partir de su naturaleza física, los residuos pueden ser clasificados de acuerdo a su contenido radiactivo. Esta clasificación se basa principalmente en la concentración de radiactividad que contienen los residuos. Es factible una clasificación de residuos radiactivos de orden conceptual, en base al tiempo de aislamiento requerido. Puede verse en el esquema que se muestra a continuación, los diferentes tipos de grupos de residuos según su periodo de semidesintegración.

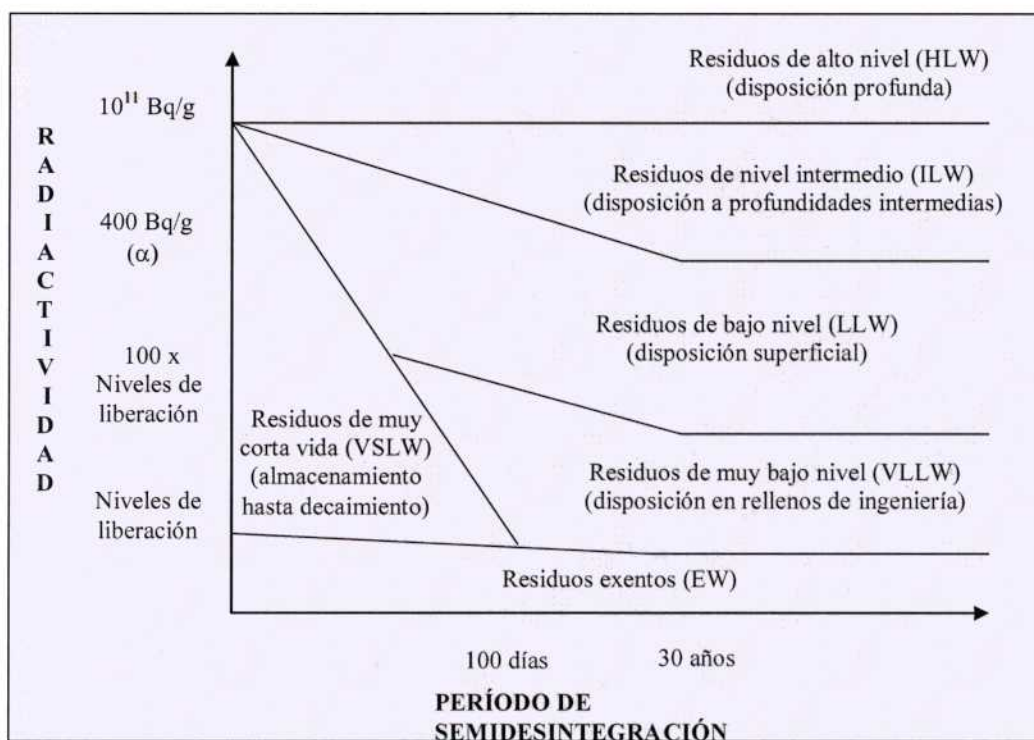


Figura 1.1. Clasificación de los residuos según sus periodos de semidesintegración [2].

- *Residuos exentos (EW).*

También llamados desregulados, son materiales con bajos niveles de actividad por unidad de masa que no se regulan (no entran nunca bajo control regulatorio). En la Argentina (norma básica de seguridad radiológica) quedan exentos, siempre que la ARN no disponga lo contrario, toda práctica en la que se demuestre que no originará a los individuos más expuestos dosis efectivas superiores a 10 micro-Sievert, ni dosis efectiva colectiva mayor a 1 Sievert/hombre, o prácticas que usen materiales radiactivos naturales a los cuales tecnológicamente no se les haya incrementado la actividad por unidad de masa.

- *Residuos de muy corta vida (VSLW):*

Son aquellos que pueden ser almacenados para su decaimiento durante un período de tiempo limitado de pocos años y subsecuentemente liberados conforme a acuerdos con la autoridad regulatoria, para disposición no controlada, uso o descarga. Esto incluye residuos radiactivos conteniendo radioisótopos de período de semidesintegración corto, frecuentemente utilizados para investigación o propósitos médicos.

- *Residuos de muy bajo nivel (VLLW):*

Aquellos que no cumplen con el criterio de exención pero que no necesitan una contención y aislamiento de alto nivel y, por lo tanto, se pueden disponer en instalaciones en superficie, tipo rellenos sanitarios, con limitado control regulatorio. Tales instalaciones pueden contener, además, otros residuos riesgosos. Residuos típicos en esta clase incluyen suelos y basuras con muy baja concentración de actividad.

- *Residuos de baja actividad (LLW).*

Requieren un tiempo de aislamiento del mismo orden o menor que el de la vida útil de las instalaciones que los generan (de algunas decenas de años). En esta categoría se encuentran la mayoría de los residuos sólidos que se producen durante la operación de instalaciones nucleares y por usuarios de radioisótopos, por ejemplo, materiales descartables: papeles, plásticos, telas, etc. Los residuos de baja actividad y período corto, son aquéllos que contienen material radiactivo con períodos de semidesintegración relativamente corto (menores de 30 años) y contienen radionucleidos emisores beta-gamma. Otra característica importante es que no generan calor. Estas características hacen que el máximo tiempo que deba asegurarse el control de su liberación al medio ambiente sea de unos 50 o 60 años para los residuos de baja actividad, lapso compatible con la experiencia humana y su historia.

Las barreras consideradas adecuadas para su aislamiento son:

- Acondicionamiento en bolsas plásticas dentro de tambores metálicos.
- Disposición en trincheras de escasa profundidad, ubicadas en formaciones geológicas adecuadas, recubriéndolas con barreras múltiples apropiadas.
- Barrera física que impida el acceso del público a la zona de eliminación durante el período de control institucional.

Aquellos residuos que contienen materiales radiactivos sobre los niveles de liberación, pero con cantidades limitadas de radiactividad de larga vida, requieren de aislamiento y contención por períodos de unos pocos cientos de años y se pueden disponer en instalaciones cercanas a la superficie. Cubren un amplio rango de materiales, incluyendo radioisótopos de corta vida pero altos niveles de actividad y contenido de radioisótopos de larga vida en niveles de actividad muy bajos.

- *Residuos de media actividad (ILW).*

Los tiempos de aislamiento son superiores que los de la vida útil de las instalaciones que los producen, de unos 300 años, correspondiendo a 10 períodos de semidesintegración, pero no mayor que la vida útil de ciertos materiales, tales como el hormigón o compuestos orgánicos, fácilmente utilizables como barreras de ingeniería. Dentro de esta categoría se incluyen las resinas, barros y filtros del circuito primario de centrales nucleares y las fuentes de uso médico e industrial en general. Las barreras consideradas adecuadas para este tipo de residuos son:

- Inclusión en una matriz estable (por ejemplo, cemento, polímeros, bitumen).
- Disposición en sistemas con barreras de ingeniería apropiados (por ejemplo, hormigón) superficiales o de escasa profundidad, a fin de garantizar su integridad e impermeabilidad por 100-200 años.
- Relleno de los sistemas de depósito con cemento.
- Emplazamiento de los sistemas de depósito en formaciones geológicas que aseguren una demora en la liberación de los materiales radiactivos superior a la centena de años [6].

Algunos ejemplos de radionucleidos contenidos en los residuos de baja y media actividad son el  $^{137}\text{Cs}$ , el  $^{90}\text{Sr}$  y el  $^{60}\text{Co}$ . Aquellos que contienen particularmente radioisótopos de larga vida, requieren una contención y aislamiento de alto nivel en repositorios superficiales. No es necesario proveer elementos para la disipación de calor durante su almacenamiento o la misma es limitada. Incluyen radioisótopos de larga vida, en particular emisores alfa, que no decaen a un nivel de actividad aceptable para repositorios superficiales durante el período de tiempo con control institucional y, por lo tanto, requieren disposición a mayores profundidades del orden de centenas de metros.

- *Residuos de alta actividad (HLW).*

Requieren un tiempo de aislamiento superior a algunas centenas de años. Los residuos de esta categoría son los que provienen de la primera etapa de extracción del reprocesamiento de los elementos combustibles irradiados o, incluso, estos mismos elementos dispuestos en contenedores apropiados (en los países que escogieron la estrategia del ciclo abierto del combustible nuclear). Los residuos de alta actividad y período largo son los que contienen material radiactivo con períodos de semidesintegración mayores a 30 años y que superan en algunos casos los miles de años. Contienen radionucleidos emisores alfa de vida larga. Esta circunstancia obliga a asegurar el control de su dispersión en el medio ambiente durante centenas de miles de años, lo que constituye un gran desafío tecnológico.

Se consideran adecuadas las siguientes barreras:

- Inclusión de los residuos en una matriz estable: de muy baja tasa de disolución, alta tasa de disipación térmica, resistente a las radiaciones y a los impactos térmicos y mecánicos. Entre las matrices con estas características la más estudiada (e incluso ya utilizada a escala industrial) es el vidrio borosilicato; otras alternativas en desarrollo son materiales cerámicos, esferas de vidrio dispersas en matriz metálica, roca sintética, etc. En el caso de disposición directa de elementos combustibles irradiados el óxido de uranio formaría una matriz adecuada para la contención de los productos de fisión.

- Contenedor, que garantice la aislación absoluta de los residuos durante los primeros 1000 años de depósito, para lo cual se utilizan contenedores compuestos por más de un material, actuando alguno de ellos como blindaje contra las radiaciones.

- Disposición en una formación geológica estable, en profundidad. Una de las características más importantes que debe reunir, a fin de garantizar el aislamiento seguro, es que su conductividad hidráulica debe ser muy baja (del orden  $10^{-9}$  m.s<sup>-1</sup> o menor).

- Relleno de las instalaciones excavadas a fin de restituir al medio geológico las características mecánicas e hidrológicas. Para este fin se utilizan materiales arcillosos (tipo bentonita), que poseen una elevada capacidad de retención de radionucleidos y constituyen amortiguadores geoquímicos.

Aquellos con niveles de radiactividad suficiente como para generar cantidades de calor significativas por decaimiento radiactivo, o con grandes cantidades de actividad de larga vida, necesitan ser considerados en el diseño de la instalación de disposición. La disposición en formaciones geológicas profundas (cientos de metros o más) y estables es la opción a adoptar para una gestión a largo plazo.

### 1.1.2. Según su estado físico.

Los residuos pueden estar en diferentes estados: gaseosos, líquidos o sólidos. Los residuos en forma gaseosa son provenientes de la ventilación de las instalaciones, manipulación de materiales radiactivos, entre otros; los residuos líquidos proceden del reprocesado del combustible gastado y, por último, los residuos sólidos son producidos en las plantas nucleares y pueden dividirse en residuos combustibles y no combustibles (metales) [3]. Este criterio es importante para definir el tratamiento y/o acondicionamiento que reciben los residuos radiactivos.

Una vez tratados y acondicionados los residuos radiactivos se pueden clasificar en residuos sólidos acondicionados y residuos sin acondicionar. Los residuos sólidos sin acondicionar pueden ser compactables (papel, plástico, vidrio, textil, filtros), no compactables (metal, madera), estructurales, húmedos (barros, resinas de intercambio

iónico) o biológicos, y los residuos líquidos pueden ser acuosos u orgánicos. Además, debemos considerar las fuentes de radiación que ya han completado su etapa de decaimiento.

### 1.1.3. Según el tipo de radiación emitida.

Los radionucleidos contenidos en los residuos radiactivos pueden desintegrarse de diferentes formas, dando lugar a distintas emisiones. Desde este punto de vista, los residuos radiactivos se clasifican en emisores  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  y de neutrones. Debido a que cada tipo de radiación interactúa de distinta forma con la materia, presentando diferentes alcances en el medio irradiado, este criterio condiciona las barreras de protección, el manejo de los residuos y, en general, la exposición a las radiaciones en el lugar de almacenamiento. En la tabla 1.1 se muestra una clasificación de residuos según su radiación emitida.

**Tabla 1.1**  
Clasificación de radionucleidos según su radiación

Categoría	Dosis de radiación en la superficie, D (mSv/h)	Tipo de radiación	Observaciones
1	$D \leq 2$	$\beta$ - $\gamma$ , $\alpha$ insignificante	Blindaje: No
2	$2 < D \leq 20$	$\beta$ - $\gamma$ , $\alpha$ insignificante	Blindaje: Si Pb o Concreto
3	$D > 20$	$\beta$ - $\gamma$ , $\alpha$ insignificante	Blindaje: Si Protección adecuada
4	Actividad expresada en $\text{Bq/m}^2$	$\alpha$ , $\beta$ - $\gamma$ insignificante	Sin riesgo de criticidad

### 1.2. Características de las resinas de intercambio iónico.

Las resinas poliméricas de intercambio iónico son empleadas actualmente en forma difundida en todo el mundo para la purificación de agua en los circuitos primario y secundario de las centrales nucleares. Estas resinas de intercambio iónico, cuando se agotan, constituyen una categoría especial de los residuos radiactivos debido a su naturaleza orgánica y a los altos niveles de radioactividad asociada a ellas.

Las resinas intercambiadoras de iones son polímeros capaces de intercambiar iones particulares del polímero con iones de una solución que pasa a través de ella; con enlaces cruzados, conexiones entre largas cadenas de carbono [7]. Son estructuras que contienen grupos aniónicos polares fijos cuyas cargas negativas son balanceadas por cationes [8]. Las resinas de intercambio iónico pueden clasificarse en dos categorías básicas, resinas sintéticas orgánicas y resinas sintéticas inorgánicas (zeolitas). Las resinas sintéticas orgánicas son las más comercializadas, típicamente consisten en poliestireno reticulado con divinilbenceno (DVB). El grado de entrecruzamiento determina las propiedades de hinchazón de la resina, dureza y fuerza mecánica [9]. La capacidad de intercambio de la resina es determinada por los grupos iónicos fijos. Las

resinas catiónicas pueden ser de las formas de ácido fuerte y débil, y las resinas aniónicas pueden ser bases fuertes o débiles. Las resinas de ácido fuerte y débil son las más usadas comúnmente por su capacidad de disociarse.

Si la resina es un polímero orgánico, puede ser quemado u oxidado térmicamente por diversos medios. Si la resina es una zeolita u otro polímero inorgánico, los tratamientos térmicos no son aplicados generalmente.

Las resinas se producen en forma de perlas con diámetros entre 0,35 mm a 1,15 mm y en forma de polvo con tamaño de partículas de 5-130  $\mu\text{m}$  [10]. Cada perla tiene una estructura de finos poros que retienen el agua por el mecanismo de capilaridad. Cuando la resina absorbe agua se expande de manera significativa, pudiendo causar altas tensiones mecánicas (ocasionando inaceptable resistencia mecánica), según el tipo de almacenamiento y las condiciones de inmovilización seleccionadas. Generalmente se utilizan en columnas que pueden configurarse como columnas de cationes o aniones, o como una mezcla homogénea de ambos tipos en una misma columna. Las soluciones iónicas se pasan a través de estas columnas de purificación.

La mayor cantidad de resinas agotadas se genera en el tratamiento de agua de refrigeración durante la operación de los reactores en plantas nucleares. Naturalmente, la cantidad de resinas agotadas generadas en los procesos de purificación del agua, varía según el tipo de reactor. La siguiente lista representa los usos típicos de resinas de intercambio iónico en sistemas de refrigeración por agua, en plantas de energía nuclear.

- Limpieza continua del refrigerante en los reactores PWR, PHWR y BWR;
- Purificación del condensado o del agua de alimentación en el BWR;
- Control de la reactividad, por ejemplo, por la eliminación de boro en reactores moderados por agua pesada y los PWR;
- Purificación de diversas corrientes de efluentes de otros sistemas de reactores. Esto incluye las corrientes de agua provenientes de procesos químicos, por ejemplo, descontaminación y desagües de laboratorio, residuos de descontaminación personal, así como de pisos;
- La limpieza de las piscinas de almacenamiento de combustible gastado [10].

La mayor actividad se encuentra en las resinas utilizadas para la limpieza de los circuitos primarios de todos los tipos de reactores refrigerados por agua. Estas impurezas son generados por:

- Difusión de los productos de fisión, en particular el cesio, a través del revestimiento;
- Filtración de los elementos combustibles y el transporte de productos de fisión en el refrigerante por la presión interna;
- Disolución del material activado en el núcleo según la solubilidad en el agua refrigerante del primario;
- Activación de productos de corrosión de otras partes del circuito primario de acuerdo a su concentración, la activación de la sección transversal y flujo de neutrones [10].

Las resinas agotadas generadas a partir de plantas de energía nuclear, contienen una gran variedad de contaminantes incluyendo radionucleidos, metales y productos químicos tóxicos. Los radionucleidos principales en resinas agotadas incluyen,  $^{14}\text{C}$ ,  $^{51}\text{Cr}$ ,  $^{55}\text{Fe}$ ,  $^{60}\text{Co}$ ,  $^{58}\text{Co}$ ,  $^{65}\text{Zn}$ ,  $^{89}\text{Sr}$ ,  $^{90}\text{Sr}$ ,  $^{95}\text{Zr}$ ,  $^{106}\text{Ru}$ ,  $^{124}\text{Sb}$ ,  $^{125}\text{Sb}$ ,  $^{131}\text{I}$ ,  $^{134}\text{Cs}$ ,  $^{137}\text{Cs}$  y el  $^{144}\text{Ce}$ . Cationes y aniones radioactivos están también presentes en los residuos de resina. Las especies que se encuentran comúnmente son Al, B, Ca, Cr, Cu, Fe, Gd, Li, Mn, Ni,

U, W, Zn, carbonato, cloruro, nitrato y sulfato.

La resina agotada, generada a partir del sistema del moderador y los sistemas de purificación del refrigerante en los reactores nucleares, contienen  $^{14}\text{C}$  a diferentes concentraciones. El principal  $^{14}\text{C}$  de producción en el reactor CANDU proviene del sistema del moderador, el transporte de calor del sistema primario, los elementos combustibles, etc. El  $^{14}\text{C}$  tiene una alta movilidad en la geosfera y la biosfera como el ion carbonato o gas de dióxido de carbono, y tiene la capacidad de ser incorporado fácilmente en los organismos a través los ciclos biológicos de carbono.

Estas resinas son eventualmente saturadas por una variedad de elementos que incluyen algunos altamente radiactivos como  $^{60}\text{Co}$  y  $^{137}\text{Cs}$ . De estos elementos, Cs es altamente soluble y, en consecuencia, posee una gran movilidad en el medio ambiente. Es por ello que resulta crítico el acondicionamiento de las resinas de intercambio. Una vez gastadas, estas resinas constituyen la mayor proporción, en términos de volumen, de los residuos radiactivos sólidos producidos por una central nuclear, es decir, representan el mayor volumen de residuos nucleares de nuestro país.

Las resina de intercambio iónico agotadas, constituyen la fracción más importante de los residuos sólidos húmedos producidos por reactores de potencia [5]. Aunque la regeneración de las resinas agotadas es posible, la opción es el acondicionamiento directamente como un residuo sólido.

En consecuencia, resulta de particular interés para la gestión de residuos radiactivos el desarrollo de nuevos métodos para su acondicionamiento y predisposición. El destino final de esos residuos tiene gran importancia ambiental y social, en especial, considerando que al día de la fecha no hay un procedimiento considerado óptimo, aceptado a nivel mundial, para la disposición final de estos tipos de materiales.

A continuación se describen las diferentes prácticas utilizadas en la gestión de las resinas de intercambio iónico gastadas en varios países:

- Bélgica: Los residuos de resinas son secados y luego se les realiza un tratamiento térmico: incineración, posteriormente las cenizas son compactadas y convertidas en "pellets" los cuales son colocados en recipientes, embebidos con cemento.
- Canadá: La mayoría de las plantas CANDU depositan el residuo de resinas húmedas, con bajo y alto contenido de  $^{14}\text{C}$ , en tanques (almacenamiento provisional).
- Finlandia, Japón y Suecia: Almacenamiento en contenedores después de un tratamiento como deshidratación, secado, compactación, etc. Y la estabilización en diversos aglutinantes como cemento, bitumen y polímeros.
- Francia: Los residuos de bajo nivel, que satisfacen los criterios de aceptación, son colocados cerca de la superficie una vez estabilizados en cemento. Recientemente, las resinas agotadas se incineran para reducir su volumen y el residuo es contenido y dispuesto cerca de la superficie.
- Alemania: Los residuos son compactados, estabilizados en cemento.
- Corea: En la actualidad se estabilizan en cemento o en matrices poliméricas.
- España: Algunos residuos de resinas han sido encapsuladas urea-formaldehído.

Debido a la mala calidad del producto, un nuevo proceso (que implica secado, compactación y cementación) ha sido implementado actualmente.

• Estados Unidos: La mayoría de los residuos de resina de intercambio iónico agotada no se estabilizan antes de su disposición. Estos residuos son típicamente secados y dispuestos en contenedores de acero al carbono o contenedores de alta integridad. Ciertas resinas agotadas han sido estabilizadas en cemento o matrices poliméricas [11].

Las dos centrales nucleares en operación en Argentina, aportan actualmente el 8% de la energía eléctrica consumida en el país y generan más del 80% del total de los residuos radiactivos. La Central Nuclear Atucha I, de 360 MWe de potencia, entró en operación en 1974 y la de Embalse, de 640 MWe, en 1984.

Ambas centrales son de tipo PHWR, consumen elementos combustibles de uranio natural o levemente enriquecido fabricados en el país y son moderadas y refrigeradas con agua pesada.

En la Argentina, hasta el 2009 se habían acumulado 80 m<sup>3</sup> de las resina de intercambio iónico agotadas a lo largo de la vida útil de la planta de energía nuclear Atucha I y 200 m<sup>3</sup> provenientes de la Central Nuclear Embalse. El volumen generado anualmente por Atucha I es de 2 m<sup>3</sup> y por Embalse es de 4 m<sup>3</sup>. Teniendo un total de residuos de resinas agotadas de 300 m<sup>3</sup> en la actualidad listos para ser tratados adecuadamente. Estos residuos fueron considerados de nivel intermedio debido al contenido de emisores alfa, además de otros nucleídos, principalmente <sup>137</sup>Cs, <sup>60</sup>Co y <sup>90</sup>Sr [6]. Los principales problemas en esta categoría de residuos surgen durante los cambios de los simples métodos de inmovilización (con la participación de cemento, asfalto o matrices poliméricas) a los métodos de reducción de volumen, es decir, alta temperatura de procesamiento y la oxidación de las resinas usadas. Los problemas están relacionados con la liberación de radionucleidos (por ejemplo <sup>14</sup>C) en la fase gaseosa y el riesgo de propagación de éstos en el medio ambiente.

En la actualidad se utiliza el encapsulado en cemento, el cual no es adecuado para algunos tipos de desechos de nivel intermedio como resinas de intercambio iónico, líquidos orgánicos y residuos metálicos. La retención de los radionucleidos, sobre todo el cesio, en la matriz de cemento es insignificante. La absorción de cesio en el cemento es baja y la difusividad de cesio en la hidratación del cemento es alta [7].

El encapsulado polimérico es un enfoque alternativo a este problema, ya que los factores causantes de la corrosión, agrietamiento y la generación de hidrógeno están ausentes debido a la naturaleza del polímero. Un método novedoso para la inmovilización de las resinas de intercambio, que ha sido muy poco explorado, es el empleo de diversas resinas poliméricas termoestables (“thermosets”). Un proceso posterior de pirólisis puede convertir el bulto obtenido en un compuesto de carbono.

### ***1.3. Alternativas para el tratamiento de las resinas de intercambio iónico.***

Hay una gran variedad de materiales y procesos disponibles para la inmovilización y acondicionamiento de las resinas de intercambio iónico agotadas [12].

Los objetivos de la inmovilización es obtener un residuo que tenga las siguientes propiedades:

- Resistente a la lixiviación, para que la liberación de radionucleidos sea lenta, incluso en contacto con agua;

- Estabilidad física, química y mecánica, para su apropiada manipulación, transporte y disposición final [12].

Los métodos de procesamiento de las resinas de intercambio agotadas, pueden dividirse en métodos no destructivos, donde se somete a las resinas a ser inmovilizadas en la matriz orgánica o inorgánica, y los métodos destructivos con la destrucción parcial o total de las resinas. Los métodos no destructivos se caracterizan por el aumento de volumen. Los métodos destructivos incluyen la incineración, pirolisis, por lo general acompañada por importante reducción del volumen (decenas de veces) de los residuos radiactivos que se acondicionan [6].

### *1.3.1. Métodos no destructivos para la inmovilización de resinas de intercambio iónico.*

#### *1.3.1.1. Secado y evaporación.*

El secado y la evaporación se utilizan generalmente como una técnica para eliminar el agua libre. Puede ser utilizado para los residuos sólidos que contiene una cantidad significativa de agua (secado) o por corrientes de desechos acuosos, resultando en un concentrado que contiene la mayor parte de la radiactividad (evaporación). En el caso de la evaporación, el residuo de resinas se calienta, también el calor se puede aplicar en el proceso de secado.

Para algunos residuos radiactivos orgánicos, los procesos de secado y evaporación pueden ser adecuados antes de su posterior tratamiento o la inmovilización. Por ejemplo, las resinas de intercambio iónico se pueden secar antes de la inmovilización en una matriz para convertirlo en un sólido monolítico.

La evaporación es una técnica útil para reducir el volumen de las corrientes de desechos acuosos que también contienen materiales orgánicos. Sin embargo, el uso a gran escala de la evaporación necesita ser evaluado desde el punto de vista de la economía y su impacto en la seguridad radiológica. Con el uso de evaporadores pueden resultar residuos secundarios (por ejemplo, filtros de aire), que también requieren tratamiento y disposición.

La técnica de secado es generalmente bastante simple de usar y da lugar a pequeñas cantidades insignificantes de residuos secundarios. La evaporación es más compleja, en las descargas al medio ambiente así como la producción de algunos residuos secundarios.

#### *1.3.1.2. Compactación.*

La compactación es una técnica antigua que se utiliza ampliamente. El objetivo principal de la compactación es reducir el volumen. Normalmente se hace con el residuo sin ningún tratamiento anterior, en tambores de acero de paredes delgadas. La reducción del volumen alcanzado es fuertemente dependiente de la naturaleza de los residuos que se compactan y de la fuerza que se utiliza en la compactación. En la mayoría de los casos es necesario un procesamiento adicional. Los gases comprimidos y materiales explosivos deben ser excluidos antes de la compactación. Los polvos en grandes

cantidades o artículos voluminosos son poco adecuados para formar un monolito cohesivo en la compactación, y este último puede incluso dañar el compactador.

En Francia, los residuos de actividad intermedia procedentes del reprocesado del combustible gastado, son súper-compactados en tambores de 200 l que luego son colocados en un recipiente de 870 l y el conjunto es encapsulado dentro de una matriz de bitumen o cemento.

Una amplia gama de residuos sólidos orgánicos pueden ser compactados. Esto reduce el volumen, el líquido libre se presiona hacia fuera y los vacíos (huecos) se eliminan. Equipos de súper-compactación tienen un alto costo de capital. Los residuos secundarios, por ejemplo los líquidos, deben ser tratados adecuadamente.

#### *1.3.1.3. Inmovilización directa.*

La inmovilización de los residuos se ha convertido en un paso importante en el campo de la gestión de los mismos y la filosofía de la preservación del medio ambiente. En la técnica de inmovilización directa, los residuos se mezclan directamente con el material aglutinante, donde el producto original no cambia, pero es totalmente incorporado y aislado del entorno. La inmovilización es el proceso de incorporación de residuos, en este caso la resina de intercambio catiónica, en un material que cumple la función de matriz solidificándose directamente en contenedores para su disposición final [13].

Hay una amplia gama de materiales disponibles, la selección de cualquier material en particular se rige por la composición de los residuos, el grado y tipo de tratamiento previo a la etapa de acondicionamiento. Por ejemplo, los residuos que contienen compuestos que retardan el fraguado del cemento, como son los boratos y citratos, pueden requerir un pretratamiento, por ejemplo, la precipitación antes del encapsulado en cemento [9].

Las matrices de inmovilización utilizadas actualmente son cemento, bitumen y polímeros. Los materiales utilizados como matrices deben adaptarse a:

- La radiactividad de los componentes en el residuo (tipos y vida media de radionucleidos, actividades específicas, niveles de radiación, etc);
- Las propiedades físicas y químicas del residuo;
- El comportamiento del bulto con respecto a las condiciones de disposición.

#### *1.3.1.3.1. Encapsulado en cemento.*

La técnica de inmovilización de los residuos radiactivos en cemento ha sido utilizada en la industria nuclear durante más de 40 años [13]. El objetivo de la solidificación es aislar los iones radiactivos, o los residuos peligrosos, del medio ambiente por medio de la incorporación de cemento como matriz, donde los residuos se encuentran físicamente contenidos. El cemento tiene la capacidad de reaccionar con el agua en condiciones ambientales formando un producto endurecido. El objetivo es obtener un producto monolítico [12].

En particular, para las resinas, las principales investigaciones se centran en el aumento de carga de la resina agotada, la reducción de radionucleidos lixiviados, mejorar la

fuerza de compresión soportada por la matriz y el control del calor de hidratación durante el cementado [14].

Los cementos inorgánicos son considerados atractivos para la solidificación de residuos, debido a que satisfacen un gran número de requerimientos de procesos y productos. Estos incluyen:

- Los cementos tiene excelentes propiedades para la retención de actínidos;
- Los cementos son adecuados para el acondicionamiento de residuos según su composición desde sólidos secos a lodos húmedos;
- Tiene excelente estabilidad térmica debido a su calor específico alto y la no inflamabilidad natural de estos materiales;
- Solidificación en cemento es simple y la temperatura de procesos es baja.

Para la cementación contribuye el hecho de ser un proceso bien conocido y accesible en términos económicos. El cemento como tecnología de solidificación tiene muchas ventajas, tales como el requerimiento de equipos simples y de fácil ampliación, la temperatura de trabajo es baja, y su bajo costo de procesamiento [14].

Es esencial en la gestión de residuos radiactivos poder obtener, mediante experiencias, una estimación de las cantidades de radionucleidos que pueden ser lixiviados cuando se ponen en contacto con el agua. Sin embargo, el cemento no es una matriz totalmente adecuada para la retención de especies catiónicas altamente solubles y móviles como  $^{137}\text{Cs}^+$  [15, 16].

Por otra parte, la principal desventaja de la cementación es un incremento de aproximadamente tres veces en los volúmenes de residuos. Para la cementación de las resinas de intercambio, una desventaja es que dichas resinas pueden absorber agua del ambiente con el que está en contacto y esto producirá una inflamación de las partículas de resina produciendo microfisuras o, incluso, grietas en el cemento [13, 17, 18].

Los cementos inorgánicos más comunes, basados en calcio y silicatos, son llamados "Portland cements" y los compuestos de aluminatos de calcio, son llamados "high alumina cements".

#### *1.3.1.3.2. Encapsulado en bitumen.*

Como el cemento, el bitumen ha sido aplicado con éxito a escala industrial desde hace muchos años en diferentes países, como matriz de inmovilización de residuos radiactivos.

El bitumen es el nombre que se le da a un amplio rango de hidrocarburos de alto peso molecular (material termoplástico), que se obtiene como residuo de la destilación de petróleo o en el refinamiento del alquitrán de hulla, y puede comportarse de forma mecánica, ya sea como un sólido o un líquido viscoso [12, 13].

Las principales ventajas del bitumen como matriz para la incorporación de residuos radiactivos son:

- Su insolubilidad en agua;
- Su alta resistencia a la difusión de agua;
- Su inercia química;

- Su alta capacidad de incorporación, que lleva a altos factores de reducción de volumen;
- Alta plasticidad;
- Buenas propiedades reológicas;
- Buen comportamiento en el envejecimiento;
- Buena estabilidad a la radiación.

Como es un material orgánico, el bitumen tiene las siguientes desventajas,

- El decrecimiento de la viscosidad en función de la temperatura;
- Es combustible, aunque no es fácilmente inflamable, depende del tipo de bitumen;
- Posibilidad de interacciones químicas con algunos componentes del residuo (nitratos, nitritos, etc);
- Baja conductividad térmica [9].

Los procesos de bituminización pueden ser por lotes o continuos. Los procesos por lotes por lo general consisten en secar la resina y mezclarla con el bitumen fundido (200 °C). Los procesos continuos requieren la introducción de la resina como una suspensión, en un equipo capaz de mezclarlo con el bitumen al mismo tiempo, la mezcla que fluye en el equipo pasa a los contenedores donde se solidifica [12,13].

Cabe destacar que la baja temperatura de fusión y la posibilidad de combustión en el caso de incendio accidental, han conducido a algunos países a evitar el uso de bitumen como matriz de solidificación [13].

#### *1.3.1.3.3. Encapsulado en polímero.*

La inmovilización de resina de intercambio iónico en polímeros es usada en muchas instalaciones en todo el mundo. Se utilizan diferentes tipos de polímeros, por la sencillez del proceso y la calidad del producto final.

Entre los polímeros más utilizados se encuentran las resinas epoxi, poliéster, polietileno, poliestileno y copolímeros, urea formaldehído, poliuretano. Estos polímeros son considerablemente más caros, tienen la ventaja de ofrecer una mayor resistencia a las fugas de los radionucleidos y son a su vez químicamente inertes [5,19].

Los polímeros se clasifican en dos categorías principales: los polímeros termoplásticos y los polímeros termoestables. Los polímeros termoplásticos se ablandan (o funden) con la aplicación del calor. Se suministran generalmente en una forma sólida y se calientan cuando se juntan con los residuos.

Los **polímeros termoestables** son manejados en forma líquida y luego se polimerizan a una forma sólida utilizando un catalizador y/o calor después que se haya adicionado el residuo. Los materiales termoestables se han convertido en los más utilizados debido que tienen la capacidad de poder ser procesados a temperatura ambiente.

En general, los procesos de polímeros son en lotes. Cada partícula de resina de intercambio se cubre con la matriz (polímero). En la mayoría de los casos no hay enlace químico entre el polímero y la resina de intercambio. A su vez, las resinas de intercambio pueden interferir con la química de la polimerización, un ejemplo de ello son las resinas que contienen ácido bórico ya que retrasa el proceso de curado. Tanto los

polímeros como el bitumen, se degradan con la radiación. Éste es un gran inconveniente en cuanto a la estabilidad del monolito ya que deben utilizarse procesos adicionales para evitar esta degradación [18].

El polímero más utilizado para inmovilizar resinas de intercambio iónico agotadas es el epoxi (como Araldite). Estas resinas son polímeros termoestables, versátiles y de importancia comercial, debido a su baja viscosidad y mediante la mezcla con un agente de curado, se puede obtener un sólido insoluble y de geometrías diversas. La relación entre temperatura y tiempo de curado es muy importante para el procesamiento de las resinas epoxi [20].

Como se muestra en la bibliografía, el objetivo es desarrollar un método de acondicionamiento adecuado para la gestión de resinas, obteniendo como producto una forma de los residuos con un buen estado químico y propiedades mecánicas, con carga de residuo alta.

### *1.3.2. Métodos destructivos para la inmovilización de resinas de intercambio iónico.*

Los métodos destructivos para el tratamiento de las resinas de intercambio agotadas, son aplicados intencionalmente para cambiar las propiedades químicas y/o físicas de las resinas agotadas, preparándolas para su disposición final.

#### *1.3.2.1. Incineración.*

Las resinas de intercambio iónico gastadas pueden ser incineradas con otro residuo combustible, o en un incinerador utilizado solamente para este propósito.

La incineración es un proceso de reacción exotérmica que utiliza calor y oxígeno para destruir la materia orgánica a través de la combustión, resultando la oxidación de la materia prima inicial. Es decir, los productos finales de la combustión son los óxidos de los elementos del residuo [17]. Varios sistemas comerciales se han desarrollado capaces de incinerar las resinas de intercambio iónico. Estos sistemas incluyen el horno rotatorio, incineradores de lecho fluidizado y un dispositivo de aire caliente.

Los incineradores utilizados para el tratamiento de las resinas suelen ser más complicados que los convencionales, asociados a la combustión de la resina y los gases de escape.

Además, los radionucleidos como el cesio y rutenio, son volátiles a temperaturas superiores a los 800 °C, complicando el tratamiento de los gases de salida. El tritio y el  $^{14}\text{C}$  pueden también estar presentes en el gas de salida.

Este proceso se encuentra en uso en un gran número de países como Francia, Estados Unidos, Canadá, Austria, Bélgica, entre otros [21].

Por su parte, mediante la incineración se obtienen grandes reducciones de volumen (factor de reducción 30 a 100 veces) y de masa, pero el proceso resulta de compleja implementación ya que debe tratar gases radiactivos y prevenir la contaminación debida a la gran movilidad de las cenizas resultantes, las que luego deberán ser cementadas para su inmovilización.

### 1.3.2.2. Pirólisis.

El proceso de pirólisis es un proceso térmico de baja temperatura que opera en un rango de 500°C a 700°C. Se basa en la descomposición térmica de materiales orgánicos en una atmósfera deficiente de oxígeno o atmósfera inerte, para destruir los residuos y convertirlos en un residuo inorgánico. Es un proceso endotérmico y necesita una fuente continua de calor para mantenerlo [13].

Durante el proceso térmico de pirólisis en atmósfera de gas inerte, las resinas se degradan y las largas cadenas del polímero se disocian en un residuo sólido (un tercio del peso de la resina) y una fracción de gas-vapor (dos tercios del peso de la resina). El gas inerte más utilizado en las experiencias es el nitrógeno [22].

Las ventajas del proceso de **pirólisis** son: una importante reducción de volumen de los residuos (factor de 10), un producto biológica y químicamente estable, una retención casi total de los no volátiles en el producto final (factor  $10^6$  de retención) [13, 4]. Otra ventaja es la reducción de los problemas de corrosión, debido a que en este proceso se trabaja con temperaturas más bajas que el proceso de incineración.

La pirólisis también se puede aplicar con los procesos de oxidación para reducir aún más la cantidad de residuos [23]. El material que queda después del proceso de pirólisis es una sustancia de carbono, llamado "char". Debido a la reducción de volumen, la cantidad de resina que puede ser incorporada en una matriz de acondicionamiento es mayor que la carga de la resina no pirolizada [21].

Basados en esta tecnología, el proceso thermal organic reduction (THOR) ha sido desarrollado y patentado por Studsvik, que utiliza un concepto de pirólisis reformada.

### 1.3.2.3. Vitrificación

La vitrificación implica la combinación de los residuos con vidrio, formando compuestos a altas temperaturas. Usualmente, esto produce una solución de radionucleidos en una matriz vítrea que es vertida en un recipiente que permite enfriarse formando un monolito sólido [21].

La vitrificación es un proceso similar a la incineración de resinas, en la que el contenido de materia orgánica se oxida dando dióxido de carbono y agua. Los procesos de vitrificación requieren un alto capital y los hornos de fusión tienen una vida útil relativamente corta (alrededor de cinco años). Dichos procesos operan a temperaturas entre los 1100 °C y los 3000 °C, dependiendo de la composición de los residuos y los aditivos de vidrio que se utilicen.

La vitrificación se puede utilizar como tratamiento secundario. La ceniza residual del proceso de incineración o pirolisis puede ser inmovilizado por vitrificación. La vitrificación es un proceso atractivo ya que el volumen se reduce en un 70%-80%, la gran reducción de volumen permite grandes ahorros asociados a los costos de eliminación y/o almacenamiento [24].

Las principales ventajas del proceso de vitrificación son la obtención de un residuo fuerte, adecuado para almacenamiento y disposición a largo plazo. Debido a la destrucción total del material orgánico, este proceso puede ser aplicado a un amplio rango de residuos sólidos y líquidos.

En estas circunstancias, y debido a que los tres métodos más difundidos a nivel internacional poseen desventajas significativas, resulta necesario implementar alternativas para el acondicionamiento y predisposición de las resinas de intercambio iónico gastadas, lo cual provocaría ciertamente un avance en lo concerniente a la disminución del volumen de residuos y una mejora sustancial en la seguridad de la gestión de los mismos.

#### *1.3.2.4. Tratamiento con plasma.*

El tratamiento con plasma utiliza un arco eléctrico para generar una temperatura mayor que 20000 °C. Esta temperatura hace que la estructura molecular de los materiales se descomponga en sus átomos constituyentes. El arco eléctrico puede ser generado por una antorcha de plasma convencional (utilizada en muchos procesos industriales) o por una o más electrodos de grafito.

El proceso puede ser aplicado para vaporizar materia orgánica (y otros volátiles) y para fundir los constituyentes metálicos o inorgánicos que se encuentran en los residuos radiactivos. Las condiciones de vaporización se pueden cambiar partiendo de un plasma de gas reductor (por ejemplo Ar o N<sub>2</sub>) y modificando a uno oxidante (por ejemplo aire, O<sub>2</sub>).

Este es un procedimiento de múltiples pasos con el objetivo de eliminar los compuestos químicos y la radiactividad liberada en el gas de salida, a niveles que cumplan con seguridad convencional y regulaciones radiológicas. Los residuos (metal fundido y/o escoria) que contienen la mayor parte de la radiactividad, se transfieren a un recipiente externo y son enfriados. En general, forman fases sólidas que se consideran directamente adecuadas para el almacenamiento y la disposición.

Las ventajas generales del proceso de tratamiento por plasma, son similares a los del proceso de vitrificación. Se produce una forma de residuos sólidos adecuados para el almacenamiento o disposición a largo plazo, dando como resultado la destrucción total del material orgánico, pudiendo aplicarse a una amplia gama de residuos líquidos y sólidos. A diferencia de otras formas de tratamiento térmico, el tratamiento con plasma no requiere ninguna separación previa de diferentes residuos. A su vez, el proceso tiene un costo elevado para construirlo y operarlo [21].

#### *1.3.2.5. Oxidación de sales fundidas*

Las especies orgánicas se oxidan en un baño de sales alcalinas, fundidas a temperaturas comprendidas entre 500 y 950 °C. Los componentes orgánicos reaccionan con oxígeno para producir dióxido de carbono y agua, y los residuos de componentes inorgánicos formados (incluidos las especies de actínidos) están contenidos dentro de la sal fundida.

Las ventajas generales del proceso de oxidación de sal fundida, son la destrucción completa del material orgánico (incluso complejos compuestos poli-aromáticos que son difíciles de destruir con otros métodos), la operación a una temperatura más baja que la vitrificación, el plasma o sistemas convencional de incineración, y da lugar a dioxinas despreciable y la producción de furano, quedando las especies radiactivas capturadas en el baño de sal. El proceso se encuentra todavía en la fase de desarrollo, tiene un alto

costo de capital y requiere técnicas especializadas para un adecuado acondicionamiento del producto de sal.

#### 1.3.2.6. Oxidación húmeda.

La técnica de oxidación húmeda utiliza las sales solubles de elementos redox sensibles, con peróxido de hidrógeno o aire / oxígeno, para efectuar la reacción de oxidación de la cadena de materiales orgánicos, produciendo dióxido de carbono, agua y sales inorgánicas. Finalmente, la estructura original de carbono orgánico será convertida en una reacción análoga a la incineración. Esta reacción química básica se ha desarrollado mucho desde entonces, y hoy es de aplicación en el tratamiento de material orgánico radioactivo.

La oxidación húmeda se puede aplicar a bajas temperaturas y presiones, generalmente, utilizando peróxido de hidrógeno ( $H_2O_2$ ) con un catalizador, o en alta temperaturas y presiones usando oxígeno o aire comprimido como oxidante. El método se aplica a los residuos líquidos o residuos de partículas pequeñas (por ejemplo resinas de intercambio iónico o de lodo). Una vez iniciada, la reacción de oxidación es generalmente exotérmica.

El proceso puede llevarse a cabo con una planta de tratamiento móvil, y puede ser implementado con un equipo simple a baja temperatura y presión. Por razones de seguridad, el contenido de  $H_2O_2$  no debe exceder de aproximadamente 6%. Cuando se necesitan altas temperaturas, los sistemas requieren aleaciones especiales para mantener altas presiones y resistir el ataque corrosivo. Todo ello implica contar con altos niveles de mantenimiento.

#### 1.3.2.7. Oxidación de agua supercrítica.

La técnica de oxidación de agua supercrítica utiliza las propiedades del agua por encima de su temperatura y presión críticas (374 °C y 22 MPa) combinado con el aire, para oxidar materia orgánica, produciendo dióxido de carbono y agua con componentes inorgánicos, dando lugar a precipitados insolubles. La oxidación en agua supercrítica puede ser considerada como una forma avanzada de oxidación húmeda.

En estas condiciones, el agua actúa como un líquido no polar y todo el material orgánico se vuelve soluble. Este agua supercrítica puede mezclarse con el oxígeno en cualquier proporción, y al aumentar la temperatura y la presión a 400 °C y 25 MPa, respectivamente, toda la materia orgánica se vuelve inestable. En general, los metales se convierten en sus óxidos y precipitan a partir del fluido supercrítico.

Esta técnica puede proporcionar oxidación rápida y eficiente, de materiales orgánicos en medios acuosos sin la generación de  $NO_x$  o  $SO_x$ . Es un medio eficaz de separar metales pesados disueltos y productos de fisión de soluciones acuosas diluídas, pudiéndose aplicar en una planta de tratamiento móvil. Sin embargo, la alta presión y temperatura pueden limitar el tamaño máximo del equipo. Los sistemas están limitados generalmente a soluciones de procesamiento y suspensiones que contienen compuestos orgánicos 2-25% con partículas que no excedan de 100mm de diámetro. La oxidación es exotérmica y el proceso debe ser controlado para asegurar que no se produzca un aumento excesivo de temperatura. El producto inorgánico forma lodos concentrados que tendrán que ser efectivamente inmovilizados.

### 1.3.2.8. Tratamiento biológico.

La técnica de tratamiento biológico utiliza la capacidad de las bacterias para metabolizar y digerir los componentes orgánicos de los desechos. Con condiciones aeróbicas, el producto gaseoso es el dióxido de carbono, pero si las condiciones son anaeróbicas se puede producir una mezcla 50:50 de dióxido de carbono y metano. El material inorgánico permanecerá asociado con la biomasa.

Se utiliza bacterias preseleccionados a 35 °C para hidrolizar solventes orgánicos de baja actividad y absorber cualquier resto de productos que no sean dióxido de carbono y agua, sobre un sustrato de sílice que luego puede ser eliminado en una instalación de disposición final de residuos de bajo nivel.

Cabe señalar que el tratamiento de los residuos orgánicos sólo es adecuado para un volumen bajo, y para corrientes de baja concentración. El tratamiento no es muy adecuado para mezcla de residuos, y es necesario un tratamiento posterior y la eliminación de la biomasa y de un gran volumen de líquido. Si el residuo contiene  $^{14}\text{C}$  o tritio, los productos gaseosos se activan, y requieren una gestión adicional. La técnica no se recomienda para la destrucción de los residuos sólidos orgánicos.

### 1.3.2.9. Tratamiento termoquímico.

Este proceso utiliza un polvo metálico "combustible", tales como aluminio o magnesio, que interactúa con los residuos tanto química como físicamente, mediante una reacción con el agua presente en los residuos. Como resultado se obtiene la formación de hidrógeno y calor, y la combustión para destruir los materiales orgánicos, resultando en escoria sólida o ceniza. La presencia del metal en polvo en exceso, suprime la producción de gases corrosivos.

Se ha utilizado para la incineración de resinas de intercambio iónico gastadas, plásticos, residuos biológicos y médicos. Sin embargo, el producto de desecho puede ser un reto para el acondicionamiento a una forma desechable. Por razones de seguridad, la producción y la quema de gas hidrógeno requiere gran cuidado.

### 1.3.2.10. Tratamiento por microondas.

El tratamiento por microondas de los residuos orgánicos utiliza energía de microondas para calentar los residuos y destruir los componentes orgánicos. La energía de microondas puede aplicarse a los residuos en forma de lotes (en un recipiente) o en un sistema continuo de transporte (por ejemplo, una cinta transportadora). La energía causa una vibración molecular que, a su vez, calienta los residuos rompiendo los enlaces químicos orgánicos.

Los residuos grandes pueden ser triturados primero, con el fin de proporcionar una distribución más uniforme de energía. Se pueden lograr muy altas temperaturas, y el proceso produce una masa sólida inorgánica. Se ha utilizado este proceso para secar residuos húmedos (tales como resinas IX y lodos), para fundir los residuos (como plásticos), para inducir reacciones químicas que destruyan los componentes orgánicos de los residuos.

Esta es una técnica relativamente simple, que puede ser aplicada usando un equipo móvil, y tiene un alto rendimiento. Sin embargo, el producto sólido puede presentar un desafío para su posterior acondicionamiento, y los gases producidos durante el procesamiento de estos residuos pueden requerir más tratamientos previos para la aprobación de la gestión.

#### *1.3.2.11. Prensado isostático en caliente.*

El prensado en caliente de las resinas gastadas se ha aplicado recientemente como método de tratamiento en la planta de energía nuclear en Philippsburg, Alemania. En este proceso, las resinas gastadas se deshidratan primero, o se secan, hasta tener un contenido de agua residual entre 12 y 50% [13]. Las resinas de intercambio iónico gastadas también se pueden mezclar con otros residuos radiactivos, tales como lodos, con altos contenidos de agua. Dichas resinas se calientan a una temperatura específica del proceso para la etapa de prensado en caliente y luego se colocan recipientes de metal, que son automáticamente sellados y son compactados con una fuerza específica.

Un factor de reducción de 6 veces el volumen inicial, se puede lograr mediante técnicas de prensado en caliente. Los gránulos compactados deben, sin embargo, ser envasados en envases herméticos con el fin de evitar la hinchazón de las resinas debido al contacto con agua.

Los métodos más relevantes utilizados en diferentes países para el acondicionamiento de la resina de intercambio iónico en la actualidad son: secado, compactación, incineración, encapsulado en matriz de cemento, encapsulado en matrices poliméricas. En esta tesis se evaluaron las características de los diferentes métodos descritos en este capítulo para el tratamiento de resinas de intercambio iónico, con el fin de seleccionar un método que contenga las resinas de intercambio catiónico de la manera más eficiente posible.

En la actualidad se utiliza el encapsulado en cemento, el cual no es adecuado para algunos tipos de desechos de nivel intermedio como resinas de intercambio iónico, líquidos orgánicos y residuos metálicos. La retención de los radionucleidos, sobre todo el cesio, en la matriz de cemento es insignificante. La absorción de cesio en el cemento es baja y la difusividad de cesio en la hidratación del cemento es alta, por lo que el encapsulado polimérico es un enfoque alternativo a este problema, ya que los factores causantes de la corrosión, agrietamiento y la generación de hidrógeno están ausentes debido a la naturaleza del polímero. Un método novedoso para la inmovilización de las resinas de intercambio, es el empleo de diversas resinas poliméricas termoestables, evitando la dispersión de las partículas de resina de intercambio, y un proceso posterior de pirólisis puede convertir el bulto obtenido en un compuesto de carbono, teniendo como resultado una reducción de tamaño del residuo lo cual hace a este método adecuado para el tratamiento de los mismos.

#### *1.4. Propiedades de los residuos inmovilizados.*

Hay un gran número de propiedades de los residuos inmovilizados, incluyendo sus características mecánicas, químicas y térmicas, que son importantes para su almacenamiento y/ disposición a largo tiempo. Una formulación correcta del cemento tiene propiedades mecánicas muy buenas, sin embargo cuando se realiza una mala

formulación puede tener malas propiedades mecánicas, como son la baja resistencia y la tendencia a romperse.

El bitumen tiene buenas propiedades mecánicas, en cambio, cuando es sometido al calor esta forma de residuo tiende a ablandarse. A su vez, en contacto con el agua muestra una buena resistencia, pero su prolongada inmersión en agua puede conducir a la rehidratación de la resina de intercambio y, consecuentemente, provocar una falla en la matriz debida a la expansión de dicha resina.

#### *1.4.1. Propiedades mecánicas.*

En muchos casos las propiedades mecánicas son una parte importante de los criterios de aceptabilidad de almacenamiento y disposición del residuo. El residuo puede someterse a una serie de ensayos, como la fuerza de compresión, que es importante para mantener la integridad del residuo en el período de tiempo requerido. Diferentes ensayos son realizados o creados recientemente, como el envejecimiento de los residuos que han sido sometidos a diversas condiciones, como la radiación y los ciclos térmicos.

Para el caso de los polímeros, como los poliésteres, tienen una buena resistencia mecánica y no son afectados por ciclos térmicos, irradiación finita, inmersión en el agua o biodegradación. La presencia de agua o cargas mayores de resina (mayor al 50%) en la matriz, ocasionan el decrecimiento de la fuerza de compresión. Para el caso del polietileno, tiene una fuerza de compresión mayor a  $300 \text{ kg/cm}^2$ , sin embargo muestra una tendencia a ablandarse cuando está inmerso en agua.

#### *1.4.2. Resistencia a la biodegradación.*

La biodegradación es importante para el almacenamiento y/o eliminación a tiempos prolongados. Si el residuo es atacado por organismos microbianos, esto puede destruir la integridad física del residuo y liberar el contenido de radionucleidos al ambiente. Esto también puede conducir a la formación de gases, como el hidrogeno, que puede ser importante al momento del diseño de un repositorio.

Los materiales cementicios son inorgánicos y, generalmente, considerados resistentes al ataque biológico. Sin embargo, los materiales orgánicos que están contenidos dentro de la matriz, como las resinas de intercambio iónico, pueden ser biodegradados bajo ciertas condiciones [12].

Aunque son orgánicos, los polímeros generalmente no pueden ser fácilmente degradados por microbios y, por lo tanto, son usualmente considerados no biodegradables. Sin embargo, algunos polímeros pueden ser degradados por la exposición prolongada a la radiación ultravioleta.

#### *1.4.3. Estabilidad térmica.*

Hay dos consideraciones importantes para la estabilidad térmica: la producción de calor durante los procesos solidificación y los efectos de exposición al calor (o frío) luego de la solidificación del residuo.

El curado del cemento y la polimerización de los materiales termoestables son reacciones exotérmicas. En algunos casos la cantidad de calor liberado puede ser lo suficiente para afectar las propiedades mecánicas del residuo, por ejemplo si la temperatura supera los 100 °C, el agua presente en el residuo se evapora produciendo cavidades y poros en el producto final.

Las formas de cementos son no-inflamables. Los termoplásticos tienden a ser menos resistentes a los daños térmicos que los termoestables. Los polímeros termoestables se carbonizan en contacto con el calor pero tienden a ser auto-extinguidos una vez que se los retira de la llama. Las matrices de epoxi son lo suficientemente estables hasta los 280 °C [25].

#### *1.4.4. Comportamiento de lixiviación.*

La propiedad clave para los residuos tratados es la resistencia a la lixiviación, que determina de que manera los radionucleidos son retenidos dentro del residuo cuando está sujeto a condiciones de humedad. Hay dos mecanismos que influyen en el comportamiento de lixiviación, el primero es la creación de barreras físicas entre el radionucleído y el ambiente, para las cuales pueden utilizarse las matrices como el bitumen y los polímeros. El segundo mecanismo implica una reacción química entre el radionucleído y la matriz, que ocurre más a menudo en sistemas basados en cemento.

Debe destacarse que este comportamiento depende directamente de los radionucleidos específicos. Esto puede ser alterado por la química del residuo, la formulación de la matriz de inmovilización y la química de la lixiviación en agua. Algunos radionucleidos, como el <sup>14</sup>C son retenidos muy bien en cemento común debido al alto PH y las reacciones químicas que ocurren en la matriz. Otros radionucleidos como el tritio, no son retenidos muy bien dentro de una matriz semejante [25].

#### Referencias

- [1] P. Antonetti, Y. Claire, H. Massit, P. Lessart and C. Pham Van Cang and A. Perichaud, Pyrolysis of cobalt and caesium doped cationic ion-exchange resin. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 55 (2000) 81–92.
- [2] International Atomic Energy Agency, Classification of Radioactive Waste, Safety Standards guide N° GSG- 1, Vienna 2009.
- [3] International Atomic Energy Agency, The principles of radioactive waste management, Safety fundamentals series 111- F, Vienna 1995.
- [4] International Atomic Energy Agency, Application of Thermal Technologies for Processing of Radioactive Waste, TECDOC-1527, Vienna 2006.
- [5] V. M. Efremkov, Radioactive waste management at nuclear power plants, IAEA-Bulletin, 4/1989.
- [6] International Atomic Energy Agency, New Developments and Improvements in Processing of 'Problematic' Radioactive Waste, TECDOC-1579, Vienna 2007.

- [7] I. Plecas, R. Pavlovic and S. Pavlovic, Leaching behavior of  $^{60}\text{Co}$  and  $^{137}\text{Cs}$  from spent ion exchange resins in cement–bentonite clay matrix, *Journal of Nuclear Materials* 327 (2004) 171–174.
- [8] A. A. Zagorodni, Ion exchange materials, Sweden (2007).
- [9] International Atomic Energy Agency, Treatment and conditioning of spent ion exchange resins from research reactors, precipitation sludges and other radioactive concentrates, TECDOC-689, Vienna 1993.
- [10] International Atomic Energy Agency, Treatment of spent ion-exchange resins for storage and disposal, Technical Reports series N° 254, Vienna 1985.
- [11] C. F. Wong and S. Vijayan, Predisposal management of carbon-14 bearing organic-resin wastes, WM'04 Conference, February 29 - March 4, 2004, Tucson, AZ, WM-4590.
- [12] International Atomic Energy Agency, Handling and Processing of Radioactive Waste from Nuclear Applications, Technical Reports series N° 402, Vienna 2001.
- [13] International Atomic Energy Agency, Application of ion exchange processes for the treatment of radioactive waste and management of spent ion exchangers, Technical reports series N° 408, Vienna 2002.
- [14] Junfeng Li and Jianlong Wang, Advances in cement solidification technology for waste radioactive ion exchange resins: A review, *Journal of Hazardous Materials B135* (2006) 443–448.
- [15] I. Plecas, A. Peric, S. Glodic and A. Kostadinovic, Comparative leaching studies of  $^{60}\text{Co}$  from spent radioactive ion - exchange resin incorporated in cement, *Cement and Concrete Research* 25 (1995) 314-318.
- [16] H. Aalto and A. Ipatti, Leach test of spent ion exchange resins solidified in concrete, *Cement and concrete research* 22 (1992) 375-380.
- [17] International Atomic Energy Agency, Design and operation of radioactive waste incineration facilities, Safety series N° 108, Vienna 1992.
- [18] T.L. Prasad, S. Manohar and C. Srinivas, Advanced oxidation processes for treatment of spent organic resins in Nuclear Industry, Symposium of Chemcon 2001.
- [19] S. V. S Rao, H. Kothandaraman, M. Sudhakar, K. B. Lal and R. V. Amalraj, Immobilization of spent ion-exchange resins in the urea-formaldehyde matrix, *Journal of applied polymer science* 52 (1994) 1263-1271.
- [20] ASTM Stock Number: STP1466, Techniques in thermal analysis: Hyphenated Techniques, Thermal Analysis of the Surface, and Fast Rate Analysis, Wei-Ping Pan and Lawrence Judovits, editors. (2007).

[21] International Atomic Energy Agency, Predisposal Management of Organic Radioactive Waste, Technical Reports series N° 427, Vienna 2004.

[22] M. Matsuda, K. Funabashi, T. Nishi, H. Yusa and M. Kikuchi, Decomposition of ion exchange resins by pyrolysis, Nuclear technology 75 (1986) 187-192.

[23] R. Juang and T. Lee, Oxidative pyrolysis of organic ion exchange resins in the presence of metal oxide catalysts, Journal of Hazardous Materials B92 (2002) 301-314.

[24] C. M. Jantzen, D. K. Peller and C. A. Cicero, Vitrification of ion-exchange (IEX) resins: advantages and technical challenges, Rep. WSRC-MS-95-0518, Westinghouse Savannah River Co., Aiken, SC (1995).

[25] International Atomic Energy Agency, Conditioning of low- and intermediate- level radioactive waste, Technical Reports series N° 222, Vienna 1983.

## Capítulo 2

### *Fundamentos de las Técnicas Utilizadas.*

Las técnicas que se utilizaron en esta tesis, para evaluar el comportamiento de las probetas que serán descritas en los próximos capítulos, se describen a continuación fueron seleccionadas para cumplir el objetivo de esta tesis tendiente a la evaluación del comportamiento de dichos materiales.

#### *2.1. Microscopía electrónica de barrido.*

Por medio de esta técnica se pueden obtener resultados relacionados con el comportamiento de la resina de intercambio catiónica frente al proceso de pirólisis realizado a diferentes temperaturas finales, a su vez información sobre la distribución de cationes dentro de los tres tipos de probetas preparados. También se pueden realizar la comparación de los tamaños de las partículas de resina de intercambio iónico a medida que aumenta la temperatura de pirolisis como la aparición de poros en la muestra, lo cual ocasionaría una mayor lixiviación de los cationes que se encontraban retenidos en la misma. Según lo expuesto anteriormente, se describe a continuación la técnica utilizada tanto para la obtención de imágenes como la realización del microanálisis para obtener las cantidades de los cationes contenidos en las muestras.

El microscopio electrónico de barrido (SEM) permite la observación y caracterización de superficies de materiales inorgánicos y orgánicos, entregando información morfológica de la muestra analizada. A su vez, se pueden obtener imágenes de todo tipo de muestras, tanto de materiales estructurales como de material biológico, con un mínimo de preparación previa. Solamente es necesario asegurar que las muestras sean limpias, secas y conductoras eléctricas, y ser compatibles con el alto vacío del instrumento. Para observar un material no conductor, normalmente se obtiene una buena conductividad eléctrica recubriendo las muestras con una delgada capa metálica, por ejemplo oro.

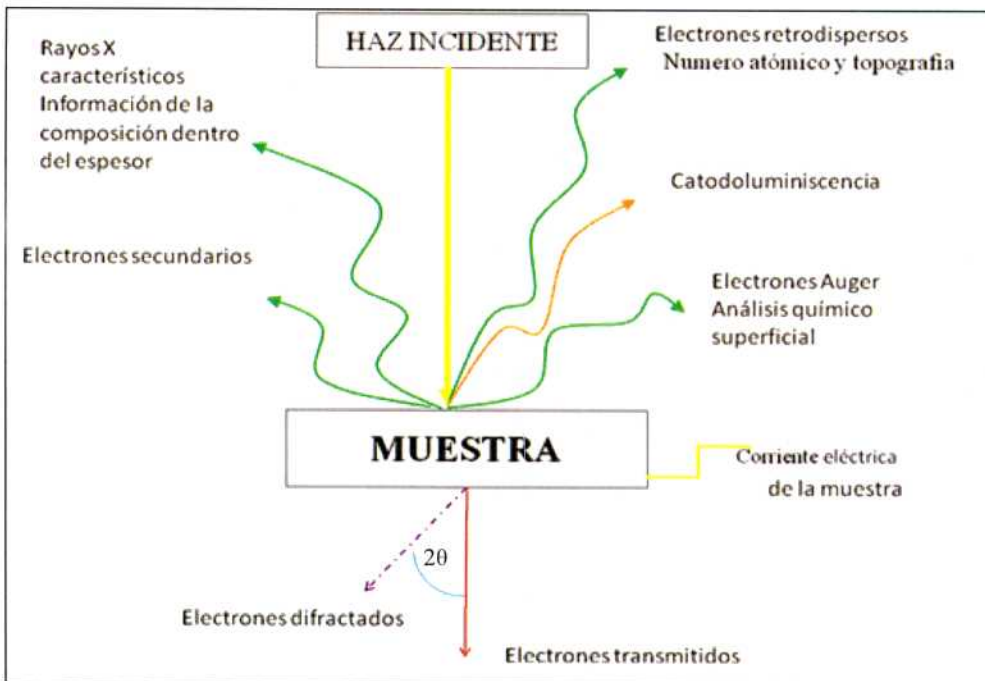
El microscopio electrónico de barrido o SEM (Scanning Electron Microscope), es aquel que utiliza un haz de electrones que incide en la muestra en lugar de un haz de luz para formar una imagen. A diferencia de una imagen óptica, el microscopio electrónico de barrido no forma la imagen real del objeto, sino que construye una imagen a partir de alguna de las señales emitidas por la muestra.

Las principales características de esta técnica son: la alta resolución ( $\sim 100 \text{ \AA}$ ), la gran profundidad de campo que le da apariencia tridimensional a las imágenes, el enfoque a la vez de una gran parte de la muestra y la sencilla preparación de las mismas. También produce imágenes de alta resolución, de modo que características espacialmente cercanas en la muestra pueden ser examinadas a una alta magnificación. Un generador de barrido es el responsable de producir el movimiento de dicho haz, recorriendo la muestra punto a punto. Todos los microscopios de barrido cuentan con un cañón electrónico en una columna de alto vacío, del orden de  $10^{-5}$  Torr, en el cual se genera el haz de electrones de alta energía (5-30 keV). Este haz es colimado por una serie de lentes magnéticas y focalizado sobre la muestra analizada.

De la interacción entre los electrones incidentes con los átomos que componen la muestra se generan señales, las cuales pueden ser captadas con detectores adecuados para cada una de ellas. Los detectores registran señales originadas por la intervención entre el haz de electrones y la muestra, que son procesadas y visualizadas en el sistema final de observación (monitor de computadora). El detector capta una señal y las convierte en una señal electrónica que es proyectada en un tubo de rayos catódicos (CRT). El barrido del haz está sincronizado con el barrido del CRT y produce una relación uno a uno entre puntos de la muestra y puntos en el CRT.

El cañón es el que genera el haz de electrones. Consta de un filamento (tungsteno) emisor de electrones, que son luego acelerados por un ánodo polarizado positivamente a una tensión variable entre 5 y 30 kV. El haz generado es colimado hasta que es focalizado sobre la superficie de la muestra. El diámetro del haz es uno de los factores que determina la resolución final de la imagen [1]. Cuando un haz de electrones incide sobre la superficie de una muestra, penetra una cierta distancia e interactúa con los átomos de la misma durante la distancia recorrida.

Como resultado de esta interacción se originan distintas señales que salen de la superficie, como se observa en la *Figura 2.1*.



*Figura 2.1.* Señales que se originan en una muestra por la interacción con un haz de electrones de alta energía.

Estas señales son captadas por detectores adecuados que proporcionan información acerca de la naturaleza de la muestra. Mediante la detección de los electrones secundarios se obtiene muy buena resolución y se puede revelar información sobre la topografía de la muestra. En cambio, detectando los electrones retrodifundidos se logra el contraste de zonas con distinto número atómico medio. Por su parte, la señal de rayos X característicos brinda información cualitativa y cuantitativa acerca de la composición de la muestra.

El contraste de una micrografía en el modo de electrones secundarios proviene de las variaciones en la topografía de la muestra. Los salientes aparecen entonces más brillantes que las depresiones, hecho que hace que la interpretación de las micrografías sea inmediata. Las micrografías SEM en el modo de electrones secundarios, tienen entonces los mismos efectos de luz y sombra que una imagen óptica de la misma superficie.

La versatilidad de los microscopios electrónicos y de los sistemas de microanálisis modernos, proviene de la detección, procesamiento y visualización de las señales resultantes de las interacciones entre el haz de electrones de alta energía con la materia. Estas interacciones pueden proporcionar información sobre la topografía, composición, estructura cristalográfica. Uno de los detectores más comunes es el detector de electrones secundarios SEI (Secondary Electron Image). Dichos electrones son emitidos desde la muestra como consecuencia de las ionizaciones surgidas de las interacciones inelásticas. Por esta razón, poseen baja energía (50 eV). Ellos brindan una imagen de la morfología superficial de la muestra.

Además del SEI puede utilizarse un detector de electrones retrodispersados que permite la obtención de imágenes de composición y topografía de la superficie BEI (Backscattered Electron Image), y un detector de energía dispersiva EDS (Energy Dispersive Spectrometer) que permite coleccionar los Rayos X generados por la muestra y realizar diversos análisis e imágenes de distribución de elementos en superficies pulidas. Sus análisis proporcionan datos como textura, tamaño y forma de la muestra.

Entre las ventajas de un SEM se destacan un mejor poder de resolución que los microscopios ópticos (4nm), 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 retrodifundidos y secundarios. Estas restricciones afectan a las muestras biológicas o húmedas, no así a las muestras metálicas.

Algunos SEM trabajan utilizando como fuente de electrones un cañón de emisión por de campo (Field Emission Gun, FEG) que proporciona haces de electrones de alta y baja energía más focalizados, lo que permite mejorar la resolución de la imagen y minimizar la carga eléctrica sobre el espécimen a observar, causando, entonces, menores daños en muestras sensibles. El principio de funcionamiento del cañón de emisión por efecto de campo, consiste en aplicar una diferencia de potencial a una punta muy fina (por ejemplo un cristal de tungsteno, cátodo de tipo frío), de tal manera que aparezca un campo eléctrico suficientemente alto que permita la tunelización de los electrones, los cuales serán luego acelerados para formar el haz.

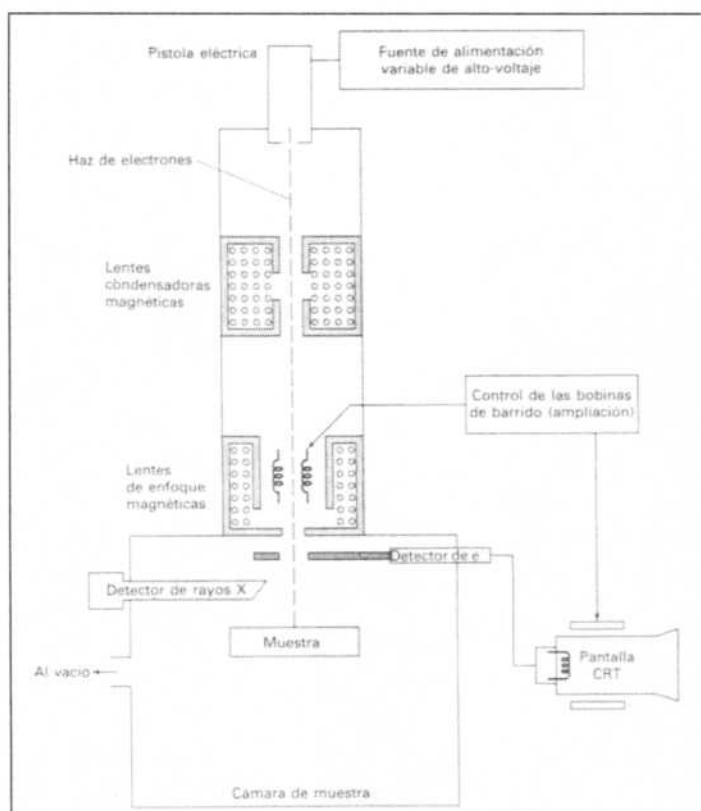


Figura 2.2. Componentes del microscopio electrónico de barrido.

### 2.1.1. Microanálisis en microscopía electrónica.

La obtención de rayos X característicos, como resultado de la interacción de los electrones con la materia, permite una de las aplicaciones más importantes en los microscopios electrónicos: analizar la composición de la muestra "in situ", es decir, a la vez que observamos su imagen real. La emisión de rayos X permite, analizar muestras muy pequeñas o estudiar áreas muy pequeñas de muestras mayores. Ya que las técnicas convencionales de análisis no permiten esto, el análisis en microscopía electrónica se ha convertido en una técnica muy importante para la caracterización de todo tipo de materiales sólidos.

En un espectro de rayos X, la medida de la longitud de onda o de la energía, permite determinar los elementos que están presentes en la muestra, es decir, realizar un análisis cualitativo o incluso semicuantitativo. El microanálisis de rayos X proporciona información cualitativa y cuantitativa sobre la composición elemental de las diversas áreas de la superficie. La microscopía electrónica de barrido proporciona información morfológica y topográfica sobre la superficie de los sólidos, que son normalmente necesarias para entender el comportamiento de las superficies. Así, un análisis por microscopía electrónica es a menudo la primera etapa en el estudio de las propiedades de las superficies de un sólido.

## 2.2. Ensayos mecánicos.

Los ensayos mecánicos se realizan para obtener información sobre el comportamiento de las diferentes muestras cuando son expuestas a cargas o ambientes donde las mismas tengan que resistir una deformación. Para evaluar la resistencia mecánica de las diferentes probetas realizadas en esta tesis, se seleccionaron dos propiedades, como la dureza y la compresión, para evaluar su comportamiento. Estas características son muy importantes dado que la resistencia de los materiales que contienen residuos radioactivos debe ser considerablemente elevada, con el fin de asegurar su contención y evitar la distribución del mismo pudiendo afectar a las personas como al medio ambiente.

A continuación se describen los ensayos que se le realizaron a los tres tipos de probetas y las condiciones con las que fueron evaluadas.

### 2.2.1. Dureza.

La dureza es la capacidad de un material de resistir una deformación plástica localizada. La medida de microdurezas es una técnica de ensayo no destructivo. Es un método estático para medir la dureza de un material. Las medidas de dureza son ampliamente utilizadas porque a partir de ellas se obtiene una idea aproximada de las características mecánicas de un material. Para su determinación, se utilizan ensayos basados en la resistencia que oponen los materiales a ser penetrados por un cuerpo más duro.

El equipo consiste generalmente de una máquina que soporta la probeta y permite un contacto gradual y suave entre ésta y el indentador, bajo una carga predeterminada que se aplica durante un periodo de tiempo dado. A este tipo de ensayos se los denomina de penetración estática, es decir, se obliga a una punta de un material duro a que se introduzca en la muestra bajo la acción de una carga y la dureza se define a partir de las dimensiones de la huella producida, indentación. El diseño de la máquina debe ser tal que no tenga balanceos o movimientos laterales de la probeta y del indentador, mientras se aplica o retira la carga, se utiliza un microscopio de medición que generalmente va montado en la máquina.

El ensayo consiste en hacer, sobre la superficie de una probeta, una huella en forma de pirámide recta de base cuadrada, con determinado ángulo en el vértice (punta Vickers) y medir la diagonal de dicha huella después de quitar la carga. La dureza Vickers se define como el cociente de la carga de ensayo por el área de la huella, que se considera como una pirámide recta de base cuadrada y con el mismo ángulo en el vértice que en la punta del indentador. La punta es un diamante tallado en forma de pirámide de base cuadrada invertida. La base de la pirámide debe ser cuadrada y sus caras opuestas deben formar un ángulo de  $136^\circ$ .

Las divisiones de la escala micrométrica del microscopio, o de cualquier otro dispositivo de medición, deberán ser tales que pueda medirse la longitud de las diagonales de una huella con una aproximación de 5%, con la superficie pulida. Se aplican cargas ligeras por medio de un sistema de pesas y palancas. La indentación de la prueba de Vickers se mide utilizando un microscopio, y es tan pequeña que se la puede considerar como una medición semimicroscópica de dureza. El valor de dureza se realiza relacionando la fuerza de aplicación sobre la superficie con el valor de la longitud de la diagonal.

La microdureza Vickers para el tipo de probetas empleadas en este trabajo, se determinó siguiendo un método basado sobre la norma ASTM E384, [2]. A continuación se muestra una imagen del equipo utilizado para las experiencias de esta tesis.

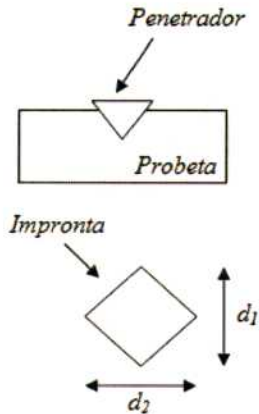


Figura 2.3. Microdurómetro utilizado para calcular la dureza de las probetas.

La fórmula para poder calcular la dureza es la siguiente:

$$HV = \frac{1854 * F}{d^2}$$

HV: dureza Vickers en  $\text{kgf}/\text{mm}^2$ .  
 F: Carga de ensayo en gf.  
 d: Promedio de las longitudes de las diagonales de la impresión en mm  $(d_1 + d_2)/2$ .

Se miden las diagonales de la impresión y se halla el promedio para aplicar la fórmula antes mencionada. Deben medirse ambas diagonales de la huella y su valor promedio usarse como base para el cálculo del número de dureza Vickers. Se recomienda efectuar la medición con la huella centrada, tanto como sea posible, en el campo óptico del microscopio.

### 2.2.2. Compresión.

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

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

La maquina utilizada en los ensayos de compresión es prácticamente la misma que se emplea en los ensayos de tracción, solo cambia las formas de las mordazas y la dirección en la que se le aplica el esfuerzo. El equipo de compresión que se utilizó para los ensayos de esta tesis, Autograph AG-100KNG Shimadzu, consta de dos platos de compresión de acero reforzado montados en un equipo de ensayo de tracción y un dispositivo de medición de la deformación, diferencial variable lineal que mide el desplazamiento exacto de los platos. Para el tipo de probetas empleadas se realizó el ensayo bajo la norma ASTM D-695 [3].

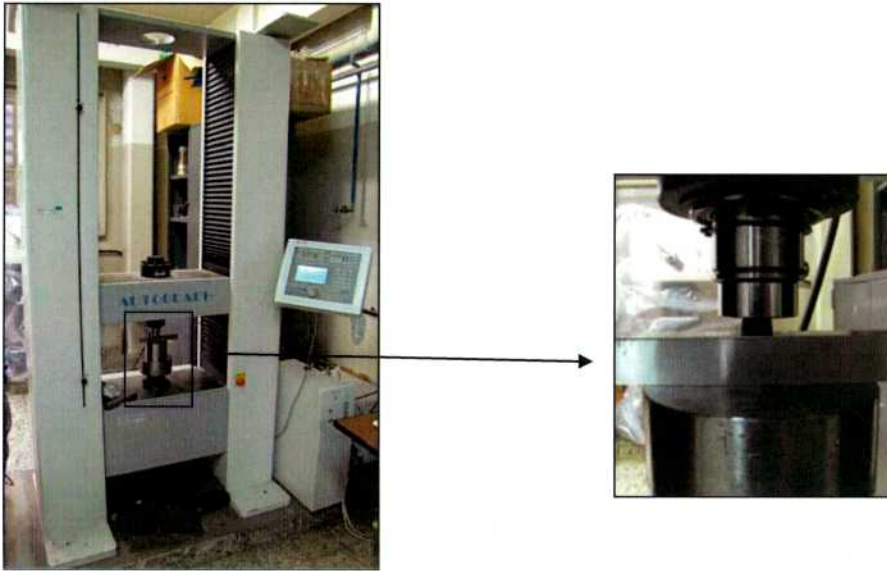


Figura 2.4. Equipo Autograph AG-100KNG Shimadzu utilizado para la medición de las cargas máximas.

### 2.3. Caracterización de la textura.

La caracterización textural de un sólido, considera dos aspectos relacionados entre sí, la superficie específica y la porosidad. Esta propiedad es muy importante cuando se trata de materiales que contienen en su interior radionucleidos, debido que a partir de los resultados que se obtienen de las técnicas como la porosidad, podemos evaluar la lixiviación de los radionucleidos hacia el exterior de las probetas debido a la distribución de los poros y al tamaño de los mismos. Como así también se puede hallar una correlación con la cantidad de poros y la resistencia a la compresión.

La superficie específica de un sólido representa el área que el material posee por cada gramo de sustancia, en sólidos porosos dicho valor generalmente se expresa en unidades de  $[m^2g^{-1}]$ . La existencia de poros o cavidades en ciertos tipos de sólidos, les confiere a éstos, grandes valores de superficie específica. Por su parte, la porosidad se define como la fracción de espacio vacío que presenta un material sólido.

Se entiende por porosidad a la fracción en volumen de poros en relación al volumen total del material. Los poros pueden clasificarse según su morfología en dos tipos: poros abiertos, los cuales están conectados con el exterior del material, y los poros cerrados, los cuales están aislados del exterior y, entonces, se encuentran al interior del material y pueden o no contener algún fluido. Además, existe un tipo de porosidad abierta que

tiene la característica de poseer, por lo menos, dos coberturas al exterior localizadas en lados distintos del material. Éstos son los llamados poros interconectados.

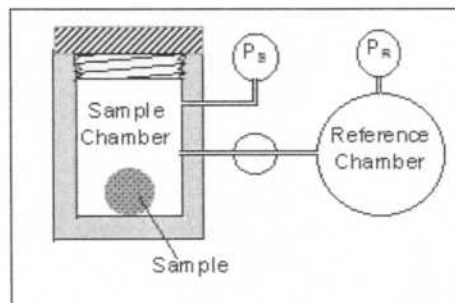
Hay distintas técnicas para la medición de la porosidad, entre ellas se encuentra la picnometría de gases, el cual es un método basado en el desplazamiento de volúmenes para medir con gran precisión el volumen del esqueleto sólido de cualquier tipo de material.

### 2.3.1. Porosidad. Picnómetro de helio.

Con el objetivo de medir los volúmenes de las muestras, se utilizó un picnómetro que sirve a su vez para medir el volumen de los poros, y la densidad de la probeta proporcionando el valor de la porosidad por medio de un cálculo matemático, dependiendo de los volúmenes totales y porosos (volumen del esqueleto). Es un sistema automático, no destructivo, que permite analizar muestras sólidas de cualquier tipo (polvo, pastillas, fibras, etc.) así como muestras semisólidas, siempre que su presión de vapor sea inferior a 25 micras de Hg.

En este trabajo se empleó un AccuPyc Micromeritics II 1340 que es un picnómetro de gas que proporciona el volumen del esqueleto y las mediciones de densidad en una amplia variedad de materiales que tengan volúmenes de 0.01 a 350 cm<sup>3</sup>. Se basa en el principio de desplazamiento de Arquímedes. El esqueleto de un cuerpo sólido excluye poros, así como los espacios vacíos entre las partículas y el volumen envolvente incluye todos los poros y vacíos. Si bien estas medidas son importantes para cada uno por sus propios méritos, su combinación también permite calcular con precisión el porcentaje de porosidad y el volumen total de poros de un cuerpo. Este instrumento es completamente automático y utiliza un medio de desplazamiento de gases, normalmente helio, permitiendo el cálculo del volumen de la muestra en fase sólida.

Un picnómetro de gas funciona mediante la detección de cambio de presión debida al desplazamiento de gas por un objeto sólido. La siguiente *Figura 2.5.* explica la técnica.



*Figura 2.5.* Esquema del picnómetro de gas utilizado para medir el volumen de las probetas.

Un objeto de volumen desconocido  $V_x$  es colocado en un recipiente para muestras sellado, de volumen conocido  $V_s$ . Después de sellar, se mide la presión dentro la cámara de la muestra  $P_s$ . A continuación, una cámara de referencia aislada, de volumen conocido  $V_R$ , se carga a una presión  $P_R$ , que es mayor que la de la cámara de la muestra.

Las dos cámaras se abren y la presión  $P_{sys}$  del sistema se equilibra. Por medio de la ley de los gases ideales  $PV = NRT$  se determinó el volumen desconocido de la muestra de la siguiente manera:

Se supone que el sistema se mantiene a una temperatura constante,  $T$ , y no hay pérdida neta o ganancia de gas, es decir, el número de moléculas de gas  $N$  es constante durante todo el experimento [4].

La condición inicial es:

$$P_s(V_s - V_x) + P_R V_R = NRT \quad (1)$$

donde  $R$  es la constante universal de los gases ideales ( $R=0.8314\text{J/molK}$ )

Luego la válvula es abierta y las condiciones cambian a:

$$P_{sys}(V_s + V_R - V_x) = NRT \quad (2)$$

Entonces queda la expresión:

$$P_s(V_s - V_x) + P_R V_R = P_{sys}(V_s + V_R - V_x) \quad (3)$$

Puede ser resuelta en términos del volumen desconocido  $V_x$ :

$$V_x = \frac{(P_{sys}V_s + P_{sys}V_R - P_sV_s - P_RV_R)}{(P_{sys} - P_s)} \quad (4)$$

Cuanto mayor sea el volumen desconocido, mayor será la presión final del sistema, la presión inicial de la cámara de referencia, que corresponde al límite superior del 100 % del volumen de la cámara donde se colocan las muestras, se desplaza por el volumen desconocido.



Figura 2.6. Equipo Micromeritics Accucyc II 1340, gas Pycnometer, utilizado para la medición de volúmenes.

La exactitud y precisión del picnómetro de gas en la determinación del volumen del esqueleto y la densidad puede ser muy alto, pero depende en gran medida del gas y de las muestras que deben estar libres de humedad. Asimismo, las muestras deben estar libres de sustancias volátiles que puedan contribuir con sus presiones parciales a error e inestabilidad del sistema. Es por ello que se emplea un gas puro o aire seco, y la muestra es pretratada en un horno de vacío para eliminar los compuestos volátiles. La contribución del instrumento al error es, en la mayoría de los casos, limitado a las fugas

y a la inestabilidad de la temperatura o gradientes de temperaturas. El helio es típicamente el gas utilizado, ya que difunde fácilmente en los pequeños poros.

El picnómetro de gas se utiliza en una amplia variedad de aplicaciones y se encuentra en una serie de configuraciones (por ejemplo: manual y automatizado, única cámara y multi-cámara). Las aplicaciones de esta técnica no son sólo para determinar el volumen de material y su densidad, sino también como un medio para la determinación de la porosidad.

### 2.3.2. Área específica. Adsorción de nitrógeno.

La adsorción es un proceso por el cual átomos, iones o moléculas son atrapados o retenidos en la superficie de un material, en contraposición a la absorción, que es un fenómeno de volumen. El nitrógeno puede adsorberse sobre la superficie de una muestra. El fenómeno contrario es la desorción, y puede ser utilizado como confirmación de la curva de adsorción. La determinación del número de moléculas de gas adsorbidas por la superficie del sólido a analizar, se obtiene a partir de la presión del gas introducido, la temperatura y el volumen del tubo que contiene la muestra. Por lo tanto, una vez determinado el número de moléculas adsorbidas a lo largo del rango de presiones útiles, y obtenida la correspondiente isoterma, se puede llevar a cabo el cálculo de la superficie específica, distribución y volumen de poros del sólido a caracterizar.

#### 2.3.2.1. Teoría de adsorción de gas.

Cuando un sólido poroso es expuesto en un recipiente cerrado a un gas a una dada presión, el sólido comienza a adsorber al gas, la cantidad de gas adsorbido en relación con la presión del gas a una temperatura dada se grafica para generar lo que se llama la isoterma de adsorción. El proceso es acompañado de un aumento en el peso del sólido y un aumento de la presión, hasta que se forma la primer capa de gas sobre la superficie limpia y fría del material sólido llamada monocapa. Esto continúa hasta que, luego de un tiempo, la presión se estabiliza en un valor  $p$ . El área específica se calcula a partir del número de moléculas de gas que se encuentran adsorbidas en la monocapa y las dimensiones de las moléculas de gas.

En esta clase de experimentos, el material realmente adsorbido por el sólido (el *adsorbente*) es llamado el *adsorbato*, para distinguirlo del *adsortivo* término que se le da al material en la fase gas que es potencialmente capaz de ser adsorbido (Figura 2.7).

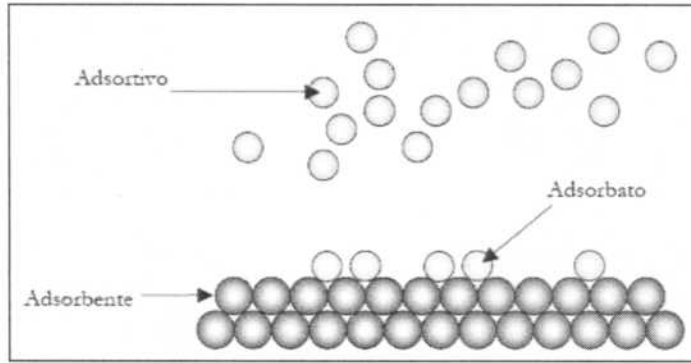


Figura 2.7. Esquema que ilustra la diferencia entre el adsorbente, el adsorbato y el adsorptivo.

La adsorción se produce por las fuerzas de interacción entre el sólido y las moléculas del gas. Básicamente, estas fuerzas son de dos clases: físicas y químicas, las que dan lugar a la *fisisorción* y a la *quimisorción* respectivamente. En la adsorción física las interacciones predominantes son de tipo van der Waals, mientras que en la adsorción química las interacciones semejan enlaces químicos. Esto da lugar a entalpías de adsorción muy diferentes: alrededor de  $-20$  kJ/mol para la fisisorción y cerca de  $-200$  kJ/mol para la quimisorción.

La cantidad de gas adsorbido por la muestra es proporcional a la masa  $m$  de la muestra, y depende de la temperatura  $T$ , la presión de vapor  $p$  y de la naturaleza del sólido y del gas. Entonces, si  $n$  es la cantidad de gas adsorbido, expresado en moles por gramo de sólido, se tiene que:

$$n = f(p, T, \text{gas}, \text{sólido}) \quad (5)$$

Para un dado gas adsorbido sobre un determinado sólido, mantenido a una temperatura constante, la ecuación (5) se simplifica a:

$$n = f(p)_{T, \text{gas}, \text{sólido}} \quad (6)$$

Si la temperatura es mantenida por debajo de la temperatura crítica de condensación del vapor, puede escribirse la ecuación anterior como:

$$n = f(p/p_0)_{T, \text{gas}, \text{sólido}} \quad (7)$$

La cual es una forma usual de expresar el fenómeno, donde  $p_0$  es la presión de saturación del vapor del gas. Las ecuaciones (6) y (7) son las expresiones generales que definen la *isoterma de adsorción*, es decir, la relación a temperatura constante entre la cantidad de gas adsorbido y la presión (o la presión relativa  $p/p_0$ ).

En la literatura podemos encontrar miles de isotermas de adsorción medidas sobre una amplia variedad de sólidos porosos. A pesar de tal diversidad, la mayoría de estas isotermas, que son el resultado de una adsorción física, pueden ser agrupadas convenientemente en seis clases según la clasificación de la IUPAC (Figura 2.8.). La técnica fisisorción de gases es la más usual en la determinación de áreas superficiales y distribución de tamaños de poros de sólidos. Esta técnica se basa en la adsorción de

nitrógeno a 77 °K. Las isothermas obtenidas (representación del volumen de nitrógeno fisisorbido en el sólido respecto a la presión relativa de nitrógeno) corresponden al proceso de adsorción y desorción del gas en el sólido, produciéndose histéresis cuando la isoterma de adsorción no coincide con la de desorción. Los sólidos se pueden clasificar en función del tipo de isothermas que presenten.

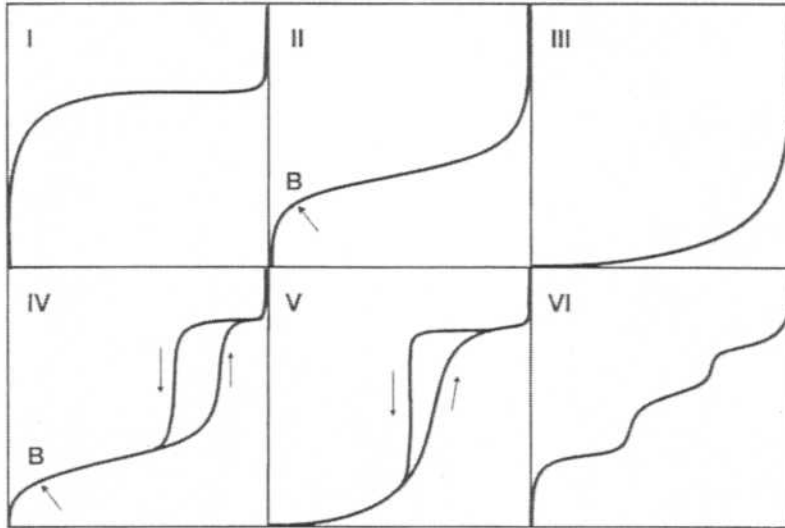


Figura 2.8. Los seis tipos de isothermas de adsorción (fisiadsorción) según la clasificación de la IUPAC.

Se describen a continuación los diferentes tipos de isothermas de adsorción (fisiadsorción de gases).

*Tipo I:* La isoterma es cóncava respecto al eje de la presión relativa ( $p/p_0$ ), aumenta rápidamente a baja presión ( $p/p_0 < 1 \times 10^{-3}$ ) y posteriormente alcanza un plateau de saturación horizontal. Esta clase de isothermas es característica de materiales microporosos. La alta energía de adsorción de los microporos produce que el gas se adsorba a bajas presiones. Una vez que se ha completado todo el volumen de los microporos la isoterma permanece en un valor casi constante sobre un amplio rango de presiones, lo que produce el citado plateau.

*Tipo II:* A bajas presiones es cóncava respecto al eje de la presión relativa ( $p/p_0$ ), luego aumenta linealmente y finalmente se vuelve convexa. Puede ser interpretada como la formación de una capa adsorbida cuyo espesor es incrementado progresivamente a medida que aumenta la presión. Si la rodilla de la isoterma es pronunciada, se asume que en el punto B (el punto donde comienza la sección cuasilineal de la isoterma) se ha completado la formación de la capa monomolecular (*monocapa*.) y empieza la formación de las capas multimoleculares (*multicapas*). La ordenada del punto B nos da una estimación de la cantidad de adsorbato requerido para cubrir por unidad de masa, la superficie del sólido con una capa monomolecular (*capacidad de monocapa*). Esta clase de isoterma es característica de sólidos no-porosos o de adsorbentes macroporosos. La total reversibilidad de la isoterma de adsorción-desorción, es decir, la ausencia del lazo de histéresis, es una condición que se cumple en este tipo de sistemas.

*Tipo III:* es convexa respecto al eje de la presión relativa ( $p/p_0$ ) en todo el rango de presión. Esta característica es indicativa de interacciones débiles entre el adsorbato y el adsorbente. En la práctica no es común encontrarse con este tipo de isothermas.

*Tipo IV:* a bajas presiones se comporta como la del Tipo II, siendo el rasgo distintivo de esta isoterma su lazo de histéresis. Es característica de los sólidos mesoporosos. Como veremos más adelante la aparición del ciclo de histéresis se debe a que el proceso de llenado de los mesoporos está gobernado por el fenómeno de condensación capilar y por las propiedades percolativas del sólido.

*Tipo V:* del mismo modo que las de Tipo III, esta clase de isothermas se obtiene cuando las interacciones entre el adsorbato y el adsorbente son débiles. La presencia del lazo de histéresis está asociado con el mecanismo de llenado y vaciado de los poros. En la práctica es poco usual encontrarse con este tipo de isothermas.

*Tipo VI:* o isoterma escalonada, es la menos común de todas las isothermas. Se la asocia con la adsorción capa por capa sobre superficies que son altamente homogéneas respecto del adsorbato. La forma del escalón depende de la temperatura y de los detalles del sistema.

El método más utilizado para la determinación de las áreas superficiales es el **BET**, basado en la isoterma de Brunauer, Emmet y Teller. La idea central del método BET es la posibilidad de estimar el área del sólido, conocida la cantidad de gas adsorbido necesario para formar una monocapa y el área que ocupa una de estas moléculas adsorbidas. Las consideraciones generales de la teoría BET son:

- No existen sitios preferenciales de adsorción (es decir, todos los sitios tienen la misma energía superficial).
- No existen interacciones laterales entre moléculas adsorbidas.
- Las fuerzas de condensación son activas en la adsorción.

Este método de cálculo se basa en la representación de la isoterma BET en su forma linealizada habitual, según la ecuación:

$$\frac{P}{V(P_e - P)} = \frac{1}{(V_m C)} + \left[ \frac{(C-1)}{V_m C} \right] \frac{P}{P_e} \quad (8)$$

donde V es el volumen de gas adsorbido (en condiciones normales: 760 mmHg y 273.15 °K) a una presión parcial P de adsorbato, P<sub>o</sub> es la presión de saturación del N<sub>2</sub> a 77 °K, V<sub>m</sub> es el volumen de gas requerido para formar una monocapa y C es una constante relacionada con la energía de adsorción. El área de la superficie (S) de la muestra (área BET), una vez conocido el volumen de gas adsorbido en la monocapa (V<sub>m</sub>), se obtiene a partir de la ecuación:

$$S = \frac{V_m A N}{M} \quad (9)$$

siendo A el número de Avogadro, M es el volumen molar del gas y N es el área ocupada por cada molécula de N<sub>2</sub> adsorbida (0.162 nm<sup>2</sup>). Para la determinación del volumen de gas adsorbido de la monocapa V<sub>m</sub> se utiliza los volúmenes adsorbidos correspondientes al intervalo de presiones parciales de adsorbato (N<sub>2</sub> en una mezcla N<sub>2</sub>/He) comprendidas entre 5 y 20%. Representando P/P<sub>o</sub> frente a P/[V(P-P<sub>o</sub>)], y a partir de un ajuste lineal y teniendo en cuenta la ecuación (8) se obtienen la pendiente, (C-1)/V<sub>m</sub>C, y la ordenada en el origen, 1/V<sub>m</sub>C.

De esta manera quedan determinados los valores de  $C$  y  $V_m$ . El área superficial  $S(\text{m}^2\text{g}^{-1})$  se obtiene a partir de la ecuación (9) con el valor calculado de  $V_m$  y tomando  $0.162 \text{ nm}^2$  como sección de la molécula de  $\text{N}^{2+}$ .

#### 2.4. Análisis químico. ICP-MS.

El ICP-MS es una técnica utilizada para la caracterización química elemental de prácticamente cualquier material. Esta técnica tiene una variedad de características que lo hacen especialmente adecuado para la solución de problemas de análisis químicos en muchas aplicaciones. Las características incluyen la capacidad de identificar y medir (cuantificar) con precisión todos los elementos de la tabla periódica. Es de gran utilidad para la medición de los radionucleidos que son lixiviados en un determinado tiempo y evaluar así el comportamiento de la matriz de resina epoxi, y demás agregados, como material de contención para la resina de intercambio catiónico.

También tiene la capacidad de medir los isótopos individuales de los elementos de la sustancia analizada. Otra característica importante es la capacidad para detectar y medir concentraciones de analitos a niveles muy bajos [5].

Los métodos atómicos de emisión se basan en la medida de la radiación emitida por los átomos de una muestra, previamente excitados, en un proceso del tipo:



La energía utilizada en el proceso de excitación puede proceder de diferentes fuentes. En este caso, la fuente de energía es el plasma. Un plasma inductivamente acoplado tiene como finalidad deshidratar la muestra, atomizarla, romper su estructura molecular, excitar los átomos presentes y, por último, ionizarlos. Esto se logra gracias a las temperaturas de 6000 a 8000 °K que alcanzan estos tipos de plasmas.

Cuando se utiliza un gas como el argón para obtener el plasma, se necesita una fuente de energía externa en forma de campo magnético para ionizar los átomos del gas y así crear y mantener el plasma. Esto hace posible utilizar también el espectro iónico de emisión producido por desactivación de esos iones. Dicho espectro, análogamente a lo que ocurre con los espectros atómicos, está constituido por picos muy estrechos, y sus longitudes de onda siguen las conocidas reglas de selección. Por otra parte, el hecho que el argón (gas generador del plasma) tenga un potencial de ionización de 15.8 eV, es suficiente para ionizar otros iones (salvo F, He, Ne), ocasionando iones monoatómicos, los que, introducidos en un espectrómetro de masas, ha dado lugar a la técnica que se conoce como plasma-masas (ICP-MS).

Con el espectrómetro de masa junto al ICP, se identifican las especies de iones que se encuentran en el plasma y se miden las concentraciones cuantitativas [5]. La composición de la población de iones en el plasma es proporcional a la concentración de la especie de analito en la solución de la muestra original.



Figura 2.9. Mecanismo de conversión desde la gotita hasta el ion en el ICP.

Los componentes de la muestra se ionizarán por efecto de un plasma de argón (plasma: volumen de gas con una parte de sus átomos o moléculas ionizados). Estos iones producidos serán separados en base a su relación masa/carga en un espectrómetro de masas y posteriormente cuantificados por un detector multiplicador de electrones. Esta técnica tiene una amplia aplicación en la determinación de elementos de interés medioambiental, pudiendo analizar más de 70 elementos de forma simultánea.

Aunque la ICP-MS es una técnica analítica relativamente nueva, se ha posicionado rápidamente como una de las técnicas más útiles y versátiles para la determinación de trazas en el análisis, por ejemplo, de alimentos. En esta técnica, se combina una fuente de ion plasma a alta temperatura y a presión atmosférica con un espectrómetro de masa bajo vacío como un detector sensible. Los iones producidos en el plasma son conducidos en una dirección axial a través de un orificio estrecho (aproximadamente 0.7-1.2 mm de diámetro) dentro de una interfaz, bombeados diferencialmente con lentes electroestáticos y desde allí extraídos hacia el analizador de masa.

Para la mayoría de los tipos de ICP-MS, se utiliza un cuádrupolo para la separación de masa, pero recientemente se encuentran disponibles instrumentos de sector magnético de alta resolución. Los iones transmitidos son detectados por un multiplicador de electrones "fuera de eje", el cual puede operarse en los modos análogo y/o conteo de pulso. La captura de los datos puede hacerse en los modos de exploración (scanning) o de pico. En el primer modo, se explora la región de la masa con los isótopos de interés mientras que en el modo de pico sólo se miden los iones preseleccionados.

La forma más común de introducir la muestra es la inyección directa de soluciones, utilizando un nebulizador neumático y una cámara "spray". Se dispone de una variedad de tipos diferentes de nebulizadores, similares a aquellos utilizados por la ICP-EAS (Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectroscopy). Debido a la alta temperatura del plasma, los compuestos del analito en el aerosol son disociados eficientemente, atomizados y se forman iones con una carga positiva. Más de 50 elementos son ionizados a  $M^+$  en una proporción  $> 90\%$ . Desafortunadamente, también se producen picos de iones de óxidos ( $MO^+$ ), iones cargados doblemente e iones poliatómicos (por ejemplo  $ArNa^+$ ) ya sea a partir del analito, la matriz de la muestra o del solvente. Estos picos complican el espectro y pueden causar serias interferencias espectrales si ocurren en masas de iones con carga individual (por ejemplo  $^{40}Ar$ ,  $^{16}O^+$  en  $^{56}Fe^+$ ). Ellos no pueden ser resueltos utilizando analizadores cuádrupolo, pero pueden minimizarse optimizando las condiciones de funcionamiento de los instrumentos o utilizando métodos alternativos de introducción de la muestra. Adicionalmente, la elección del solvente puede contribuir a reducir las interferencias de fondo. Por ejemplo, se prefiere  $HNO_3$  diluido en vez de  $HCl$ ,  $H_2SO_4$  y  $H_3PO_4$  para la mayoría de las aplicaciones, debido a que produce un espectro más simple de fondo.

El ICP-MS también sufre de efectos de la matriz, por ejemplo la matriz induce cambios de la intensidad de la señal iónica, especialmente en concentraciones de  $> 1$  g/l de sólidos disueltos. Se utilizan diversos métodos para corregir o superar estos efectos de la matriz: dilución de la muestra, compatibilización de la matriz, uso de un estándar interno, adición de estándar, separación química, dilución isotópica.

Durante los últimos años se ha desarrollado una gran variedad de otros métodos. Las muestras sólidas pueden ser analizadas directamente, sin una disolución preliminar, mediante volatilización electro-térmica, nebulización termospray o ablación láser. Las muestras gaseosas tales como hidruros volátiles (Se, As) o compuestos que eluyen de una cromatografía de gas o HPLC ( $\text{Cr}^{3+}$  /  $\text{Cr}^{6+}$ ) también pueden introducirse en forma directa y eficiente dentro de ICP. Los límites de detección de los instrumentos con cuadrupolo para la mayoría de los elementos son mejores que  $0.1 \mu\text{g/l}$  y por lo tanto, considerablemente más bajos que aquellos para la ICP-EAS ( $0.1\text{-}100 \mu\text{g/l}$ ). Los instrumentos de sector magnético de alta resolución permiten límites de detección inferiores a  $0.05 \text{ ng/l}$ .

Las ventajas adicionales, más allá de los excelentes límites de detección, incluyen una alta velocidad de análisis ( $>100$  muestras/día) y la disponibilidad de información isotópica. La principal desventaja de la ICP-MS consiste en el alto costo del instrumento y de funcionamiento (derivado principalmente de un gran consumo de gas argón puro) y la existencia de interferencias isobáricas en el rango de masa baja ( $< 80$  uma).

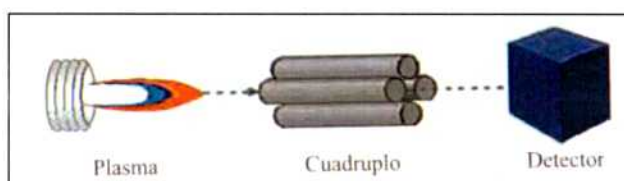


Figura 2.10. Esquema del ICP-MS.

Las aplicaciones más comunes que se llevan a cabo hoy en día con esta técnica incluyen el medio ambiente, biomédicos y los campos de aplicación nuclear [6].

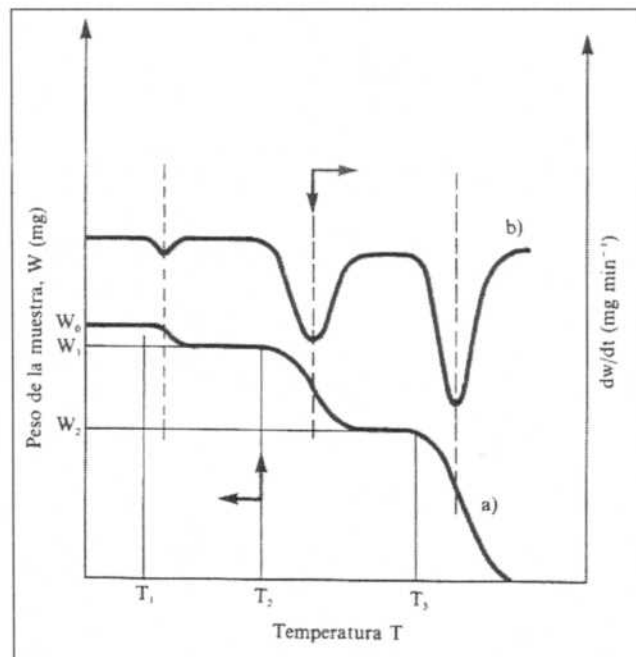
### 2.5. Análisis térmico. TGA-DTA.

Los análisis térmicos constituyen un grupo de técnicas en las que una propiedad de la muestra es monitoreada en función del tiempo o de la temperatura, mientras la temperatura de la muestra cambia en forma programada, en una atmósfera determinada. El TGA-DTA puede ser usado para caracterizar las propiedades físicas de una amplia variedad de materiales y sus respectivas variaciones con los cambios de temperaturas.

Los efectos del calor sobre los materiales pueden ser varios y producir cambios en muchas de sus propiedades. En el análisis térmico, los cambios de peso configuran la base de la termogravimetría (TGA, Thermogravimetric Analysis), mientras que la medida de los cambios de energía constituye la base del análisis térmico diferencial (DTA, Differential Thermal Analysis) y la calorimetría diferencial de barrido (DSC, Differential Scanning Calorimetry). La termogravimetría estudia los cambios (ganancia o pérdida) de la masa de una muestra como una función de la temperatura o el tiempo,

mientras que el DTA y el DSC nos dice si una reacción, o cambio físico, es endotérmico o exotérmico y, a menudo, es capaz de medir la variación de calor [7].

**Análisis termogravimétrico (TGA, Thermogravimetric Analysis)** En un análisis termogravimétrico se registra, de manera continua, la masa de una muestra colocada en una atmósfera controlada, o bien en función de la temperatura, o en función del tiempo. En el primer caso (experimento dinámico) la temperatura de la muestra va aumentando de manera controlada (normalmente de forma lineal con el tiempo), y en el segundo (experimento isotérmico), la temperatura se mantiene constante durante todo el experimento. La representación de la masa, o del porcentaje de masa, en función del tiempo o de la temperatura, se denomina termograma o curva de descomposición térmica. Existen otros tipos de análisis denominados termogravimetría diferencial, donde se registra o representa la variación de masa o su derivada con respecto a la temperatura, o respecto al tiempo (dependiendo de que el experimento sea dinámico) o isotérmico respectivamente. Los métodos termogravimétricos están limitados por las reacciones de descomposición y de oxidación, y por procesos tales como la vaporización, la sublimación y la desorción. Quizás, entre las aplicaciones más importantes de los métodos termogravimétricos, se encuentre el estudio de polímeros. Los termogramas proporcionan información sobre los mecanismos de descomposición de diversas preparaciones poliméricas. Además, los modelos de descomposición son característicos de cada tipo de polímero y, en algunos casos, pueden ser utilizados con finalidades de identificación [8]. En la *Figura 2.11*, se representan los dos tipos de termogramas anteriormente mencionados: a) convencional; b) diferencial.



*Figura 2.11.* Termogramas diferencial (curva superior, eje derecho) y convencional (curva inferior, eje izquierdo) [8].

**Análisis térmico diferencial (DTA, Differential Thermal Analysis)** Este método mide la diferencia de temperatura entre la muestra y un material inerte de referencia, mientras son sometidos al mismo programa de temperaturas. El material de referencia debe ser un material que no presente ninguna transformación en el intervalo de temperaturas que

se vaya a estudiar. Sobre el pocillo de referencia, se coloca un termopar que nos indicará en todo momento la temperatura programada. Por otro lado, tanto sobre el pocillo de referencia como sobre el de la muestra, se coloca un termopar diferencial que permita medir en todo momento la diferencia de temperaturas existente entre la muestra y el material de referencia. Las aplicaciones más comunes del análisis térmico diferencial son: determinación de cambios de fase (fusión, cristalización, sublimación), estudios de reacciones químicas, estudios de procesos de deserción. Los equipos empleados para realizar dicho análisis suelen ser muy sensibles a la hora de obtener temperaturas a las cuales se producen las transformaciones, sin embargo, a no ser que estén convenientemente calibrados, no permiten obtener los valores de energía (entalpías) asociadas a dichas transformaciones. Los equipos que permiten obtener estas energías son los denominados calorímetros.

El equipo que se utilizó para esta tesis es el SDT Q600. Este equipo ofrece la medición simultánea de cambio de peso (TGA) y el flujo de calor diferencial (DSC) de una muestra, desde la temperatura ambiente hasta 1500 ° C. Tiene la capacidad de analizar con TGA, dos muestras de forma simultánea. Se muestra de manera instantánea el peso de la muestra a medida que la temperatura va cambiando. Los datos de flujo de calor DSC son dinámicos, a medida que la temperatura va aumentando se muestran los cambios referidos a la absorción de calor (endotérmico) o liberación de calor (exotérmico). El Q600 ofrece una versión automatizada de StepWise isotérmico (SWI), la técnica clásica del TGA con una resolución mejorada.

Componentes del equipo:

**Pan.** El pan es el recipiente donde se coloca la muestra a analizar dentro del horno. Hay de dos tipos: pan de platino y pan de cerámica. Los pan de platino se utilizan para la operación a 1000 °C, por su inercia general y la facilidad de limpieza. Los pan de cerámica se recomiendan para la operación a 1500 °C y para las muestras que reaccionan con el platino.

**Termobalanza.** Cuenta con un mecanismo doble de equilibrio horizontal que aporta una gran fiabilidad en las mediciones de TGA y DSC. Ofrece la superioridad en las mediciones de la señal de peso (sensibilidad, exactitud y precisión) sobre lo que está disponible en los dispositivos de un solo brazo, ya que el diseño de brazo doble virtualmente elimina el crecimiento del brazo y las contribuciones de flotación a la señal subyacente. También permite mediciones independientes de TGA en dos muestras simultáneamente.

**Horno** Tiene un horno horizontal, provisto de un recinto perforado, de un acero inoxidable. El rango de operación varía desde temperatura ambiente hasta 1500 °C. El diseño también prevé la facilidad de uso gracias a la abertura/cierre del horno automático, carga de la muestra fácil, y rápido después de experimentar el enfriamiento del mismo. El puerto de gases de escape puede ser fácilmente conectado a un MS o FTIR para la identificación de componentes. Los resultados que se obtienen en este equipo son las variaciones de peso de la muestra en función del aumento de la temperatura, TGA. El DSC revela las transiciones y cambio de fases, o descomposición, de la muestra a diferentes temperaturas.

**Calorimetría diferencial de barrido (DSC, Differential Scanning Calorimetry)** La calorimetría diferencial de barrido permite el estudio de aquellos procesos en los que se produce una variación entálpica, como puede ser la determinación de calores específicos, puntos de ebullición y cristalización, pureza de compuestos cristalinos, entalpías de reacción y determinación de otras transiciones de primer y segundo orden.

En general, el DSC puede trabajar en un intervalo de temperaturas que va desde la temperatura del nitrógeno líquido hasta unos 600 °C. Por esta razón, la técnica se emplea para caracterizar aquellos materiales que sufren transiciones térmicas en dicho intervalo de temperaturas.

La familia de materiales que precisamente presenta todas sus transiciones térmicas en ese intervalo, es la de los polímeros. Por esta razón, el DSC se emplea fundamentalmente para la caracterización de estos materiales. En el campo de polímeros, pueden determinarse transiciones térmicas como la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ , glass transition temperature), temperatura de fusión ( $T_m$ , melting temperature), se pueden hacer estudios de compatibilidad de polímeros, reacciones de polimerización y procesos de curado. Cualquier reacción polimérica acompañada por un cambio entálpico puede ser seguida por DSC. Esta técnica es ampliamente utilizada para el estudio de polimerizaciones, especialmente en sistemas basados en resinas epoxi y monómeros acrílicos. La reacción de formación del polímero tiene lugar con desprendimiento de calor de polimerización. La velocidad con que se desprende este calor está relacionada con el desarrollo de la reacción, lo que permite el estudio de la cinética de polimerización.

La finalidad de la calorimetría diferencial de barrido es registrar la diferencia en el cambio de entalpía que tiene lugar entre la muestra y un material inerte de referencia, en función de la temperatura o del tiempo, cuando ambos están sometidos a un programa controlado de temperaturas. La muestra y la referencia se alojan en dos pocillos idénticos que se calientan mediante resistencias independientes. Esto hace posible emplear el principio de "balance nulo" de temperatura. Cuando en la muestra se produce una transición térmica (un cambio físico o químico que da lugar a una liberación o absorción de calor) se adiciona energía térmica, bien sea a la muestra o a la referencia, con objeto de mantener ambas a la misma temperatura. Debido a que la energía térmica es exactamente equivalente, en magnitud, a la energía absorbida o liberada en la transición, el balance de energía proporciona una medición calorimétrica directa de la energía de la transición. La calorimetría diferencial de barrido (DSC, Differential Scanning Calorimetry) mide la energía que es necesario suministrar a la muestra para mantenerla a idéntica temperatura que la referencia.

A continuación se representan los termogramas que se obtienen por DSC. En la *Figura 2.12*, se muestra la forma general de un termograma para un polímero semicristalino típico, que ha sido enfriado rápidamente hasta una temperatura inferior a su  $T_g$ , obteniéndose después el termograma a una cierta velocidad de calentamiento.

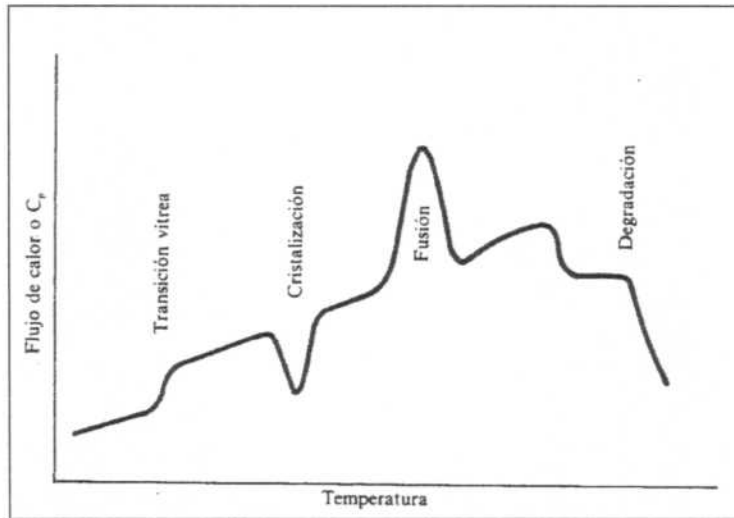


Figura 2.12. Termograma típico de un polímero semicristalino.

## Referencias

- [1] M. Ipohorsky, Microscopia Electrónica de Barrido, apuntes de la Maestría en Ciencia y Tecnología de Materiales, Instituto Sabato, UNSAM, (2008).
- [2] ASTM E 384, "Standard test method for microindentation hardness of materials", American Society for Testing and materials, (1999).
- [3] ASTM D 695, "Standard test method for compressive properties of rigid plastics", American Society for Testing and materials, (2002).
- [4] P. A. Webb, Volume and Density Determinations for Particle Technologists. Micromeritics Instrument Corp. (2001).
- [5] H. E. Taylor, Inductively Coupled Plasma Mass Spectroscopy. Practices and techniques, Academic Press, California, (2001).
- [6] R. Thomas, Practical guide to ICP-MS practical spectroscopy, Marcel Dekker Inc., New York, (2004).
- [7] W. Xu, S. Li, N. Whitely and W. Pan, Fundamentals of TGA and SDT, (2003).
- [8] D.A. Skoog et al. Principios de Análisis Instrumental. Mc Graw Hill, Madrid, (2002).

## Capítulo 3

### *Materiales y Técnicas Experimentales*

#### *3.1. Materiales y preparación de las muestras.*

Con el objetivo de contener la resina de intercambio iónico (catiónica) y a su vez, comparar el comportamiento de la misma con el agregado de diferentes materiales (refuerzos), fueron preparadas tres tipos de muestras para las cuales se utiliza una notación específica, que se detalla a continuación:

**RII:** Resina de intercambio iónico con resina epoxi.

**RIIC:** Resina de intercambio iónico con resina epoxi y agregado de polvo de carbono.

**RIIG:** Resina de intercambio iónico con resina epoxi y agregado de arcilla (bentonita).

##### *3.1.1. Preparación de la resina cargada.*

La resina de intercambio iónico (catiónica) fue cargada con diferentes iones  $\text{Cs}^+$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  y  $\text{Ni}^{2+}$  que podrían estar presentes en el residuo original, antes de su incorporación a la resina epoxi.

Primeramente se preparó una solución con diferentes sales que contienen a los iones anteriormente mencionados de una molaridad conocida. Sales:  $\text{CsNO}_3$ ,  $\text{SrNO}_3$ ,  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Se colocó 50 g de resina de intercambio iónico (Lewatit S100) reticulado gel de poliestireno con grupos de ácido sulfónico funcional, en una columna y luego se procedió al lavado con agua milli-Q. Después de la etapa de lavado, se pasó 150 ml de 1M  $\text{HNO}_3$  a través de la columna. A continuación, se pasó a través de la columna la solución preparada de  $\text{Cs}^+$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  y  $\text{Ni}^{2+}$  (se colocaron 0,06 mmol/gr de resina de cada elemento) en 1 M  $\text{HNO}_3$ .

El efluente se recogió para su análisis elemental, el cual permitió determinar la carga real de la resina. Por último, la resina fue retirada de la columna. Luego se la secó y se realizó lo que se describe a continuación, la etapa de contención de la resina de intercambio catiónica con el fin de evitar su dispersión.

##### *3.1.2. Resina de intercambio iónico con resina epoxi. (RII).*

Para realizar dichas muestras se comenzó preparando la resina epoxi, como se describe a continuación. La resina que se utilizó es: Wilpox SMC Infusión. Dicha resina se preparó mezclando una parte de Wilpox: bisfenol A/ epiclorihidrina y butil glicidil éter (parte A) con una parte de endurecedor: poliamina cicloalifática, alifática (parte B) especificadas en la hoja de datos de la misma. Para que se produzca el curado, se la deja en un lugar aislado a temperatura ambiente durante 24 hs, o se la calienta a una temperatura alrededor de 60 °C por 3 hs. Se utilizó la resina de intercambio catiónica (Lewatit S100) reticulado gel de poliestireno con grupos de ácido sulfónico funcional, la cual se colocó dentro de un molde de forma cilíndrica y de dimensiones de 2 cm de diámetro y 1 cm de altura, vertiendo luego la resina epoxi hasta cubrir totalmente dicho molde, mezclándolo con una varilla para obtener una muestra homogénea y a su vez extraer las burbujas de aire que pueden haber quedado retenidas en su interior durante la preparación de las mismas.

Las proporciones de las resinas fueron seleccionadas para garantizar que la resina de intercambio iónico esté totalmente cubierta y contenida en la resina epoxi, Debido que a las probetas se les realiza un proceso de pirólisis y se esperaría que reduzcan su tamaño de forma considerable se coloca resina epoxi hasta cubrir las partículas de resina de intercambio iónico en su totalidad y una proporción en exceso para evitar que el monolito se desintegre con el proceso de pirólisis provocando la dispersión de las partículas de resina de intercambio catiónico. Las proporciones son de un 45% en peso de resina de intercambio catiónica, en relación a la resina epoxi, quedando en evidencia un exceso de resina epoxi debido a que la resina de intercambio iónico decanta antes que se solidifique la matriz.

Una vez obtenidas las probetas sólidas se procedió a retirarlas de los moldes (*Fig. 3.1.*), siendo pesadas posteriormente.



*Figura 3.1.* Probetas solidas de resina de intercambio iónico con resina epoxi antes del proceso de pirólisis.

Se muestra en la *Tabla 3.I.*, el peso de las probetas con sus respectivos errores. Los cuales son de utilidad para el cálculo de la pérdida de peso como se verá en el próximo capítulo.

**Tabla 3.I.**

Peso de las probetas resina de intercambio con resina epoxi con sus errores.

Probeta	1	2	3	4	5	6	7
Peso (g)	$0.75 \pm 0.01$	$0.82 \pm 0.01$	$4.60 \pm 0.05$	$3.33 \pm 0.05$	$4.22 \pm 0.06$	$4.12 \pm 0.01$	$4.61 \pm 0.01$

### 3.1.3. Resina de intercambio iónico con resina epoxi y polvo de carbono. (RIIC).

Este tipo de probetas se realizó de la misma manera que las anteriores, con la diferencia que se agregó como aditivo reforzante polvo de carbono.

Dichas partículas de carbono adicionadas tenían un espesor promedio de 20  $\mu\text{m}$ .

Se colocó el polvo de carbono y la resina de intercambio catiónica dentro de un molde, vertiendo luego la resina epoxi hasta cubrir totalmente dicho molde, mezclándolo con una varilla para obtener una muestra homogénea. Las proporciones obtenidas fueron del 41 % en peso de resina de intercambio catiónica en relación a la resina epoxi y del 7 % en peso de carbono en relación a la misma.

Una vez obtenidas las probetas sólidas se procedió a retirarlas de los moldes (*Fig. 3.2.*), siendo pesadas posteriormente. Se muestra en la *Tabla 3.II.* el peso de las probetas con sus respectivos errores.



Figura 3.2. Probetas solidas resina de intercambio con resina epoxi y agregado de carbono antes del proceso de pirólisis.

**Tabla 3.II.**

Peso de las probetas de resina de intercambio con resina epoxi y agregado de carbono, con sus errores.

Probeta	1	2	3	4	5	6	7
Peso (g)	$0.90 \pm 0.02$	$0.75 \pm 0.01$	$3.15 \pm 0.05$	$3.26 \pm 0.05$	$3.59 \pm 0.06$	$3.48 \pm 0.04$	$3.14 \pm 0.05$

3.1.4. Resina de intercambio iónico con resina epoxi y partículas de arcilla (bentonita). (RIIG).

Este tipo de probetas se realizó de la misma manera que las anteriores con la diferencia que se les agregó como aditivo reforzante arcilla (Garamite 1958), la composición del mismo es: Alkil Quaternary Ammonium Clay (Bentonita organofílica mixta). Dicho producto ha sido utilizado ya que presenta características muy buenas en cuanto a la resistencia mecánica y la estabilidad del producto. Su aplicación es principalmente en pinturas y masillas base epoxy o poliéster 2 componentes. Para obtener las probetas, se colocó la resina de intercambio iónico dentro de un molde, vertiendo luego la resina epoxi anteriormente mezclada con la arcilla, hasta cubrir totalmente dicho molde, mezclándolo con una varilla para obtener una muestra homogénea. Las proporciones son de un 50 % en peso de resina de intercambio catiónica en relación a la resina epoxi y del 10 % en peso de arcilla (tipo bentonita) en relación a la misma.

Una vez obtenidas las probetas sólidas se procedió a retirarlas de los moldes (Fig. 3.3.), siendo pesadas posteriormente. En la Tabla 3.III el peso de las probetas con sus respectivos errores.



Figura 3.3. Probetas solidas resina de intercambio con resina epoxi y agregado de arcilla (bentonita), antes del proceso de pirólisis.

**Tabla 3.III.**

Peso de las probetas de resina de intercambio con resina epoxi y el agregado de arcilla (bentonita), con sus errores.

Probeta	1	2	3	4	5	6	7
Peso (g)	0.70 ± 0.01	0.83 ± 0.01	4.78 ± 0.03	4.81 ± 0.04	5.34 ± 0.01	5.38 ± 0.05	4.75 ± 0.02

### 3.2. Ensayo de TGA-DTA.

El análisis térmico se utiliza para establecer las propiedades termodinámicas que son esenciales para comprender el comportamiento de materiales bajo diferentes velocidades de calentamiento y enfriamiento, bajo atmósferas inertes, de reducción o de oxidación, o bajo gases con diferentes presiones. El análisis térmico comprende un grupo de técnicas en las que una propiedad física de una sustancia se mide a través de un programa de temperatura controlada.

#### 3.2.1. Análisis termogravimétrico (TGA) y análisis térmico diferencial (DTA).

Con el fin de estudiar el comportamiento térmico de las muestras anteriormente descritas, las mismas se sometieron a un programa de temperatura controlado en un SDT Q600 el cual tiene en simultáneo el TGA y DSC. Se trabajó bajo atmósfera de nitrógeno, con un caudal de 50 ml/min. La velocidad de calentamiento fué de 10 °C/min en un rango de temperaturas de (25-1000) °C para los tres tipos de muestras. Las muestras, a temperatura ambiente, fueron calentadas hasta alcanzar una temperatura de 50 °C a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min (primer calentamiento) y mantenidas a esa temperatura hasta equilibrarla. Luego se realizó el segundo calentamiento desde 50 °C hasta 1000 °C a una velocidad de 10 °C/min y luego se realizó el enfriamiento por medio del sistema de enfriamiento del equipo.

#### 3.2.2. Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC; Differential Scanning Calorimetry).

El comportamiento térmico de las probetas fué estudiado usando el equipo ya descrito. Se utilizaron crisoles de alúmina para obtener una mayor transferencia de calor y así minimizar los errores. Todos los barridos fueron hechos en atmósfera de nitrógeno. Se realizó la misma rampa de calentamiento que la descrita en la sección 3.2.1., para el análisis termogravimétrico.

### 3.3. Pirólisis.

El proceso de pirólisis se basa en el calentamiento del material compuesto a temperaturas por encima de la temperatura de descomposición química de la resina, en vacío (ausencia de oxígeno), para formar el compuesto sólido, en este caso un producto carbonoso.

Este proceso se realizó empleando una rampa de aumento de temperatura de 2 °C min<sup>-1</sup>, hasta llegar a las temperaturas máximas de 200 °C, 300 °C, 400 °C, 500 °C, 600 °C, 700 °C y 800 °C, permaneciendo en ellas durante una hora. La velocidad de enfriamiento no fue controlada, por lo que se apaga el horno y se deja enfriar en vacío. En este trabajo, se utilizó un horno eléctrico Adamel- Lhomargy (Fig. 3.4.) con un controlador Unicor y

una bomba para realizar vacío en un rango de entre 2 y 6 Pa. Este horno eléctrico garantiza la estabilidad de temperatura en  $\pm 1$  °C.

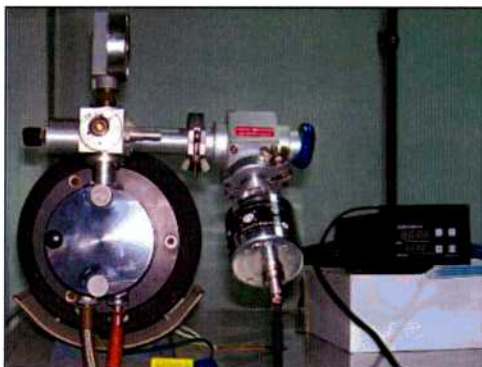


Figura 3.4. Horno Adamel- Lhomargy y el controlador utilizado.

A modo de ejemplo de los resultados obtenidos, las Figuras 3.5. - 3.7., muestran las probetas obtenidas en el proceso de pirólisis para una temperatura máxima de 400 °C. Por su parte, en las Tablas 3.IV. - 3.VI se indica el peso de las probetas después de los procesos de pirólisis, con sus respectivos errores, para todas las temperaturas máximas empleadas.

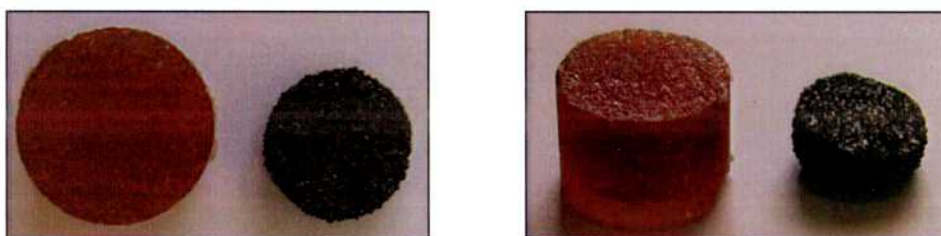


Figura 3.5. Comparación de las probetas pirolizadas y sin pirolizar, de resina de intercambio con resina epoxi a 400 °C.

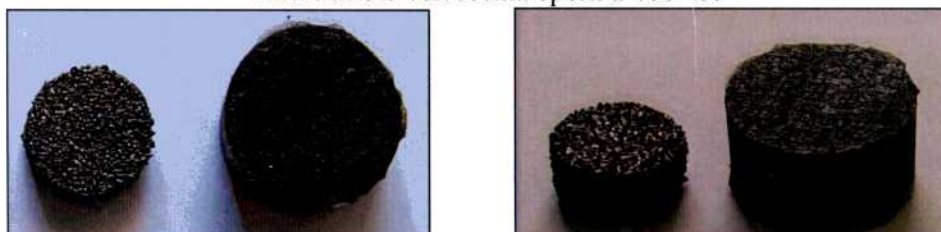


Figura 3.6. Comparación de las probetas pirolizadas y sin pirolizar, de resina de intercambio con resina epoxi y agregado de carbono a 400 °C.

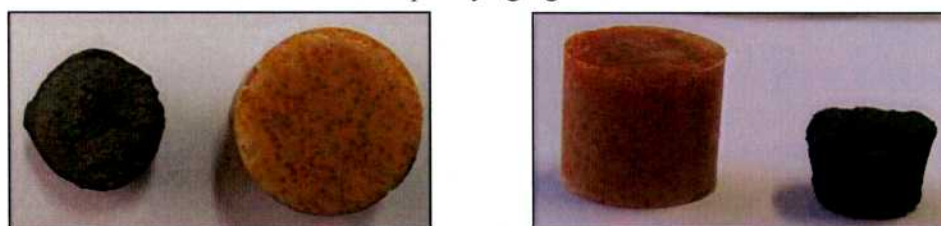


Figura 3.7. Comparación de las probetas pirolizadas y sin pirolizar, de resina de intercambio con resina epoxi y agregado de arcilla (bentonita) a 400 °C.

**Tabla 3.IV.**

Peso de las probetas de resina de intercambio con resina epoxi con sus errores.

	Temperatura de pirólisis (°C)						
	200	300	400	500	600	700	800
<b>Peso (g)</b>	0.62 ± 0.003	0.44 ± 0.002	0.91 ± 0.007	0.64 ± 0.01	0.66 ± 0.005	0.67 ± 0.007	0.81 ± 0.008

**Tabla 3.V.**

Peso de las probetas de resina de intercambio con resina epoxi y agregado de carbono, con sus errores.

	Temperatura de pirólisis (°C)						
	200	300	400	500	600	700	800
<b>Peso (g)</b>	0.76 ± 0.001	0.42 ± 0.001	0.72 ± 0.01	0.71 ± 0.006	0.74 ± 0.005	0.76 ± 0.005	0.70 ± 0.005

**Tabla 3.VI.**

Peso de las probetas de resina de intercambio con resina epoxi y agregado de arcilla (bentonita), con sus errores.

	Temperatura de pirólisis (°C)						
	200	300	400	500	600	700	800
<b>Peso (g)</b>	0.57 ± 0.004	0.44 ± 0.003	0.89 ± 0.001	0.84 ± 0.001	0.89 ± 0.002	0.87 ± 0.003	0.82 ± 0.003

### 3.4. Microscopía Electrónica de Barrido.

#### 3.4.1. Preparación de muestras.

Las muestras fueron incluídas dentro de un anillo de PVC de una pulgada de diámetro, utilizando una resina epoxi para permitir su manipulación. Luego fueron desbastadas en forma manual con papeles de carburo de silicio con alcohol etílico (para evitar la lixiviación de los elementos con que se encuentra cargada la resina de intercambio catiónico) de diferentes granulometrías, desde 220 hasta 1500. El criterio adoptado para el pulido con papel, fue seguir una dirección fija y al pasar al siguiente papel más fino rotar la muestra 90°, puliendo en la nueva dirección hasta que las rayas del papel anterior dejen de observarse. Posteriormente, se realizó un pulido con paños embebidos en pasta de diamante de 6 y 1  $\mu\text{m}$ . Este pulido se realizó en pulidoras rotatorias, moviendo las muestras en sentido contrario al giro del paño. A través de este procedimiento se obtuvo una superficie plana y especular libre de deformación.

#### 3.4.2. Estudio de las superficies por MEB.

Las imágenes para el estudio de la superficie del material fueron tomadas con un microscopio electrónico de barrido (SEM) FEI Inspect F50, que permite la captura de imágenes digitales y fotografías con una resolución hasta 4 nm. Con el fin de caracterizar el efecto producido por el proceso de pirólisis en la topografía de las probetas, se analizó cada una de las mismas después de ser sometidas a las diferentes temperaturas. Mediante esta técnica se estudió la topografía del interior de las probetas con aumentos de, 100 X, 200 X, 400 X y 800 X, para obtener micrografías de todas las probetas con detalles de las superficies externas y de su interior, pudiendo diferenciar, a

su vez, las diferentes matrices que se utilizaron para contener la resina de intercambio iónico.

### 3.4.3. Estudio de la distribución de cationes.

Con el fin de caracterizar el efecto producido por el proceso de pirólisis en relación a la lixiviación, es decir la distribución de los elementos con que fue cargada la resina de intercambio iónico (Cs, Co, Sr, Ni), dentro de la resina de intercambio catiónica y la matriz, todas las probetas fueron cortadas y preparadas de forma adecuada para poder observar el interior de las mismas y ver la distribución de los iones ( $\text{Cs}^+$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  y  $\text{Ni}^{2+}$ ) y el comportamiento de los mismos, como así también poder cuantificarlos por medio de microanálisis EDAX. Para ello fue necesario metalizar las muestras, con una fina capa de oro para que se conviertan en muestras conductoras y así poder observarlas.

Mediante esta técnica se estudió la topografía del interior de las muestras con aumentos de 400 X y 1600X, para obtener micrografías de todas las probetas con detalles de las superficies internas. También se realizaron EDAX y mapeos para cada una de las muestras, para obtener la distribución de los iones dentro del monolito y a su vez cuantificar a los mismos. Con el método ZAF se pudo obtener un análisis cuantitativo de cada ion en determinadas áreas de las muestras (matriz y resina de intercambio).

### 3.5. Determinación de la reducción de volumen.

Para poder realizar el cálculo de la reducción de volumen de las probetas, en primer lugar se midieron el diámetro y la altura y se calculó el volumen considerando la probeta de forma cilíndrica antes de ser sometidas al proceso de pirólisis. Dichas mediciones se realizaron con un calibre y fueron corroboradas con el  $V_T$  medido posteriormente con el picnómetro de helio. En las Tablas 3.VII - 3.IX, se muestran los valores de los volúmenes perdidos calculados a partir de las mediciones de las dimensiones de las probetas antes de someterlas al proceso de pirólisis.

**Tabla 3.VII.**

Volumen perdido de las probetas de resina de intercambio con resina epoxi con sus errores.

	Temperatura de pirólisis (°C)						
	200	300	400	500	600	700	800
Volumen perdido (cm <sup>3</sup> )	0.29±0.01	0.34±0.01	2.85±0.05	2.67±0.04	3.04±0.04	3.2±0.03	2.91±0.03

**Tabla 3.VIII.**

Volumen perdido de las probetas de resina de intercambio con resina epoxi y agregado de carbono, con sus errores.

	Temperatura de pirólisis (°C)						
	200	300	400	500	600	700	800
Volumen perdido (cm <sup>3</sup> )	0.24±0.01	0.37±0.01	1.2±0.02	1.18±0.02	1.3±0.03	1.68±0.03	1.41±0.03

**Tabla 3.IX.**

Volumen perdido de las probetas de resina de intercambio con resina epoxi y agregado de arcilla (bentonita), con sus errores.

	Temperatura de pirólisis (°C)						
	200	300	400	500	600	700	800
<b>Volumen perdido (cm<sup>3</sup>)</b>	0.197±0.01	0.28±0.01	3.26±0.06	3.53±0.04	3.81±0.04	4.19±0.07	3.5±0.04

Se calculó el porcentaje de disminución de volumen (%V<sub>p</sub>) según la ecuación:

$$\%V_p = [(V_1 - V_2)/V_1] \times 100$$

Donde: V<sub>1</sub>: Volumen de la muestra antes del proceso de pirólisis.

V<sub>2</sub>: Volumen de la muestra luego del proceso de pirólisis.

### 3.6. Determinación de la pérdida de peso.

El registro de los pesos de las probetas se realizó antes y después de cada proceso de pirólisis para las distintas temperaturas máximas especificadas anteriormente. Se registró el peso de las probetas con una balanza analítica digital Precisa XT 220<sup>a</sup> sensibilidad 0.0001 g. Una vez obtenido el peso de cada muestra, se sometió a las mismas al proceso de pirólisis según se explica en la sección 3.3. Por último, se pesaron nuevamente las probetas y se calculó el porcentaje de pérdida de peso (%PP) según la ecuación:

$$\%PP = [(P_1 - P_2)/P_1] \times 100$$

Donde: P<sub>1</sub> peso de la muestra antes del proceso de pirólisis.

P<sub>2</sub> peso de la muestra luego del proceso de pirólisis.

### 3.7. Ensayos mecánicos.

A continuación se describen los ensayos realizados con el fin de estudiar el comportamiento mecánico y la estabilidad estructural de los compuestos carbonosos obtenidos luego del proceso de pirólisis.

#### 3.7.1. Medición de dureza.

Para las probetas obtenidas con los procesos de pirólisis, se determinó la microdureza siguiendo un método basado en la norma ASTM E 384, utilizando un microdurómetro Leitz Wetzlar, Tipo: Vickers y Knoop con carga mínima de 15 g y máxima de 2000 g. Esta medición se llevó a cabo con el fin de estudiar los diferentes valores de dureza de los compuestos obtenidos luego del proceso de pirólisis (monolitos).

##### 3.7.1.1. Preparación de las probetas.

Las probetas que se utilizaron para el ensayo de dureza, fueron incluídas en acrílico Subiton el cual se prepara con parte A: polímero acrílico autocurable y una parte B:

liquido acrílico autocurable. Luego, las superficies fueron pulidas para que queden planas y sin deformación. El pulido se realizó utilizando papeles abrasivos de tamaño de grano cada vez más pequeños (220 a 1500). Los papeles abrasivos utilizados con sus respectivos tamaños de partículas son los detallados a continuación:

- Papel 220: partículas 63 a 59  $\mu\text{m}$ .
- Papel 320: partículas 46 a 41  $\mu\text{m}$ .
- Papel 400: partículas 30  $\mu\text{m}$ .
- Papel 600: partículas 24  $\mu\text{m}$ .
- Papel 1000: partículas 6  $\mu\text{m}$ .
- Papel 1500: partículas de 2  $\mu\text{m}$ .

Posteriormente se utilizaron paños embebidos con pasta de diamante los cuales corresponden a tamaños de 6  $\mu\text{m}$  y 1  $\mu\text{m}$ . Finalmente, se metalizaron con una capa fina de oro, para poder observar más claramente la impronta.

### 3.7.1.2. Cálculo de dureza.

Las improntas se obtuvieron aplicando diferentes cargas por un tiempo de 12 segundos, según la probeta que se estaba midiendo. En cada probeta se efectuaron tres indentaciones y se halló la media aritmética de los valores individuales de la microdureza resultante. Todas las medidas se obtuvieron a una temperatura de 20 °C. En las Tablas 3.X - 3.XII. se indican las cargas aplicadas a cada una de las probetas, y que luego fueron utilizadas para el cálculo de dureza de las mismas.

**Tabla 3.X.**

Carga aplicada a las probetas de resina de intercambio con resina epoxi.

	Temperatura Pirólisis (°C)						
	200	300	400	500	600	700	800
Carga (g)	25	25	100	100	200	200	200
	25	25	100	100	200	200	200
	25	25	100	100	200	200	200

**Tabla 3.XI.**

Carga aplicada a las probetas de resina de intercambio con resina epoxi y agregado de carbono.

	Temperatura Pirólisis (°C)						
	200	300	400	500	600	700	800
Carga (g)	25	25	200	50	50	50	50
	25	25	200	50	50	50	50
	25	25	200	50	50	50	50

**Tabla 3.XII.**

Carga aplicada a las probetas de resina de intercambio con resina epoxi y agregado de arcilla (bentonita).

	Temperatura Pirólisis (°C)						
	200	300	400	500	600	700	800
Carga (g)	25	25	50	50	100	50	100
	25	25	100	50	100	50	50
	25	25	200	50	100	50	50

### 3.7.2. Ensayo de compresión.

Una forma habitual de determinar las propiedades de los materiales plásticos (reforzados y sin reforzar) es el ensayo de compresión. El método mediante el cual se lleva a cabo este tipo de ensayo se define en ASTM D695. El equipo que se utilizó para este ensayo fue el Autograph AG-100KNG Shimadzu.

#### 3.7.2.1. Medición de la carga máxima.

Este ensayo se aplicó a todas las probetas obtenidas luego del proceso de pirólisis. La muestra se comprime de forma frontal. Para cada caso ensayado, las dimensiones de las muestras son las que se detallan en la Tabla 3.XIII.

**Tabla 3.XIII.**

Dimensiones de las probetas a ensayar.

Temperatura Pirólisis (°C)	Probetas					
	RII		RIIC		RIIG	
	d	h	d	h	d	h
200	8.55±0.1	10.5±0.1	8.70±0.1	10.1±0.1	8.65±0.1	10.6±0.1
300	7.90±0.1	10.0±0.1	7.55±0.1	9.10±0.1	7.70±0.1	9.30±0.1
400	14.0±0.1	8.00±0.1	11.0±0.1	6.50±0.1	14.00±0.1	5.00±0.1
500	13.0±0.1	6.00±0.1	11.0±0.1	4.25±0.1	15.00±0.1	5.50±0.1
600	11.5±0.1	7.00±0.1	12.0±0.1	5.00±0.1	13.25±0.1	4.00±0.1
700	11.2±0.1	6.00±0.1	10.1±0.1	5.00±0.1	14.30±0.1	5.25±0.1
800	12.5±0.1	7.00±0.1	11.0±0.1	4.50±0.1	13.50±0.1	5.50±0.1

d: diámetro (mm), h: altura de la probeta (mm)

La norma requiere que la probeta se cargue para compresión con una tasa de 1.3 mm/min hasta la rotura. Antes del ensayo, debe asegurarse de que todas las probetas tengan los tamaños especificados en la norma y carezcan de defectos visibles en la superficie.

## 3.8. Caracterización de la textura. Porosidad y área superficial.

### 3.8.1. Porosidad. Picnómetro de Helio.

El picnómetro de Helio permite la medida de densidades absolutas mediante la técnica de desplazamiento de gas helio. La medición de porosidad de los productos carbonosos se efectuó empleando un picnómetro de gas Micromeritics Accupyc II 1340, gas

Pycnometer. Esta técnica, además de ser un medio para la determinación de la porosidad también puede ser aplicada para medir el volumen y la densidad del material.

### 3.8.1.1. Determinación de la porosidad.

Dicho ensayo se aplicó a todas las probetas obtenidas luego del proceso de pirólisis. Para la determinación de la porosidad de las muestras sometidas al proceso de pirólisis, se realizó primeramente la medición del volumen poroso ( $V_P$ ) obteniendo así el volumen del esqueleto de la probeta. Luego se cubrió la probeta con cera sellando todos los poros y se midió nuevamente el volumen de la muestra sellada, el cual da como resultado el volumen total ( $V_T$ ) de la probeta. A continuación, las Tablas 3.XIV - 3.XVI detallan los valores de volumen poroso y volumen total obtenidos por el equipo.

**Tabla 3.XIV.**

Volúmenes obtenidos para las probetas de resina de intercambio con resina epoxi pirolizadas.

	Temperatura Pirólisis (°C)						
	200	300	400	500	600	700	800
$V_P$ (cm <sup>3</sup> )	0.48±0.024	0.37±0.019	0.71±0.036	0.45±0.023	0.34±0.017	0.29±0.015	0.57±0.029
$V_T$ (cm <sup>3</sup> )	0.56±0.028	0.49±0.024	0.92±0.046	0.64±0.032	0.60±0.03	0.59±0.029	0.71±0.036

**Tabla 3.XV.**

Volúmenes obtenidos para las probetas de resina de intercambio con resina epoxi y agregado de carbono pirolizadas.

	Temperatura Pirólisis (°C)						
	200	300	400	500	600	700	800
$V_P$ (cm <sup>3</sup> )	0.60±0.030	0.35±0.018	0.53±0.027	0.45±0.023	0.26±0.013	0.19±0.01	0.41±0.02
$V_T$ (cm <sup>3</sup> )	0.68±0.034	0.44±0.022	0.76±0.038	0.66±0.033	0.67±0.034	0.61±0.03	0.62±0.031

**Tabla 3.XVI.**

Volúmenes obtenidos para las probetas de resina de intercambio con resina epoxi y agregado de arcilla (bentonita) pirolizadas.

	Temperatura Pirólisis (°C)						
	200	300	400	500	600	700	800
$V_P$ (cm <sup>3</sup> )	0.45±0.023	0.38±0.019	0.66±0.033	0.55±0.028	0.36±0.018	0.29±0.015	0.56±0.028
$V_T$ (cm <sup>3</sup> )	0.55±0.028	0.46±0.023	0.89±0.045	0.81±0.04	0.78±0.039	0.68±0.034	0.81±0.04

Por medio de la siguiente fórmula se determinó el valor de porosidad (en %) para cada probeta:

$$\text{Porosidad (\%)} = [(V_T - V_P)/V_T] \times 100$$

Donde:  $V_T$ : volumen total (recubierto con cera).

$V_P$ : volumen del esqueleto (muestra porosa).

Cabe aclarar que la porosidad que se calcula es la porosidad total, es decir que consiste en considerar el porcentaje volumétrico de aire sobre la totalidad del monolito.

### 3.8.2. Área específica. Adsorción de Nitrógeno.

La medición del área superficial de los productos carbonosos se efectuó empleando un equipo Micromeritics ASAP 2420, Accelerated Surface Area and Porosimetry System, por medio de la adsorción del gas. La evaluación de la adsorción se hace generalmente mediante la adsorción de nitrógeno gaseoso a 77K a diferentes condiciones de presión relativa ( $P/P_0$ ). Los sistemas de fisisorción se basan en la medida de la cantidad de moléculas de gas adsorbidas en la superficie del sólido a caracterizar, estando éste libre de otros gases. El área superficial de un sólido es un parámetro vinculado a su estructura porosa y de gran importancia analítica.

#### 3.8.2.1. Determinación del área específica. BET.

Inicialmente se colocaron en el equipo partículas pequeñas de los monolitos con un tamaño aproximado de 1-2 mm de diámetro, donde las muestras fueron desgasificadas 12 horas a 623 K antes de todas las medidas de adsorción. La pureza del  $N_2$  utilizado en estas pruebas era de un 99,999%. Una vez realizada la desgasificación, se realizan las mediciones de adsorción, obteniendo como resultado valores de área específica ( $m^2g^{-1}$ ) para cada uno de los monolitos analizados. Las isotermas de adsorción de  $N_2$  fueron analizadas empleando las ecuaciones de BET y Dubinin-Radushkevich (DR), descritas en el Capítulo 2.

### 3.9. Ensayo de lixiviación.

La importancia de la realización de este ensayo se basa en obtener las concentraciones de los iones que son lixiviados de las probetas pirolizadas (monolitos) y así poder tener información sobre el comportamiento de los residuos confinados con epoxi (con y sin agregado de materiales de refuerzos) y luego pirolizados.

#### 3.9.1. Preparación de las probetas.

Se prepararon los tres tipos de probetas anteriormente descritas en la sección 3.1., con la diferencia que la resina de intercambio iónico (catiónica) fue cargada con diferentes iones  $Cs^+$ ,  $Sr^{2+}$ ,  $Co^{2+}$  y  $Ni^{2+}$  que podrían estar presentes en el residuo original.

El proceso de pirólisis se realizó de la misma manera descrita en la sección 3.3. empleando una rampa de aumento de temperatura de  $2\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ , hasta llegar a las temperaturas máximas de 200  $^\circ\text{C}$ , 300  $^\circ\text{C}$ , 400  $^\circ\text{C}$ , 500  $^\circ\text{C}$ , 600  $^\circ\text{C}$ , 700  $^\circ\text{C}$  y 800  $^\circ\text{C}$ , permaneciendo en ellas durante una hora.

#### 3.9.2. Calculo de la fracción lixiviada.

Se utilizó la norma ANSI/ANS-16.1-1986, que establece un procedimiento para medir la concentración y la liberación de los iones con que fue cargada la resina de intercambio iónico, como consecuencia de la lixiviación en agua desmineralizada durante 3 meses.

El objetivo es obtener una relación entre la fracción acumulada de los cationes lixiviados y el tiempo que permanece este monolito en las condiciones anteriormente descritas. El experimento de lixiviación se realizó en un rango de temperatura entre 20 °C y 25 °C, el cual cumple con lo descrito en la norma. La lixiviación se realizó en etapas, las cuales quedaron determinadas por los días en que la probeta se encontraba sumergida en la solución de volumen conocido de agua milli-Q. El volumen específico de la solución anteriormente descrita, está relacionado directamente con las dimensiones de la probeta. La siguiente ecuación muestra la relación entre el área de la probeta y el volumen de líquido necesario para dicha experiencia.

$$\frac{V_l(\text{cm}^3)}{S(\text{cm}^2)} = (10) \pm (0.2) \text{ cm}$$

Una vez que tenemos los recipientes con su volumen de solución correspondiente se comienza el ensayo.

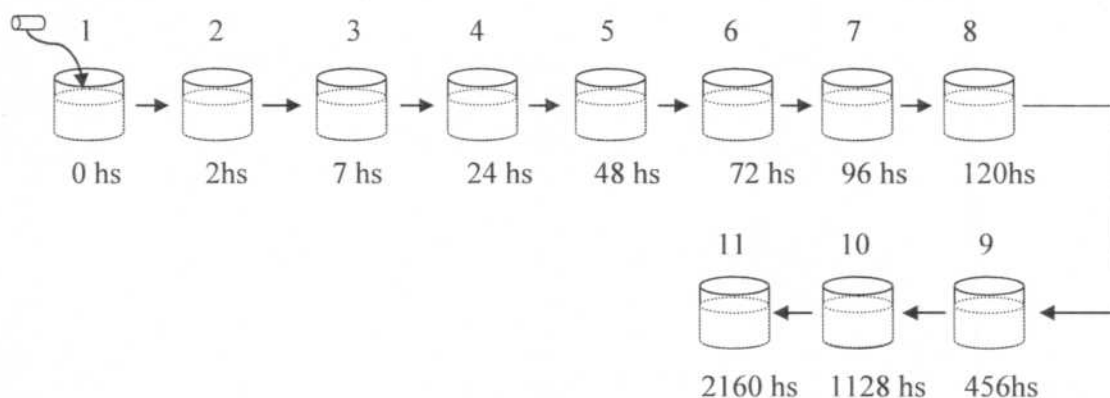


Figura 3.8. Esquema del ensayo de lixiviación.

Para realizar el punto inicial de la experiencia se deja la probeta en el recipiente 1 durante 30 segundos y luego trasvasamos la probeta al recipiente numero 2 dejando la probeta allí durante 2 horas, siguiendo así con toda la secuencia que se especifica en el esquema del ensayo. Las próximas etapas, son etapas de inmersión de las probetas en los recipientes según lo descrito anteriormente. Dicha probeta es retirada de un recipiente y colocada otro según los días de lixiviación que le corresponda. Este procedimiento se realiza a cada una de las probetas que han sido preparadas a diferentes temperaturas de pirólisis y con diferentes agregados.

Una vez que finalizamos con el procedimiento, se obtienen como producto los recipientes con una solución que, además de contener  $\text{HNO}_3$ , tiene los cationes que fueron lixiviados de la probeta, en función del tiempo que se dejó la probeta sumergida en el mismo. Dicha solución es analizada para determinar la concentración de cada uno de los iones presentes. Las soluciones fueron analizadas en un equipo ICP-MS (Perkin Elmer Optima 5100DV) que se encuentra en el Centro Atómico Ezeiza- CNEA.

### 3.9.3. Ensayo de compresión luego del proceso de lixiviación.

Las condiciones en las que se realizó este ensayo corresponden a las mismas del ensayo de compresión utilizadas para medir la resistencia a la compresión de las probetas, sin haber sido sometidas a la inmersión en agua durante 1128 hs (90 días). El método

mediante el cual se lleva a cabo el ensayo de compresión se define en ASTM D695. El equipo para los ensayos de compresión que se utilizó para este ensayo Autograph AG-100KNG Shimadzu.

### 3.9.3.1. Medición de la carga máxima.

Dicho ensayo se aplicó a todas las probetas obtenidas luego del ensayo de lixiviación. La muestra se comprime de forma frontal. Para cada caso ensayado, las dimensiones de las muestras son las que se detallan en la Tabla 3.XVII.

**Tabla 3.XVII.**  
Dimensiones de las probetas a ensayar.

	Probetas					
	RII		RIIC		RIIG	
Temperatura Pirólisis (°C)	d	h	d	h	d	h
200	16.2±0.1	7.50±0.1	16.3±0.1	7.50±0.1	17.6±0.1	14.8±0.1
300	16.3±0.1	7.50±0.1	16.1±0.1	7.50±0.1	17.5±0.1	15.1±0.1
400	16.3±0.1	7.30±0.1	16.3±0.1	7.80±0.1	18.6±0.1	12.5±0.1
500	16.3±0.1	7.50±0.1	16.3±0.1	8.10±0.1	17.5±0.1	14.1±0.1
600	15.5±0.1	7.80±0.1	15.4±0.1	7.50±0.1	16.3±0.1	14.3±0.1
700	15.4±0.1	8.00±0.1	15.3±0.1	7.50±0.1	17.2±0.1	15.1±0.1
800	15.0±0.1	7.00±0.1	15.3±0.1	6.60±0.1	16.1±0.1	14.3±0.1

d: diámetro (mm), h: altura de la probeta (mm)

## Capítulo 4

### Resultados Experimentales

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos a partir de la caracterización de las muestras estudiadas. Para analizar las microestructuras y la distribución de los cationes en la resina de intercambio iónica, las muestras fueron ordenadas en función de las temperaturas de pirólisis crecientes. Además se evalúan las propiedades mecánicas, químicas y su comportamiento frente al agregado de aditivos y las diferentes temperaturas de pirólisis seleccionadas, pudiendo encontrar una relación entre las propiedades químicas y mecánicas con la microestructura de las diferentes muestras preparadas.

#### 4.1. Microscopía Electrónica de Barrido.

##### 4.1.1. Estudio de las superficies por SEM.

Se observan a continuación las micrografías obtenidas con el fin de caracterizar el efecto producido en el interior de las diferentes muestras, por la aplicación de diferentes temperaturas de pirólisis. En las Figuras 4.1 a 4.5 se observa la microestructura para las muestras de resina de intercambio catiónica contenida en epoxi, con y sin agregado de refuerzos, a las temperaturas de pirólisis de 200 °C, 300 °C, 400 °C, 500 °C y 700 °C que fueron seleccionadas por sus diferencias estructurales observadas. Todas las probetas fueron observadas con un aumento de 100X en el SEM.

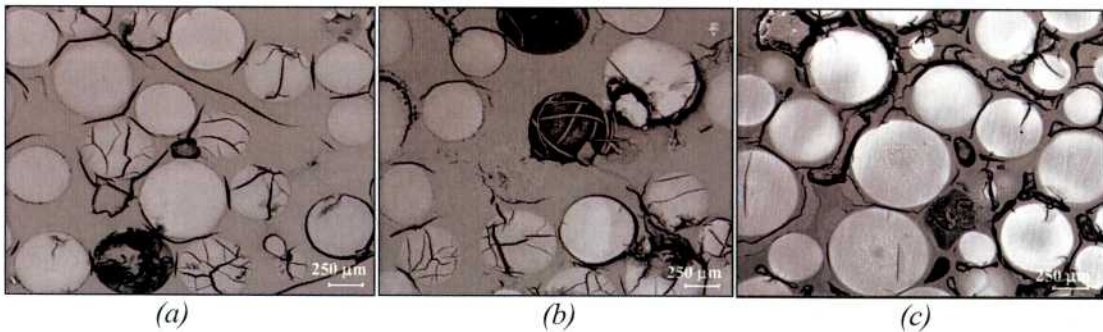


Figura 4.1. Micrografías de las probetas pirolizadas a 200 °C (a) Epoxi con resina de intercambio, (b) Epoxi con resina de intercambio y agregado de partículas de carbono, (c) Epoxi con resina de intercambio y agregado de arcilla (bentonita).

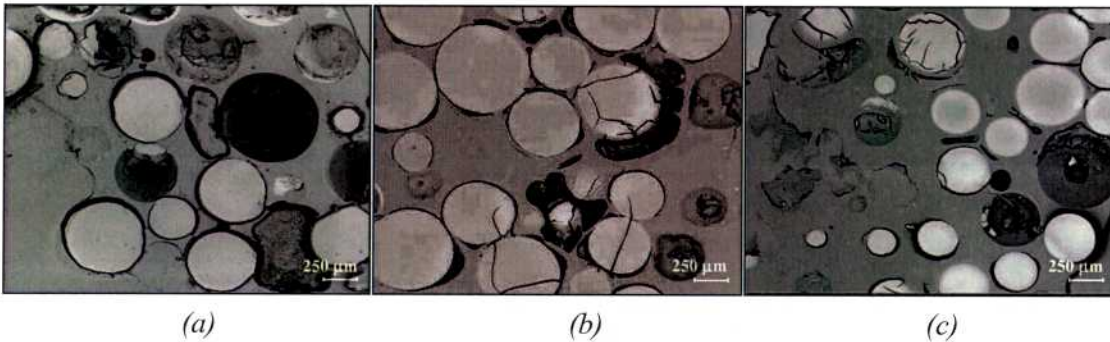


Figura 4.2. Micrografías de las probetas pirolizadas a 300 °C (a) Epoxi con resina de intercambio, (b) Epoxi con resina de intercambio y agregado de partículas de carbono, (c) Epoxi con resina de intercambio y agregado de arcilla (bentonita).

Puede verse una gran similitud en las muestras que fueron pirolizadas a 200 °C y 300 °C. Se observa un monolito bien consolidado, sin poros, pero sin embargo se pueden ver algunas grietas tanto en la matriz como en la resina de intercambio iónico, en ambas temperaturas y en los tres tipos de probetas diferentes. En cuanto al aspecto de las perlas de resina de intercambio iónico se observan texturas muy similares para las temperaturas de 200 °C y 300 °C.

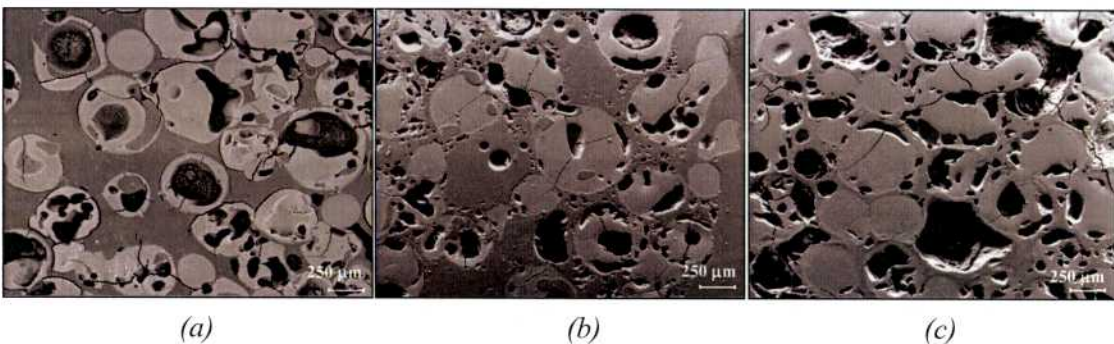


Figura 4.3. Micrografías de las probetas pirolizadas a 400 °C (a) Epoxi con resina de intercambio, (b) Epoxi con resina de intercambio y agregado de partículas de carbono, (c) Epoxi con resina de intercambio y agregado de arcilla (bentonita).

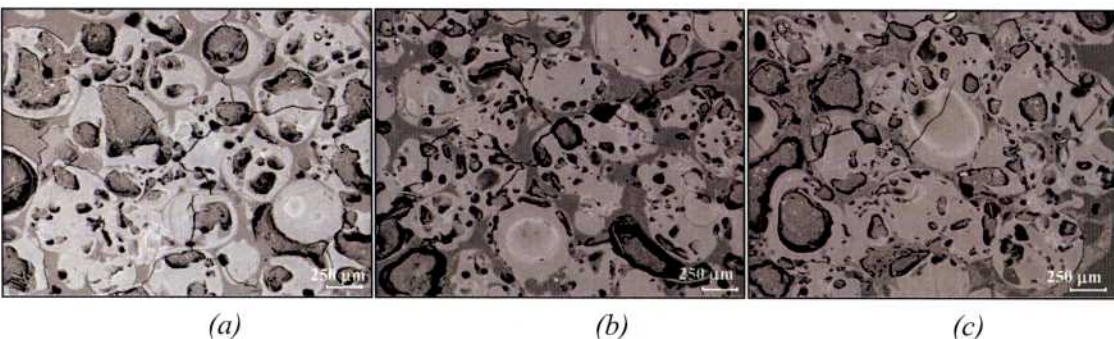


Figura 4.4. Micrografías de las probetas pirolizadas a 500 °C (a) Epoxi con resina de intercambio, (b) Epoxi con resina de intercambio y agregado de partículas de carbono, (c) Epoxi con resina de intercambio y agregado de arcilla (bentonita).

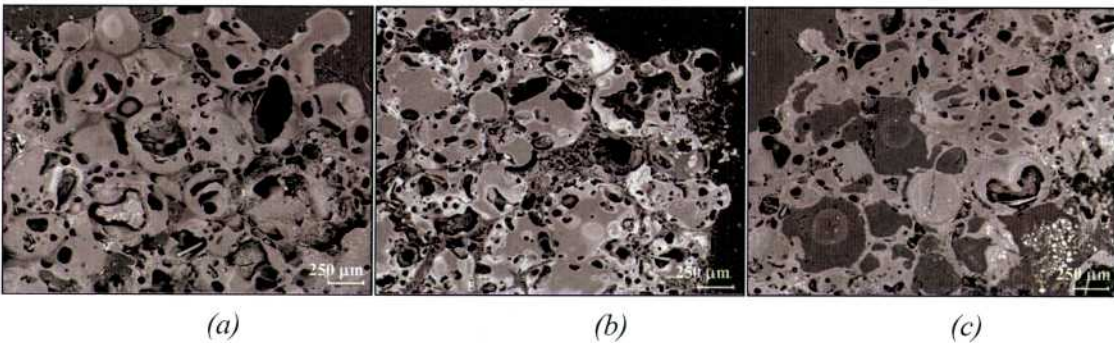
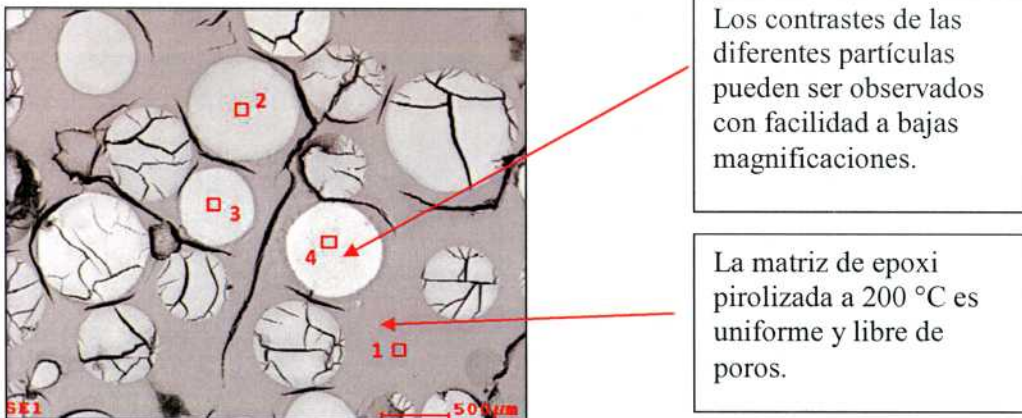


Figura 4.5. Micrografías de las probetas pirolizadas a 700 °C (a) Epoxi con resina de intercambio, (b) Epoxi con resina de intercambio y agregado de partículas de carbono, (c) Epoxi con resina de intercambio y agregado de arcilla (bentonita).

En las Figura 4.3. - 4.5. puede verse una gran diferencia en cuanto al aspecto de las perlas de resina de intercambio, las cuales contienen mayor cantidad de poros y de mayor tamaño en los tres tipos de muestras diferentes.

#### 4.1.2. Estudio de la distribución de cationes por SEM.

El estudio de la distribución de cationes se realizó por medio de mapeos y Edax en determinadas áreas dentro de la partícula de resina de intercambio y su matriz, sometidas a diferentes temperaturas de pirólisis. A continuación se muestran los mapeos para las diferentes probetas y la cuantificación de los diferentes cationes para magnificaciones de 90X y 200X respectivamente.



Los contrastes de las diferentes partículas pueden ser observados con facilidad a bajas magnificaciones.

La matriz de epoxi pirolizada a 200 °C es uniforme y libre de poros.

Figura 4.6. Micrografías donde se realizó Edax de la probeta RII pirolizada a 200 °C en vacío.

Por medio del análisis de EDX se obtienen %At de cada uno de los elementos que se encuentran en la probeta que se está analizando, con sus respectivos espectros. Mediante el cálculo de relaciones  $Cs/(Cs+Co+Ni+Sr)$ ,  $Sr/(Cs+Co+Ni+Sr)$ ,  $Co/(Cs+Co+Ni+Sr)$  y  $Ni/(Cs+Co+Ni+Sr)$ , se obtienen los siguientes resultados:

**Tabla 4.I.**

Fracciones de Cs, Sr, Co y Ni obtenidas con Edax de las probetas de RII pirolizadas a 200 °C magnificación 90X.

	Relaciones entre Cs, Sr, Co, Ni			
	Área 1	Área 2	Área 3	Área 4
<b>Cs</b>	0.187 ± 0.009	0.238 ± 0.012	0.205 ± 0.010	0.105 ± 0.005
<b>Sr</b>	0.222 ± 0.011	0.458 ± 0.023	0.548 ± 0.027	0.723 ± 0.036
<b>Co</b>	0.285 ± 0.014	0.135 ± 0.007	0.117 ± 0.006	0.063 ± 0.003
<b>Ni</b>	0.306 ± 0.015	0.169 ± 0.008	0.130 ± 0.006	0.108 ± 0.005

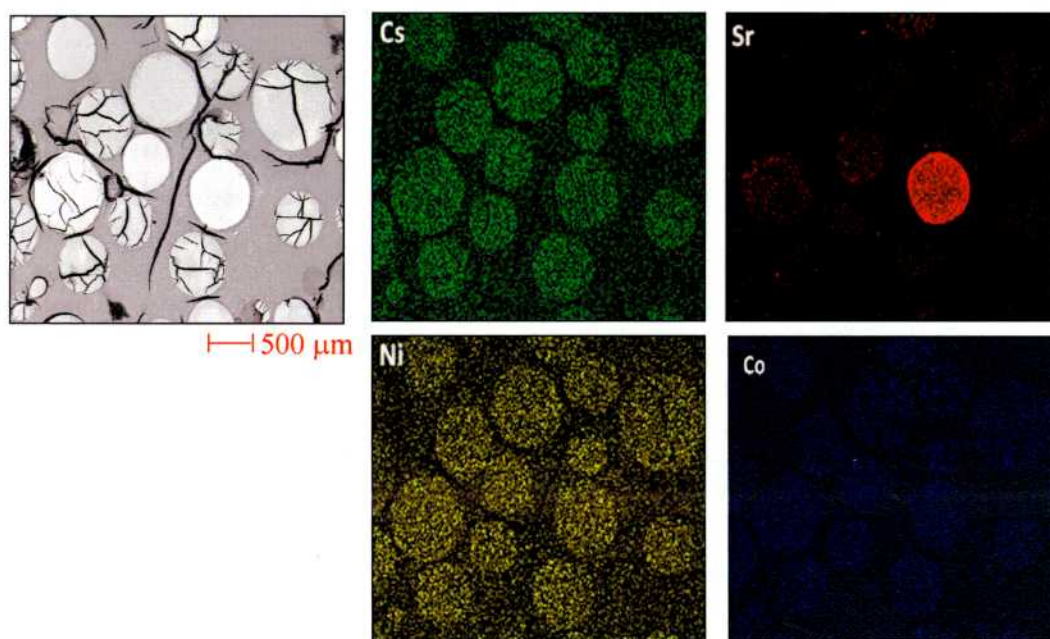


Figura 4.7. Mapeo para la probeta de RII pirolizadas a 200 °C a 90X.

Tanto el Cs, Ni y Co están uniformemente distribuidos en todas las partículas de la muestra, sin embargo, en la Figura 4.7 se muestra la distribución de Sr y se observa una partícula enriquecida en Sr por la diferencia de contraste.

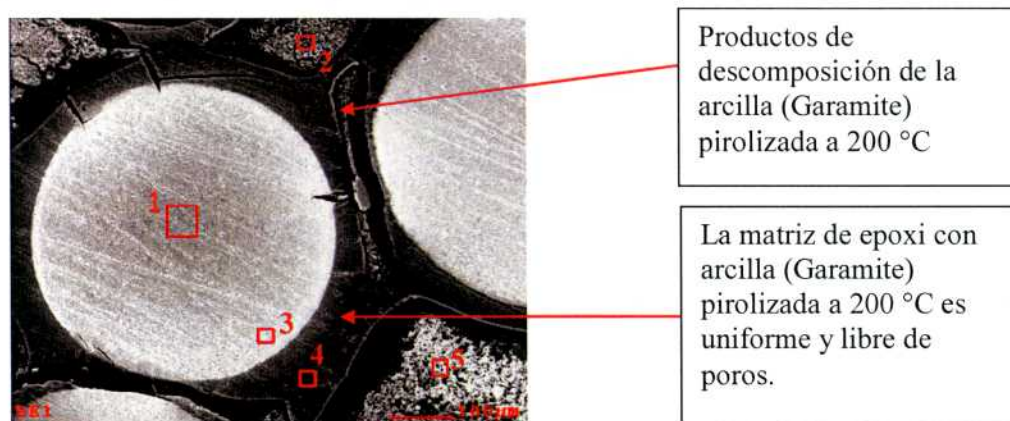


Figura 4.8. Micrografías donde se realizó Edax de la probeta RIIG pirolizada a 200°C en vacío.

**Tabla 4.II.**

Fracciones de Cs, Sr, Co y Ni obtenidas con Edax de las probetas de RIIG pirolizadas 200 °C magnificación 200X.

	Relaciones entre Cs, Sr, Co, Ni				
	Área 1	Área 2	Área 3	Área 4	Área 5
Cs	0.134± 0.007	0.083± 0.004	0.099± 0.005	0.069± 0.003	0.101± 0.005
Sr	0.479± 0.024	0.080± 0.004	0.625± 0.031	0.000	0.037± 0.002
Co	0.170± 0.008	0.244± 0.012	0.123± 0.006	0.352± 0.018	0.339± 0.017
Ni	0.217± 0.011	0.594± 0.029	0.153± 0.007	0.579± 0.029	0.523± 0.026

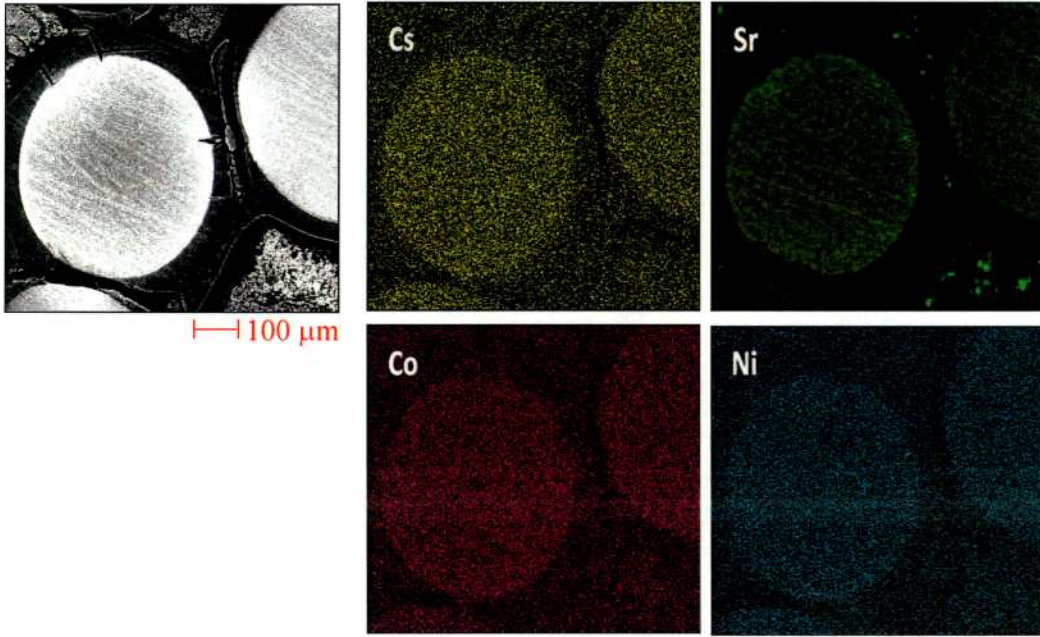


Figura 4.9. Mapeo para la probeta de RIIG pirolizadas a 200°C, realizado a 200X.

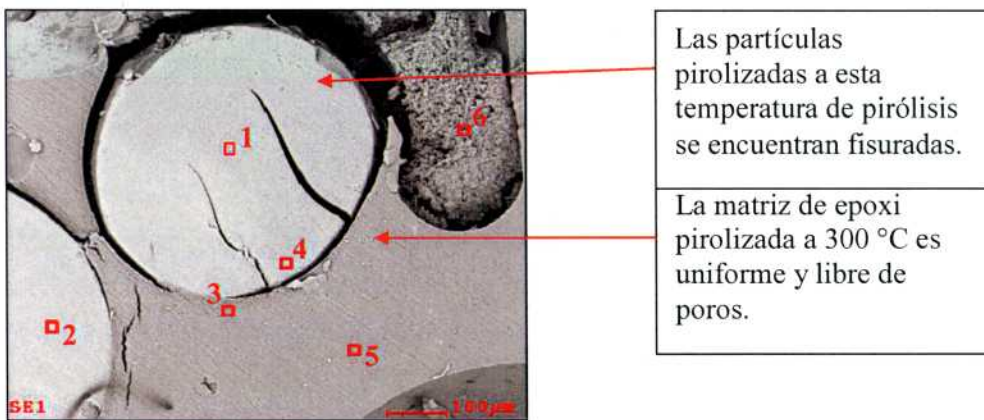


Figura 4.10. Micrografías donde se realizó Edax de la probeta RII pirolizada a 300°C en vacío.

Tabla 4.III.

Fracciones de Cs, Sr, Co y Ni obtenidas con Edax de las probetas de RII pirolizadas 300 °C, magnificación 400X.

	Relaciones entre Cs, Sr, Co, Ni					
	Área 1	Área 2	Área 3	Área 4	Área 5	Área 6
Cs	0.225± 0.011	0.213± 0.010	0.053± 0.003	0.199± 0.010	0.018± 0.001	0.110± 0.006
Sr	0.260± 0.013	0.428± 0.021	0.507± 0.025	0.310± 0.015	0.816± 0.041	0.225± 0.011
Co	0.276± 0.014	0.164± 0.008	0.208± 0.010	0.265± 0.013	0.065± 0.003	0.312± 0.016
Ni	0.239± 0.012	0.195± 0.009	0.232± 0.011	0.226± 0.011	0.101± 0.005	0.353± 0.017

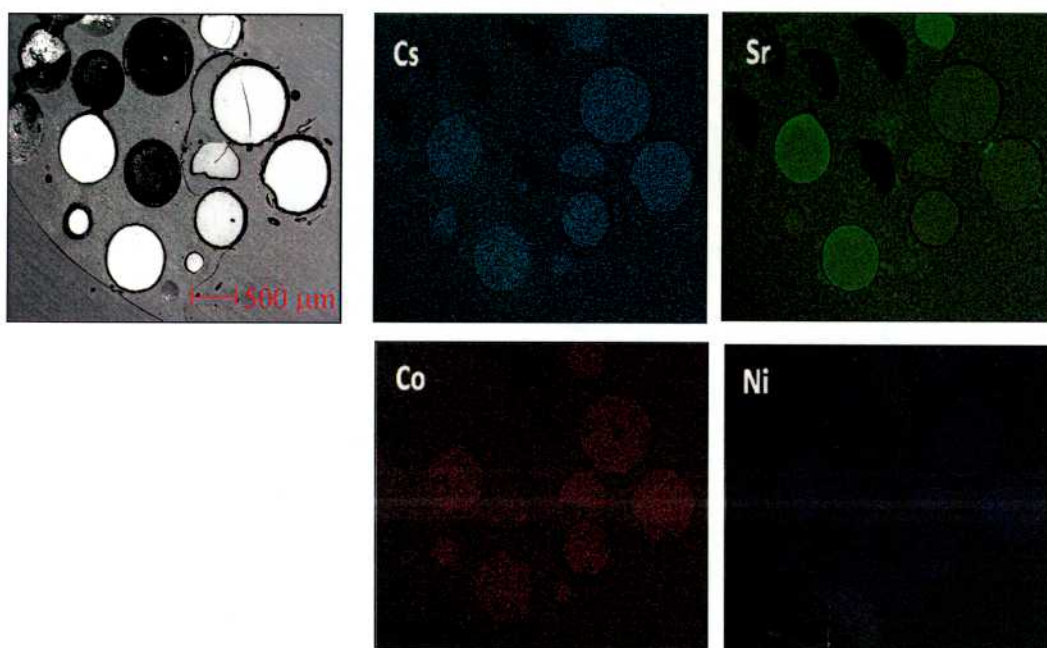


Figura 4.11. Mapeo para la probeta de RII pirolizadas a 300°C, realizado a 90X.

En este caso se observa nuevamente que la distribución de los cationes es uniforme, menos en el caso del Sr que se observan con claridad aquellas que están enriquecidas con el mismo.

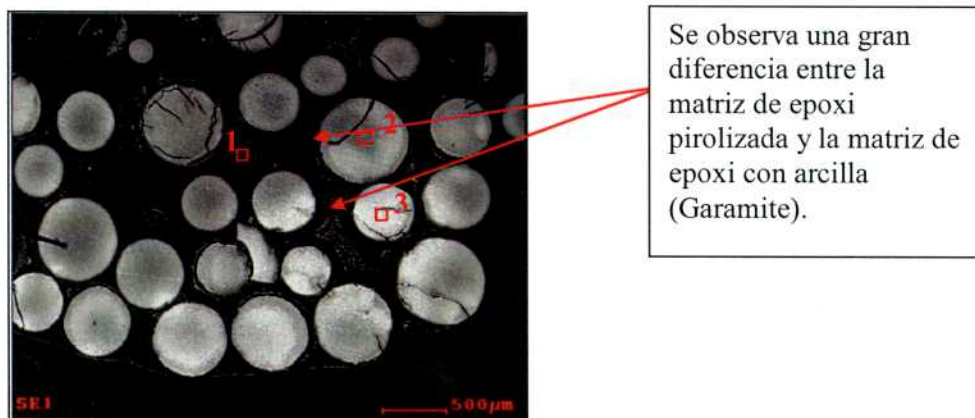


Figura 4.12. Micrografías donde se realizó Edax de la probeta RIIG pirolizada a 300°C en vacío

**Tabla 4.IV.**

Fracciones de Cs, Sr, Co y Ni obtenidas con Edax de las probetas de RIIG pirolizadas 300 °C, magnificación 90X.

	Relaciones entre Cs, Sr, Co, Ni		
	Área 1	Área 2	Área 3
Cs	0.000	0.141± 0.007	0.124± 0.006
Sr	0.174± 0.009	0.474± 0.024	0.515± 0.026
Co	0.338± 0.017	0.182± 0.009	0.171± 0.008
Ni	0.489± 0.024	0.203± 0.010	0.191± 0.010

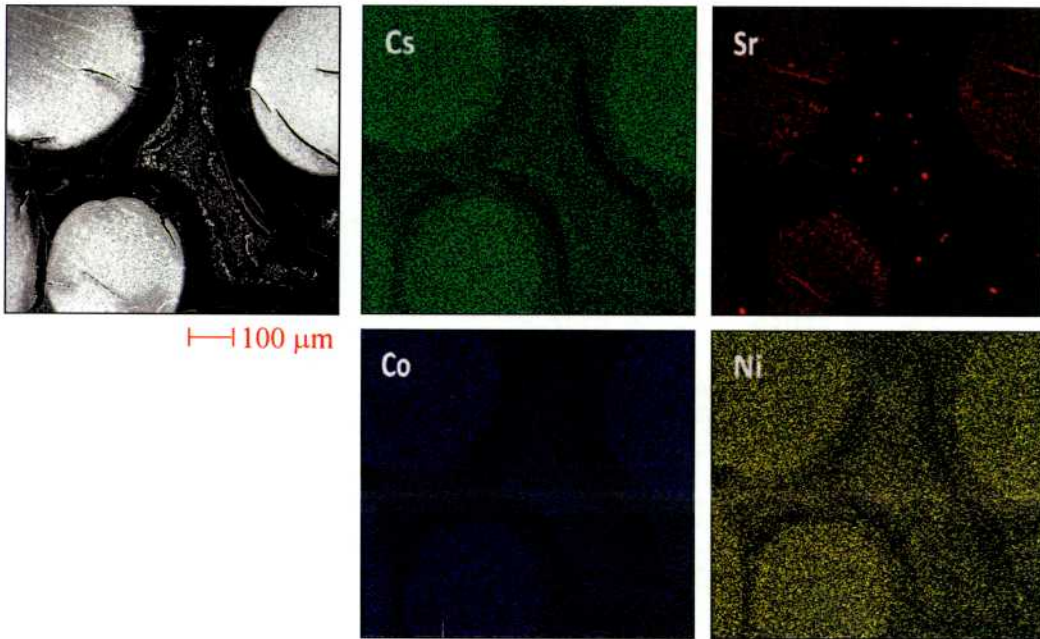
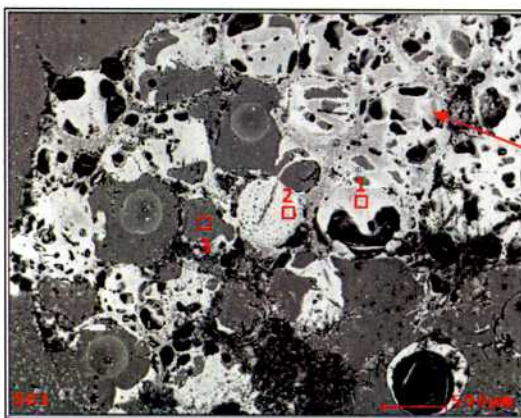


Figura 4.13. Mapeo para la probeta de RIIG pirolizadas a 300°C, realizado a 200X.



La matriz de epoxi como las partículas de resina de intercambio pirolizadas a 400 °C tiene gran cantidad de poros y de variados tamaños.

Figura 4.14. Micrografías donde se realizó Edax de la probeta RII pirolizada a 400 °C en vacío.

**Tabla 4.V.**

Fracciones de Cs, Sr, Co y Ni obtenidas con Edax de las probetas de RII pirolizadas 400 °C, con magnificación 90X.

	Relaciones entre Cs, Sr, Co, Ni		
	Área 1	Área 2	Área 3
Cs	0.294± 0.015	0.392± 0.020	0.277± 0.014
Sr	0.251± 0.013	0.196± 0.010	0.177± 0.009
Co	0.225± 0.011	0.199± 0.010	0.207± 0.010
Ni	0.230± 0.011	0.214± 0.011	0.339± 0.017

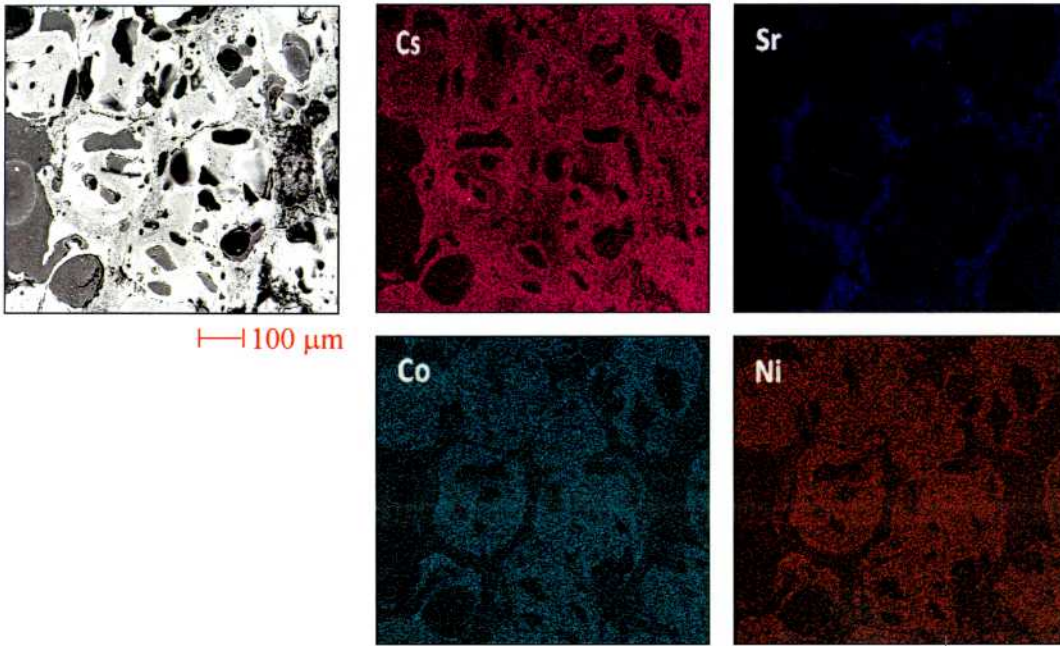


Figura 4.15. Mapeo para la probeta de RII pirolizadas a 400 °C, realizado a 200X.

El Cs, Co y Ni aparecen uniformemente distribuidos a diferencia del Sr que aparece mayormente concentrado en los bordes de las partículas.

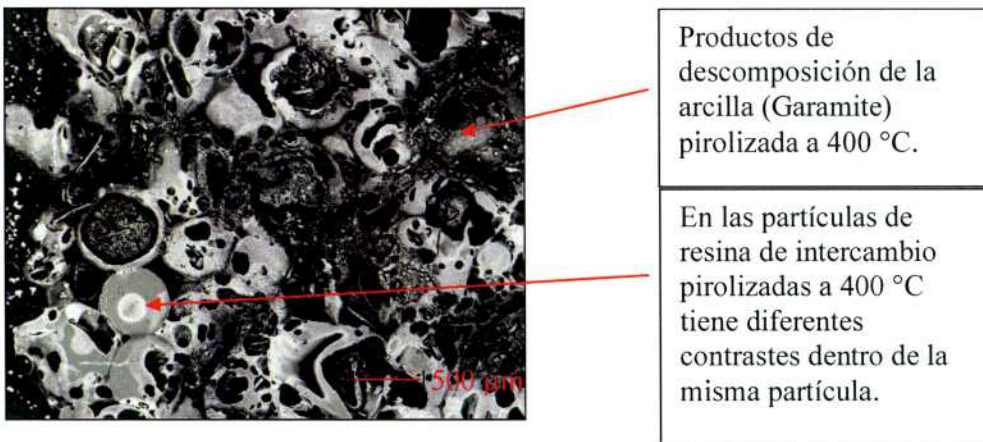


Figura 4.16. Micrografías donde se realizó Edax de la probeta RIIG pirolizada a 400 °C en vacío.

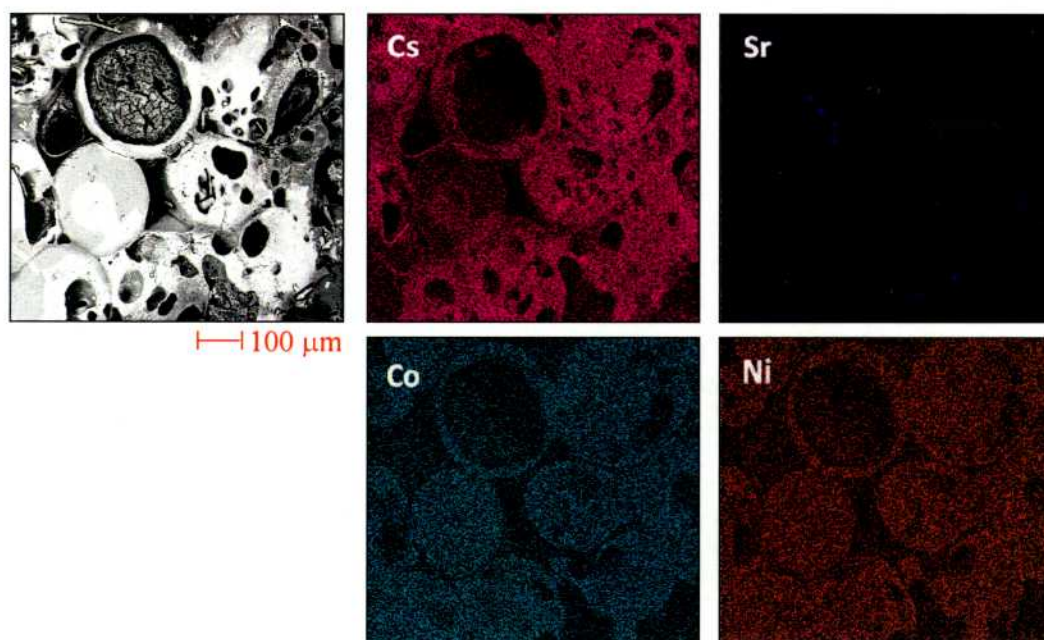


Figura 4.17. Mapeo para la probeta de RIIG pirolizadas a 400 °C, realizado a 200X.

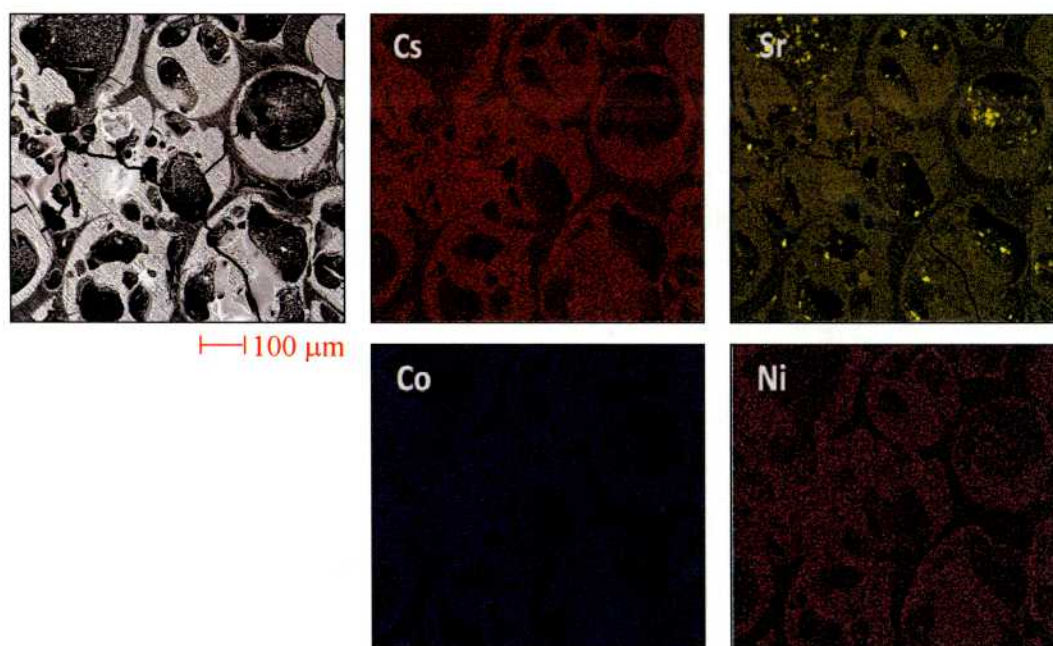


Figura 4.18. Mapeo para la probeta de RII pirolizadas a 500 °C, realizado a 200X.

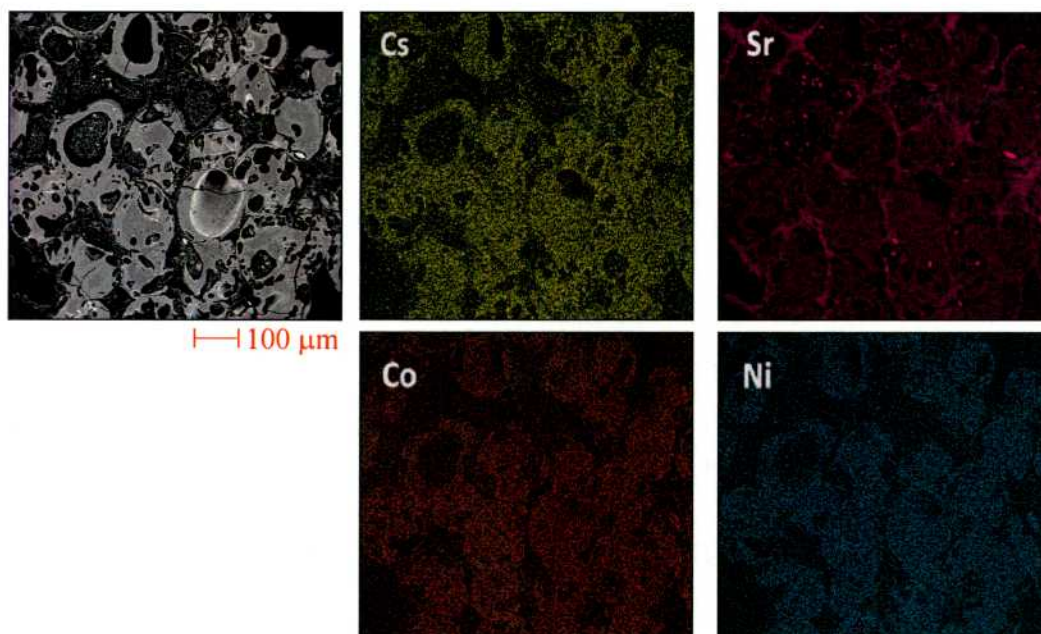


Figura 4.19. Mapeo para la probeta de RIIG pirolizadas a 500 °C, realizado a 200X.

En las Figura 4.17, Figura 4.18 y Figura 4.19 se observa una distribución uniforme de los cationes de Cs, Co y Ni pero, sin embargo, para el catión Sr hay un enriquecimiento en determinados sectores de las partículas de resina, al igual que en el borde de las partículas de resina de intercambio.

#### 4.2. Análisis térmico. Ensayo de TGA y DSC.

Con el fin de estudiar el comportamiento térmico de la resina de intercambio iónico contenida en resina epoxi, con y sin agregado de refuerzos, estas probetas se sometieron a un programa de temperatura controlado en un SDT Q600 bajo atmósfera de nitrógeno, el cual realiza de manera simultánea el análisis termogravimétrico (TGA) y calorimetría diferencial de barrido (DSC). La velocidad de calentamiento fué de 10 °C/min en un rango de temperatura de 25 a 1000 °C.

##### 4.2.1. Resina epoxi, resina de intercambio iónico, polvo de carbono y arcilla.

A continuación se muestran el termograma obtenido para la resina epoxi y el termograma obtenido para la resina de intercambio catiónica cargada (Cs, Co, Sr, Ni) por separado, para poder hallar las contribuciones, de cada componente del monolito, en las pérdidas de peso y en el flujo de calor. En la Figura 4.20. se muestra el termograma obtenido por TGA y DSC en todo el rango de temperatura de trabajo para la muestra de resina epoxi sola.

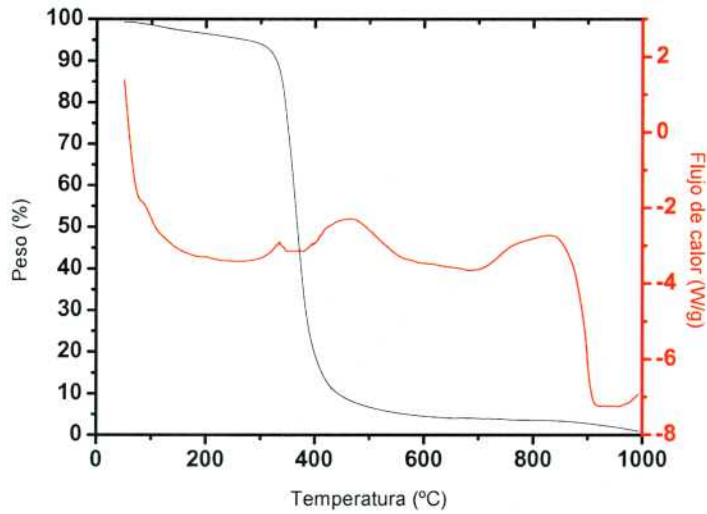


Figura 4.20. Curvas de TGA y DSC, de la resina epoxi en todo el rango de temperatura.

Puede verse que a partir de los 300 °C hasta los 460 °C se produce un pronunciado cambio en su peso, disminuyendo aproximadamente un valor de 84.57 %. Hasta la temperatura de 500 °C hay una reducción de peso total del 96.02 % y hasta 800 °C la reducción de peso total es de 98.80 %. Se muestra en el termograma obtenido por DSC un proceso endotérmico donde se produce el mayor % de pérdida de peso para dicha muestra. La posición del mismo para esta muestra es de 368.5 °C. En la Figura 4.21. se presenta el termograma obtenido por TGA y DSC en todo el rango de temperatura de trabajo para las partículas de carbono.

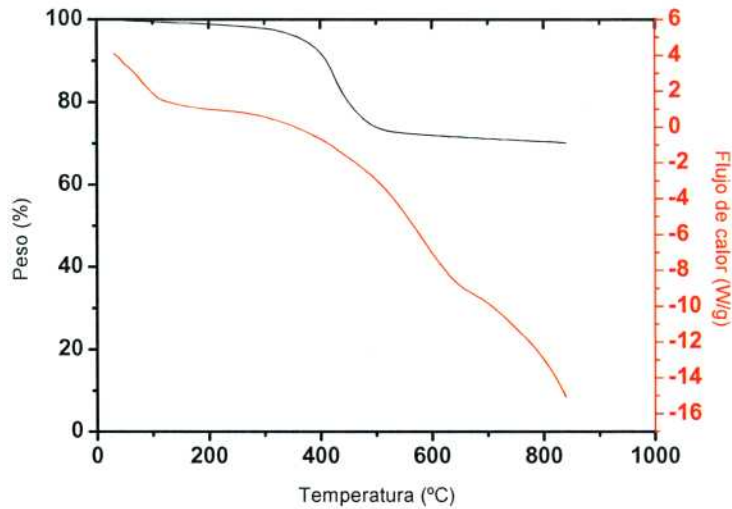


Figura 4.21. Curvas de TGA y DSC, de partículas de carbono en todo el rango de temperatura.

En las Figura 4.22. – Figura 4.23. se muestran los termogramas obtenidos por TGA y DSC en todo el rango de temperatura de trabajo para la arcilla (bentonita) sola y la resina de intercambio catiónica, respectivamente.

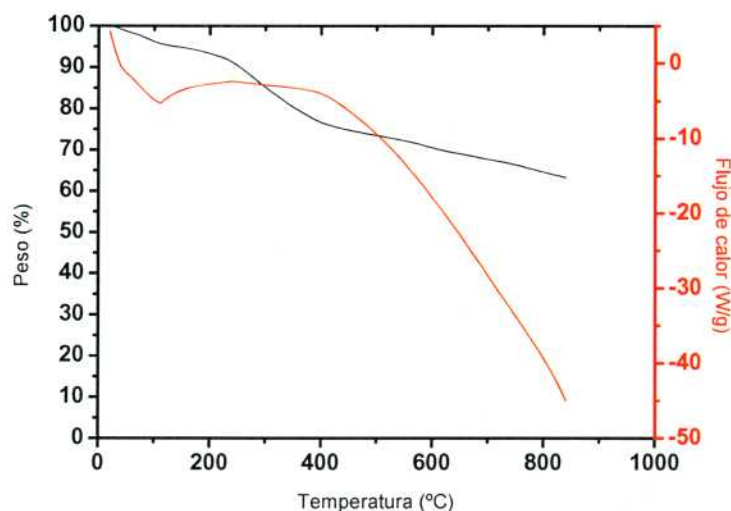


Figura 4.22. Curvas de TGA y DSC, de la arcilla (bentonita) en todo el rango de temperatura.

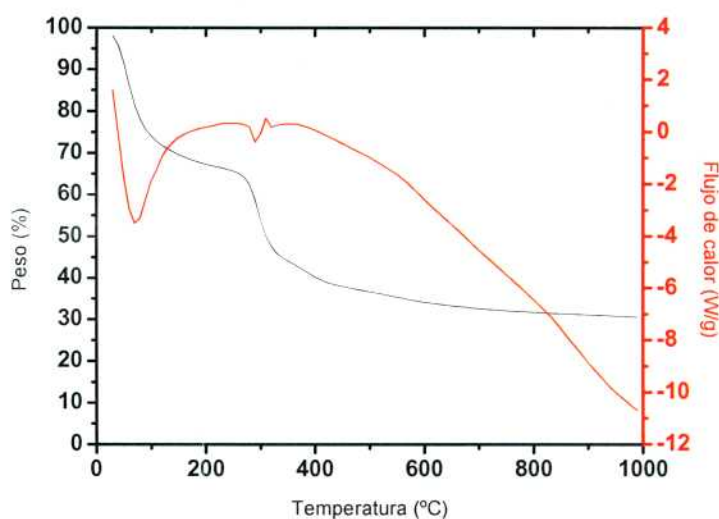


Figura 4.23. Curvas de TGA y DSC, de la resina de intercambio catiónica en todo el rango de temperatura.

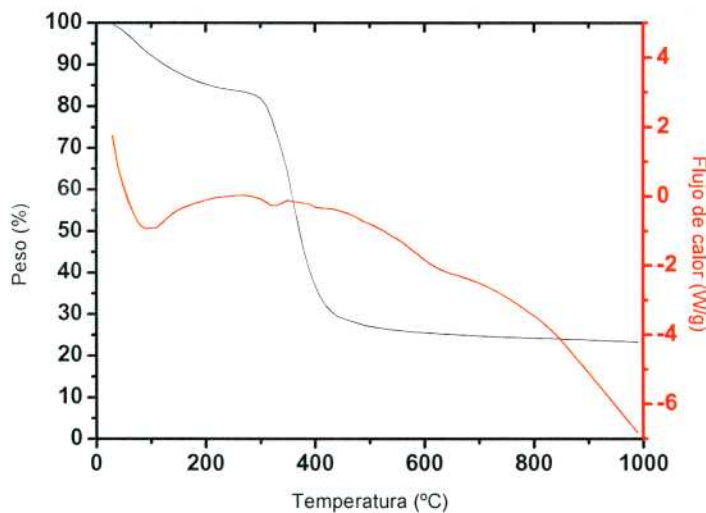
En la evaluación del comportamiento de la resina de intercambio catiónico con la temperatura, se colocaron aproximadamente cinco perlas de resina de intercambio catiónica en el crisol. Puede observarse en la curva de disminución de peso, dos escalones, donde el peso que se pierde es mayor que en otros valores de la curva, representando la disminución de peso producida en forma más abrupta para la muestra. El primer escalón va desde temperatura 25 °C hasta temperaturas alrededor de los 120 °C y el segundo escalón desde 223 °C hasta temperaturas alrededor de los 400 °C. En el primer escalón se tiene una pérdida de peso de 28.01 %. Por su parte, para el segundo escalón desarrolla una pérdida de peso de 26.53 %. Es decir, para el rango de temperaturas entre 25 °C hasta 400 °C se produce la mayor disminución de peso correspondiente a suma de ambos escalones, y es de 59.54 % en peso. Hasta 500 °C hay una reducción total de peso de 63.31 %, y hasta 800 °C la reducción de peso es de 68.25 %. Como se observa en los diferentes valores, la reducción de peso es menor para la

resina de intercambio catiónica que para la resina epoxi, ambas evaluadas por separado. Se muestra en el termograma obtenido por DSC tres procesos endotérmicos, un primer pico importante bien definido a la temperatura aproximada de 73 °C, un segundo pico más pequeño a la temperatura de 290 °C y un tercer pico a la temperatura de 322 °C. Finalmente, se observa un proceso endotérmico, donde la posición del pico es a la temperatura de 311 °C.

A continuación se mostrarán los resultados obtenidos para los tres tipos de probetas preparadas teniendo como finalidad contener la resina de intercambio catiónica agotada.

#### 4.2.2. Resina de intercambio iónico con resina epoxi.

A continuación en la *Figura 4.24*, puede verse que la muestra de resina de intercambio catiónica contenida en epoxi tiene una pérdida de peso gradual hasta la temperatura cercana a 220 °C y a partir de esta temperatura la pérdida se da de manera brusca. La mayor disminución de peso se da en el rango de temperaturas entre 300 °C y los 430 °C, la cual para este caso, es de 63.25 % en peso para 400 °C. Una reducción de peso de 72.97 % se da hasta 500 °C, mientras que hasta 800 °C la reducción de peso total es de 75.71 %.



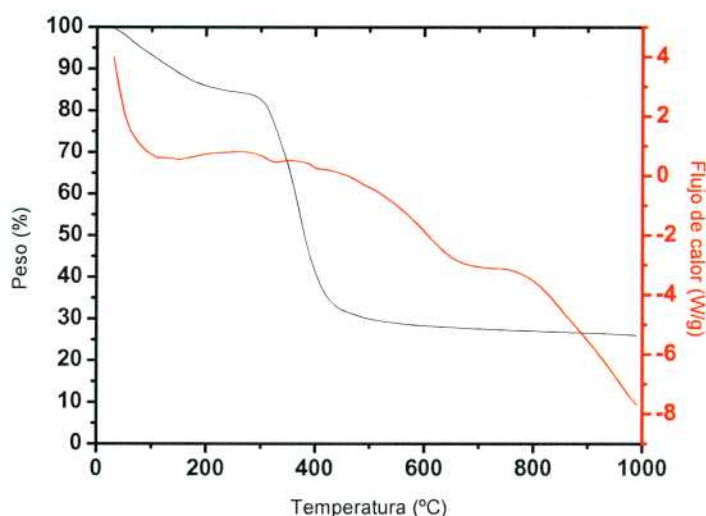
*Figura 4.24.* Curvas de TGA y DSC, de la resina de intercambio iónico contenida en epoxi en todo el rango de temperatura.

Se observa en el termograma obtenido por DSC un proceso exotérmico a una temperatura aproximada de 350 °C (pico muy pequeño) debido a la descomposición térmica de la resina de intercambio catiónica, ya que este pico aparece cuando analizamos dicha resina de intercambio sola, en segunda posición. A su vez, se observan dos procesos endotérmicos, donde la posición del primer pico es 100 °C (pico muy pronunciado) y el segundo pico es 325 °C.

#### 4.2.3. Resina de intercambio iónico con resina epoxi y agregado de carbono.

Para la muestra con agregado de carbono se realizó el termograma que se muestra en la *Figura 4.25*. Se observan, en el termograma obtenido por DSC, tres procesos endotérmicos en los cuales el primer pico se ubica a 112 °C, siendo un pico menos

pronunciado que el primer pico de la *Figura 4.24.*, el cual se corresponde a la descomposición del agua. El segundo y tercer pico son pequeños y su posición es a 330 °C y a 404 °C, respectivamente, que coincide con el mayor porcentaje de pérdida de peso para dicha muestra. A su vez hay un primer pico exotérmico muy pequeño a 365 °C y uno más pronunciado a 677 °C.



*Figura 4.25.* Curvas de TGA y DSC, de la resina de intercambio iónico contenida en epoxi con agregado de carbono en todo el rango de temperatura.

En la *Figura 4.25.* puede observarse una curva de pérdida de peso muy similar a la obtenida sin agregado de carbono, dando como resultado una mayor reducción de peso en un rango entre las temperaturas de 300 °C hasta 500 °C de 59.36 %. Para un valor de temperatura de 500 °C se obtiene una reducción de peso de 70.13 % y para 800 °C una reducción de 73.0 %. Comparando estos resultados con los anteriores para la muestra sin agregado de refuerzo, se puede concluir que ambos siguen el mismo patrón de disminución de peso sin que el agregado de refuerzo afecte esta propiedad, obteniendo los valores aproximadamente iguales en todo el rango de temperaturas estudiado.

#### 4.2.4. Resina de intercambio iónico con resina epoxi y agregado de arcilla (Bentonita).

La *Figura 4.26.* que en el rango de temperaturas entre 300 °C hasta 500 °C se produce un pronunciado cambio en su peso, disminuyendo aproximadamente un valor de 57.74 % en peso. Hasta la temperatura de 500 °C hay una reducción de peso del 66.38 % y a 800 °C la reducción de peso total es de 69.86 %.

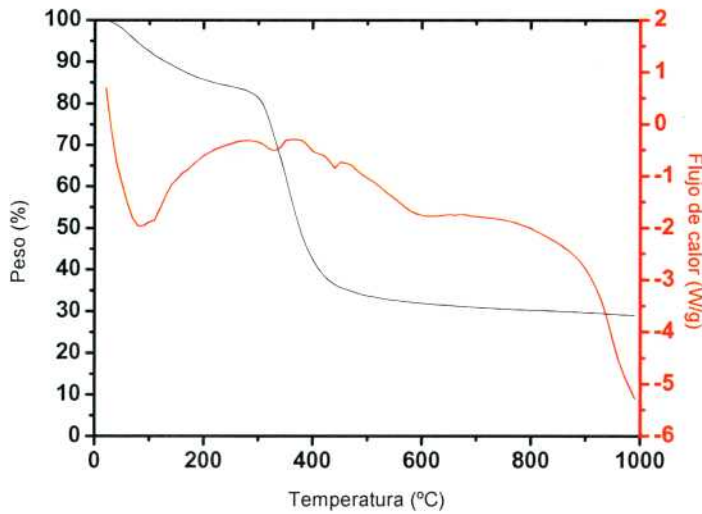


Figura 4.26. Curvas de TGA y DSC, de la resina de intercambio iónico contenida en epoxi con agregado de arcilla, en todo el rango de temperatura.

Se observa en el termograma obtenido por DSC, un comportamiento muy similar a la muestra con agregado de carbono como refuerzo, un proceso endotérmico donde se produce el mayor porcentaje de pérdida de peso para dicha muestra. La posición del mismo para esta muestra es de 330 °C. A su vez, se producen un pico endotérmico a 90 °C como en los dos casos anteriores ocurría alrededor de 100 °C, y dos picos más después de la pronunciada caída de peso alrededor de los 440 °C y 600 °C. También se produce un pico exotérmico a una temperatura de 365 °C como se vio en las dos muestras anteriores.

### 4.3. Determinación de la reducción de volumen.

Como se mostró en el capítulo anterior, para el cálculo de la reducción de volumen se utilizaron los volúmenes de las muestras antes y después del proceso de pirólisis, a diferentes temperaturas, obteniendo como resultado el porcentaje del volumen que disminuyó durante dicho proceso. En los tres tipos de muestras (RII, RIIC y RIIG) se pudo observar que a medida que aumenta la temperatura de pirólisis, la reducción de volumen es considerablemente mayor para todos los casos estudiados, a excepción de la mayor temperatura de pirólisis (800 °C) teniendo una disminución de la reducción de volumen comparando con las otras temperaturas, como puede verse en la Figura 4.27.

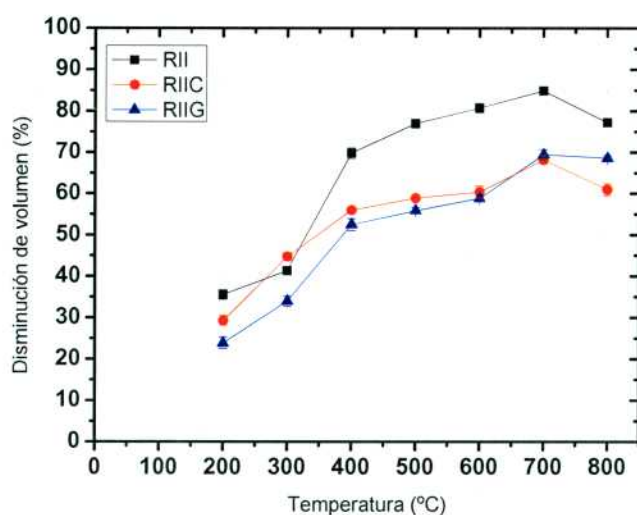


Figura 4.27. Disminución de volumen de las probetas estudiadas en función de las temperaturas de pirólisis.

Si comparamos entre las probetas preparadas podemos observar que el volumen se redujo en mayor medida en las probetas que no contenían ningún tipo de aditivo reforzante como carbono y arcilla (RIIC y RIIG). También se obtiene una gran disminución de volumen superior al 50% respecto del tamaño inicial de la probeta, para temperaturas mayores a 400 °C para los tres tipos de probetas utilizadas y descritas en el Capítulo 3. En virtud de lo anterior, resulta que el potencial empleo de este procedimiento de acondicionamiento tiene una ventaja considerable en lo que concierne a la reducción de volumen de residuos.

#### 4.4. Determinación de la pérdida de peso.

Las muestras estudiadas, sometidas al proceso de pirólisis a diferentes temperaturas finales, presentaron una importante pérdida de peso (Figura 4.28.). Los valores de pérdida de peso resultaron ser de alrededor del 82 %, para las probetas preparadas sin agregado de ningún aditivo, correspondiendo a la mayor pérdida de peso obtenida a medida que aumentamos la temperatura de pirólisis. Para las probetas con agregado de partículas de carbono se puede ver que sufren una considerable pérdida de peso, pero resulta inferior al caso de las probetas con la matriz sólo de epoxi, situándose alrededor del 78 %. Por su parte, para las probetas preparadas con arcilla (bentonita) se obtuvieron mayores pérdidas de peso alrededor de 81 %, siendo una pérdida mayor que la de las muestras sin agregado de ningún tipo. Se puede concluir que para los tres tipos de probetas, la pérdida de peso se mantiene en un valor alrededor de 80 % para el rango de temperaturas entre 400 °C y 800 °C.

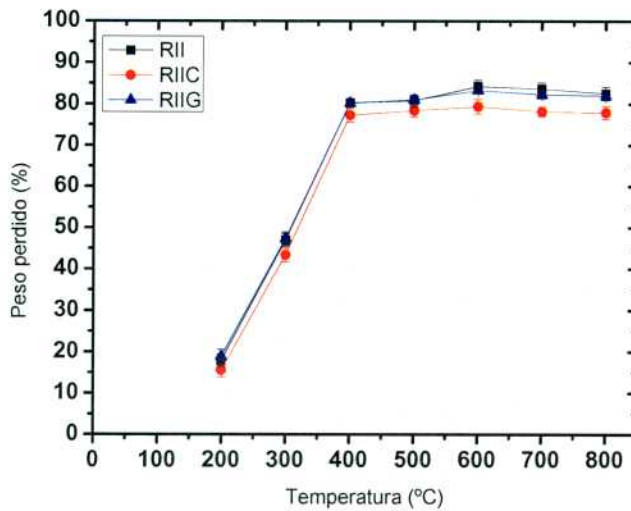


Figura 4.28. Pérdida de peso de las probetas estudiadas en función de la temperatura de pirólisis.

Puede observarse también que en todas las probetas hay un pico máximo de pérdida de peso alrededor de 600 °C, donde por debajo y por encima de esta temperatura la pérdida de peso disminuye progresivamente con la temperatura de pirólisis. Podemos decir que hayamos otra ventaja en cuanto a la cantidad de material final que se obtiene para la reducción de peso y, también, el hecho de obtener prácticamente la misma reducción de peso a 400 °C que a 800 °C nos permite trabajar a temperaturas menores obteniendo una considerable pérdida de peso y una ventaja en cuanto al gasto energético.

#### 4.5. Ensayos mecánicos.

##### 4.5.1. Medición de dureza.

La medición de la dureza se lleva a cabo mediante la aplicación de una carga y la medición de las diagonales de la impronta que es dejada sobre la superficie de la probeta. En la Figura 4.29. se muestra el comportamiento de las probetas que fueron sometidas a distintas temperaturas de pirólisis, cuando se le aplica una carga puntual y se mide la dureza. Cabe aclarar que esta técnica de medición es puntual, por lo que se realizó un promedio de varias mediciones en los diferentes sectores de cada una de las probetas. Se ha notando una gran variación en los valores de dureza obtenidos para la matriz independientemente de las perlas de resina de intercambio catiónica. Considerando que para una misma temperatura de pirólisis las perlas de resina de intercambio catiónica van a tener el mismo valor de dureza, se observa que la variación de cada una de las curvas obtenidas, estará dada por la diferencia entre los valores de dureza de los distintos tipos de matrices utilizados.

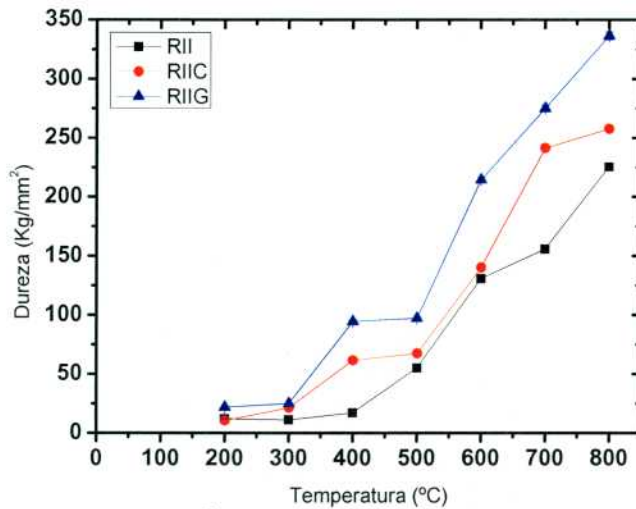


Figura 4.29. Dureza ( $\text{kg/mm}^2$ ) de las probetas de epoxi con resina de intercambio en función de la temperatura de pirólisis.

Puede observarse que la dureza aumenta al aumentar la temperatura de pirólisis, para los tres casos estudiados. En cuanto a las probetas con agregado de aditivos reforzantes, se debe destacar el aumento en todos sus valores de dureza a medida que aumenta la temperatura de pirólisis, como así también, se observa que el monolito con agregado de arcilla (bentonita) tiene mayores valores de dureza que el agregado de carbono.

#### 4.5.2. Ensayo de compresión.

Como resultado del ensayo de compresión se obtuvo el valor de la carga máxima, para los tres tipos de probetas que se utilizaron en este trabajo (Figura 4.30.).

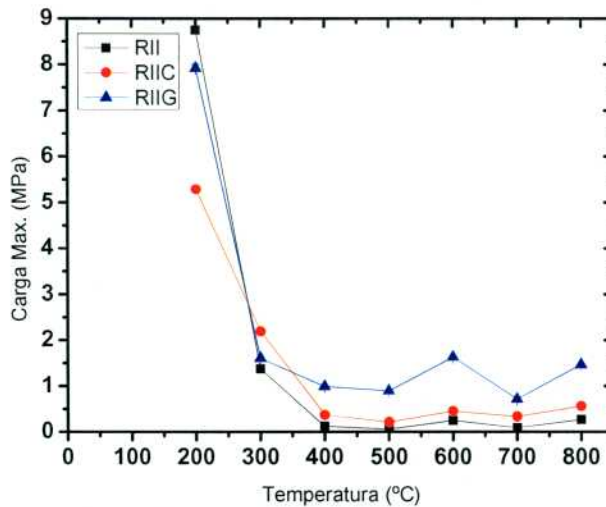


Figura 4.30. Carga máxima (MPa) soportada por las probetas estudiadas en función de la temperatura de pirólisis.

Se observa con claridad que a partir de los 400 °C los valores de compresión son similares (en un rango acotado) en cambio, la compresión disminuye notablemente desde los 200 °C a 300 °C. A su vez, como era de esperar, los materiales con agregados de refuerzos (arcilla y carbono) aumentaron la resistencia a la compresión.

#### 4.6. Caracterización de la textura.

Para poder analizar el comportamiento de las probetas, en cuanto a la lixiviación de los cationes que contienen las resinas agotadas, se realizó la medición de la porosidad de las mismas mediante el Picnómetro de Helio y, por medio de la adsorción y desorción de nitrógeno; se obtuvieron resultados de áreas específicas de las diferentes probetas.

##### 4.6.1. Determinación de la porosidad. Picnómetro de gas (Helio).

Se realizó la medición de la porosidad, obteniendo como resultados que la misma crece con el aumento de la temperatura y disminuye a los 800 °C en los tres casos, teniendo un valor aproximadamente igual al que se obtuvo a 400 °C. En cuanto al comportamiento de las probetas con los agregados, se ve que hay un aumento del porcentaje de porosidad en comparación con la probeta sin agregado.

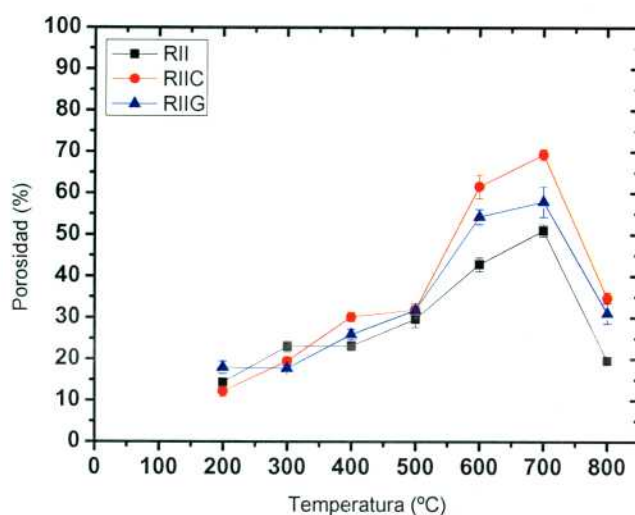


Figura 4.31. Porcentaje de porosidad de las probetas estudiadas en función de la temperatura de pirólisis.

Puede verse en la Figura 4.31. el comportamiento a altas y bajas temperaturas es muy similar. Es decir, la porosidad se reduce a bajas temperaturas y también a altas temperaturas. En relación al gasto energético, representa una ventaja la reducción de poros a bajas temperaturas.

##### 4.6.2. Determinación del área específica.

Por medio del método BET se obtuvieron los resultados que se incluyen en la Tabla 4.VI. Las muestras que dieron resultados muy bajos de área superficial, no se encuentran en dicha tabla.

**Tabla 4.VI.**  
Área específica de las probetas de RII, RIIC y RIIG pirolizadas a diferentes temperaturas.

Muestras	Temperatura (°C)	Masa (g)	SBET (m <sup>2</sup> /g)
RII	400	0.428± 0.0214	0.05± 0.003
RIIC	400	0.5095± 0.0255	0.4± 0.02
RIIC	800	0.3654± 0.0183	8.2± 0.41
RIIC	800	0.3654± 0.0183	8.3± 0.41
RIIG	800	0.3749± 0.0188	0.47± 0.024

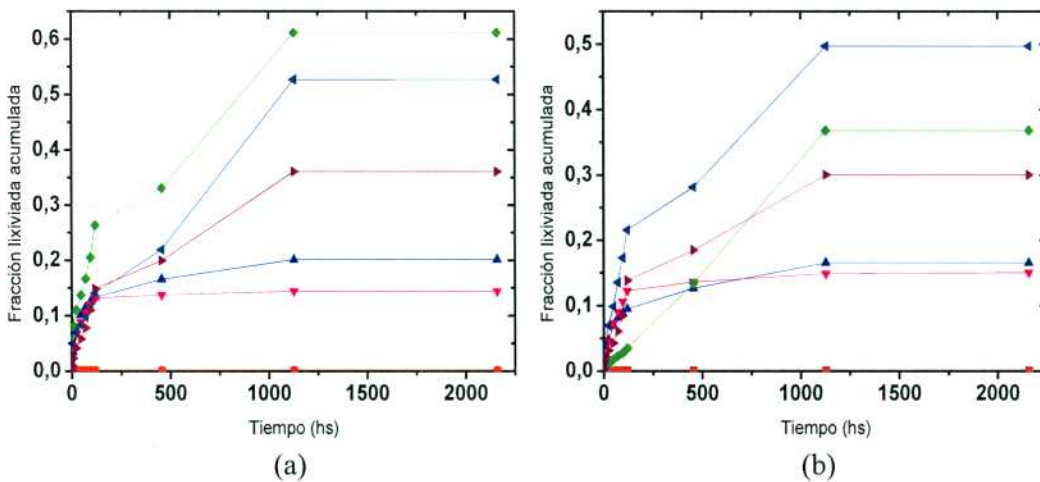
Se observa en la *Tabla 4.VI.* que a medida que aumenta la temperatura de pirólisis, también aumenta su área específica. A su vez, comparando las RIIC a 400 °C con RIIC a 800 °C se ve un aumento de un orden de magnitud. También, se ve que los resultados para RIIC a 800 °C fueron reproducibles.

#### 4.7. Ensayo de lixiviación.

##### 4.7.1. Cálculo de la fracción lixiviada.

Los resultados obtenidos por el equipo ICP-MS, fueron dados en ppb de cada uno de los cationes analizados ( $\text{Cs}^+$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  y  $\text{Ni}^{2+}$ ), estos valores fueron transformados en  $\mu\text{g}$  y así se obtuvieron las fracciones acumulativas de cada catión en cada etapa de lixiviación, es decir, en función del tiempo.

Luego, se graficaron las fracciones acumuladas de cada catión en función del tiempo de cada etapa de lixiviación. En las figuras siguientes se muestran las figuras obtenidas para los tres tipos de probetas analizadas y cemento, teniendo en cuenta la lixiviación de los cationes anteriormente descriptos.



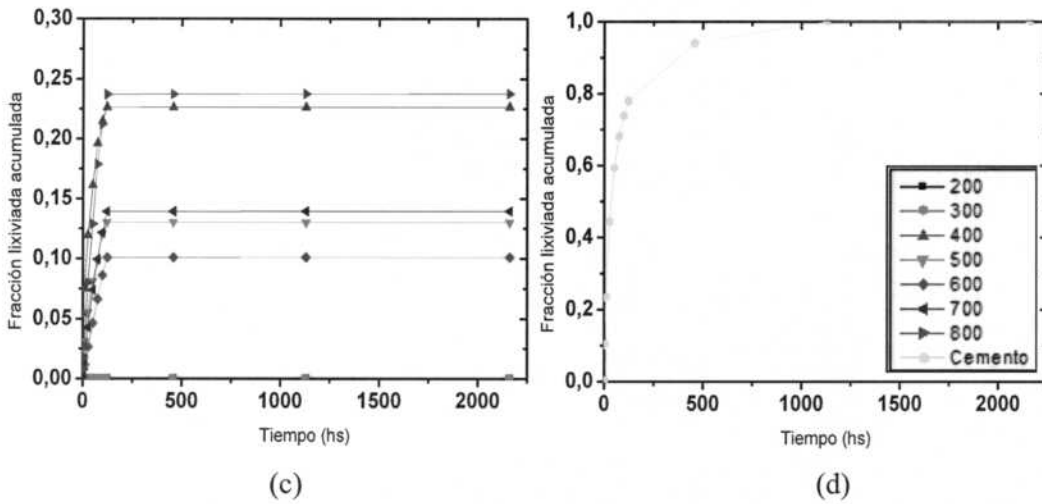
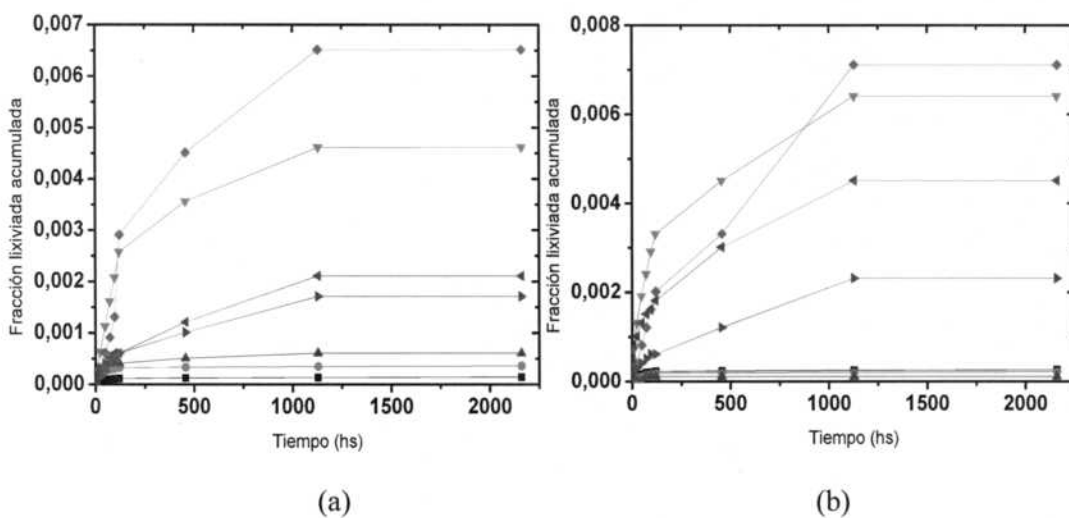


Figura 4.32. Fracción lixiviada acumulada de Cs en función del tiempo de lixiviación. (a) Probetas de resina de intercambio catiónica con resina epoxi. (b) Probetas de resina de intercambio catiónica con resina epoxi y agregado de carbono. (c) Probetas de resina de intercambio catiónica con resina epoxi y agregado de arcilla. (d) Probeta de resina de intercambio catiónica con cemento.

La menor fracción lixiviada del ion  $\text{Cs}^+$  es obtenido en el monolito con agregado de arcilla (bentonita), donde se observa un porcentaje menor al 25 % para todas las temperaturas de pirólisis. A su vez, para las temperaturas de 200 °C, 300 °C y 400 °C se obtuvieron valores de fracción lixiviada menores que para las otras temperaturas. En los tres casos se observa que la fracción lixiviada en el cemento al cabo de las 1000 hs (16 días) llega al 100% de  $\text{Cs}^+$  lixiviado, puede observarse en la Figura 4.32 (d). Este comportamiento es correspondiente al valor de porosidad que calculamos anteriormente, ya que las temperaturas de pirólisis de 200°C, 300 °C y 400 °C puede verse una porosidad menor y un lixiviado menor en los tres tipos de monolitos. Por su parte, para 600 °C y 700 °C se obtuvieron valores de porosidad mayores y, por ende, valores de fracción lixiviada mayor.



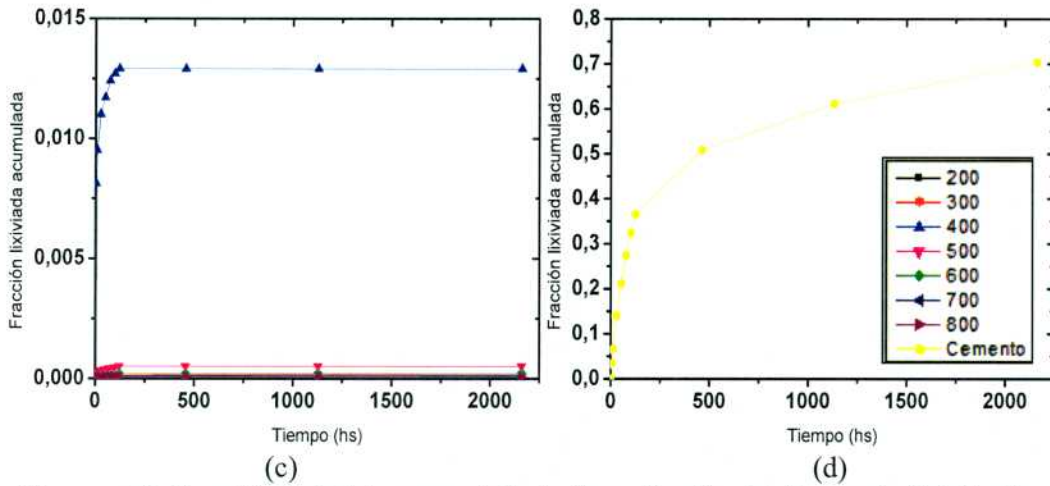
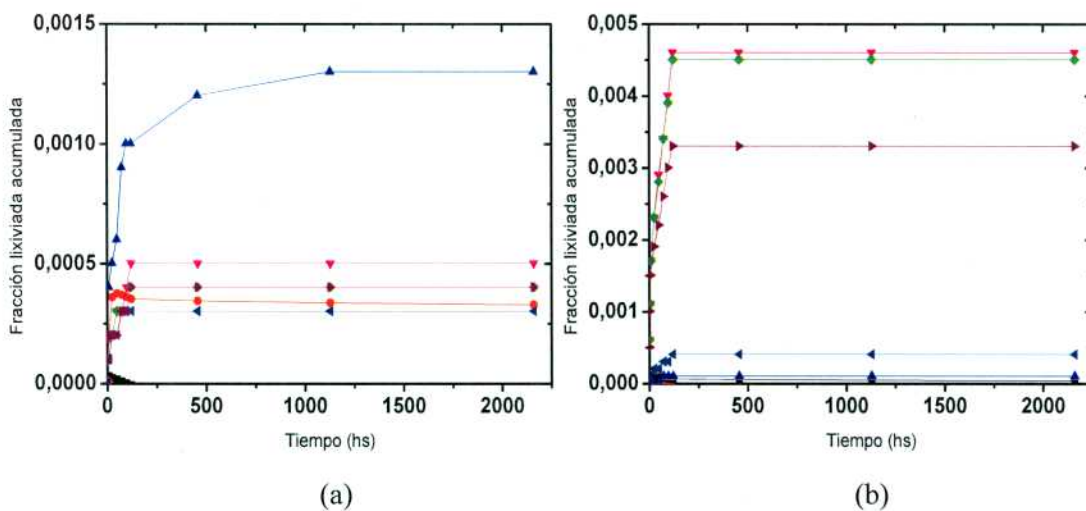


Figura 4.33. Fracción lixiviada acumulada de Sr en función del tiempo de lixiviación. (a) Probetas de resina de intercambio catiónica con resina epoxi. (b) Probetas de resina intercambio catiónica con resina epoxi y agregado de carbono. (c) Probetas de resina de intercambio catiónica con resina epoxi y agregado de arcilla. (d) Probeta de resina de intercambio catiónica con cemento.

Comparando las Figura 4.33. (a) y Figura 4.33. (b), vemos que los monolitos tienen un comportamiento similar, estando todas las temperaturas de pirólisis por debajo de una fracción lixiviada de 0.7 % aproximadamente, donde se puede observar que la fracción lixiviada en el cemento (Figura 4.33 (d)) fue de 70 % para las 2000 hs (33 días) de ensayo.

Además, para el monolito con agregado de arcilla el mayor valor de fracción lixiviada se obtiene a una temperatura de 400 °C con un valor de 1.4 %, pero sin embargo para las demás temperaturas de pirólisis los valores de lixiviación son menores a los casos anteriores, resultando de alrededor de 0.05 %. Debido que el ion  $\text{Sr}^{2+}$  tiene una movilidad menor que la del  $\text{Cs}^+$ , como se observan en las figuras, se pueden despreciar debido a que son valores muy bajos en comparación con las fracciones del  $\text{Cs}^+$ .



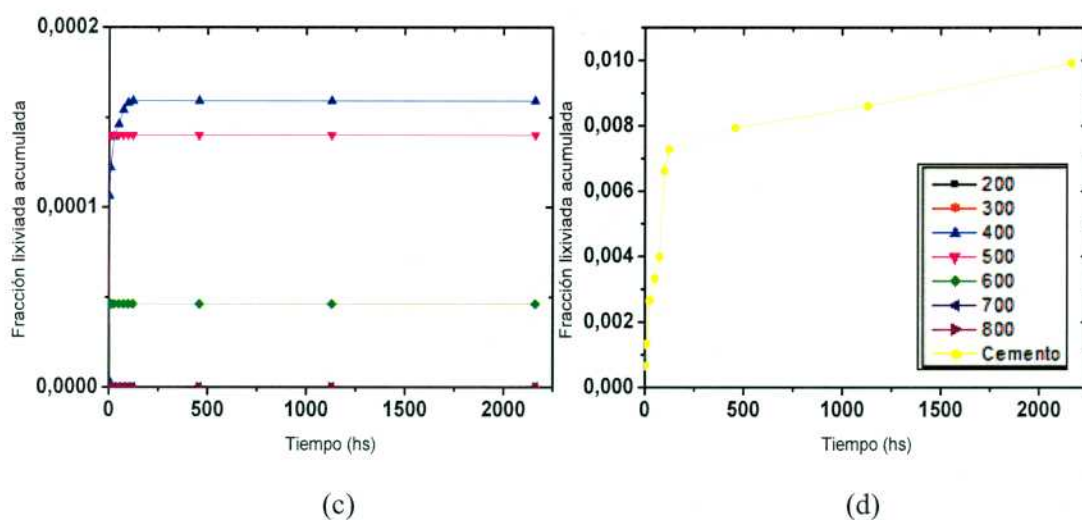
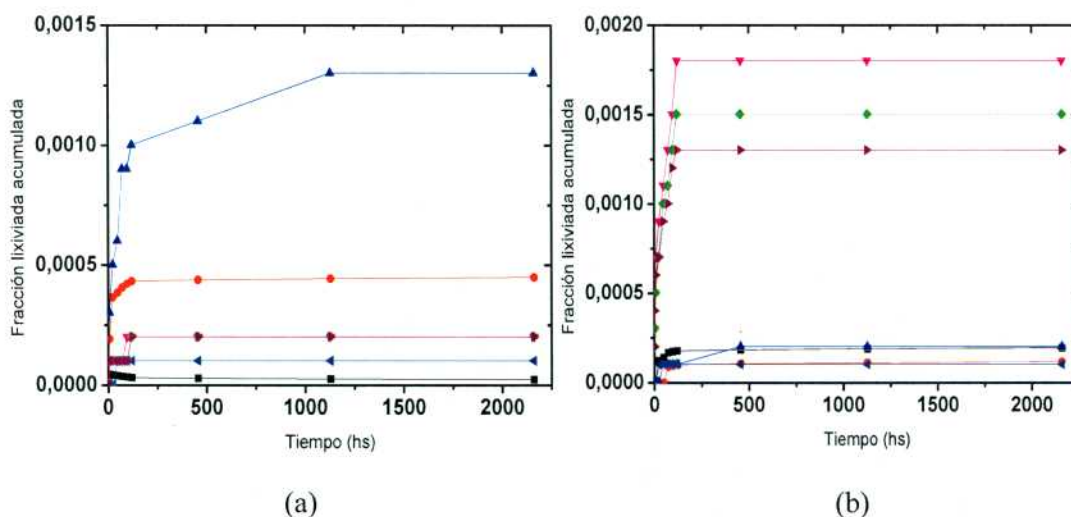


Figura 4.34. Fracción lixiviada acumulada de Ni en función del tiempo de lixiviación. (a) Probetas de resina de intercambio iónico con resina epoxi. (b) Probetas de resina de intercambio iónico con resina epoxi y agregado de carbono. (c) Probetas de resina de intercambio iónico con resina epoxi y agregado de arcilla. (d) Probeta de resina de intercambio catiónica con cemento.

Puede verse en la Figura 4.34 (a) que todas las temperaturas tienen una fracción de lixiviado de Ni por debajo de 0.1 %. Para el monolito con agregado de carbono (Figura 4.34 (b)) la máxima fracción de lixiviado es de 0.005. Para el caso del monolito con agregado de arcilla, Figura 4.34 (c), con el ion  $\text{Ni}^{+2}$  ocurre un comportamiento similar al ocurrido con el ion  $\text{Sr}^{+2}$ , ya que las fracciones lixiviadas para todas las temperaturas de pirólisis, exceptuando la de 400 °C, obtenemos un valor de fracción lixiviada de 0.01 % y para la temperatura de 400 °C del orden de 0,016 %, comparando con la curva que corresponde al cemento que es del 1% al cabo de 2000 hs. El  $\text{Sr}^{+2}$ , al igual que el  $\text{Ni}^{+2}$  tienen un comportamiento similar en cuanto a los valores de las fracciones lixiviadas máximas para los monolitos con agregados de partículas de carbono y arcilla (bentonita).



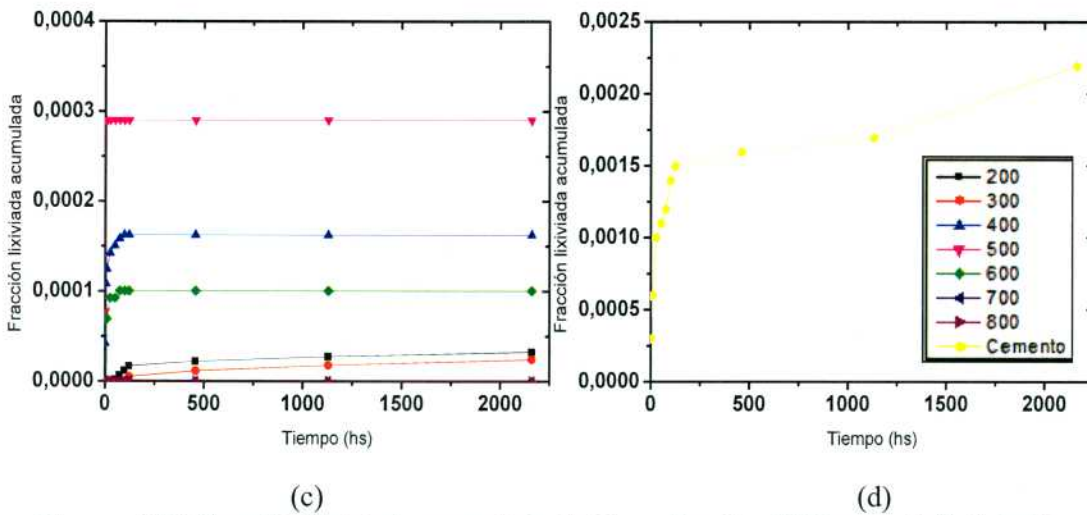


Figura 4.35. Fracción lixiviada acumulada de Co en función del tiempo de lixiviación. (a) Probetas de resina de intercambio iónico con resina epoxi. (b) Probetas de resina de intercambio iónico con resina epoxi y agregado de carbono. (c) Probetas de resina de intercambio iónico con resina epoxi y agregado de arcilla. (d) Probeta de resina de intercambio catiónica con cemento.

Para el caso del ion  $\text{Co}^{+2}$ , se observa en la Figura 4.35 (a) todas las curvas se mantienen por debajo de 0.05 % de fracción lixiviada excepto para la temperatura de pirólisis de 400 °C que la fracción lixiviada es de menor a 0.025 %. Comparando con el cemento, todas las fracciones para todas las temperaturas de pirólisis son menores a 0.0215 %. Para el caso de las probetas con agregado de carbono, éstas se comportan de una manera diferente a las demás, para altas temperaturas (500 °C, 600 °C y 800 °C). En ellas el porcentaje de lixiviación se da entre 0.012 % y 0.015 %, dando como resultado para bajas temperaturas valores muy por debajo de los anteriores alrededor de 0.025 %. La fracción de lixiviado del  $\text{Co}^{+2}$  son menores un orden de magnitud para el caso de los monolitos con agregado de arcilla.

#### 4.7.2. Ensayo de compresión luego del proceso de lixiviación.

Luego del ensayo de lixiviación, donde las probetas se sumergen en agua a temperatura ambiente durante un tiempo total de tres meses consecutivos, se realizó el ensayo de compresión para evaluar su comportamiento frente a dicha exposición.

Este ensayo se realiza para evaluar el comportamiento de las probetas luego de estar inmersas en agua durante 33 días.

Puede observarse que la probeta que contiene arcilla en su interior es la que mejor soporta dicha exposición, sin embargo a medida que aumenta la temperatura de pirólisis el comportamiento de los tres tipos de probetas se asemejan.

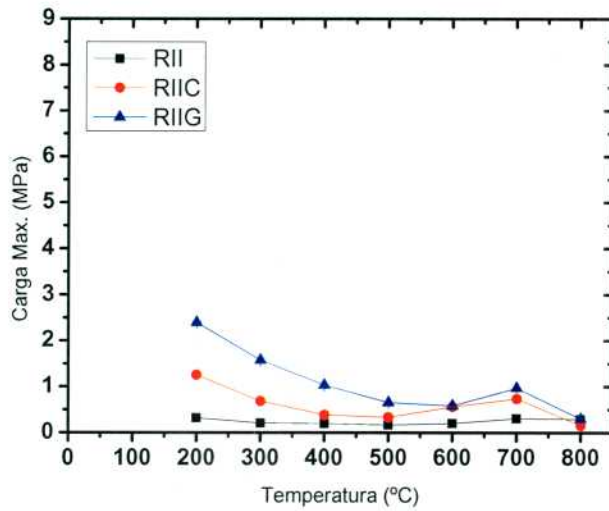


Figura 4.36. Carga máxima (MPa) de las probetas estudiadas luego del ensayo de lixiviación en función de la temperatura de pirólisis.

Comparando con los valores de carga máxima para las probetas antes del ensayo de lixiviación, se observa que las curvas tienen la misma tendencia, donde los monolitos con refuerzos (partículas de carbono y arcilla) presentan un valor mayor de carga máxima que los monolitos sin aditivos y para bajas temperaturas como lo son 200 °C y 300 °C.

## Capítulo 5

### Discusiones

Teniendo presente que el objetivo de esta tesis es identificar el proceso más efectivo de tratamiento de resinas de intercambio iónico, debe enfatizarse que los procesos de inmovilización más difundidos son generalmente pobres en reducción de volumen. Hay procesos de inmovilización y procesos térmicos de reducción de volumen que pueden tratar todas las clasificaciones de resina de intercambio iónico agotadas que se emplean en la industria nuclear. El objetivo del tratamiento de residuos es convertir los residuos radiactivos a una forma estable, minimizando la probabilidad de liberación de radionucleídos para el medio ambiente durante el almacenamiento, transporte, y/o eliminación. Aunque las consideraciones ambientales son de suma importancia, también es económicamente importante que el costo del proceso, así como el volumen y el peso de la forma final de los residuos producidos, sea tan bajo como sea posible.

Hay distintos métodos de tratamientos de las resinas de intercambio iónico que se utilizan en la actualidad como la inmovilización en cemento, polímeros (epoxi, poliéster, etc). Los polímeros proporcionan una barrera para el agua y para el movimiento de los radionucleídos. La biodegradación es un problema para estos tipos de materiales inmovilizados con materiales poliméricos, debido a que se degradan fácilmente por la exposición prolongada a la radiación [1]. Para evitar este problema, y además obtener una reducción de volumen, se realizó el proceso de pirólisis y a fin de obtener mejores propiedades en el método de tratamiento empleado. En este capítulo se presentan distintas comparaciones con el método de tratamiento desarrollado.

En los capítulos anteriores se describieron las características y propiedades de los diferentes tipos de monolitos obtenidos una vez estabilizados con una matriz polimérica y reducidos con un proceso de pirólisis. Las propiedades más importantes que caracterizan este procedimiento son la disminución de volumen, la pérdida de peso, su integridad mecánica y su integridad química.

Mediante la preparación de tres tipos diferentes de probetas se pudieron observar las variaciones en todos los aspectos referidos a comportamiento mecánico (compresión), lixiviación de los cationes contenidos en la resina de intercambio iónico, TGA, porosidad, SEM-FEG. Con el agregado de partículas de carbono y arcilla a la matriz de resina epoxi, se obtuvieron mejores valores en los parámetros de compresión, dureza, lixiviación de los cationes en estudio, y comportamiento ignífugo. Para ello se realizaron los ensayos mecánicos de dureza y compresión, a las probetas luego del proceso de pirólisis de resina epoxi y resina de intercambio iónico, con agregado de carbono y con agregado de arcilla (bentonita). Se sabe que mediante el proceso de pirólisis a diferentes temperaturas se generan cambios estructurales y químicos, los cuales se han descrito en el Capítulo 4, la obtención de dichos resultados constituyen el primer paso para la selección del método de acondicionamiento más apropiado para estos residuos.

Con los diferentes ensayos y técnicas empleadas, han sido estudiados los cambios en las propiedades para las distintas condiciones de procesamiento. Cabe aclarar que de todos

los métodos usados, los resultados del análisis por microscopía electrónica de barrido (SEM) corresponden a caracterizaciones de la superficie del monolito. Por su parte, el estudio de las propiedades mecánicas mediante la medición de la dureza y la medición de la carga máxima por medio del ensayo de compresión, el ensayo de lixiviación (ICP-MS), el estudio de las propiedades térmicas mediante análisis termogravimétrico (TGA-DTA) y el estudio de la pérdida de peso y la disminución del volumen, determinan las características del monolito en todo su volumen.

En cuanto a la pérdida de peso, mediante los ensayos realizados con las diferentes probetas arrojaron que a medida que aumenta la temperatura se produce una reducción mayor de peso. A partir de los 400 °C se produce una reducción del 80 % que se mantiene para temperaturas mayores al mismo. Esto también se pudo observar con los ensayos termogravimétrico realizados en el TGA, en los cuales alrededor de los 400 °C se produce una significativa pérdida de peso (volatilización) en los tres tipos de probetas. Los resultados obtenidos en el TGA mostraron una muy buena concordancia con los resultados gravimétricos [2].

Además, con las diferentes pérdidas de peso observadas en los resultados obtenidos con el TGA-DTA, se pueden describir el comportamiento térmico de la resina a diferentes temperaturas. Se observa que la temperatura relacionada con la degradación del grupo funcional  $\text{SO}_3$  es 350 °C y la temperatura de 385 °C es la que corresponde al final de la degradación de dicho grupo funcional. A partir de los 400 °C comienza la descomposición de la matriz carbonosa y a los 500 °C finaliza dicha descomposición [3]. Por debajo de los 180 °C se libera el vapor de agua y  $\text{CO}_2$ . Estudios anteriores han demostrado que la volatilización significativa se produce durante la pirólisis de la resina de intercambio catiónica entre 300 °C y 400 °C dependiendo de las matrices del polímero [4]. A su vez la temperatura de pirólisis debe ser reducida para evitar el escape de los radionucleídos gaseosos a la salida del proceso.

La disminución de volumen es una de las características más importantes en términos de inmovilización y disposición de residuos radiactivos, por lo que este tipo de tratamiento de pirólisis luego de la inmovilización en resina epoxi sería de gran utilidad en el ámbito nuclear. Para los tres tipos de probetas realizadas se obtuvieron disminuciones de volumen a medida que se aumenta la temperatura de pirólisis. Por su parte, las probetas sin agregado de aditivo (carbono y arcilla) fueron las que redujeron mayormente su volumen en un 85 % para 700 °C.

El estudio de las propiedades mecánicas es una parte muy importante de los criterios de aceptación de los residuos para su almacenamiento y/o eliminación. La utilización de materiales de refuerzos mejoran de manera significativa las propiedades mecánicas de los monolitos. A su vez, estos refuerzos cumplen la función de retardar la liberación de los radionucleídos. Una técnica muy utilizada para evaluar la dureza de diferentes materiales es la dureza Vickers. En el Capítulo 4, *Figura 4.29* se observó que a medida que aumenta la temperatura se produce un aumento del valor de dureza, obteniendo un valor de 350  $\text{kg/mm}^2$  a una temperatura de pirólisis de 800 °C. Este ensayo no es apropiado para este tipo de materiales debido a que los mismos están compuestos de las perlas de resina de intercambio iónico y la matriz (con partículas de carbono o arcilla bentónica), y el tamaño del indentador es del tamaño de las perlas de resina, obteniendo valores por separado con la matriz y realizando un promedio se obtuvo lo que se mostró en la figura anteriormente mencionada.

Debido a esta dificultad, se utilizó la técnica de compresión para medir la carga máxima que soporta el monolito en su conjunto y poder compararla con otros métodos de acondicionamiento de residuos. La determinación de la fuerza de compresión es necesaria para demostrar su integridad mecánica durante un tiempo determinado. A medida que aumenta la temperatura disminuye drásticamente la carga máxima que soportan las probetas, hay una notoria diferencia entre las que contienen aditivos y las que no en cuanto al mayor valor soportado de carga. En el Capítulo 4, *Figura 4.30* se observa para temperaturas de pirólisis de 400 °C una carga máxima de 1 MPa para las probetas con agregado de arcilla (RIIG), el cual es 10 veces mayor al valor que se obtiene con el ensayo de la probeta sin ningún tipo de aditivo (0.1 MPa).

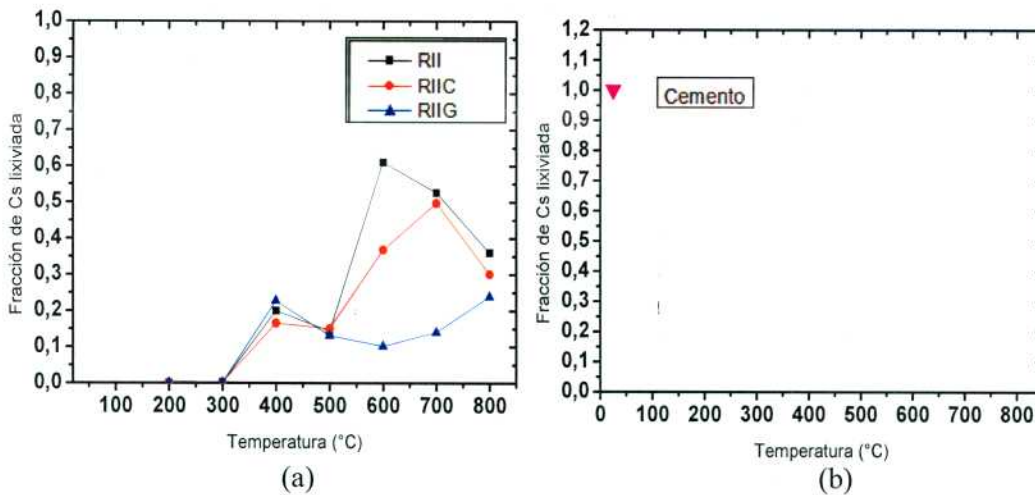
Comparando con otro material que se utiliza para inmovilizar, el cemento, los autores [5] utilizaron la Norma ASTM Test Method for Compressive Strength of Hydraulic Cement Mortars (C109/C 109M-95). Se obtuvieron como resultado la disminución de la fuerza en función del porcentaje de carga de cemento. Como en nuestro caso se utilizó 50/50 de epoxi en relación a la resina de intercambio iónico, se comparó con esta carga en el cemento, dando un valor entre 4 MPa y 8 MPa. Se pudo realizar una comparación con los resultados obtenidos en esta tesis debido a que el tamaño de partículas del residuo sólido utilizado en la bibliografía es de 300  $\mu\text{m}$  y en esta tesis el rango de tamaños de las partículas de resina de intercambio catiónica depende de las temperaturas de pirólisis, dando tamaños de partículas entre 300  $\mu\text{m}$  y 500  $\mu\text{m}$ .

La porosidad es una de las propiedades que se relaciona directamente con la resistencia mecánica. En tal sentido, se puede ver que la carga máxima soportada por las probetas disminuye a medida que aumenta la temperatura, mientras que lo contrario sucede con la porosidad que aumenta a medida que aumenta la temperatura. Es decir, a mayor cantidad de poros menor es la resistencia a la compresión de las diferentes probetas. A su vez, en las microscopías tomadas en el SEM-FEG se observan la distribución de poros en las diferentes probetas a distintas temperaturas, observándose con claridad el aumento de la porosidad con el aumento de la temperatura [6]. En cuanto al área específica, los valores obtenidos fueron muy bajos pero, sin embargo, para algunas probetas se obtuvieron valores que permitieron concluir observando la Tabla 4.VI que al aumentar la temperatura se produce un aumento en el área específica.

Para poder evaluar la lixiviación de los cationes con los que fue cargada la resina de intercambio iónico, simulando el residuo real, se realizaron los diferentes gráficos comparativos con la máxima fracción lixiviada obtenida a los 90 días de inmersión en agua destilada. Los tres tipos de probetas fueron observadas con el microscopio electrónico de barrido (SEM) y se les realizó un análisis con EDAX por medio de mapeos y de cuantificación de áreas dentro de las partículas de resina de intercambio catiónica y en las distintas matrices. Por medio de este análisis se pudo corroborar la presencia de  $\text{Cs}^+$ ,  $\text{Sr}^{+2}$ ,  $\text{Co}^{+2}$  y  $\text{Ni}^{+2}$  en el centro y periferia de las partículas de resina de intercambio iónico tanto como en las matrices. El análisis de edax por medio de mapeos, muestra que hay partículas de resina de intercambio con diferentes contrastes (más o menos brillo) como se observa en la *Figura 4.7*. Esto es producido porque dichas partículas con mayor contraste están enriquecidas con Sr, como se pudo verificar por medio de la cuantificación en diferentes áreas de las partículas. Se puede mencionar que otros autores también publicaron sobre la distribución de cationes dentro de la resina de intercambio para diferentes temperaturas [7].

Comparando los monolitos preparados a 200 °C y 300 °C con los pirolizados a 400 °C se pudo observar una gran diferencia morfológica donde, en estos últimos, se ve un incremento notable en la cantidad y tamaño de poros. Tanto el  $\text{Cs}^+$ ,  $\text{Co}^{+2}$  y  $\text{Ni}^{+2}$  se observan distribuidos homogéneamente en todas las partículas que componen la muestra. Ocurre algo muy diferente con el catión  $\text{Sr}^+$  que está más concentrado en algunas partículas y que a medida que aumenta la temperatura de pirólisis se observa una difusión hacia los bordes de las partículas. Para los demás cationes se obtiene un comportamiento similar al  $\text{Cs}^+$ .

Es sabido que el catión  $\text{Cs}^+$ , y en menor medida el catión  $\text{Sr}^{+2}$ , son altamente solubles y, por lo tanto, más móviles en el ambiente. Mientras que el  $\text{Co}^{+2}$  y  $\text{Ni}^{+2}$  son menos móviles [2]. Puede observarse en las figuras siguientes una manera de representar la lixiviación de los cationes al cabo de 90 días. Los gráficos muestran que la lixiviación de los cationes en este tipo de residuo tratado a diferentes temperaturas es menor para todos los cationes que los mismos en el cemento preparado a 20 °C. También se observa con claridad lo anteriormente descrito que la lixiviación máxima para los cationes mas móviles  $\text{Cs}^+$  es de 65 %, para el  $\text{Sr}^+$  es 1%, y para los cationes menos móviles  $\text{Co}^{+2}$  es 0.5 % y para el  $\text{Ni}^{+2}$  es 0.15 %. A medida que la temperatura alcanza alrededor de 800 °C las fracciones de Cs y de Sr de todos los materiales parecen converger a un mismo valor. El monolito preparado por la adición del producto de arcilla (bentonita) mejora el rendimiento en relación con los otros materiales.



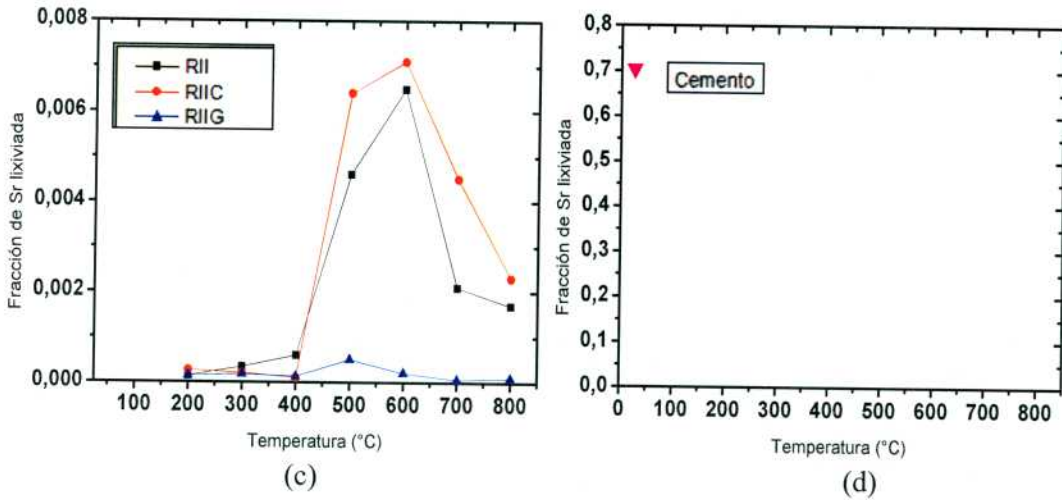
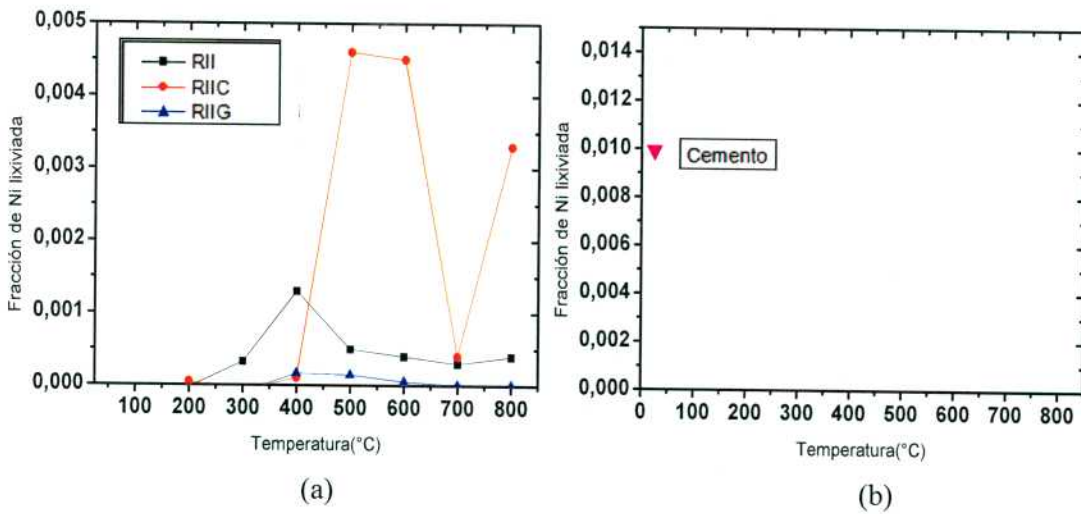


Figura 5.1. (a) Fracción lixiviada acumulada de Cs en función de la temperatura de pirólisis para 2160 hs de inmersión. (b) Fracción lixiviada acumulada de Cs en cemento para 2160 hs de inmersión. (c) Fracción lixiviada acumulada de Sr en función de la temperatura de pirólisis para 2160 hs de inmersión. (d) Fracción lixiviada acumulada de Sr en cemento para 2160 hs de inmersión.

Se observa en la Figura 5.2. (a) y (c) el comportamiento similar de los cationes Ni y Co, siempre teniendo en cuenta la comparación con la inmovilización con cemento Figura 5.2. (b) y (d) respectivamente, que da valores por encima de las diferentes probetas. Dando como resultado valores que en ambos casos son menores al 0,5% de lixiviación de los cationes al cabo de los 90 días.



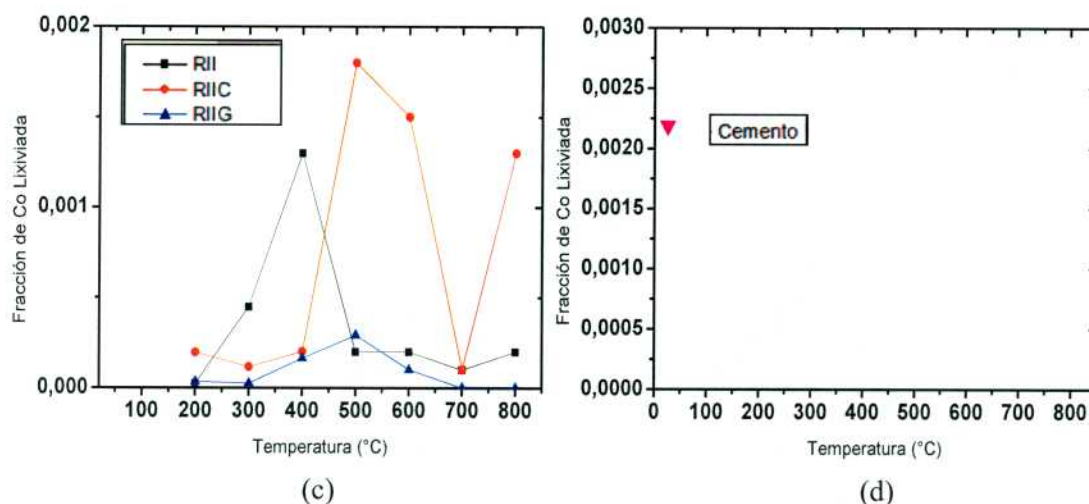


Figura 5.2. (a) Fracción lixiviada acumulada de Ni en función de la temperatura de pirólisis para 2160 hs de inmersión. (b) Fracción lixiviada acumulada de Ni en cemento para 2160 hs de inmersión. (c) Fracción lixiviada acumulada de Co en función de la temperatura de pirólisis para 2160 hs de inmersión. (d) Fracción lixiviada acumulada de Co en cemento para 2160 hs de inmersión.

Comparando los tres tipos de probeta, podemos destacar que el agregado de aditivos es apropiado en relación al objetivo de este trabajo que es confinar la resina de intercambio iónico y formar un monolito estable, tanto estructural como químicamente. Además, puede observarse que la utilización de arcilla como material de refuerzo, además de mejorar las propiedades mecánicas del monolito, retarda la liberación de los cationes estudiados en este caso ( $\text{Cs}^+$ ,  $\text{Sr}^{+2}$ ,  $\text{Co}^{+2}$  y  $\text{Ni}^{+2}$ ).

Habiendo evaluado todos los resultados se logró determinar cuáles son las temperaturas entre 300 °C y 500 °C, a las cuales se pueden acondicionar estos residuos, teniendo en cuenta las diferentes propiedades como la pérdida de peso y reducción de volumen, como así también la carga máxima que soporta el monolito. La lixiviación es otra de las propiedades más importantes de estos monolitos, ya que, comparada con otros materiales como el cemento, tienen un comportamiento muy bueno frente a la lixiviación de determinados cationes. Por lo tanto, este tipo de tratamiento es uno de los más apropiados para el acondicionamiento y disposición de las resinas de intercambio iónico agotadas.

## Referencias

- [1] International Atomic Energy Agency, Application of ion exchange processes for the treatment of radioactive waste and management of spent ion exchangers, Technical reports series N° 408, Vienna 2002.
- [2] C. Ung-Kyung, C. Kwansik, Y. Kyung-Hwa, P. Jong-Kil, S. Myung-Jae. Waste minimization pretreatment via pyrolysis and oxidative pyrolysis of organic ion exchange resin. Journal of Waste Management 18 (1998) 183-196.

- [3] P. Antonetti, Y. Claire, H. Massit, P. Lessart and C. Pham Van Cang and A. Perichaud, Pyrolysis of cobalt and caesium doped cationic ion-exchange resin. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 55 (2000) 81–92.
- [4] R. Juang and T. Lee, Oxidative pyrolysis of organic ion exchange resins in the presence of metal oxide catalysts, *Journal of Hazardous Materials B92* (2002) 301–314.
- [5] Y.M. Chan, P. Agamuthu, R. Mahalingam, J. *Journal of Hazardous Materials B77*. 2000. 209–226.
- [6] S. V. S Rao, H. Kothandaraman, M. Sudhakar, K. B. Lal and R. V. Amalraj, Immobilization of spent ion-exchange resins in the urea-formaldehyde matrix, *Journal of applied polymer science* 52 (1994) 1263-1271.
- [4] R. Juang and T. Lee, Oxidative pyrolysis of organic ion exchange resins in the presence of metal oxide catalysts, *Journal of Hazardous Materials B92* (2002) 301–314.
- [7] V. Luca, H. L. Bianchi. A. C. Manzini. Cation immobilization in pyrolyzed simulated spent ion exchange resins. *Journal of Nuclear Materials* 424 (2012) 1–11.

## Capítulo 6

### Conclusiones

En este trabajo se evaluó el comportamiento mecánico y químico de tres tipos diferentes de probetas (RII, RIIC y RIIG), luego del proceso de pirólisis, con el fin de obtener las mejores condiciones de acondicionamiento y disposición de las resinas de intercambio iónico (catiónicas), obteniéndose las siguientes conclusiones:

- Pudo observarse, por medio de Microscopía Electrónica de Barrido una gran diferencia entre las probetas pirolizadas a diferentes temperaturas, dando como resultado un aumento de la porosidad como consecuencia del aumento de temperatura.
- Se obtuvo información sobre las transformaciones químicas que sufren las probetas y sus constituyentes a medida que aumenta la temperatura.
- Ha sido determinada la reducción de volumen de las probetas a medida que aumenta la temperatura de pirólisis, obteniendo como resultado reducciones mayores a 50 % a partir de 400 °C. Resulta de gran importancia la aplicación del proceso de pirólisis debido a que produce una gran reducción de volumen y de peso, convirtiendo el material compuesto en un monolito de carbono.
- Fue verificada la pérdida de peso de las probetas a medida que aumenta la temperatura de pirólisis, obteniendo como resultado reducciones entre 80 % y 85 % a partir de 400 °C.
- Los resultados de los ensayos mecánicos de las distintas probetas indican que las propiedades mecánicas dependen fuertemente de la temperatura de pirólisis y del tipo de refuerzo que se le agregue.
- Se encontró que la dureza aumenta con el aumento de la temperatura de pirólisis, dando como resultado el mayor valor de dureza a los 800 °C. El tipo de probeta que tiene mayor valor de dureza a lo largo de todas las temperaturas evaluadas es la que tiene agregado de arcilla (bentonita) como aditivo de refuerzo.
- Fue medida la carga de compresión, obteniendo los mayores valores para el rango de temperaturas de 200 °C y 300 °C. Para todo el rango de temperaturas de los procesos de pirólisis, la probeta con agregado de arcilla (bentonita) soporta los mayores valores de carga máxima.
- Se corroboró por medio de la medición de porosidad que a medida que aumenta la temperatura de pirólisis se produce un aumento en la porosidad de las probetas.
- Mediante la implementación de un procedimiento de lixiviación, se obtuvieron valores muy por debajo de los que se obtienen con cemento para los diferentes cationes. Teniendo una gran importancia la utilización de resina epoxi para contener este tipo de residuos.

- Se determinó la presencia de cationes en las distintas zonas del monolito por medio de SEM y por medio de EDX, obteniéndose los valores de forma cuantitativa de los distintos cationes con que fue cargada la resina de intercambio iónico.

### Trabajos a congresos:

- Participación y Presentación de trabajo de investigación en el VII Congreso Regional de ENDE. Rosario. Noviembre 2009. Título: "Image Characterization of Carbon-Carbon Ceramic Materials through Impregnation / Pyrolysis". Process". Autores: Pamela B. Ramos – Néstor O. Fuentes. Comisión Nacional de Energía Atómica (CNEA). Gerencia de Área Energía Nuclear. GIDAT-UA Materiales. Centro Atómico Constituyentes (CAC).

- Presentación de trabajo de investigación en el XXXVII Reunión Anual de Asociación Argentina de Tecnología Nuclear (AATN). Buenos Aires – noviembre 2010.

Título: "Desarrollo de procesos de pirólisis para la obtención de compuestos de carbono que confinen resinas de intercambio iónico". Autores: Pamela B. Ramos y Néstor O. Fuentes. Comisión Nacional de Energía Atómica (CNEA). Gerencia de Área Energía Nuclear. GIDAT-UA Materiales. Centro Atómico Constituyentes (CAC).

- Trabajo de investigación: "Development of pyrolytic monolithic carbon composites for the conditioning of spent ion exchange resins". Autores: Pamela B. Ramos, Néstor O. Fuentes, Vittorio Luca. Comisión Nacional de Energía Atómica (CNEA). Gerencia de Área Energía Nuclear. GIDAT-UA Materiales. Centro Atómico Constituyentes (CAC). XXXV International Symposium "Scientific Basis for Nuclear Waste Management" (MRS). Buenos Aires Argentina. Octubre 2011. Modalidad: Poster.

- Presentación de trabajo de investigación en el 11º Congreso Binacional de Metalurgia y Materiales. SAM-CONAMET. Rosario. Argentina. Octubre 2011.

Título: "Desarrollo de procesos de pirólisis para el acondicionamiento y predisposición de resinas de intercambio iónico gastadas". Autores: Pamela B. Ramos, Néstor O. Fuentes, Vittorio Luca. Comisión Nacional de Energía Atómica (CNEA). Gerencia de Área Energía Nuclear. GIDAT-UA Materiales. Centro Atómico Constituyentes (CAC).