

TESIS DE MAESTRÍA

MAESTRÍA EN INGENIERÍA AMBIENTAL

Título:

“Inmovilización de resinas de intercambio iónico en polímeros termoplásticos para el acondicionamiento de residuos radiactivos”

Autor: Bioq. Mariana Spinosa

Directora de Tesis: Dra. Patricia Eisenberg

Buenos Aires – abril 2022

AGRADECIMIENTOS

- A mi directora de tesis, Dra. Patricia Eisenberg, por su acompañamiento constante, su rigurosidad en el trabajo, su asesoramiento, su guía, su rápida respuesta y por facilitarme todo lo necesario para llevar a cabo este trabajo.
- A la Lic. Cecilia Lorenzo, que aunque no formalmente, fue mi codirectora acompañándome en todo momento.
- A María y Justo, por tantas horas de espera ...
- A Lautaro por acompañar cada etapa de este recorrido y permitir que esto pudiera concretarse.
- Al programa Nacional de Gestión de Residuos Radiactivos (PNGRR) de CNEA por destinar todos los recursos necesarios para alcanzar esta maestría.
- Al Dr. Vittorio Luca por acompañarme en la decisión de llevar a cabo este tema de tesis y brindarme todo su conocimiento para concretarlo.
- A Paola Babay, Roxana Leguisamon y Florencia por permitirme el uso constante de su equipamiento y dejarme a disposición su laboratorio.
- A la Dra. Celina Bernal y a Luciano Leonardi de FIUBA por su asesoramiento y guía en el uso de determinados equipos.
- A Natalia Santoro por el asesoramiento en diversas técnicas y por brindarme todo su conocimiento respecto de polímeros termoplásticos irradiados.
- A Eva Pawlak por llevar a cabo la irradiación de las muestras en cualquier día y horario.
- A Lucas Dos Santos por estar siempre presente en cada uno de los obstáculos experimentales que se fueran presentando.
- A Juan Pablo Álvarez, Whitney Talavera, Adrián Tellería, Juan Tejada, Rodrigo Curí, Ayelén Manzini por su acompañamiento.
- Al grupo Radiobiología de CNEA, amigos como Agus, Pato, Magui, Cris y Ramón por su implacable apoyo emocional.
- A Laura Lefevre, mi amiga, por ayudarme a concretar esta maestría.
- A Alejandro, Priscila, Mariana, Alejandra, por su compañía en la planta de INTI plásticos.
- A Guido y Luqui, que hicieron divertida la cursada de la maestría.
- A Carolina Muñoz, Cecilia Bossio, Matías Ciávaro por estar presentes ante cada pregunta rápida que necesitara resolver.
- A mis padres, hermanos y abuela...

ÍNDICE

1. INTRODUCCIÓN.....	17
1.1 ORIGEN DE LOS RESIDUOS RADIATIVOS	20
1.2 RESINAS DE INTERCAMBIO IONICO Y SU USO EN LA INDUSTRIA NUCLEAR	26
1.2.1 Uso de RII en la purificación del agua de refrigeración y de condensados de evaporación de los reactores nucleares	26
1.2.2 Uso de RII para la purificación del agua de almacenamiento de los combustibles gastados.....	32
1.3 RESINAS DE INTERCAMBIO IÓNICO	32
1.3.1 Propiedades físicas	33
1.3.2 Propiedades químicas.....	33
1.3.2.1 Capacidad.....	33
1.3.2.2 Swelling.....	34
1.3.2.3 Selectividad	34
1.3.2.4 Cinética.....	35
1.3.2.5 Comportamiento frente al pH.....	35
1.3.3 Estabilidad térmica.....	36
1.3.4 Estabilidad a la radiación	39
1.4 GESTIÓN DE RESINAS DE INTERCAMBIO IÓNICO AGOTADAS COMO RESIDUO RADIATIVO.....	40
1.4.1 Caracterización radioquímica.....	41
1.4.2 Almacenamiento temporal	44
1.4.3 Pre tratamientos de resinas agotadas.....	44
1.4.3.1 Deshidratación.....	44
1.4.3.2 Secado y calentamiento	45
1.4.3.3 Trituración y molienda	45
1.4.3.4 Descontaminación por regeneración	45
1.4.4 Tratamientos.....	46
1.4.4.1 Tratamientos térmicos	46
1.4.4.1.1 Pirólisis	46
1.4.4.1.2 Incineración	47
1.4.4.1.3 Extracción catalítica.....	47
1.4.4.1.4 Prensado en caliente	48
1.4.4.1.5 Técnicas con plasma.....	48
1.4.4.2 Tratamientos no térmicos	49
1.4.4.2.1 Oxidación húmeda	49
1.4.4.2.2 Degradación biológica	49
1.4.5 Acondicionamiento	51
1.4.5.1 Inmovilización en cemento.....	51
1.4.5.2 Inmovilización en bitumen	52
1.4.5.3 Inmovilización en polímeros	53
1.4.5.4 Inmovilización en contenedores de alta integridad	53
1.4.5.5 Vitrificación.....	53
1.4.6 Almacenamiento prolongado o Disposición final de los residuos radiactivos	57
1.5 ACONDICIONAMIENTO DE RII POR INMOVILIZACIÓN EN POLÍMEROS .	60
1.5.1 Caracterización de los polímeros	60
1.5.2 Resina Epoxi	64
1.5.3 Polímeros termoplásticos	66
1.6 PROBLEMÁTICA.....	71
1.7 HIPÓTESIS	72

1.8 OBJETIVOS	73
2. MATERIALES Y MÉTODOS	75
2.1 MATERIAS PRIMAS	75
2.1.1 Resina de intercambio iónico (RII)	75
2.1.2 Polietileno de baja densidad lineal (LLDPE)	76
2.1.3 Poliestireno de alto impacto (HIPS)	76
2.1.4 Polietileno reciclado	76
2.2 ACONDICIONAMIENTO DE LA MATERIA PRIMA	77
2.3 CARGA DE LA RESINA DE INTERCAMBIO CATIÓNICO	78
2.4 INMOVILIZACIÓN DE LA RIC EN MATRICES POLIMÉRICAS – PREPARACIÓN DE LAS MEZCLAS	80
2.5 PREPARACIÓN DE PROBETAS	81
2.6 IRRADIACIÓN DE LAS MUESTRAS	82
2.7 CARACTERIZACIÓN TÉRMICA DE LOS MATERIALES (TGA Y DSC)	83
2.8 CARACTERIZACIÓN QUÍMICA DE LOS MATERIALES POR FTIR	85
2.9 PRUEBAS MECÁNICAS DE FLEXIÓN	86
2.10 PRUEBAS DE DURABILIDAD A LARGO PLAZO. CICLOS DE HUMEDAD – SEQUEDAD	88
2.11 CAPACIDAD DE SWELLING	89
2.12 ENSAYOS DE LIXIVIACIÓN	89
2.13 EVALUACIÓN ELEMENTAL MEDIANTE MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM - EDAX)	91
2.14 OTROS MATERIALES Y CONDICIONES ESTUDIADAS	92
2.14.1 Materiales	92
2.14.2 Fundamento de la extrusora	94
2.14.3 Preparación de las muestras por extrusora	94
2.14.4 Evaluación por SEM de las probetas de Kraton	95
3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	97
3.1 SECADO DE LA RIC	97
3.2 CARGA DE LA RESINA DE INTERCAMBIO CATIÓNICO	97
3.3 PREPARACIÓN DE PROBETAS	100
3.4 IRRADIACIÓN DE LAS MUESTRAS	102
3.5 CARACTERIZACIÓN TÉRMICA DE LOS MATERIALES POR TGA Y DSC	103
3.6 CARACTERIZACIÓN QUÍMICA DE LOS MATERIALES POR FTIR	109
3.7 PROPIEDADES MECÁNICAS EN FLEXIÓN	113
3.8 ENSAYOS DE DURABILIDAD, HUMEDAD – SEQUEDAD	121
3.9 CAPACIDAD DE SWELLING	124
3.10 ENSAYOS DE LIXIVIACIÓN	126
3.11 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM – EDAX)	136
3.12 OTROS MATERIALES Y CONDICIONES ESTUDIADAS	140
3.12.1 Condiciones de trabajo en la extrusora	140
3.12.2 Efecto de la fricción de la peletizadora	141
3.12.3 Preparación de probetas	142
3.12.4 Observación de probetas por SEM	144
4. CONCLUSIONES	145
CONSIDERACIONES PARA EL FUTURO	149
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	151
PUBLICACIONES	159

LISTA DE TABLAS

INTRODUCCIÓN

Tabla 1: Origen de los residuos radiactivos	21
Tabla 2: Residuos generados por CNEA y las Centrales Nucleares de Argentina	25
Tabla 3: Caracterización de RII según Ontario Power Generation, Inc	43
Tabla 4: Resumen comparativo de procesos de inmovilización	54
Tabla 5: Materiales inmovilizantes según los criterios de aceptación	57
Tabla 6: Clasificación para la disposición de residuos radioactivos según ANDRA. En rojo se indica la categoría para RII	58

MATERIALES Y MÉTODOS

Tabla 7: Propiedades de la RIC DOW AMBERLITE IR 120 Na.....	75
Tabla 8: propiedades de LLDPE Braskem ML2400N	76
Tabla 9: Propiedades de HIPS Innova 4400.....	76
Tabla 10: Propiedades de Polietileno Scrap Grano	77
Tabla 11: propiedades de HDPE Braskem HC7260LS-L.....	93
Tabla 12: propiedades de Kraton G1652 E	93

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Tabla 15: Información básica para el cálculo de resultados.....	98
Tabla 16: Concentración de cationes en ppm de la solución simulante, antes y después de ser puesta en contacto con la resina	99
Tabla 17: Cálculo de la concentración de cada catión en mg CAT/g RIC y moles de CAT/g RIC	99
Tabla 18: Cálculo del porcentaje de RIC cargada según su capacidad máxima	100
Tabla 19: ensayos realizados en RIC y en los diferentes polímeros procesados por Brabender LLDPE, RPE y HIPS	103
Tabla 20: Módulo de flexión de LLDPE sin irradiar e irradiado para los diferentes % de carga de RIC.....	120
Tabla 21: Módulo de flexión de RPE sin irradiar e irradiado para los diferentes % de carga de RIC	120
Tabla 22: Módulo de flexión de HIPS sin irradiar e irradiado para los diferentes % de carga de RIC	120
Tabla 23: Condiciones para la puesta a punto de la extrusora	141
Tabla 24: Condiciones de extrusión para las mezclas de LLDPE.....	141
Tabla 25: Condiciones de extrusión para las mezclas de HDPE.....	141
Tabla 26: Efecto del Kraton en la interacción entre matriz inmovilizante y RIC	142

LISTA DE FIGURAS

INTRODUCCIÓN

Fig. 1: Matriz energética argentina en el año 2018 y el escenario energético para el año 2030	18
Fig. 2: Residuos de muy baja actividad en instalaciones en superficie.....	22
Fig. 3: Residuos de baja y mediana actividad en instalaciones cercanas a la superficie	22
Fig. 4: Combustible nuclear almacenado en condiciones húmedas (izq.) y combustible nuclear almacenado en silos de hormigón en condiciones secas (der.).....	23
Fig. 5: Origen de los residuos radiactivos en Argentina	24
Fig. 6: Comparación de la cantidad de RR producidos en Argentina en comparación con otros residuos mayoritarios como los RSU y RP	24
Fig. 7: Fisión nuclear y sus productos.....	28
Fig. 8: 1) Reactor: combustible (verde) y barras de control (gris). 2) Refrigerante y moderador. 3) Generador de vapor. 4) Turbina generadora de electricidad. 5) Condensador. 6) Torre de refrigeración. Circuito primario (rosa), circuito secundario (marrón) y circuito terciario (azul)	29
Fig. 9: Diagrama de un Reactor Nuclear de Agua Presurizada (PWR)	30
Fig. 10: Diagrama de un Reactor Nuclear de Agua en Ebullición (BWR)	30
Fig. 11: Diagrama de un Reactor Nuclear de Agua Pesada Presurizada (PHWR). Reactor tipo CANDU	31
Fig. 12: Resinas de intercambio iónico. Esferas de resina (izq.). Estructura molecular de resina de intercambio catiónico (der.)	32
Fig. 13: Termograma de RIC en atmósfera de aire	37
Fig. 14: Termograma de RIC en atmósfera de nitrógeno.....	37
Fig. 15: Estructura de RIC obtenida a 300 °C en atmósfera de N ₂	38
Fig. 16: Estructura de RIC obtenida a 500 °C en atmósfera de N ₂	39
Fig. 17: Actividades de gestión de RII agotadas	41
Fig. 18: Reacción de Fenton.....	49
Fig. 19: Concepto multibarrera.	59
Fig. 20: Polímero lineal y polímero ramificado	61
Fig. 21: Clasificación de los plásticos según su estructura molecular	62
Fig. 22: Esquema de un termograma por DSC de un termoplástico semicristalino.....	62
Fig. 23: Esquema del proceso Socodei de inmovilización con resina epoxi	65
Fig. 24: esquema de extrusión de PE y RII de Brookhaven National Laboratory (BNL) en USA	67

MATERIALES Y MÉTODOS

Fig. 25: Esperas de RIC tipo gel (izq.) y estructura molecular (der.)	75
Fig. 26: Pellets de LLDPE, HIPS y RPE empleados en este trabajo	77
Fig. 27: Mezcladora discontinua Brabender Plasticorder (INTI-Plásticos)	81
Fig. 28: Prensa hidráulica calefaccionada Smaniotto S.R.L. AMS 160/33 (INTI-Plásticos)	82
Fig. 29: Preparación del material para la fabricación de probetas por termocompresión	82
Fig. 30: TA Instruments modelo Q 600 (CNEA).....	85
Fig. 31: RIC pulverizada (izq) y ensayo de FT-IR por ATR (der.) (CNEA).....	86
Fig. 32: Presentación de la probeta en la Instron, Modelo 5985 (FIUBA)	87
Fig. 33: Microscopio Electrónico de Barrido (SEM – EDAX) marca FESEM – FEI Inspect F50 (CNEA).....	91

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Fig. 34: Resina de intercambio iónico sin secar (izq.) y secada a 160 °C (der.).....	97
Fig. 35: Probetas con falta de masa (izq.) y desplazamiento de la resina (centro y der.)	101
Fig. 36: Probetas con burbujas	101
Fig. 37: Probetas con contracción del material (izq.) y sin contracción (der.)	101
Fig. 38: Probetas de HIPS con lamina de PET adherida.....	102
Fig. 39: Probetas de mezclas de LLDPE (arriba) y de HIPS (abajo) con diferentes % de RIC	102
Fig. 40: TGA de RIC en atmósfera de aire seca a 160 °C (RIC 160 °C) y sin secar (RIC RT)	104
Fig. 41: TGA de RIC en atmósfera de argón seca a 160 °C (RIC 160 °C) y sin secar (RIC RT)	105
Fig. 42: TGA de RIC sin secar, irradiada (RIC 100) y sin irradiar (RIC 0)	105
Fig. 43: Comparación DSC (izq.) y TGA (der.) de los polímeros a) LLDPE, b) RPE y c) HIPS procesados por Brabender sin la incorporación de RIC, irradiado y sin irradiar	107
Fig. 44: Comparación TGA de los polímeros LLDPE, RPE y HIPS procesados por Brabender sin irradiar (arriba) e irradiados (abajo)	108
Fig. 45: Espectro FTIR por reflectancia de RIC sin secar, sin irradiar (azul) e irradiada (rojo)	109
Fig. 46: Espectro FTIR por transmitancia de LLDPE procesado por Brabender, sin irradiar (azul) e irradiado (rojo)	110
Fig. 47: Espectro FTIR por transmitancia del RPE procesado por Brabender (rojo) y de un polietileno de referencia (azul).....	111
Fig. 48: Espectro FTIR por transmitancia de RPE procesado por Brabender, sin irradiar (azul) e irradiado (rojo)	111
Fig. 49: Espectro FTIR por transmitancia de HIPS procesado por Brabender, sin irradiar (azul) e irradiado (rojo)	112
Fig. 50: Gráficos de Tensión (MPa) vs Extensión (mm) de probetas de LLDPE con 0, 10, 20 y 30% de RIC, irradiadas y sin irradiar	114
Fig. 51: Gráficos de Tensión (MPa) vs Extensión (mm) de probetas de LLDPE con 0, 10, 20 y 30% de RIC, sin irradiar	115
Fig. 52: Gráficos de Tensión (MPa) vs Extensión (mm) de probetas de LLDPE con 0, 10, 20 y 30% de RIC, irradiadas	115
Fig. 53: Gráficos de Tensión (MPa) vs Extensión (mm) de probetas de RPE con 0, 10, 20 y 30% de RIC, irradiadas y sin irradiar.....	116
Fig. 54: Gráficos de Tensión (MPa) vs Extensión (mm) de probetas de RPE con 0, 10, 20 y 30% de RIC, sin irradiar	116
Fig. 55: Gráficos de Tensión (MPa) vs Extensión (mm) de probetas de RPE con 0, 10, 20 y 30% de RIC, irradiadas	117
Fig. 56: Gráficos de Tensión (MPa) vs Extensión (mm) de probetas de HIPS con 0, 10, 20 y 30% de RIC, irradiadas y sin irradiar.....	118
Fig. 57: Gráficos de Tensión (MPa) vs Extensión (mm) de probetas de HIPS con 0, 10, 20 y 30% de RIC, sin irradiar	118
Fig. 58: Gráficos de Tensión (MPa) vs Extensión (mm) de probetas de HIPS con 0, 10, 20 y 30% de RIC, irradiadas	119
Fig. 59: Comportamiento de la carga máxima (izq.) y el módulo de flexión (der.) para las distintas mezclas, tanto para probetas irradiadas como sin irradiar.....	121
Fig. 60: Pérdida de masa de las diferentes probetas sometidas a ciclos de humedad sequedad. Probetas sin irradiar (izq.) y probetas irradiadas (der.)	123
Fig. 61: Probetas de HIPS 30 % e irradiada en ciclo N° 4.....	124

Fig. 62: Lixiviación de Cs ⁺ en LLDPE, sin irradiar e irradiado con 100 kGy	128
Fig. 63: Lixiviación de Co ²⁺ en LLDPE, sin irradiar e irradiado con 100 kGy.....	128
Fig. 64: Lixiviación de Ni ²⁺ en LLDPE, sin irradiar e irradiado con 100 kGy	129
Fig. 65: Lixiviación de Sr ²⁺ en LLDPE, sin irradiar e irradiado con 100 kGy.....	129
Fig. 66: Lixiviación de Cs ⁺ en RPE, sin irradiar e irradiado con 100 kGy	130
Fig. 67: Lixiviación de Co ²⁺ en RPE, sin irradiar e irradiado con 100 kGy.....	130
Fig. 68: Lixiviación de Ni ²⁺ en RPE, sin irradiar e irradiado con 100 kGy.....	131
Fig. 69: Lixiviación de Sr ²⁺ en RPE, sin irradiar e irradiado con 100 kGy.....	131
Fig. 70: Lixiviación de Cs ⁺ en HIPS, sin irradiar e irradiado con 100 kGy.....	132
Fig. 71: Lixiviación de Co ²⁺ en HIPS, sin irradiar e irradiado con 100 kGy.....	132
Fig. 72: Lixiviación de Ni ²⁺ en HIPS, sin irradiar e irradiado con 100 kGy	133
Fig. 73: Lixiviación de Sr ²⁺ en HIPS, sin irradiar e irradiado con 100 kGy.....	133
Fig. 74: Lixiviación de Cs ⁺ , Co ²⁺ , Ni ²⁺ y Sr ²⁺ para cada polímero, sin irradiar e irradiado con 100 kGy.....	136
Fig. 75: Imagen EDAX de LLDPE/ RIC 30 % cargada/ 0 kGy.....	137
Fig. 76: Imagen EDAX de LLDPE/ RIC 30 % cargada/ 100 kGy.....	138
Fig. 77: Imágenes SEM – EDAX de las muestras sometidas a lixiviación LLDPE/ RIC	140
Fig. 78: Probetas con gran cantidad de burbujas.....	143
Fig. 79: Imágenes SEM para LLDPE/ RIC (izq.) y LLDPE/ RIC/ K (der.)	144
Fig. 80: Imágenes SEM para HDPE/ RIC (izq.) y HDPE/ RIC/ K (der.)	144

LISTA DE ABREVIACIONES

ANDRA: Agencia Nacional Francesa para la Gestión de Residuos Radiactivos
ARN: Autoridad Regulatoria Nuclear
ATR: Reflexión Total Atenuada
BWR: Reactor de agua en ebullición
CAE: Centro Atómico Ezeiza
CANDU: CANada Deuterium Uranium
CNA-I: Central Nuclear Atucha I
CNA-II: Central Nuclear Atucha II
CNE: Central Nuclear Embalse
CNEA: Comisión Nacional de Energía Atómica
DSC: Calorimetría Diferencial de Barrido
EDAX: Análisis de Energía Dispersiva de Rayos X
EPR: Resonancia Paramagnética Electrónica
FIUBA: Facultad de Ingeniería de la Universidad de Buenos Aires
FTIR: Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier
FTRX: Fluorescencia de Rayos X por Reflexión Total
HDPE: Polietileno de Alta Densidad
HIPS: Poliestireno de Alto Impacto
INTI: Instituto Nacional de Tecnología Industrial
LDPE: Polietileno de Baja Densidad
LLDPE: Polietileno de Baja Densidad Lineal
MFI: Índice de Fluencia
NA-SA: Nucleoeléctrica Argentina Sociedad Anónima
OIEA: Organismo Internacional de Energía Atómica
PCV: Policloruro de vinilo
PE: Polietileno
PET: Polietilentereftalato
PHB: Polihidroxitutarato
PHWR: Reactor de agua pesada presurizada
PISI: Planta de Irradiación Semi Industrial
PLA: Ácido poliláctico
PNGRR: Programa Nacional de Gestión de Residuos Radiactivos
PP: Polipropileno
PS: Poliestireno
PS-DVB: Poliestireno divinilbenceno
PWR: Reactor de agua presurizada
RIA: Resina de Intercambio Aniónico
RIC: Resina de Intercambio Catiónico
RII: Resina de Intercambio Iónico
RP: Residuos Peligrosos
RPE: Polietileno Reciclado
RR: Residuo Radiactivo
RSU: Residuos Sólidos Urbanos
SEM: Microscopia Electrónica de Barrido
TGA: Análisis Termogravimétrico
Uma: Unidad de masa atómica

RESUMEN

Uno de los residuos radiactivos de mayor relevancia generados en la operación de reactores nucleares en Argentina, son las resinas de intercambio iónico (RII), tanto catiónicas (RIC) como aniónicas (RIA), utilizadas para la purificación del agua de refrigeración del circuito primario y secundario de los reactores nucleares.

Las RII agotadas, deben ser tratadas y acondicionadas para su almacenamiento transitorio y/o disposición final con el objetivo de disminuir la posibilidad de dispersión, elución y difusión de elementos radiactivos en el ambiente.

En este trabajo se estudió el acondicionamiento de RIC mediante la inmovilización en polímeros termoplásticos. Se estudiaron diferentes porcentajes de RIC seca, inmovilizada en polietileno de baja densidad lineal (LLDPE), poliestireno de alto impacto (HIPS) y polietileno reciclado (RPE), sin irradiar e irradiado con 100 kGy.

Se evaluaron las propiedades de los materiales formulados empleando las distintas matrices termoplásticas como swelling, resistencia mecánica en flexión, capacidad de lixiviación y adaptación del material a ciclos de humedad y sequedad.

Los resultados mostraron que el empleo de RPE como matriz termoplástica permitió lograr formulaciones con el máximo porcentaje de RIC inmovilizada empleada en este trabajo (30 % p/p) y presentó el mejor comportamiento frente al tratamiento por irradiación, sin verse afectado el material en ninguna de las propiedades estudiadas.

Palabras claves: Resina de intercambio iónico, polímero termoplástico, inmovilización, irradiación, lixiviación, swelling, resistencia mecánica.

CAPÍTULO 1

1. INTRODUCCIÓN

La actividad nuclear en Argentina viene desarrollándose desde hace 70 años y 50 años interviniendo en la supervisión de la construcción y la operación segura de centrales nucleares a través de la Comisión Nacional de Energía Atómica (CNEA) creada en el año 1950 por Decreto N° 10.936/50 [1]. Esta actividad se encuentra en constante desarrollo y con un gran potencial de crecimiento. Debido a las grandes demandas energéticas en nuestro país y viéndose afectada en ciertas circunstancias la producción y distribución de la misma, Argentina ha decidido apostar a la energía nuclear como una de las medidas para subsanar este problema. Si bien son políticas de estado y las prioridades pueden variar según las necesidades del momento del país y los diferentes gobiernos, se prevé la construcción de al menos dos centrales nucleares más, además de las tres preexistentes Atucha I (CNA-I), Atucha II (CNA-II) y Embalse Río Tercero (CNE), así como también la extensión de vida última de esta última que ya ha sido finalizada en el 2019 [2].

Para la decisión de construcción de nuevas centrales nucleares, en el año 2015, a través del Decreto 2197/2015 se dejan sujetos a expropiación los inmuebles y demás bienes que resultaran necesarios para la construcción, conservación y explotación de la cuarta central de energía nuclear, designándose a Nucleoeléctrica Argentina Sociedad Anónima (NA-SA) para llevar a cabo dicha actividad [3-4]. Por otro lado, uno de los reactores de potencia para la producción de energía actualmente en construcción desde el 2014 es el CAREM25, primera central nuclear de potencia íntegramente diseñada y construida en Argentina [5].

La energía nuclear, así como la eólica, solar e hidráulica, está considerada una de las energías más limpias comparadas con las predominantes en el mundo, aunque no se trate de una energía renovable como las mencionadas [6].

Considerando que nuestro país cuenta con un gran aporte a la red eléctrica de energías no renovables y su consecuente aporte de gases de efecto invernadero a la atmósfera, la diversificación de energías no contaminantes es una gran decisión para el país [6]. Principalmente, teniendo en cuenta que el principal aporte al cambio climático, una de las amenazas que sufre el planeta, es causado por estos gases [7].

El planeamiento energético de Argentina, apuesta para el año 2030 al aumento de las energías menos contaminantes como las renovables, principalmente solar y eólica y la energía nuclear [8]. Considerándose un aumento del 0,3 % a 4 % de las primeras y de 2 % a 5,6 % para la energía nuclear (Fig. 1).

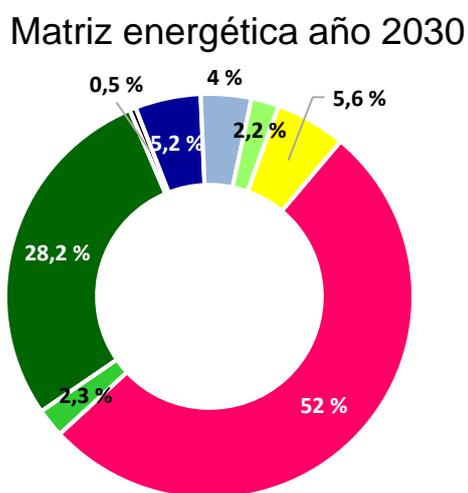
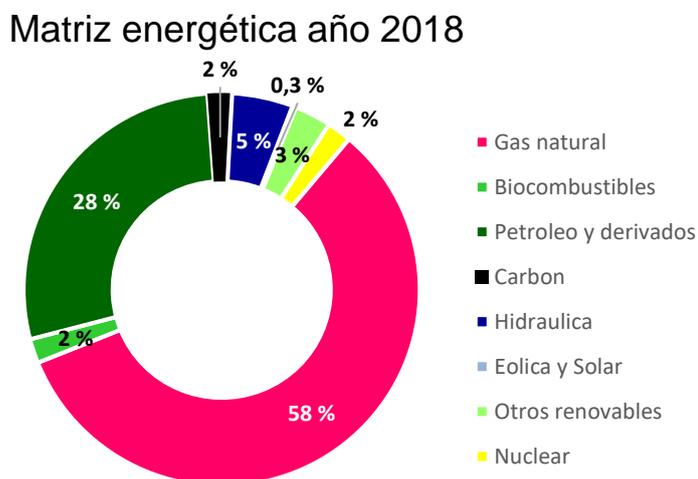


Fig. 1: Matriz energética argentina en el año 2018 y el escenario energético para el año 2030. (Fuente: Gráficos adaptados del Portal Oficial del Estado Argentino www.argentina.gob.ar/economia/energia/planeamiento-energetico) [8].

La actividad nuclear en su conjunto, no solo para la producción de energía eléctrica, también genera residuos como cualquier actividad llevada a cabo por el hombre. Estos residuos radiactivos deben ser aislados para evitar la exposición a los trabajadores, al público y al ambiente a dosis de irradiación superiores a las permitidas.

La gestión de los residuos radiactivos está a cargo del Programa Nacional de Gestión de Residuos Radiactivos (PNGRR) de la Comisión Nacional de Energía Atómica que se encarga de hacer cumplir los parámetros internacionales impuestos por el Organismo Internacional de Energía Atómica (OIEA) [9,10]. A su vez en el plano local esta actividad es regulada por la Autoridad Regulatoria Nuclear (ARN) creada mediante la Ley Nacional de la Actividad Nuclear N° 24.804 (1997). Esta ley asigna a la ARN competencia federal en la función de regulación y fiscalización de la actividad nuclear en todo lo referente a seguridad radiológica y nuclear, protección física y salvaguardias internacionales. La ARN otorga las licencias de operación tanto a las instalaciones destinadas al almacenamiento de los residuos radiactivos como al personal que trabaja en dichas instalaciones. Esto implica una aprobación de la infraestructura, documentación y procedimientos operativos de la instalación, así como también una autorización específica para el personal para trabajar en cada instalación y un reentrenamiento anual obligatorio.

A través de la Ley 25.018 (1998), se establecen los instrumentos básicos para la gestión adecuada de los residuos radiactivos, para garantizar la protección del ambiente, la salud pública y los derechos de la prosperidad, siendo el PNGRR creado por esta ley, el responsable de llevar a cabo dicha actividad. A través de esta ley se instruye a CNEA para que a través del PNGRR elabore un Plan Estratégico de Gestión de Residuos Radiactivos [9] e informe al Congreso de la Nación Argentina sobre su funcionamiento.

Por otro lado, Argentina es uno de los 69 países a nivel mundial que a través de la Ley 25.279 (2000) adhiere a participar de la Convención Conjunta sobre Seguridad en la Gestión del Combustible Gastado y sobre Seguridad en la Gestión de Desechos Radiactivos [10]. A nivel internacional se convino en la necesidad de aprobar esta Convención en el año 1997 en Austria, Viena, con el objetivo de lograr y mantener en todo el mundo un alto grado de seguridad en la gestión del combustible gastado y de los desechos radiactivos.

Dentro de las diferentes responsabilidades adjudicadas al PNGRR se encuentra proponer líneas de investigación y desarrollo referentes a tecnologías y métodos de gestión para los residuos radiactivos de alta, media y baja actividad, así como también establecer los procedimientos para la colección, segregación, caracterización, tratamiento, acondicionamiento, transporte, almacenamiento y disposición final de los residuos radiactivos [9,10].

1.1 ORIGEN DE LOS RESIDUOS RADIATIVOS

La radioactividad es un fenómeno a través del cual, determinados átomos denominados radionucleidos pasan de un estado de mayor inestabilidad a uno de mayor estabilidad. Los diferentes procesos de decaimiento para alcanzar estos estados de estabilidad pueden ser por la emisión de partículas β o alfa, rayos gamma y rayos X. Los residuos radiactivos contienen radionucleidos con tiempos de semi desintegración ($t_{1/2}$) muy largos, algunos en el orden de los miles de años y en muchos casos se encuentran en altas concentraciones en los residuos [11]. El $t_{1/2}$ es el tiempo en el que un átomo radiactivo reduce a la mitad su actividad. Estos parámetros deben tenerse en cuenta cuando se seleccionan los métodos de tratamiento y acondicionamiento de residuos radiactivos.

El origen de los residuos radiactivos es diverso en tipo de material y procedencia [12]. El ciclo del combustible nuclear, desde la minería del uranio hasta la generación de las barras de combustible nuclear, genera residuos radiactivos. La operación de las centrales nucleares con sus reactores de potencia para la producción de energía eléctrica, Atucha I, Atucha II y la Central Embalse Rio Tercero, son generadores de diversos tipos de residuos líquidos y sólidos con diferente nivel de actividad. También son generadores los reactores de investigación, las plantas de producción de radioisótopos, centros de investigación dentro y fuera de los establecimientos pertenecientes a la CNEA. Los centros de medicina nuclear, hospitales, sanatorios donde se emplean diferentes radioisótopos para diagnóstico y tratamiento, así como también las fuentes selladas de radioterapia, producen residuos radiactivos. El sector industrial aporta las fuentes de cobalto 60 (^{60}Co) para la esterilización y/o descontaminación de diferentes productos, fuentes para la medición de gramaje, flujo, medidores de nivel y gammagrafía. En la Tabla 1 se muestra el origen de los residuos radiactivos.

Tabla 1: Origen de los residuos radiactivos

ORIGEN DE LOS RESIDUOS RADIATIVOS	
Investigación y desarrollo	Centros atómicos (producción de radioisótopos) Universidades Hospitales
Medicina nuclear	Fuentes de radioterapia Usos de radioisótopos para diagnóstico y tratamiento
Fuentes industriales	Gammagrafía Fuentes de ⁶⁰ Co (Instalaciones de irradiación) Medidores de parámetro: gramaje, flujo, medidores de nivel
Ciclo del combustible nuclear	Minería del uranio Formación de dióxidos de uranio Generación de combustible nuclear Combustible gastado*
Operación y mantenimiento de las centrales nucleares y reactores de investigación	Combustible gastado* Filtros metálicos y filtros de ventilación Compactables: papel, guantes, ropa No compactables: herramientas Resinas de intercambio iónico
Clausura y desmantelamiento de centrales nucleares	Todas las relacionadas con operación y mantenimiento de reactores y materiales estructurales

*No se consideran residuos radiactivos hasta definir si serán reprocesados o no.

Respecto a la clasificación de los residuos radiactivos, a los efectos de organizar la información y elaborar los inventarios, la mayoría de los países adoptan como sistema de clasificación el esquema propuesto por OIEA [13]. La clasificación está basada principalmente en consideraciones de seguridad a largo plazo y en opciones de disposición de residuos. Se clasifican en 6 tipos de residuos: residuos exentos, residuos de período de semidesintegración muy corto, residuos de nivel muy bajo, bajo, mediana y alta actividad.

Las 3 primeras clasificaciones tienen restricciones leves y deben tener un control institucional relativamente corto. Los residuos de muy baja actividad, son aquellos que pueden ser dispuestos en la superficie con estructuras de almacenado y blindaje a ser controlados por la institución durante un período de 50 años (Fig. 2). Los residuos de baja y media actividad requieren repositorios subterráneos, cercanos a la superficie y se consideran las barreras múltiples las mejores condiciones para el almacenado y blindaje (Fig. 3). Estos deben ser controlados institucionalmente durante 300 años ya que es el tiempo necesario para reducir $10 t_{1/2}$ la actividad

de los radioisótopos de vida media relativamente corta de 30 años, como los presentes en las resinas de intercambio iónico (RII). Respecto a los residuos de alta actividad, se requerirá un repositorio geológico profundo a más de 500 metros de profundidad donde no aplica determinar un tiempo de control institucional ya que podría trascender los tiempos que podemos imaginar [14].



Fig. 2: Residuos de muy baja actividad en instalaciones en superficie. a) Traslado de residuos radiactivos b) fuentes selladas en desuso c) instalación para almacenamiento en superficie d) tambores con material de muy baja actividad. (Fuente: Jornadas Argentinas de Protección Radiológica – SAR 2012 – Gestión de Residuos Radiactivos: Desafíos Actuales. Expositor: Elvira Maset [15])



Fig. 3: Residuos de baja y mediana actividad en instalaciones cercanas a la superficie. Trincheras conteniendo tambores con material compactable. (Fuente: Jornadas Argentinas de Protección Radiológica – SAR 2012 – Evaluación de seguridad radiológica de los sistemas de semicontención de residuos radiactivos sólidos del Área Gestión Ezeiza – Expositor: Daniel Tangir [16])

Dentro de los residuos provenientes de la operación y mantenimiento de las centrales nucleares se pueden mencionar a los filtros metálicos y filtros de ventilación, elementos compactables como papel, guantes y ropa, soluciones acuosas y orgánicas generadas en diferentes procesos, elementos no compactables como las herramientas, sólidos estructurales y resinas de intercambio iónico. Todos estos residuos están considerados de muy baja, baja y mediana actividad y son almacenados transitoriamente en lugares perfectamente establecidos en las centrales nucleares que lo originan [14].

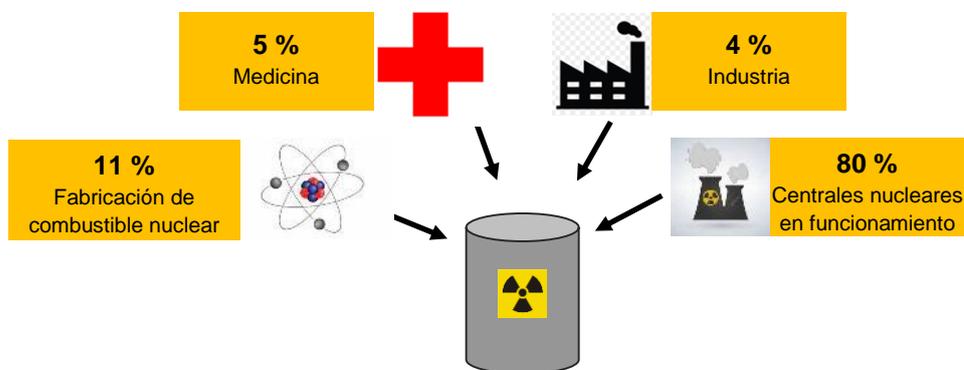
Los únicos residuos que podrían considerarse de alta actividad son los combustibles nucleares gastados. En cuanto a estos, en Argentina no se lo considera un residuo hasta no decidir si se los reprocesará o no. El reprocesamiento consiste en recuperar el alto potencial energético de elementos fisionables no consumidos que aún contienen y que puede ser aprovechable si se separan el uranio y el plutonio contenidos en los combustibles. Actualmente la gestión consiste en almacenarlos interinamente, en condiciones seguras y permanentemente controladas en las centrales nucleares (Fig. 4). Inicialmente se acumulan en piletas para ser luego trasladados a silos de hormigón para almacenamiento en condiciones secas o bien si el país decidiera no reprocesar sus combustibles gastados, se gestionará su disposición final en un repositorio geológico profundo.



Fig. 4: Combustible nuclear almacenado en condiciones húmedas (izq.) y combustible nuclear almacenado en silos de hormigón en condiciones secas (der.) (Fuente: Jornadas Argentinas de Protección Radiológica – SAR 2012 – Gestión de Residuos Radiactivos: Desafíos Actuales. Elvira Maset [15])

Argentina produce en total un volumen de $200 \text{ m}^3/\text{año}$ de residuos radiactivos (RR) de diferente procedencia (Fig. 5). En la Fig. 6 se puede observar el volumen que representan estos residuos en Argentina comparado con $9,2 \times 10^7 \text{ m}^3/\text{año}$ de residuos sólidos urbanos (RSU) y $1,0 \times 10^6 \text{ m}^3/\text{año}$ de residuos peligrosos (RP) [14, 17, 18]. Esta comparación se ha realizado solo a los fines de demostrar que, aunque los RR representen una cantidad casi imperceptible respecto a los demás tipos de residuos generados, sus características hacen que los controles de las diferentes instituciones involucradas sean muy exhaustivos y que constantemente se busquen metodologías

para su tratamiento y acondicionamiento, así como también para su almacenamiento o disposición final.



200 m³ de desechos radiactivos y combustibles gastado generado por año.

Fig. 5: Origen de los residuos radiactivos en Argentina. (Fuente: Imagen adaptada de www.iaea.org/es/news. En busca de una solución para los desechos radiactivos en la Argentina. Año 2017 [19])

m ³ / año		
RSU	RP	RR
9,2 x 10 ⁷	1,0 x 10 ⁶	200

Residuos en Argentina (m³/ año)

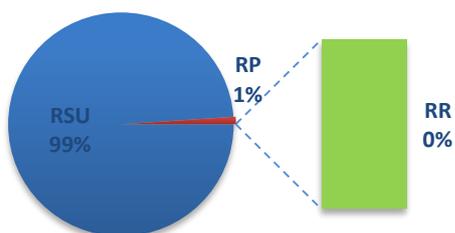


Fig. 6: Comparación de la cantidad de RR producidos en Argentina en comparación con otros residuos mayoritarios como los RSU y RP. (Fuente: Imagen adaptada de www.iaea.org/es/news. En busca de una solución para los desechos radiactivos en la Argentina. Año 2017 [19] y European Commission, Radioactive Waste Management in the European Union - Brussels: EC, 1998 [20]).

En la Tabla 2 se pueden observar diferentes tipos de residuos radiactivos acumulados y producidos anualmente dentro de diferentes instalaciones de CNEA y de las Centrales Nucleares.

Tabla 2: Residuos generados por CNEA y las Centrales Nucleares de Argentina (Fuente: Gestión de Residuos Radiactivos. Carrera de Ingeniería Nuclear con Orientación en Aplicaciones. Año 2018 UNSAM. Expositor: Vittorio Luca [21])

Tipo de residuo	Almacenado	Fuente	Generado anualmente	Fuente
CNEA				
Sólidos compactables	300.000 L		800 L	CONUAR/ DIOXITEK
Sólidos no compactables	130.000 L		12.000 L	CONUAR/ DIOXITEK
Líquidos acuosos	12.000 L	Planta de Mo-99	150 L	ILLW
			400 L	LLW
Resina agotada	12.000 L	RA3 - PISI	1.200 – 2.000 L	RA3
Líquidos orgánicos	2.000 L	CONUAR	200 – 400 L	CONUAR
Sólidos contaminados	7.500 L		250 mL	
Filtros de ventilación	100 unid.		25 unid.	CONUAR/ RA3/ Mo-99
Sólidos estructurales activados	7.500 L			
Filtros de la producción de Mo-99	146 unid.		20 unid.	Planta de Mo-99
Residuos de la producción de Mo-99	1.600 L	Planta de Mo-99		
Fuentes selladas		Ir-192, Am-241, Cs-137, Co-60		
Centrales Nucleares				
Sólidos compactables	200.000 L	Atucha I	20.000 L	Atucha I
	540.000 L	Embalse	10.000 – 40.000 L	Embalse
Sólidos no compactables	80.000 L	Atucha I	10.000 L	Atucha I
		Embalse		Embalse
Sólidos estructurales contaminados		Atucha I	10 m ³	Atucha I
	100 m ³	Embalse	10 m ³	Embalse
Resina agotada	80 m ³	Atucha I	2 m ³	Atucha I
	200 m ³	Embalse	4 m ³	Embalse
Elementos filtrantes	7.200 unid.	Atucha I	100 unid.	Atucha I
	28 m ³	Embalse		Embalse
Combustible gastado				

1.2 RESINAS DE INTERCAMBIO IÓNICO Y SU USO EN LA INDUSTRIA NUCLEAR

Uno de los residuos radiactivos de mayor relevancia generados en la operación de reactores nucleares en Argentina, son las RII utilizadas para la purificación del agua de refrigeración del circuito primario y secundario de los reactores nucleares, tanto de potencia como de investigación. Las RII también son utilizadas para la purificación del vapor condensado de cierto tipo de reactores, así como también para la purificación del agua de almacenamiento de los combustibles gastados que se almacenen en estado húmedo. El uso de las RII es la manera más comúnmente usada de control químico para el tratamiento de soluciones acuosas empleadas en las operaciones antes mencionadas de la industria nuclear [22-24].

En Argentina se han acumulado aproximadamente 80 m³ en Atucha I y 200 m³ en Embalse de RII desde los comienzos de la actividad nuclear en Argentina. Estimándose una producción de 2 m³ y 4 m³ por año, respectivamente.

1.2.1 Uso de RII en la purificación del agua de refrigeración y de condensados de evaporación de los reactores nucleares.

Como se mencionó anteriormente, las RII son utilizadas para la purificación del agua de refrigeración del circuito primario y secundario de los reactores nucleares, así como también para la purificación del vapor condensado de ciertos tipos de reactores.

Para poder entender la importancia del uso de las RII en la purificación de los circuitos del reactor, a continuación, se describe la función de un reactor nuclear y la reacción nuclear que se lleva a cabo para la producción de energía, con la consecuente generación de radioisótopos retenidos por las RII.

Un reactor nuclear es una vía de producción de vapor de agua para movilizar turbinas generadoras de electricidad. La reacción nuclear consiste en el cambio de un átomo como consecuencia de la colisión con una entidad física que puede ser una partícula alfa, rayos gamma, neutrones, protones u otro átomo. Existen dos formas de reacción nuclear que pueden producir una gran cantidad de energía, la fisión y la fusión nuclear [17,25].

Mientras que la fisión nuclear implica la división de un núcleo pesado como el uranio 235 (²³⁵U) dando origen a productos de fisión nuclear y una consiguiente liberación de energía, la fusión

nuclear es un proceso de combinación de núcleos livianos para dar origen a núcleos más pesados con la consecuente liberación de energía en el proceso.

Todos los reactores nucleares que se utilizan actualmente en el mundo son de fisión nuclear, salvo algunos prototipos de fusión nuclear que se están evaluando para el futuro. Las ventajas de estos últimos es que no se producirían algunos radionucleidos de vida media larga que deban gestionarse por cientos de años, no se generarían radioisótopos utilizables en la industria armamentística y se requiere como combustible hidrógeno y tritio muy fáciles y baratos de conseguir a diferencia del uranio.

Los componentes principales de los reactores nucleares de fisión son el combustible, el moderador, el refrigerante y las barras de control [26].

En el combustible del reactor ocurre la reacción de fisión nuclear, donde un elemento pesado como el ^{235}U es impactado por un neutrón que es absorbido en su núcleo. A medida que los neutrones se van liberando luego de la fisión, comienzan a impactar sobre átomos de uranio fisionables cercanos y es lo que se llama reacción en cadena donde el proceso de fisión se vuelve autosuficiente y se considera que se llega al estado de criticidad del reactor.

Como consecuencia de la reacción se da origen a dos nuevos átomos denominados productos de fisión nuclear, liberación de neutrones y energía (Fig. 7). Además, se generan compuestos transuránicos y productos de activación neutrónica.

Los productos de fisión son unidades de masa atómica (uma) alrededor de 90 y 145. En términos de abundancia y radioactividad, los productos de fisión más comunes son las formas radioactivas de Cesio (^{137}Cs), Iodo (^{129}I), Estroncio (^{90}Sr) y Tecnecio (^{99}Tc), con tiempos de vida media ($t_{1/2}$) largos. Este parámetro debe tenerse en cuenta cuando se tratan los residuos radiactivos, por ejemplo, las RII ya que estos radioisótopos serán retenidos en las mismas.

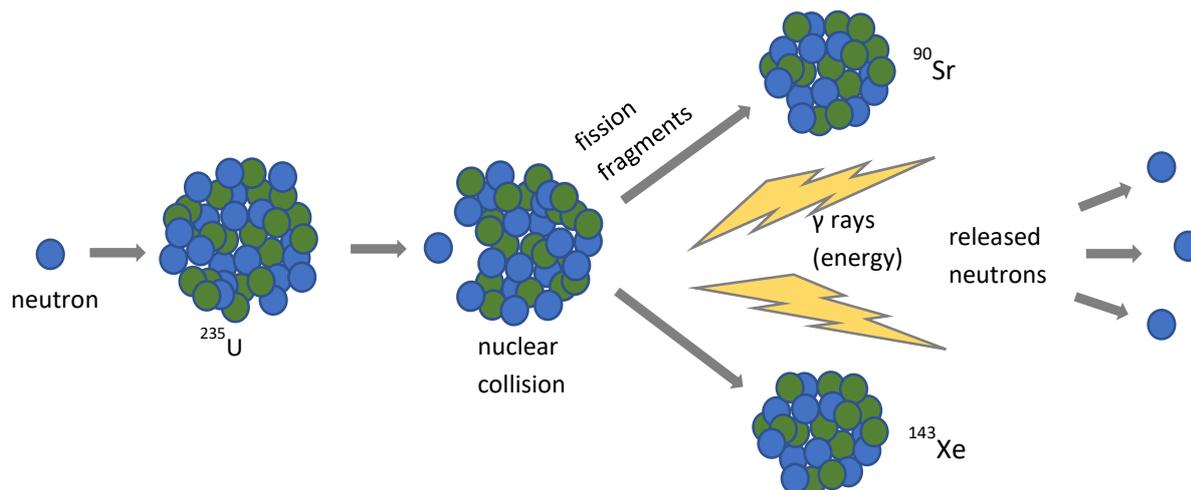


Fig. 7: Fisión nuclear y sus productos. (Fuente: Nuclear Energy Today, 2002 [17])

Los compuestos transuránicos se originan cuando un átomo de uranio absorbe neutrones sin fisión, pudiendo dar origen a radionucleidos de $t_{1/2}$ extremadamente largos y muy peligrosos como el Plutonio (^{239}Pu), Americio (^{241}Am) y Neptunio (^{237}Np). Estos son otros de los radionucleidos, junto con el ^{235}U y ^{238}U que pueden estar retenidos en las RII.

En la reacción existen neutrones térmicos, de baja energía cinética y neutrones rápidos, de alta energía cinética. Estos últimos presentan la desventaja de no poder incidir eficientemente contra un átomo de uranio, es por eso que se utiliza el moderador para lentificar a dichos neutrones y favorecer la fisión.

El moderador, otro de los componentes principales de un reactor, cumple la función de enlentecer los neutrones rápidos para que puedan incidir sobre el átomo de uranio y continuar la reacción nuclear en cadena. En general, el agua común es utilizada como moderador, pero en algunos casos dependiendo del tipo de reactor, se utiliza agua pesada o deuterada (D_2O).

El refrigerante, es necesario para remover el calor producido por la fisión nuclear y mantener la temperatura del combustible y sus materiales dentro de límites aceptables o para transferir el calor a las turbinas generadoras de electricidad.

Las barras de control tienen la función de absorber neutrones, enlentecer y/o detener la reacción de fisión para regular la potencia del reactor.

La mayoría de los reactores que se utilizan en el mundo utilizan uranio enriquecido (3,5 – 6%) como combustible y agua liviana como moderador y refrigerante. Argentina en cambio, tiene reactores con uranio natural (0,7%) como combustible y agua pesada como refrigerante y moderador.

Los productos de activación neutrónica se generan a partir de la incidencia de los neutrones sobre el moderador, D₂O en el caso de los reactores argentinos, dando origen no solamente a Tritio (³H) sino también a un isótopo radiactivo del Carbono (¹⁴C), muy común en este tipo de reactores. Otros productos de activación neutrónica son los formados luego de la incidencia de los neutrones sobre los materiales estructurales del núcleo del reactor generándose los isótopos radiactivos de Níquel (⁶³Ni), Zinc (⁶⁵Zn), Zirconio (⁹³Zr) y Cobalto (⁶⁰Co). Estos radioisótopos, productos de la activación neutrónica, también serán retenidos en las RII.

Una planta de energía nuclear típica, además del reactor nuclear con sus diferentes componentes (combustible, barras de control, moderador y refrigerante), tiene una zona de turbinas y torres de enfriamiento denominados circuito primario, secundario y terciario, respectivamente (Fig. 8).

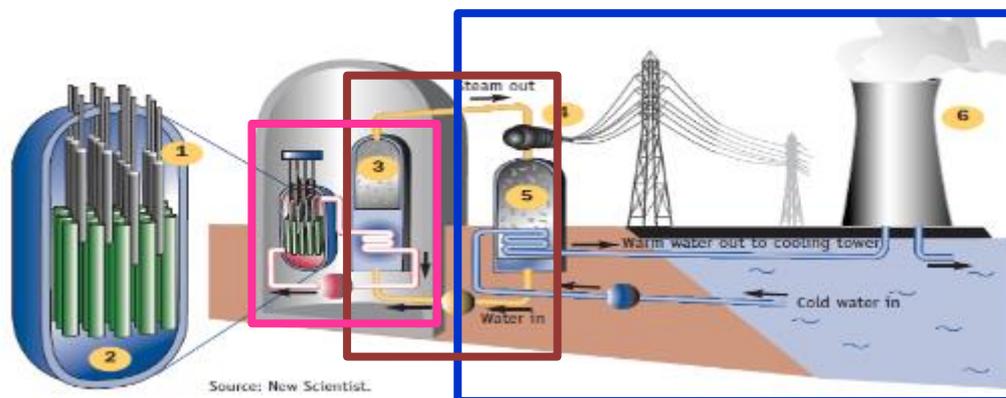


Fig. 8: 1) Reactor: combustible (verde) y barras de control (gris). 2) Refrigerante y moderador. 3) Generador de vapor. 4) Turbina generadora de electricidad. 5) Condensador. 6) Torre de refrigeración. Circuito primario (rojo), circuito secundario (naranja) y circuito terciario (azul). (Fuente: Nuclear Energy Today, 2002 [17]).

A continuación, se describen diferentes tipos de reactores nucleares:

– Reactor de agua presurizada (PWR)

Este tipo de reactores utiliza uranio enriquecido como combustible y agua liviana con ácido bórico como moderador y refrigerante. El refrigerante es sometido a alta presión para mantenerlo en estado líquido dentro del núcleo y que no entre en ebullición. El agua a alta presión transporta la energía térmica a un generador de vapor y este calor proveniente del circuito primario convierte

en vapor el agua del circuito secundario accionando finalmente una turbina para la producción de electricidad. A través de un condensador este vapor se convierte nuevamente en agua líquida. La condensación se produce a través de la circulación de agua de río o mar en un circuito terciario. Los tres circuitos son completamente independientes [17,26] (Fig. 9).

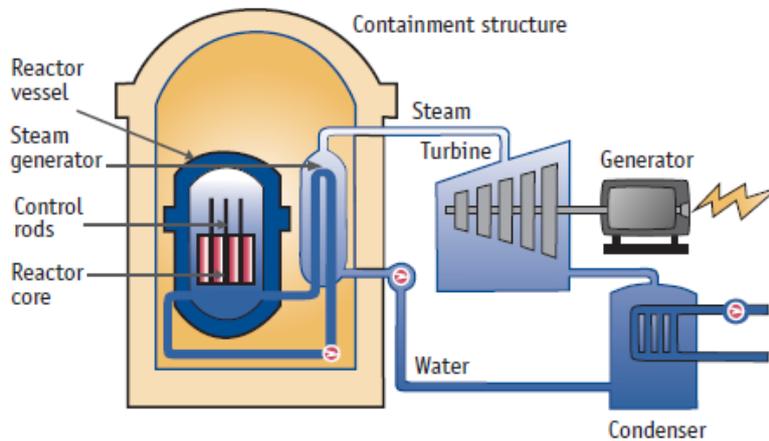


Fig. 9: Diagrama de un Reactor Nuclear de Agua Presurizada (PWR). (Fuente: Nuclear Energy Today, 2002 [17])

- Reactor de agua en ebullición (BWR)

Los reactores de agua en ebullición utilizan uranio enriquecido y agua ligera como moderador y refrigerante. El refrigerante es mantenido a baja presión permitiendo su ebullición y el vapor directamente generado en el circuito primario es el que activa la turbina para la generación eléctrica. Es un reactor de diseño más simple, pero con la desventaja que los elementos radiactivos provenientes del núcleo del reactor, a través del vapor de agua llegan a la turbina y debe ser tratado a través de resinas de RII, haciendo del mantenimiento del reactor una situación más compleja [17,26] (Fig. 10).

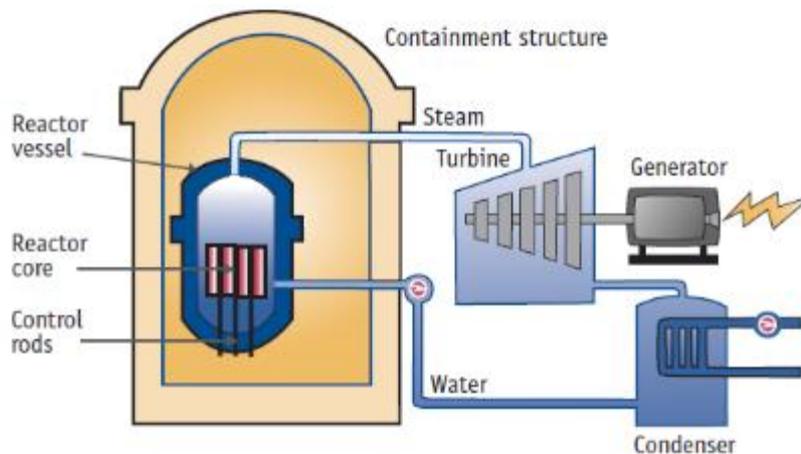


Fig. 10: Diagrama de un Reactor Nuclear de Agua en Ebullición (BWR). (Fuente: Nuclear Energy Today, 2002 [17])

– Reactor de agua pesada presurizada (PHWR)

Este tipo de reactores utiliza uranio natural como combustible y agua pesada como moderador y refrigerante [17, 25].

El reactor está contenido en un gran recipiente cilíndrico, llamado calandria que está posicionado horizontalmente. La calandria tiene un diámetro de 7,6 m y la pared está hecha de acero inoxidable de 3 cm de espesor. Se mantiene el moderador en este recipiente a baja presión y temperatura. La calandria contiene una matriz de aproximadamente 380 tubos horizontales a presión que contienen haces o manojos de barras de combustible rodeadas por refrigerante. El refrigerante remueve el calor del combustible y lo transporta al generador de vapor.

Debido a la poca presión interna de la calandria el grosor de su estructura debe ser lo suficiente como para soportar el peso del moderador.

La ventaja del uso de uranio natural está asociada con los costos que serían necesario para el enriquecimiento del mismo, sin embargo, la producción de agua pesada requiere una gran inversión. Estos reactores tienen el mismo fundamento que los PWR pero con la ventaja de que el combustible puede ser recargado con el reactor aún en funcionamiento [27, 28]. Estos son los típicos reactores CANada Deuterium Uranium (CANDU) de Argentina (Fig. 11).

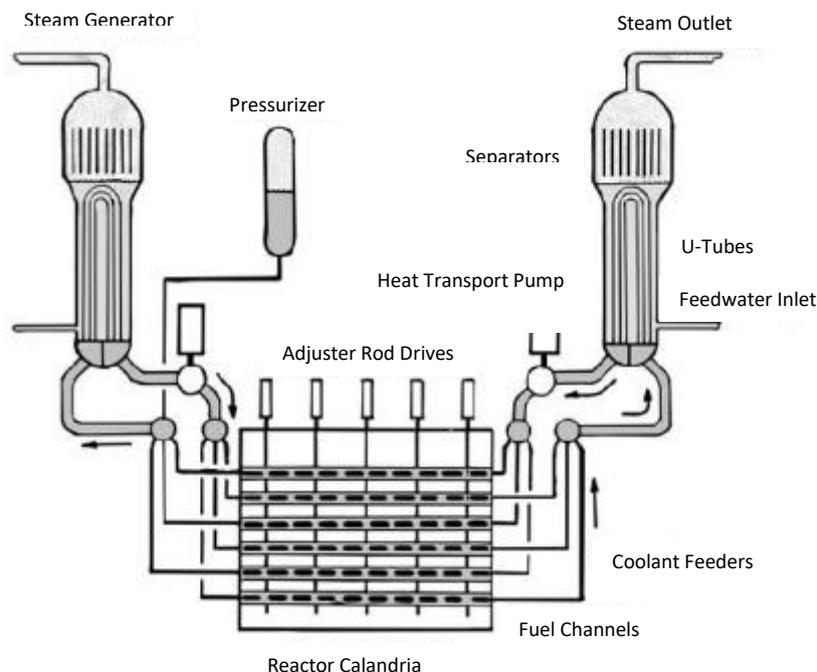


Fig. 11: Diagrama de un Reactor Nuclear de Agua Pesada Presurizada (PHWR). Reactor tipo CANDU. (Fuente: R.A. Chaplin, 2010. Pressurized heavy water reactors. Department of Chemical Engineering, University of New Brunswick, Canada. Nuclear Energy Materials and Reactors – Vol.1 [25])

1.2.2 Uso de RII para la purificación del agua de almacenamiento de los combustibles gastados.

Las RII son utilizadas para la purificación del agua de almacenamiento de los combustibles gastados que se almacenen en estado húmedo, así como también para el uso de la purificación de los diferentes circuitos de reactores de potencia y de investigación.

El combustible nuclear agotado es almacenado en piletas de agua por varios años luego de ser removido del reactor, con el fin de refrigerar el combustible y como blindaje contra la radiación. El agua es contaminada con radionucleidos debido a los elementos de fisión y de activación neutrónica que provienen del combustible, así como también cualquier otro agente de corrosión. Para remover estos contaminantes, el agua de las piletas se hace circular a través de RII por lo tanto este es otro de los orígenes de las RII como residuo radiactivo.

1.3 RESINAS DE INTERCAMBIO IÓNICO

Las RII son comercializadas como esferas de 1 mm de diámetro aproximadamente con una estructura molecular de poliestireno entrecruzado con divinilbenceno (PS-DVB) y grupos funcionales fijados a la misma. Las resinas de intercambio catiónicas (RIC) tienen un grupo sulfónico y las resinas de intercambio aniónicas (RIA) una amina cuaternaria. Estos grupos funcionales con iones fijos permiten llevar a cabo la función de intercambio a través de un ion móvil intercambiable denominado contraión [29] (Fig. 12). Existen resinas tipo gel y resinas macroporosas. Las primeras son comúnmente usadas para el ablandamiento o tratamiento iónico de aguas y las segundas para el tratamiento de soluciones ácidas ya que son más resistentes. Las resinas tipo gel, son altamente higroscópicas y tienen la capacidad de hincharse en contacto con el agua hasta llegar a un equilibrio. En términos de su inmovilización y disposición, esta propiedad debe ser tenida en cuenta

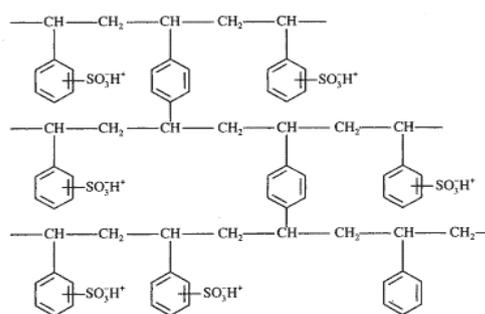


Fig. 12: Resinas de intercambio iónico. Esferas de resina (izq.). Estructura molecular de resina de intercambio catiónico (der.). (Fuente: representación esquemática imagen web).

1.3.1 Propiedades físicas

Las resinas de intercambio iónico convencionales consisten en un polímero entrecruzado con una distribución relativamente uniforme de sitios activos en toda su estructura [29].

Una resina de intercambio catiónico está formada por grupos funcionales de carga aniónica como los grupos sulfónicos, que intercambian iones positivos o cationes. Las resinas de intercambio aniónico en cambio, tiene grupos funcionales positivos como las aminas cuaternarias, e intercambian iones negativos o aniones.

Las resinas son comercializadas como esferas con un tamaño y uniformidad específicos para satisfacer las necesidades de una aplicación particular. La mayoría se preparan en forma esférica (perlas), ya sea con una distribución del tamaño de partículas polidispersas de aproximadamente 0,3 mm a 1,2 mm o como partículas de tamaño uniforme o monodispersas, en un estrecho rango de tamaño de partícula.

En estado húmedo e hinchadas por efecto del agua, las resinas de intercambio iónico muestran una gravedad específica de 1.1-1.5 y una densidad aparente en el rango de 560-960 g/L.

La estructura de las RII según sus condiciones de polimerización determina la porosidad y la capacidad de difusión e intercambio, así como también las propiedades de equilibrio de swelling y selectividad iónica. Las resinas altamente entrecruzadas son más duras y por lo tanto resistentes mecánicamente, así como también menos porosas y con menos capacidad de hinchamiento [29].

1.3.2 Propiedades químicas

1.3.2.1 Capacidad

La capacidad de intercambio está dada por la cantidad de iones inmovilizados por la resina. Las resinas tienen una capacidad total relacionada con la cantidad de grupos activos donde se puede llevar a cabo el intercambio de iones y por otro lado una capacidad operativa o útil que está relacionada con la carga eléctrica que posean estos iones, ya sean monovalentes o polivalentes. En este último caso más de un sitio activo de la resina será utilizado para inmovilizar a un mismo ion. Por lo tanto, la capacidad operativa de la resina siempre será menos que la capacidad total. Es por esta razón, que la capacidad de una resina debe expresarse en eq/L y no en moles ya que estos no tienen en cuenta la valencia de los iones.

La capacidad puede expresarse sobre el peso seco o húmedo y este parámetro dependerá del tipo de resina. Para las resinas de grado nuclear, generalmente este valor es dado por el fabricante expresado en eq/L de peso seco de la resina.

La capacidad dependerá del nivel de regeneración logrado debido al tipo, concentración, cantidad y caudal de la solución regenerante. De la composición y concentración de la solución tratada, el flujo y temperatura a través del cual se realiza el ensayo y del tamaño de la partícula y distribución [29, 30].

1.3.2.2 Swelling

El proceso de swelling se da como consecuencia de la hidratación de los grupos iónicos fijos a la matriz de la resina. El volumen de la resina cambia según se trate de un ion intercambiado monovalente o polivalente. Con iones polivalentes la hidratación es reducida por lo tanto el agrandamiento o hinchazón de la resina es menor. En las soluciones más concentradas, el agua disponible es menor por lo que la hidratación también será menor [29].

1.3.2.3 Selectividad

La selectividad es un parámetro relacionado con la capacidad de la resina para seleccionar entre un ion u otro [29].

La selectividad de las resinas depende fundamentalmente de la carga y el tamaño de los iones. La influencia más importante es la magnitud de la carga del ion prefiriendo contraiones de elevada valencia. Por ejemplo, para aniones típicos encontrados en los tratamientos de agua, la selectividad sería: $\text{PO}_4^{3-} > \text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^-$ y en el caso de cationes la siguiente secuencia: $\text{Th}^{4+} > \text{Nd}^{3+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Na}^+$ [31].

Un segundo factor que influye en la selectividad iónica es la presión de hinchamiento de la resina. En agua, los grupos activos de la resina y los iones móviles tienden a solvatare. La solvatación o hidratación de los iones ejerce una presión de hinchamiento dentro de la resina dando como resultado que las resinas prefieren los iones con menor radio de solvatación.

En general los iones multivalentes hidratados son adsorbidos con prioridad debido a que su tamaño es inferior al de una unidad cargada equivalente de iones de menor carga.

En una serie iónica de igual carga, el ion con menor radio en la fase en disolución ocupa el primer lugar de la serie. A continuación, se da el orden de preferencia para los metales alcalinos: $\text{Cs}^+ > \text{Rb}^+ > \text{K}^+ > \text{Na}^+ > \text{Li}^+$ y para los alcalinotérreos: $\text{Ba}^{2+} > \text{Sr}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{Be}^{2+}$. Se observa que la preferencia aumenta con el número atómico y el radio iónico y disminuye con el radio de solvatación. De forma similar, para una serie aniónica monovalente se obtiene: $\text{ClO}_4^- > \text{I}^- > \text{NO}_3^- > \text{Br}^- > \text{CN}^- > \text{HSO}_4^- > \text{NO}_2^- > \text{Cl}^- > \text{HCO}_3^- > \text{CH}_3\text{COO}^- > \text{OH}^- > \text{F}^-$ [31].

El tercer factor que influye en la selectividad es la interacción iónica dentro de la resina y en el volumen de la disolución. Los iones orgánicos y complejos inorgánicos son en su mayoría demasiado grandes para penetrar la matriz de la resina. Este efecto es mucho más pronunciado para resinas que tengan un grado elevado de reticulación; de hecho, el grado de reticulación influye en la selectividad de la resina. Cuanto mayor sea el grado de reticulación mayor es la selectividad de una resina para un ion por encima de otro, cuando la reticulación disminuye el efecto de este factor disminuye llegando a ser despreciable.

1.3.2.4 Cinética

La cinética de la reacción de intercambio es la velocidad con la que dicho mecanismo tiene lugar. La solución no solo interactúa con la superficie de la partícula, sino que además difunde dentro de la misma. Por lo tanto, la cinética también dependerá del tamaño de la partícula. La interacción con la película superficial hidratada y la difusión al interior de la partícula son los parámetros que principalmente controlan la cinética de la reacción. La cinética de intercambio se ve favorecida en resinas con partículas de tamaño homogéneo más que en las heterogéneas [29].

1.3.2.5 Comportamiento frente al pH

Las RII son degradadas con oxidantes fuertes como ácido nítrico, dicromato de potasio y permanganato de potasio disueltos en medio ácido y algunos oxidantes como el peróxido de hidrógeno con catalizadores como hierro, produciéndose la reacción de Fenton.

Wheaton y Lefevre [29] estudiaron tanto las RIC como las RIA y demostraron que en las RIC el ataque ácido ocurre en la estructura polimérica y que esto podría provocar una alteración en sus propiedades físicas como reducción de la resistencia al aplastamiento y aumento de la caída de presión en las columnas donde se encuentran empaquetadas las resinas. En las RIA demostraron que el ataque ocurre en los grupos funcionales de la misma haciendo que disminuya su capacidad de intercambio.

El límite de estabilidad térmica está dado por la fuerza entre la unión carbono-nitrógeno en las RIA. Estas fuerzas son sensibles al pH y el bajo pH aumenta la estabilidad entre estas uniones. Lo contrario ocurre en las RIC, donde la hidrólisis de la unión carbono- azufre aumenta con la disminución del pH, sin embargo, son más estables que las RIA y pueden operar a 150 °C mientras que las RIA a 60 °C [29]. Esto significa que, dependiendo de las condiciones de pH utilizadas, será la estabilidad térmica que presenten cada uno de los tipos de RII.

1.3.3 Estabilidad térmica

La acción del calor puede provocar cambios químicos irreversibles en las macromoléculas de las resinas, tanto como ocurre con el pH o la irradiación. Estos cambios pueden deberse a la ruptura de los enlaces simples o dobles carbono-carbono y la degradación de la macromolécula o bien a la ruptura de la unión de la estructura hidrocarbonada con los grupos funcionales. Por esta razón la estabilidad de las resinas está basada principalmente en el comportamiento de estos grupos funcionales que son responsables del proceso de intercambio [29, 32].

En condiciones de operación en las centrales nucleares, las resinas son generalmente utilizadas a temperaturas elevadas.

La estabilidad térmica, como se mencionó en el punto anterior, también depende de las condiciones de pH y no solo de la temperatura aplicada sino del tiempo al que se las somete.

El proceso de descomposición térmica de las resinas tipo PS-DVB, es muy complejo y el mismo ha sido ampliamente estudiado. Se ha analizado la degradación térmica de las RII en atmósfera de aire (incineración) y de N₂ (pirólisis) utilizando técnicas termogravimétricas combinadas con la identificación de productos volátiles a través de cromatografía de gases. Las resinas estudiadas exhibieron diferentes comportamientos de degradación [33, 34].

Para ambos tipos de resinas, RIC y RIA, la degradación térmica consistió en tres etapas de descomposición y pérdidas de peso principales en condiciones oxidantes y dos etapas en atmósfera de nitrógeno. Varios autores coinciden en que la primera etapa (ΔT_1), en el rango entre temperatura ambiente y 200 °C, se debe a la pérdida de peso por liberación de agua de las resinas. La segunda etapa (ΔT_2), en el rango entre 200 a 400 °C para las RIC y entre 380 a 440 °C para las RIA, se debe a la eliminación de los grupos funcionales [33, 34]. La tercera etapa observada en atmósfera de aire (ΔT_3), ocurre entre 400 y 960 °C para las RIC y entre 500 y 780 °C para las RIA, la misma se

debe a la completa oxidación del polímero. Esta última etapa, puede ser dividida en dos según algunos autores [35]. Por un lado, una primera caída de peso desde 400 a 600 °C ($\Delta T_{3'}$) y otra entre 600 y 900 °C ($\Delta T_{3''}$). En la primera parte comienza a degradarse el copolímero y en la segunda la completa despolimerización [36]. En la primera etapa se pierde alrededor de 25 a 28 % de peso, en la segunda un 20 % y en la tercera etapa un 40 % para las resinas tratadas en atmósfera oxidante (Fig. 13).

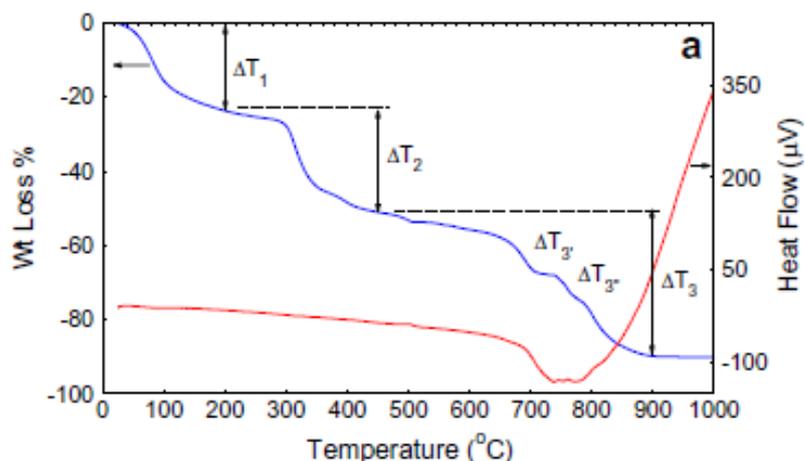


Fig. 13: Termograma de RIC en atmósfera de aire. (Fuente: V. Luca, et al (2012). Cation immobilization in pyrolyzed simulated spent ion exchange resins. Journal of Nuclear Materials 424, 1–11. Argentina [35])

En atmósfera inerte de nitrógeno o argón, la primera y segunda etapa de pérdida de peso son de similar magnitud y ocurren a las mismas temperaturas. La tercera etapa de combustión completa no ocurre en atmósfera inerte sin embargo se llega a perder un 60% aproximadamente de la masa original [35] (Fig. 14).

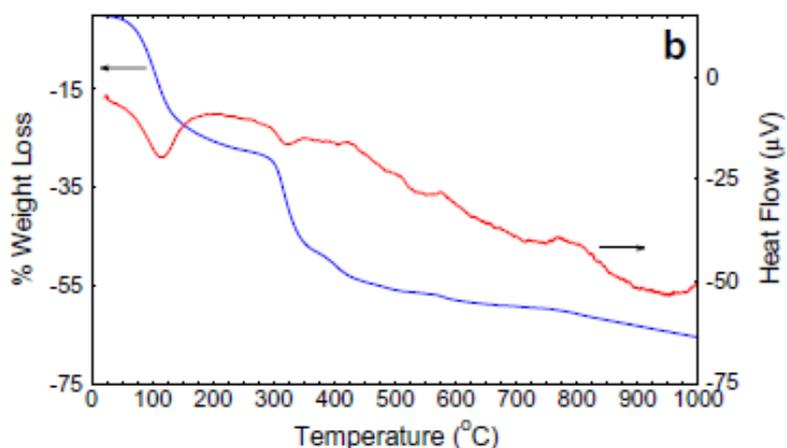


Fig. 14: Termograma de RIC en atmósfera de nitrógeno. (Fuente: V. Luca, et al (2012). Cation immobilization in pyrolyzed simulated spent ion exchange resins. Journal of Nuclear Materials 424, 1–11. Argentina [35])

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

Se han analizado los cambios en la composición química y la estructura de poros que ocurre en las resinas catiónicas cuando las mismas son tratadas a diferentes temperaturas en una atmósfera inerte [37].

Desde temperatura ambiente hasta los 300 °C se evidenció en las trampas de gases que no se forman coloides de azufre y que la producción de volátiles de azufre es exclusivamente SO₂ y agua remanente proveniente de la hidratación de cada grupo sulfónico. Un 75% del azufre es perdido al llegar a esta temperatura. El azufre remanente en la resina se encuentra aún en la forma de grupo sulfónico (Fig 15).

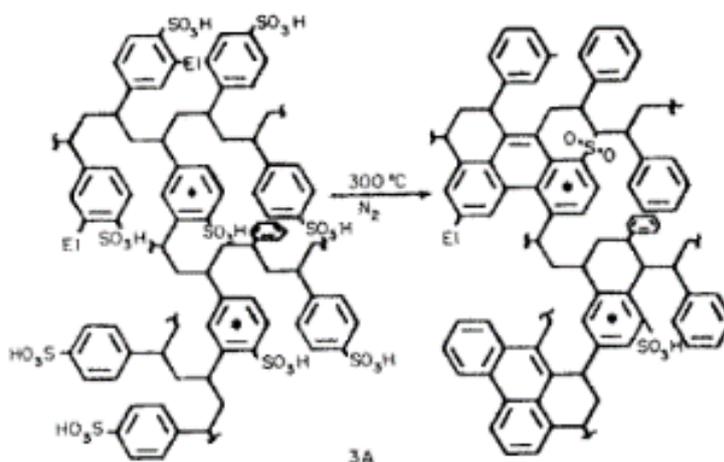


Fig. 15: Estructura de RIC obtenida a 300 °C en atmósfera de N₂. (Fuente: J. W. Neely (1981). Characterization of polymer carbons derived from porous sulfonated polystyrene. Carbon, 19, 27-36. USA [37])

De 300 hasta los 500 °C, a medida que la temperatura se incrementa, el 70 % del azufre remanente es volatilizado predominantemente como SO₂. Sin embargo, pequeñas cantidades de H₂S y de azufre elemental se encuentran presentes en los gases de pirólisis. Del carbón presente en el polímero original 30% es perdido como hidrocarburos volátiles, predominantemente como estireno y tolueno. Finalmente ocurre un reordenamiento alicíclico para producir estructuras aromáticas polinucleares (Fig. 16).

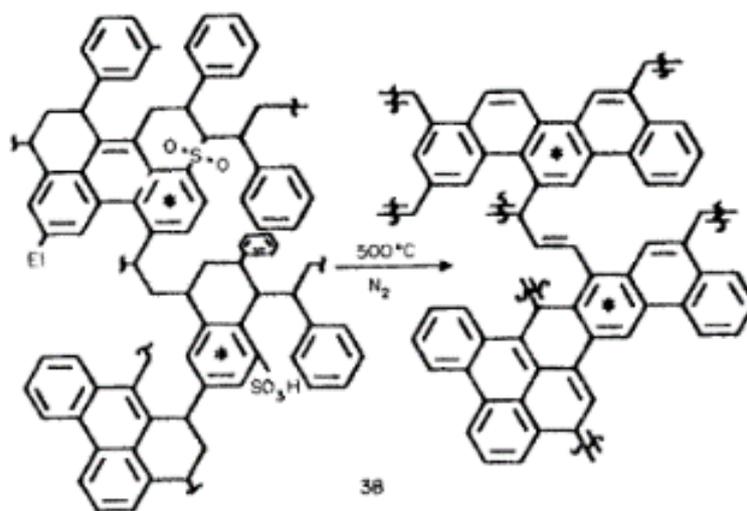


Fig. 16: Estructura de RIC obtenida a 500 °C en atmosfera de N₂. (Fuente: J. W. Neely (1981). Characterization of polymer carbons derived from porous sulfonated polystyrene. Carbon, 19, 27-36. USA [37])

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

1.3.4 Estabilidad a la radiación

Dosis de irradiación de 100 a 1000 kGy, alteran significativamente la estructura de las RII. Las más sensibles a la radiación son las resinas de intercambio aniónico, siendo el impacto menor en el caso de las resinas de intercambio catiónico [38]. Existen antecedentes de estudios realizados en el Laboratorio de I&D del PNGRR de CNEA, con resultados aún no publicados, donde se observa que el mismo tipo de RIC estudiadas en esta tesis, comienzan a modificar algunas de sus propiedades a partir de los 500 kGy.

El daño producido por efectos de la radiación depende de varios factores como la composición química y la forma iónica de la resina, el porcentaje de humedad y el grado de entrecruzamiento de la matriz polimérica.

Los efectos de la radiación pueden ser directos o indirectos. Los efectos directos de la radiación son la escisión de grupos funcionales, formación de radicales libres sobre la misma cadena hidrocarbonada y la reacción hidrolítica de estas especies formadas. Los efectos indirectos están relacionados con la incidencia de la radiación sobre el agua o material circundante que pueden ser convertidos en radicales libres, ajenos a la estructura molecular de la resina, pero que causan los mismos efectos que la incidencia directa de la radiación [39].

1.4 GESTIÓN DE RESINAS DE INTERCAMBIO IÓNICO AGOTADAS COMO RESIDUO RADIATIVO.

La gestión de las RII agotadas como residuo radiactivo comprende un conjunto de actividades que involucra la caracterización radioquímica, almacenamiento temporal, selección de los procesos de pretratamiento, tratamiento y acondicionamiento, evaluación de las propiedades del residuo inmovilizado y el almacenamiento prolongado o disposición final [12, 22].

Las resinas de intercambio iónico empleadas en la actividad nuclear se encuentran contaminadas con radioisótopos provenientes de la fisión del uranio en la reacción nuclear dentro del combustible como ^{90}Sr , ^{137}Cs , ^{99}Tc y ^{129}I , entre otros. Además, con productos de activación neutrónica generados por la interacción de los neutrones y el moderador y partes estructurales del reactor, como ^{60}Co , ^3H , ^{14}C , ^{63}Ni , ^{93}Zr . Otro de los radioisótopos presentes son los denominados uranio y transuránicos como ^{235}U y ^{238}U , ^{239}Pu , ^{241}Am y Neptunio ^{237}Np . Todos estos tienen tiempos de semi desintegración ($t_{1/2}$) muy largos, algunos en el orden de los miles de años y en muchos casos se encuentran en altas concentraciones en los residuos [32].

La peligrosidad de estos residuos está relacionada con la energía ionizante proveniente de los radioisótopos fijados a las RII. Debido a las características de estos radioisótopos presentes en las RII, es necesario aislarlos por tiempo prolongado para proteger a las personas y el ambiente de los efectos adversos asociados a la radiación. Este aislamiento tiene lugar en instalaciones especialmente construidas y bajo condiciones establecidas. Los prolongados tiempos involucrados en las etapas de almacenamiento y disposición, hacen necesario el tratamiento de los residuos de modo de disminuir la posibilidad de dispersión, elución y difusión de elementos radiactivos [22].

En la Fig. 17 se muestra el conjunto de las actividades de gestión de RII agotadas y a continuación la descripción de cada una de ellas. Debe tenerse en cuenta que dentro de los tratamientos y acondicionamientos, cualquier combinación posible de los mismos que mejore el proceso y el producto final, es llevada a cabo.

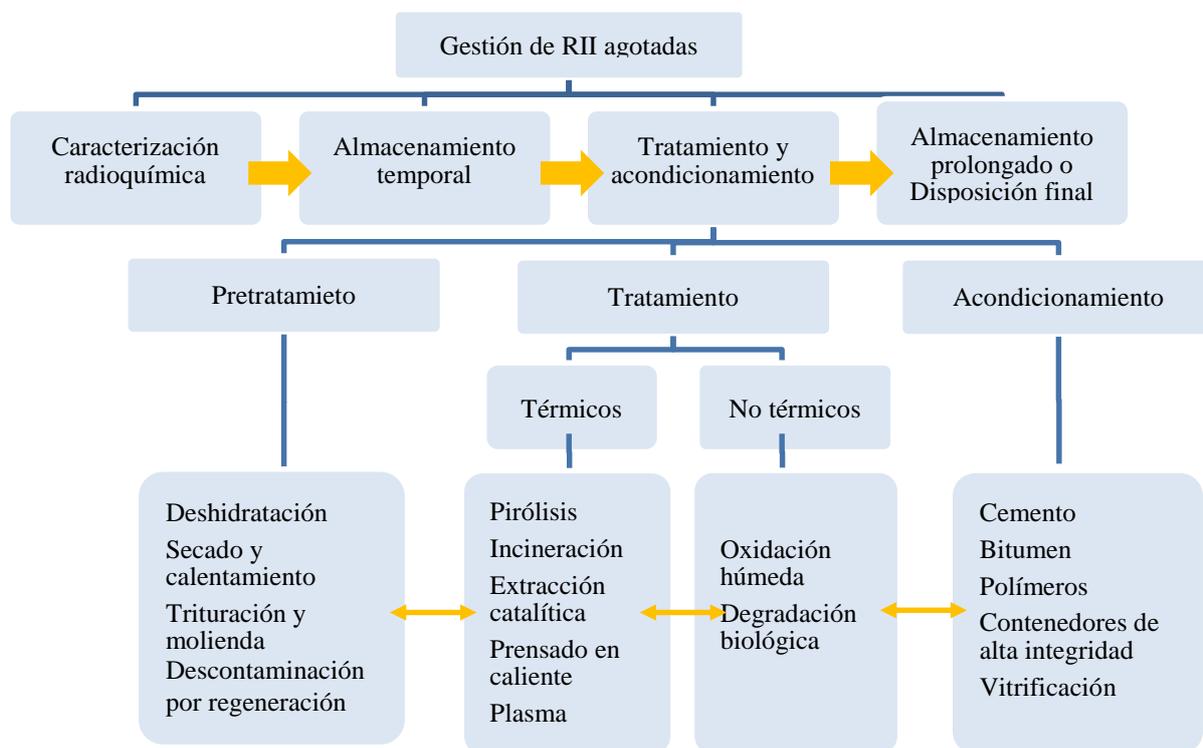


Fig. 17: Actividades de gestión de RII agotadas

1.4.1 Caracterización radioquímica

La caracterización radioquímica de las RII consiste en determinar qué cantidad y tipo de radionucleidos están presentes en las mismas para contar con inventarios radiológicos que permitan evaluar la seguridad de los repositorios en el largo plazo.

Como se mencionó anteriormente, las resinas se utilizan para filtrar las soluciones acuosas del circuito primario y secundario de los reactores nucleares, condensados de evaporación y el agua de almacenamiento de los combustibles gastados. Estas soluciones tendrán radionucleidos provenientes de la fisión nuclear, activación neutrónica y compuestos transuránicos.

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

Sin embargo, debido a que Argentina aún no cuenta con una caracterización acabada de estos residuos, se toman como indicativos para los estudios, los radioisótopos identificados en la literatura. En la Tabla 3 se muestran los más relevantes, presentados por Ontario Power

Generation, Inc [40, 41] que opera reactores tipo CANDU como los de Argentina, donde se clasifican las resinas según su uso específico y se caracterizan los radionucleidos presentes en las mismas según su tiempo de semidesintegración representado en años, y su actividad, representada en Bq.

Si bien Argentina no tiene caracterizadas sus resinas respecto al tipo de radioisótopos presentes y su actividad (medida en Ci o Bq), las dosis de irradiación (Gy o Sv) sí son determinadas ya que es un valor general e involucra a todos los radioisótopos independientemente del que se trate y de su tiempo de vida media.

Tabla 3: Caracterización de RII según Ontario Power Generation, Inc [41].

Inventario de los radionucleidos corregidos por decaimiento (Bq)									
	t ½ (años)	RII Moderador	RII Refrigerante	RII miscelanea	RII con reactivo Can-Decon	Columnas de RII	Compuestos irradiados del core	Filtros y elementos filtrantes	Total
Volumen neto (m ³)		1929	1348	1808	2257	544	27	1344	9257
Ag- 108m	1.30E+02		5.90E+08	2.00E+08	2.10E+07	2.30E+08		1.70E+06	1.00E+09
Am-241	4.30E+02		1.30E+08	4.70E+10	1.40E+11	5.00E+07		2.80E+10	2.20E+11
Am-243	7.40E+03		1.60E+06	6.10E+06	1.20E+08	6.50E+05		4.30E+07	1.70E+08
C-14	5.70E+03	5.20E+15	1.20E+14	2.70E+13	2.20E+11	4.80E+13	2.10E+12	1.50E+13	5.40E+15
Ce-141	8.90E+02	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00			0.00E+00
Cl-36	3.00E+05	6.60E+08	4.00E+06	4.90E+07	1.50E+07	1.60E+06		9.30E+06	7.40E+08
Cm-244	1.80E+01		1.30E+09	1.80E+09	1.20E+10	5.00E+08		5.40E+10	7.00E+10
Co-60	5.30E+00	1.60E+12	7.00E+10	8.20E+11	3.60E+11	2.70E+10	3.50E+11	2.20E+11	3.50E+12
Cs-134	2.10E+00	4.30E+08	2.00E+10	3.90E+09	5.30E+05	6.00E+09			3.10E+10
Cs-135	2.30E+06		7.40E+07	2.50E+07	2.70E+06	3.00E+07	2.10E+05	1.30E+08	
Cs-137	3.00E+01	2.60E+11	5.40E+13	1.70E+13	1.90E+12	2.00E+13	0.00E+00	1.60E+11	9.40E+13
Ba-137m									
Eu-152	1.30E+01	3.00E+11	8.70E+11	2.30E+08	2.90E+09	3.40E+11			1.50E+12
Eu-154	8.80E+00	7.20E+10		1.10E+08	5.10E+10				1.20E+11
Eu-155	5.00E+00	1.30E+09		2.80E+08	1.20E+08				1.70E+09
Fe-55	2.70E+00	4.80E+10	8.80E+08	1.10E+11	7.30E+09	2.90E+08	1.50E+11	6.90E+10	3.80E+11
H-3	1.20E+01	3.10E+13	1.70E+13	8.30E+13	1.40E+13	6.80E+12	6.50E+08		1.50E+14
I-129	1.60E+07		8.80E+07	8.50E+06	1.00E+05	3.50E+07		5.20E+04	1.30E+08
Ir-192m	2.40E+02						4.90E+07		4.90E+07
Mo-93	3.50E+03						4.50E+08		4.50E+08
Nb-93m	1.40E+01						2.90E+10		2.90E+10
Nb-94	2.00E+04		1.50E+10	2.70E+08	3.80E+09	6.00E+09	5.60E+06	5.80E+10	1.20E+11
Ni-59	7.50E+04	2.70E+10	7.90E+07	2.90E+10	3.40E+10	3.20E+07	2.70E+11	3.50E+09	3.60E+11
Ni-63	9.60E+01	2.80E+12	8.00E+09	3.30E+12	3.60E+12	3.10E+09	2.90E+13	3.70E+11	3.90E+13
Np-237	2.10E+06		8.00E+04	2.90E+06	5.60E+06	3.20E+04	0.00E+00	2.00E+06	1.10E+07
Pt-193	5.00E+01						3.10E+09		3.10E+09
Pu-238	8.80E+01	1.80E+06	2.70E+08	8.70E+09	1.10E+10	1.00E+08		7.20E+09	2.70E+10
Pu-239	2.40E+04	2.50E+06	5.10E+08	2.70E+10	3.60E+10	2.10E+08		1.30E+10	7.70E+10
Pu-240	6.50E+03	3.60E+06	7.40E+08	4.00E+10	5.20E+10	3.00E+08		1.90E+10	1.10E+11
Pu-241	1.40E+01	7.20E+06	2.20E+08	1.00E+12	5.60E+11	8.70E+07		1.20E+10	1.60E+12
Pu-242	3.80E+05	3.70E+03	7.50E+05	2.90E+07	5.40E+07	3.00E+05		1.90E+07	1.00E+08
Ru-106	1.00E+00	1.70E+07	1.10E+08	3.20E+04	1.10E+01	2.00E+07			1.50E+08
Sb-125	2.80E+00	3.80E+09	2.50E+09	6.80E+09	1.10E+08	8.50E+08	1.50E+11	9.70E+09	1.80E+11
Se-79	3.80E+05	2.10E+04	2.60E+06	8.90E+05	1.00E+04	1.00E+06		7.40E+03	4.50E+06
Sm-151	9.00E+01		1.80E+08	6.00E+07	6.40E+06	7.10E+07		5.20E+05	3.20E+08
Sn-121m	5.50E+01						5.90E+11		5.90E+11
Sn-126	2.10E+05		3.90E+08	1.30E+07	1.40E+07	1.60E+08		1.10E+06	7.00E+08
Sr-90	2.90E+01	1.90E+10	2.80E+11	1.40E+12	4.00E+13	1.10E+11	2.60E+09	7.80E+10	4.20E+13
Tc-99	2.10E+05		2.80E+08	9.80E+06	3.20E+06	1.10E+08	4.30E+08	1.90E+06	8.40E+08
U-234	2.50E+05		8.50E+05	3.10E+07	6.10E+07	4.30E+05		2.10E+07	1.10E+08
U-235	7.00E+08		1.30E+04	5.20E+05	9.70E+05	5.40E+03		3.60E+05	1.90E+06
U-236	2.30E+07		1.60E+05	5.80E+06	1.10E+07	6.50E+04		4.10E+06	2.10E+07
U-238	4.50E+09		1.10E+06	4.00E+07	7.40E+07	4.20E+05		2.70E+07	1.40E+08
Zr-93	1.50E+06	8.70E+05	2.60E+06	1.20E+05	1.00E+07	1.00E+06	6.70E+11	1.50E+06	6.70E+11
Total			1.92E+14	1.34E+14	6.10E+13	7.53E+13	3.33E+13	1.61E+13	5.73E+15

1.4.2 Almacenamiento temporal

Las resinas agotadas luego de ser retiradas, son almacenadas en forma interina previo a su tratamiento y procesamiento, con el objetivo de permitir el decaimiento de los radionucleidos de períodos de semidesintegración corto y medio y disminuir así las dosis de radiación involucradas.

Durante los períodos de almacenamiento interino se deben tener en cuenta los materiales de contención y la posible generación de gases. Para ello las resinas son generalmente almacenadas escurridas o secadas superficialmente a fin de reducir la generación de gas radiolítico y reducir el volumen de almacenamiento. En el caso que las resinas sean almacenadas en forma húmeda debe considerarse su posible compactación la cual dificulta las posteriores operaciones de manipulación y traslado. Si las resinas son secadas previo al almacenamiento, debe considerarse su posible hinchamiento por reabsorción de agua ambiente causando también en este caso un potencial hinchamiento o generación de presión en los sistemas de contención, así como también su compactación [18, 22, 42].

1.4.3 Pre-tratamientos de resinas agotadas

Se define como pre-tratamiento el conjunto de operaciones que preceden a las de tratamiento y acondicionamiento con el propósito de convertir el residuo en formas adecuadas para su posterior tratamiento y acondicionamiento, bajar los costos de las etapas posteriores, mejorar la seguridad y reducir dosis de radiación, especialmente en el caso de almacenamientos prolongados previos al tratamiento. Comprende las operaciones de recolección, segregación, ajuste químico y descontaminación, las cuales se realizan en las instalaciones donde el residuo se genera. Permite a su vez separar corrientes de residuos activos de aquellos no activos.

La selección del tipo de pre-tratamiento es una parte integral de la gestión de residuos. Desde el punto de vista técnico un mismo método puede ser aplicado como etapa de pre-tratamiento o tratamiento dependiendo del propósito del proceso y su secuencia en el esquema de gestión.

1.4.3.1 Deshidratación

La deshidratación de resinas agotadas previamente a su acondicionamiento e inmovilización mediante procesos tales como cementación, bituminización y encapsulado en polímeros, no sólo permite reducir su volumen sino también mejorar la compatibilidad de ambos procesos.

La deshidratación generalmente se lleva a cabo por medio de filtración, por presión o al vacío o por centrifugación. De esta manera el contenido de agua residual puede ser disminuido hasta un 50% según la eficiencia del proceso aplicado.

La centrifugación significa el uso de equipos que trabajan a alta velocidad. La deshidratación al vacío se emplea para pequeñas cantidades de resinas generalmente contenidas en tambores. También se utilizan procesos como la filtración y el tamizado.

1.4.3.2 Secado y calentamiento

Tanto el almacenamiento en seco como los procesos de acondicionamiento requieren que las resinas estén completamente deshidratadas. Para la deshidratación en general se emplea aire caliente o directamente vapor mediante equipos tales como secadores de lecho fluidizado, de capa delgada vertical o de cono.

El secado de las resinas a temperaturas entre 150 y 160 °C es un paso obligatorio si la inmovilización de las mismas va a llevarse a cabo en polímeros termoplásticos donde el contenido de humedad debe llegar a valores por debajo del 5%.

1.4.3.3 Trituración y molienda

La trituración y la molienda se utilizan para la disminución de volumen y para liberar el agua intersticial en resinas agotadas. Ambas técnicas pueden aplicarse previamente a la destrucción (tratamiento térmico, oxidación húmeda o biodegradación) o inmovilización (ej.: bituminización, cementación, otros). La disminución del tamaño de partícula y la destrucción de la matriz hidrocarbonada dan como resultado un residuo más homogéneo para su inmovilización, lo cual permite mejorar la remoción de materiales específicos y facilita la posterior destrucción de las resinas mediante procesos térmicos, químicos o biológicos. Las resinas agotadas pueden ser trituradas o molidas a temperatura ambiente o a bajas temperaturas por métodos criogénicos (-150 °C a -190 °C) [22]

1.4.3.4 Descontaminación por regeneración

Consiste en remover los radionucleidos presentes en la resina gastada para uno o más de los siguientes propósitos:

- Remoción o elución de la actividad desde la resina a una fase acuosa y de esta a una matriz inorgánica para su inmovilización.

- Remoción de radionucleidos de período de semidesintegración largo, los cuales son inaceptables para una disposición superficial (por ejemplo, ^{14}C).
- Remoción de radionucleidos de período de semidesintegración largo y volátiles, como etapa previa al tratamiento térmico.

La remoción puede ser llevada a cabo mediante el empleo de ácidos, generalmente HCl o HNO_3 , o mediante tratamiento térmico el cual preferentemente remueve ^{14}C dejando en la resina otros radionucleidos de período de semidesintegración largo.

Si bien la descontaminación por regeneración de las RII es un pretratamiento que podría ser satisfactorio para los casos mencionados anteriormente, la generación de un residuo líquido como residuo radiactivo es una opción que no suele contemplarse dentro del ámbito nuclear ya que trae aparejadas otras desventajas relacionadas con la seguridad radiológica del personal por la mayor manipulación.

1.4.4 Tratamientos

Los procesos de tratamiento de resinas agotadas hacen uso de métodos destructivos con el objeto de alterar sus características físicas, químicas y/o radiológicas para su posterior disposición.

En general estos procesos, que se realizan para beneficiar la seguridad y/o economía mediante el cambio de las características del residuo a fin de reducir su volumen, remover radionucleidos y/o cambiar su estado físico y composición química, se dividen en dos grandes grupos: proceso térmicos y no térmicos.

1.4.4.1 Tratamientos Térmicos

1.4.4.1.1 Pirólisis

Se trata de un proceso térmico a baja temperatura (500 °C - 700 °C) mediante el cual la resina es degradada en una atmósfera inerte. Las largas cadenas hidrocarbonadas poliméricas son disociadas dando un residuo sólido (aproximadamente un tercio en peso) y una fase vapor/gas (dos tercios en peso).

Las ventajas de este proceso son la significativa reducción de volumen y la generación de un residuo biológico y químicamente estable con una retención muy elevada de especies radiactivas no volátiles.

A diferencia de las resinas de intercambio catiónico que fijan cationes no volátiles como Cs^+ , Co^{2+} , Ni^{2+} y Sr^{2+} , la pirólisis de las resinas de intercambio aniónico, incluso a bajas temperaturas, requieren un tratamiento de los gases liberados durante el calentamiento. Los aniones retenidos en la misma son muy volátiles, con tiempos de vida media largos y biológicamente compatibles como el ^{129}I ($t_{1/2}$ $1,57 \times 10^7$ años), ^{14}C ($t_{1/2}$ $5,73 \times 10^3$ años), ^3H ($t_{1/2}$ 12,33 años), entre otros [43].

Otros estudios aplican el tratamiento de pirólisis a temperaturas tan bajas como 300 °C donde se alcanzan valores de reducción de volumen del 50% pero con liberación de compuestos volátiles mucho menores [44].

A partir de la pirólisis se obtiene un producto muy estable que puede ser fácilmente inmovilizado en cementos, bitumen o polímeros.

1.4.4.1.2 Incineración

Las resinas orgánicas pueden ser incineradas solas o junto con otros residuos combustibles en una atmósfera rica en oxígeno con una reducción de volumen que puede ser superior al 90% [45].

En general los incineradores dedicados a la incineración de resinas son más sofisticados que los utilizados con residuos convencionales, por problemas asociados con la combustión de las resinas y el tratamiento de los gases generados. Esto se debe a que las resinas tienden a agruparse y fundir antes que se quemen dando por resultado una combustión incompleta y deteriorando las paredes refractarias del horno. Asimismo, dado que las resinas contienen cantidades significativas de azufre y nitrógeno los gases de salida contendrán SO_2 , SO_3 y NO_x , por lo que se requerirá un sistema de tratamiento de gases de elevada eficiencia. Debe tenerse en cuenta, además, que elementos como Cesio y Rutenio son volátiles a temperaturas superiores a 800°C y sus radionucleidos estarán presentes en los gases junto con ^3H y ^{14}C .

1.4.4.1.3 Extracción catalítica

Los procesos de extracción catalítica en metal fundido son una adaptación de la tecnología de fabricación de acero. Las resinas son molidas y luego inyectadas con cantidades sub estequiométricas de oxígeno y metanol desde el fondo de un baño en hierro fundido a una temperatura y presión del orden de 1.540 °C y 1.000 kPa. Bajo estas condiciones la mayoría de los metales de transición y pesados son reducidos a su estado metálico y disueltos en la matriz de hierro. El contenido de carbono es reducido a carburos de hierro y CO. Los sulfonatos son

reducidos a SH_2 , aunque algunos sulfuros quedan disueltos en el Hierro fundido. Los gases generados (H_2 , CO , SH_2 y N_2) junto con algunos metales volátiles (Zn y Cs) y material particulado son retenidos en un sistema de tratamiento de gases.

La presencia en las resinas de contaminantes formadores de vidrios y cerámicos da como resultado una fase cerámica sobre la superficie del hierro fundido. Tanto el Uranio como asimismo elementos transuránicos y radiohalógenos como el yodo, son solubles en estas fases cerámicas donde quedan retenidos. Por tal motivo se agregan deliberadamente materiales formadores de cerámicos.

El proceso se realiza en un crisol cerámico que se carga con hierro y se calienta por inducción, agregándose posteriormente las resinas y materiales formadores de cerámicos. Cuando el crisol se llena a su máxima capacidad se deja enfriar y el contenido se vacía a un contenedor de alta integridad el cual es finalmente sellado por soldadura, operaciones que se realizan en forma remota.

1.4.4.1.4 Prensado en caliente

En este proceso las resinas son previamente secadas de tal modo que su contenido de agua residual sea entre 12% y 50%. Las resinas pueden ser tratadas junto con otros residuos tales como barros y concentrados de evaporadores con alto contenido de agua.

Para su prensado en caliente las resinas se colocan dentro de un contenedor metálico el cual es calentado y compactado. La reducción de volumen obtenida es de aproximadamente 6 veces. Los gránulos generados se colocan posteriormente en contenedores estancos para evitar que las resinas se hinchen en contacto con agua.

1.4.4.1.5 Técnicas con plasma

La tecnología de plasma se ha comenzado a utilizar en años recientes para el tratamiento térmico de residuos radiactivos, entre ellos para resinas gastadas [46, 47].

Es un proceso que requiere una inversión elevada y sólo se justifica económicamente si se utiliza para el tratamiento de otros residuos además de resinas. Este proceso genera un sólido vítreo cuyas características dependen de los aditivos que se agregan durante el mismo.

Esta técnica también es ampliamente usada para el tratamiento de gases provenientes de la aplicación de los métodos térmicos como la pirolisis e incineración [48].

1.4.4.2 Tratamientos no térmicos

1.4.4.2.1 Oxidación húmeda

Este proceso consiste en hacer reaccionar las resinas con un oxidante en exceso de agua y en presencia de un catalizador y disminuir el volumen del residuo. Una de las reacciones de oxidación más comúnmente utilizadas es la reacción de Fenton. Se usa peróxido de hidrógeno como oxidante y hierro como catalizador. Los gases producidos por la reacción consisten principalmente en vapor de agua, CO_2 y O_2 . Esta reacción produce radicales libres como OH^\bullet [49-51].

La resina es convertida a fragmentos solubles y la remoción total de carbono orgánico a CO_2 puede alcanzar más de un 90 %. La reacción se realiza a un pH muy bajo, temperaturas un poco menores a los 100°C y una concentración de FeSO_4 de 20 mM aproximadamente. La velocidad de la reacción de conversión a fragmentos solubles debe ser baja de manera de tener una mejor eficacia. Estos fragmentos son luego convertidos a CO_2 y agua mediante la acción de los radicales hidroxilos [52] (Fig. 18).



Fig. 18: Reacción de Fenton. (Fuente: T.H. Cheng, et al. (2017). Kinetic study and optimization of electro-Fenton process for dissolution and mineralization of ion exchange resins. Chemical Engineering Journal Volume 308, 954-962. Taiwan [52]).

1.4.4.2.2 Degradación biológica

La degradación biológica de las resinas de intercambio iónico a través de microorganismos, ya sean hongos o bacterias, es una estrategia para disminuir el volumen de los residuos. Para lograr una degradación del polímero, los microorganismos deben llevar a cabo la reacción de

acidificación y metanización para finalmente llegar a la degradación total con producción de dióxido de carbono y agua. Estos procesos se logran según los microorganismos que se utilicen ya que de estos dependerán las enzimas producidas y la eficacia del tratamiento.

Este tipo de materiales es muy difícil de degradar microbiológicamente. Bajo la premisa de que toda materia orgánica debería poder ser convertida a dióxido de carbono y agua, es que se consideró que, aunque en forma muy lenta, la degradación debía ocurrir. Para acelerar el proceso se deberían aplicar pretratamientos como irradiación de la resina, tratamiento con diferentes oxidantes, con solventes orgánicos que la disuelvan o calor, con el fin de obtener fragmentos más pequeños de la estructura hidrocarbonada de poliestireno divinilbenceno.

El proceso, desarrollado en Finlandia para el tratamiento de resinas agotadas y otros residuos orgánicos, consistió en una digestión anaeróbica bacteriana. En un biorreactor se llevó a cabo el proceso mediante la inoculación de microorganismos y agregado de determinados nutrientes esenciales para comenzar el desarrollo de los mismos y la generación de enzimas. Los microorganismos para sobrevivir, una vez agotados los nutrientes comenzarían a utilizar la resina como fuente de carbono. El proceso de degradación fue muy lento, pero con resultados satisfactorios [53].

Otra forma de biodegradar resinas, es a través de cierto tipo de hongos. Específicamente los hongos más prometedores para la biodegradación de este tipo de materiales son los hongos ligninolíticos. Estos hongos producen la degradación de la lignina en la naturaleza, una estructura tan compleja de degradar como la de las resinas de intercambio iónico, principalmente por la cantidad de grupos aromáticos presentes en la molécula. Estos hongos producen un pool enzimático de enzimas inespecíficas que en el caso de la lignina la degradan en fragmentos más pequeños y luego los utilizan como fuentes de carbono para su desarrollo [54].

Al comparar el tratamiento biológico con la oxidación húmeda, podría decirse que es más económico, no se requieren altas concentraciones de ácidos fuertes, la producción de gas durante el tratamiento es controlada no como en la oxidación húmeda que es muy brusca y la reacción se lleva a cabo bajo condiciones químicas muy sencillas. Sin embargo, es un proceso demasiado lento.

1.4.5 Acondicionamiento

El acondicionamiento mediante la inmovilización de los residuos radiactivos es la etapa previa a la disposición final de los mismos en instalaciones de alta seguridad. Previo a la inmovilización, los residuos radiactivos suelen requerir pretratamientos y/ o tratamientos. Los productos del acondicionamiento deben ser realizados con materiales inertes, ser estables, adecuados para ser transportados y almacenados. Para las resinas de intercambio iónico las matrices de inmovilización que suelen utilizarse son cemento, bitumen y algunos polímeros. En otros casos, las resinas se colocan directamente en contenedores de alta integridad sin ser inmovilizadas y se envían a disposición final [55].

Estos bultos deben tener ciertas características como ser resistentes a la lixiviación, propiedades mecánicas adecuadas, no absorber agua evitando el swelling e hinchamiento, resistente a la radiación, no ser biodegradables [22].

Todos los procesos de inmovilización, en mayor o menos medida, tienen la desventaja de aumentar el volumen del residuo radiactivo. La estrategia será evaluar cuál de ellos presenta las mejores características físicas y químicas, cuál permite el mayor porcentaje de inclusión de resinas, los costos de operación y del material inmovilizante y las posibilidades y experiencia que el país posee.

1.4.5.1 Inmovilización en cemento

El cemento ha sido uno de los materiales inmovilizantes más ampliamente usado por sus buenas propiedades físicas, químicas y mecánicas.

Existen diferentes composiciones de cemento que han sido estudiadas para evaluar cual presenta las mejores condiciones deseadas. Uno de los cementos más utilizados es el cemento Portland. El costo de la cementación es relativamente bajo en comparación con los demás materiales, además de ser un proceso de operación relativamente simple. No es necesario utilizar altas presiones ni temperatura en el proceso y no tiene riesgo de inflamabilidad, de explosión y es resistente a la radiación [22, 55].

Como el proceso de cementación requiere el uso de agua, existirá una cierta fuerza de tensión entre la resina y el material inmovilizante por absorción o liberación de agua de la resina. Esto puede producir daño en el material generando micro canales que favorecerían la lixiviación de material

radiactivo al ambiente y fragilidad en las propiedades mecánicas. Este proceso también se da en condiciones ambientales de humedad/ sequedad por lo que es necesario realizar estudios de integridad para evaluar el comportamiento del producto final [56, 57].

Otros estudios que se han llevado a cabo son el agregado de diferentes aditivos para mejorar las propiedades mecánicas y la lixiviación del producto a través de la disminución de la porosidad. El ^{137}Cs es uno de los radionucleídos presentes en la resina de mayor difusibilidad y es difícilmente retenido en el cemento. La cementación es un proceso de encapsulamiento donde la resina no interactúa directamente con la matriz por lo tanto ante una fragilización del producto y destrucción del mismo se corre el riesgo de esparcir las resinas radiactivas en el ambiente. Se han logrado porcentajes de inmovilización de resina de un 20% p/p pero con un aumento del volumen del residuo de 6 veces [58, 59].

Una de las características de este proceso de cementación es obtener un producto monolítico sin agua estancada y que la relación resina – cemento – agua, sea la adecuada.

1.4.5.2 Inmovilización en bitumen

La bituminización es un proceso donde tanto la resina y el bitumen, mezcla de sustancias orgánicas altamente viscosa, negra, de alta densidad, son mezclados a altas temperaturas para llevar a cabo una reacción de saponificación. Los gases producidos en este tratamiento deben ser tratados. El producto final es menos poroso que el cemento, mejorando las condiciones de lixiviación por menor difusión de agua. Permite mayor capacidad de carga de resina, es menos voluminoso que el cemento, resistente químicamente y no es biodegradable. Tiene buenas propiedades reológicas y plasticidad, que, si bien no hacen a un producto resistente mecánicamente, la plasticidad permite la deformación, pero no la fragilización y ruptura del material [22, 60, 61].

El nitrato de sodio puede provenir del agua de refrigeración de algunos tipos de reactores nucleares ya que se emplea como refrigerante. Se han reportado casos de autocombustión a temperaturas de 120 °C con el uso de bitumen, sin embargo, debe enfatizarse que esta situación ocurrió con bitúmenes con nitratos presentes en los concentrados de evaporación de las plantas de reprocesamiento de combustibles gastados. No necesariamente el uso del bitumen llevará a una situación semejante con la inmovilización de otros tipos de residuos, por ejemplo, las RII que no suelen contener estas concentraciones de nitratos [62].

El proceso requiere un pretratamiento de las resinas como la reducción del tamaño por molienda en algunos casos y el secado de las resinas. Puede realizarse en batch (por lote) o en continuo. En un tratamiento en batch la resina se vuelca en un contenedor con bitumen a 200 °C donde los restos de agua son evaporados. La mezcla es agitada y se vuelca en contenedores para enfriarse y solidificarse. En el proceso continuo la resina seca es agregada a un tornillo giratorio con bitumen a 200 °C. El pasaje a través de la extrusora produce la mezcla y liberación del contenido de agua remanente. El producto final es homogéneo, con capas de bitumen alrededor de las partículas de resina y es descargado a contenedores para su solidificación y enfriamiento.

1.4.5.3 Inmovilización en polímeros

La inmovilización en polímeros para el encapsulamiento de las resinas de intercambio iónico se ha dividido en el uso de los polímeros termoplásticos y termorrígidos. Los polímeros más ampliamente utilizados han sido resina epoxi, poliéster, polietileno, poliuretano, fenol-formaldehído y poliestireno. Con este tipo de materiales, a diferencia del cemento, es importante realizar un pretratamiento de secado de las resinas ya que la humedad puede producir un material heterogéneo dando como resultado un producto mecánicamente inestable [22, 63]. Comparados con la cementación, los polímeros requieren la deshidratación previa de la resina y el proceso es más complejo, sin embargo, tienen mayor capacidad de inmovilización de resina por lo que los costos de transporte y disposición serán menores. La lixiviación es menor en los polímeros que en el cemento, pero la resistencia al envejecimiento también es menor. Comparándolos con el bitumen, tienen una estabilidad térmica y mecánica superior [22].

1.4.5.4 Inmovilización en contenedores de alta integridad

Los contenedores de alta integridad son de materiales especiales que pueden ser usados por más de 300 años. Tienen una gran estabilidad química, térmica y mecánica. Existen contenedores fabricados con polietileno de alta densidad, concreto modificado y hierro dúctil. Las resinas deben ser secadas antes de ser colocadas en el contenedor. Es un proceso de operación fácil y económico salvo por el costo del contenedor. El volumen final es mucho menor que cuando se utiliza un proceso de inmovilización y por lo tanto también el costo de almacenamiento para la disposición final [22].

1.4.5.5 Vitrificación

La vitrificación ha sido ampliamente considerada en el pasado para la inmovilización de residuos de alto nivel, tales como los generados durante el reprocesamiento de combustibles gastados, y

más recientemente para el tratamiento de resinas gastadas [22]. Su principal ventaja es la excelente propiedad de resistencia a la lixiviación de los residuos vitrificados. La desventaja es que la inversión inicial es elevada y la vida útil de los equipos es relativamente corta. La operación se lleva a cabo a temperaturas entre 1.100 °C y 3.000 °C dependiendo de la composición de los vidrios y aditivos agregados [64 - 66]. La vitrificación es similar a la incineración de resinas. El contenido orgánico es oxidado a CO₂ y H₂O y el azufre y el nitrógeno de los grupos funcionales es transformado en SO_x y NO_x. Los metales activos e inactivos contenidos en la resina se disuelven en el vidrio fundido. Los elementos volátiles a las temperaturas de proceso (Cs, I₂, Ru) son retenidos por un sistema de tratamiento de gases.

Las cenizas generadas en los procesos de pirólisis e incineración pueden ser inmobilizadas mediante vitrificación [64].

Un resumen comparativo de los distintos procesos de acondicionamiento por inmobilización, con sus ventajas y desventajas, se muestra en la Tabla 4 [22].

Tabla 4: Resumen comparativo de procesos de inmobilización.

Matriz	Ventajas	Desventajas
Cemento	Material disponible y precio accesible Compatible con un amplio rango de materiales Excelente estabilidad a la radiación No inflamable Composición de alto pH que resulta en una mejor retención química de muchos radionucleidos	Hinchamiento o swelling de las resinas puede provocar fractura de la matriz Puede admitir un bajo porcentaje de carga de residuo como las RII. El volumen final del residuo será muy superior al original Moderada resistencia a la lixiviación para muchos radionucleidos como por ejemplo el Cesio
Bitumen	Buena resistencia a la lixiviación El agua proveniente del residuo es removida durante el proceso	El residuo puede ablandarse a temperaturas moderadas Requiere de un contenedor para mantener la estabilidad de la estructura Hinchamiento o swelling de las resinas puede comprometer la forma del residuo en contacto prolongado con agua Este residuo orgánico puede ser inflamable y sujeto a biodegradación Menor estabilidad a la radiación que el cemento.
Polímeros	Amplia variedad de polímeros disponibles Muchos polímeros con buena resistencia a la lixiviación	Generalmente más caro que bitumen y cemento Dependiendo del polímero, la reacción de polimerización puede verse afectada por materiales trazas provenientes del residuo Menor estabilidad a la radiación que el cemento
Contenedores de alta integridad	Simple y baratos para operar y manipular Los contenedores metálicos tienen excelente estabilidad a la radiación	Las propiedades dependen completamente de la integridad del contenedor No es aceptado en todas las instalaciones Contenedores poliméricos, no metálicos, pueden tener baja estabilidad a la radiación
Vitrificación	El estado de vidrio del residuo tiene excelente estabilidad a la radiación y a la lixiviación Puede reducir el volumen del residuo	Es un proceso de alta temperatura Caro para operar

Los residuos inmovilizados deben presentar determinadas propiedades como la estabilidad química, mecánica, térmica, estable a las radiaciones, baja capacidad de lixiviación y no ser biodegradables. Estos residuos inmovilizados serán dispuestos en sistemas multibarreras, que a su vez también deben reunir ciertas condiciones ya que tienen como objetivo aislar a los residuos radiactivos del ambiente hasta obtener niveles de radioactividad tan bajos como la legislación lo requiera. Cualquier liberación de material radiactivo al ambiente debe ser evitado.

Los criterios de aceptación incluyen varios ítems que se ajustaran a las condiciones de almacenamiento prolongado o disposición final, según el material del que se trate [22, 23]. Los criterios de aceptación para RII inmovilizadas son los siguientes:

– Resistencia mecánica: el residuo debe ser capaz de mantener su integridad durante todo el periodo que deba ser almacenado. Este tipo de test se realizan no solo con materiales sin tratar sino también sometidos a proceso de irradiación y ciclos térmicos para evaluar como sería su comportamiento con el tiempo ya que se asume que podrían estar sometidos a este tipo de situaciones.

– Estabilidad térmica: hay dos aspectos respecto a la estabilidad térmica, por un lado, durante el proceso de inmovilización y por el otro, la estabilidad térmica del producto final o monolito.

En el caso de ser sometido a altas temperaturas como una extrusión con materiales termoplásticos o bitumen, el contenido de agua de las resinas puede provocar burbujas a partir de 100°C con fragilización del material, por esta razón la resina debe ser secada previamente hasta lograr bajos contenidos de humedad.

También se producen reacciones exotérmicas con producción de calor en el cementado o la polimerización con resina epoxi, este calor también puede afectar la estructura del producto final por lo tanto debe ser controlado.

Muchas matrices inmovilizantes pueden ver afectada su estructura con ciclos de congelamiento y descongelamiento como en el caso del cemento, algunos bitúmenes y la resina epoxi. Sin embargo, los polímeros termoplásticos o los bitúmenes blandos son más resistentes a estos ciclos ya que su estructura permite un mejor acomodamiento de las moléculas y no su ruptura.

La capacidad de combustión del cemento es muy baja. Los polímeros termoplásticos y el bitumen tienen menor resistencia al daño térmico que los polímeros termorrígidos como la resina epoxi.

-Compatibilidad química: compatibilidad entre los materiales que forman el residuo radiactivo, esto es las RII, la matriz inmovilizante y el contenedor donde se realice la mezcla, de manera de evitar reacciones químicas que pudieran causar algún daño.

-Resistencia a la lixiviación: esta propiedad permite determinar cuan retenido queda el material radiactivo en el material inmovilizante cuando es puesto en condiciones de humedad. La lixiviación estará afectada según haya o no interacción del radionucleido con la resina y la matriz inmovilizante, según la estructura química de dicha matriz, las condiciones del líquido lixivante (T y pH) y según la capacidad de difundir de cada átomo. Por otro lado, si el residuo inmovilizado es afectado mecánicamente por acción de los cambios de temperatura y las radiaciones, también se verá incrementada la capacidad de lixiviar.

-Estabilidad frente a las radiaciones ionizantes: el sometimiento a radiaciones ionizantes por prolongados periodos de tiempo, y teniendo en cuenta que el efecto de las radiaciones es acumulativo, puede afectar las propiedades mecánicas del material por degradación del mismo. También puede resultar en la generación de gases como hidrógeno y metano que pueden escapar del confinamiento con el riesgo de diseminar material radiactivo en el ambiente (^3H y ^{14}C). Los gases de radiólisis también pueden producir hinchamiento de la matriz por la producción de gases.

-Homogeneidad del producto final: distribución homogénea de la RII en la matriz inmovilizante.

-Dosis de irradiación en la superficie del residuo: la dosis de irradiación no debe superar los 2 mSv/h en la superficie del residuo.

-Resistencia a la biodegradación: el residuo va a ser almacenado por un largo periodo de tiempo por lo tanto no debe ser degradado por microorganismos ya que llevaría a la fragilización de la estructura y una posible dispersión en el ambiente de material radiactivo.

En la Tabla 5 se muestra una comparación de diferentes materiales inmovilizantes y sus propiedades [22].

Tabla 5: Materiales inmovilizantes según los criterios de aceptación.

Propiedad	Cemento	Bitumen	Polímero
Fuerza de compresión	Excelente, si esta adecuadamente formulado	Pobre a moderado (material plástico)	Moderado a bueno
Carga de residuo	10 – 25 % para RII orgánica seca	25 – 50 % para RII orgánica seca	25 – 50 % para RII orgánica seca
Resistencia a la biodegradación	Estable	Moderada	Moderada a estable
Estabilidad térmica	Buena	Pobre: se puede fundir y quemar	Moderado
Resistencia a la lixiviación	Pobre a excelente, dependiendo de la formulación y del radionucleido	Excelente para muchos radionucleidos	Bueno a excelente para muchos radionucleidos
Resistencia a la radiación	Excelente	Moderada	Moderada
Generación de gas	Baja	Moderada a alta	Moderada
Compatibilidad química	Buena para muchos materiales (puede ser afectada por algunos como el ácido bórico o agentes quelantes)	Buena para muchos materiales (puede ser ablandado por solventes y aceites)	Buena para muchos materiales (puede ser afectado por exceso de agua en el residuo y atacado por solventes orgánicos)

1.4.6 Almacenamiento prolongado o Disposición final de los residuos radiactivos

A medida que la actividad nuclear se fue desarrollando, los lugares de almacenamiento prolongado o disposición final de residuos radiactivos han ido mejorando. Al comienzo de la actividad nuclear surgieron las llamadas trincheras. Estas eran excavaciones cercanas a la superficie donde el material radiactivo se depositaba sin demasiadas barreras de contención. Con el tiempo tanto el concepto de disposición final para residuos radiactivos como los sitios seleccionados y los tiempos y capacidades de retención para diferentes clasificaciones de residuos, han mejorado notablemente [13, 22, 66-68].

Hoy en día existen diferentes tipos de almacenamiento según la actividad y vida media de los radionucleidos contenidos en el residuo. En la Tabla 6 se observa una clasificación según la Agencia Nacional Francesa para la Gestión de Residuos Radiactivos (ANDRA). Para el caso de RII inmovilizadas en resina epoxi, contaminadas con radionucleidos de un $t_{1/2}$ de 30 años

aproximadamente, y con niveles intermedios de actividad, la instalación adecuada según ANDRA es un repositorio cercano a la superficie [23].

Tabla 6: Clasificación para la disposición de residuos radioactivos según ANDRA. En rojo se indica la categoría para RII.

-----VIDA MEDIA (t 1/2)-----				
		Vida muy corta t 1/2 < 100 días	Vida corta t 1/2 < 31 años	Vida larga t 1/2 > 31 años
Actividad-	Nivel muy bajo (NMB)	Disminución de la radioactividad en el sitio de producción luego dispuesto según solución adoptada	Instalación de disposición en superficie (residuo radiactivo de NMB)	
	Nivel bajo (NB)		Instalación de disposición cercana a la superficie (residuo de NB y NI)	Instalación de disposición poco profunda (para algunos residuos de NB)
	Nivel intermedio (NI)			
	Nivel alto (NA)			Instalación de disposición geológica profunda reversible (para residuos de NA)

Para el almacenamiento en instalaciones de disposición cercana a la superficie como es el caso para las RII, se contempla el Concepto Multibarrera. Las instalaciones para la disposición deben aislar a los residuos radiactivos del ambiente el tiempo necesario hasta su decaimiento [22, 23, 67]. Se consideran al menos tres tipos de barreras:

1. El residuo radiactivo en su forma fisicoquímica. Ejemplo: RII inmovilizada en cemento.
2. El embalaje en el que se encuentra contenida. Ejemplo: residuo inmovilizado en tambor de 200 L metálico.
3. Barrera natural con características geológicas adecuadas. Ejemplo: repositorio con impermeabilización adecuada donde se depositarán los tambores metálicos.

En la siguiente figura se muestra un ejemplo de la inmovilización de RII con matriz epoxi (1^{ra} barrera) en contenedores de concreto (2^{da} barrera) según ANDRA. Estos contenedores son colocados ordenadamente en una instalación de almacenamiento prolongado o disposición final (3^{ra} barrera) (Fig. 19).

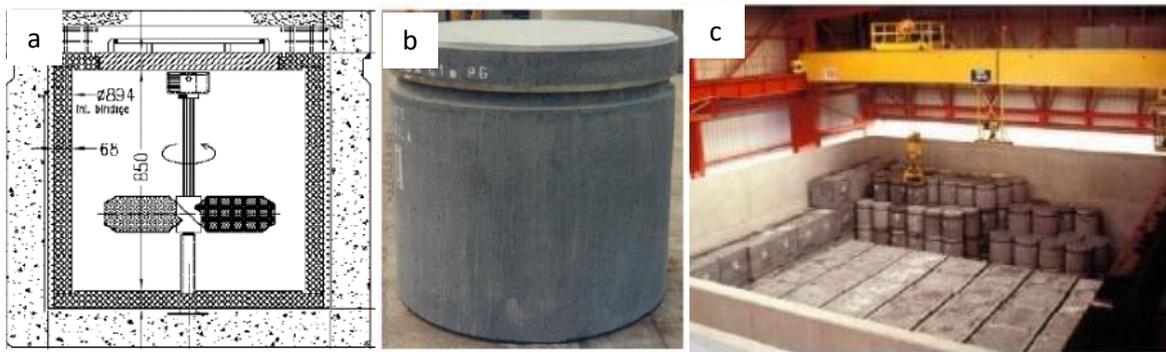


Fig. 19: Concepto multibarrera. a) RII con matriz epoxi (1^{ra} barrera) b) contenedores de concreto 2^{da} barrera; c) instalación de almacenamiento prolongado (3^{ra} barrera). (Fuente: ANDRA [23])

Todos los criterios de aceptación tanto para el embalaje del residuo radiactivo, la forma de ser transportado hasta la instalación, criterios de almacenamiento interino y de disposición final son determinados por la institución que lleva a cabo la tarea, por los reguladores nacionales y estándares internacionales.

Los criterios de aceptación del embalaje de los residuos radiactivos deben reunir las siguientes características:

1. El bulto debe tener dimensiones y geometría adecuada
2. Peso determinado, relativamente igual entre todos los bultos
3. Etiquetado claro y duradero
4. Debe indicarse el tipo de radionucleidos emisores gamma que contenga
5. Valor de la máxima dosis en la superficie del bulto
6. Máxima contaminación en la superficie del bulto
7. Resistencia a la corrosión
8. Propiedades mecánicas resistentes
9. Dosis máxima de irradiación a la cual se induce la degradación del bulto
10. Homogeneidad del residuo
11. Composición química del residuo
12. No debe haber líquido libre dentro del residuo
13. Restricciones de producción de gas
14. Resistencia al fuego
15. Resistencia química del residuo
16. Resistencia a la lixiviación.

Los criterios de aceptación para el transporte ya sea terrestre, acuático o aéreo de residuos radiactivos están indicados en IAEA – SSR 6 (2018) “Reglamento para el Transporte Seguro de Material Radiactivo” [69]. Estos requisitos pueden imponer restricciones a la tasa de dosis de irradiación y a la concentración de radionucleidos.

Respecto a los criterios de aceptación para el almacenamiento prolongado, la tasa de dosis en la superficie del residuo y el tiempo máximo de almacenamiento del residuo podrían ser algunos de los requerimientos.

Los requisitos para la disposición final dependerán de las características geológicas, diseño y barreras ingenieriles proporcionadas por el repositorio. Se pueden incluir restricciones para ciertos radionucleidos presentes en el residuo radiactivo y criterios según tratamiento y acondicionamiento del mismo [67].

1.5 ACONDICIONAMIENTO DE LAS RII POR INMOVILIZACIÓN EN POLÍMEROS.

La inmovilización en polímeros debe ser evaluada según las condiciones y variedad de los residuos radiactivos a inmovilizar. Tanto para este tipo de materiales como para cualquier otro agente de inmovilización, las propiedades deseables para la selección son la disponibilidad, el bajo costo, la eficiencia volumétrica, la simplicidad del uso y las propiedades del producto final [70, 71].

1.5.1 Características de los polímeros

Se define como polímero a una molécula compuesta de varias unidades repetitivas o meros (del griego, parte), conectados por enlaces covalentes. Los polímeros pueden clasificarse según su origen, estructura de la cadena polimérica y su respuesta térmica.

Según la clasificación de la estructura de la cadena polimérica, las unidades se pueden conectar de forma lineal o ramificada y pueden estar conformadas por un mismo o diferentes monómeros o unidades estructurales repetitivas, denominándose homopolímero o copolímero, respectivamente.

Un polímero lineal, es un polímero en el que las unidades están conectadas entre sí en una secuencia lineal, por ejemplo, el polietileno de baja densidad lineal. Un polímero ramificado, puede presentar ramificaciones largas o cortas, por ejemplo, el polietileno de baja densidad, cuyas ramificaciones pueden llegar a ser tan largas como la cadena principal [72] (Fig. 20).

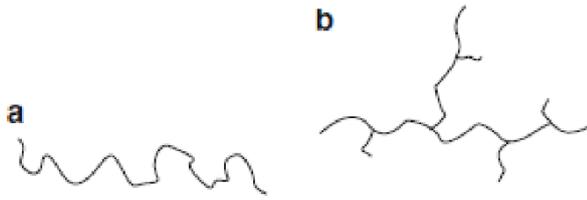


Fig. 20: a) polímero lineal; b) polímero ramificado (Fuente: representación esquemática)

Respecto de su origen, los polímeros se clasifican en polímeros naturales como las proteínas y los polisacáridos y polímeros sintéticos. Dentro de estos últimos pueden estar los provenientes de sustancias naturales como polihidroxibutirato (PHB) y ácido poliláctico (PLA) y los derivados del petróleo como policloruro de vinilo (PCV), polietileno (PE), poliestireno (PS), polipropileno (PP), polietilentereftalato (PET), entre muchos otros.

Según el comportamiento térmico, los polímeros se clasifican en termoplásticos y termorrígidos.

Los termoplásticos (lineales o ramificados) son polímeros que pueden ser conformados por acción de la temperatura y enfriados para dar un producto. Pueden ser reprocesados sin afectar significativamente el comportamiento del polímero. Los polímeros termoplásticos pueden clasificarse en polímeros semicristalinos y amorfos (Fig. 21). Al enfriarse un polímero termoplástico desde el estado líquido hasta el estado sólido se produce un ordenamiento considerable de las macromoléculas, altamente enrolladas y enredadas presentes en el estado líquido. Los polímeros que cristalizan no forman materiales perfectamente cristalinos, sino que presentan regiones tanto cristalinas como amorfas (polímeros semicristalinos). Las fases cristalinas de tales polímeros se caracterizan por su temperatura de fusión (T_m). Los polímeros amorfos (y las fases amorfas de los polímeros semicristalinos) se caracterizan por la temperatura de transición vítrea (T_g). Por debajo de la T_g , la fracción amorfa se encuentra en estado vítreo o rígido, donde sólo es posible el movimiento de segmentos de algunos átomos. Los polímeros semicristalinos se caracterizan por presentar además de la T_g , correspondiente a su fase amorfa, una T_m y una temperatura de cristalización (T_c), que corresponden a su fase cristalina, siendo la temperatura de cristalización inferior a la temperatura de fusión. Se debe tener en cuenta que los materiales susceptibles a cristalizar sólo lo pueden hacer por encima de la T_g [73]. Un esquema de las diferentes temperaturas y orden en el que aparecen en un termograma generado por Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC), se observan en la Fig. 22.

A temperaturas lo suficientemente elevadas, las cadenas de los polímeros amorfos, por encima de la T_g , y la de los semicristalinos, por encima de T_m , adquieren una movilidad que hace que el material polimérico se transforme en un fluido viscoso. Debido a la irregularidad en la estructura, longitud y disposición de las cadenas poliméricas, los valores de T_g y de T_m se calculan a partir de un punto intermedio del intervalo en el que se encuentran [74].

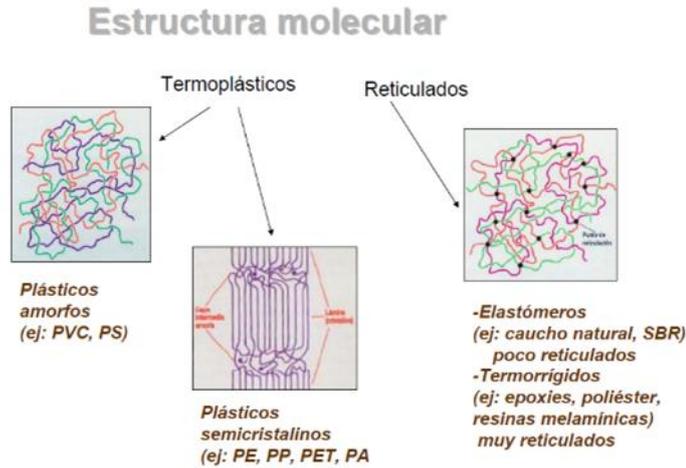


Fig. 21: Clasificación de los plásticos según su estructura molecular. (Fuente: Curso de capacitación Caracterización de Plásticos por Espectrometría Infrarroja y Calorimetría Diferencial de Barrido (2014) - INTI-Plásticos [75].

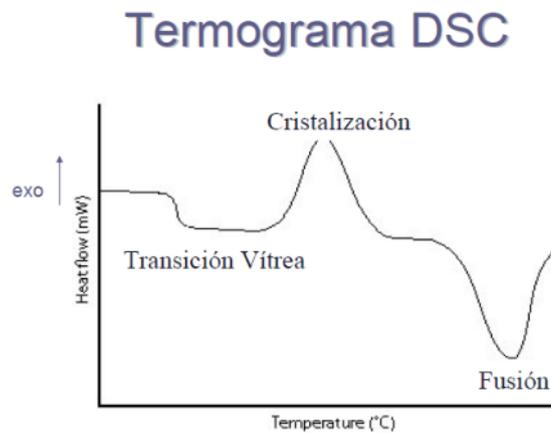


Fig. 22: Esquema de un termograma por DSC de un termoplástico semicristalino. (Fuente: Curso de capacitación Caracterización de Plásticos por Espectrometría Infrarroja y Calorimetría Diferencial de Barrido (2014) - INTI-Plásticos [75])

Los polímeros termorrígidos también denominados termoestables son polímeros reticulados, que forman una red a partir de la reacción de polimerización o mediante la introducción de agentes de entrecruzamientos químicos, como en las resinas epoxi (Fig 21.). Este reticulado no permite que estos polímeros sean reprocesados después de que han sido conformados.

Los materiales termorrígidos tienen un comportamiento similar a los semicristalinos por debajo de la T_g , pero no presentan T_m ni T_c . Estas temperaturas obtenidas por DSC se utilizan para identificar moléculas o diferentes procesos llevados a cabo dentro de los termoplásticos. Los DSC de los polímeros termorrígidos permiten determinar diferentes grados de curado, lo que implica si el material se ha endurecido correctamente según la reacción estequiométrica que debe llevarse a cabo.

Los elastómeros, también son moléculas de polímeros reticulados que se extienden al sufrir una deformación, pero debido a entrecruzamientos entre las cadenas, no hay flujo permanente y por factores entrópicos, al eliminarse la tensión vuelve a su estado original (Fig. 21).

Los polímeros termoplásticos tienen la ventaja que a partir de su calentamiento se genera un líquido viscoso que permite generar una determinada forma que se mantiene una vez enfriado. Además, el proceso puede ser reversible ya que al calentarse pueden nuevamente adquirir un estado maleable permitiendo ser reprocesado más de una vez. Sin embargo, hay que tener en cuenta que, en la mayoría de estos polímeros, sucesivos reprocesamientos conllevan a una disminución de sus propiedades. Los polímeros termorrígidos en cambio una vez realizado el proceso de curado o reticulado, no pueden ser reprocesados. Un nuevo calentamiento de este producto lleva a la degradación del material y no al ablandamiento.

En el área nuclear constantemente se están evaluando mejoras para el tratamiento y acondicionamiento de los residuos radiactivos, por lo tanto, en el caso de considerarse necesario un reprocesamiento del residuo, la posibilidad de llevarlo a cabo es una gran ventaja.

Todos estos polímeros tienen además de las ventajas intrínsecas a cada material, la posibilidad de ser aditivados con diferentes sustancias que pueden mejorar sus propiedades y poder ser utilizados en una gran variedad de aplicaciones. Ejemplos de estos aditivos son estabilizantes UV, plastificantes, lubricantes, colorantes, retardantes de llama, antioxidantes, conservantes, fungicidas, entre otros.

Respecto a las propiedades de los polímeros a la hora de elegirlos como matriz inmovilizante, se pretende un producto de baja lixiviación, estabilidad química y térmica, resistencia mecánica, resistencia a la radiación, baja solubilidad y que no sea biodegradable.

Dos de los polímeros más ampliamente utilizados han sido la resina epoxi (termorrígido) y el polietileno (termoplástico).

1.5.2 Resina Epoxi

Las resinas epoxi son monómeros que contienen dos o más grupos epoxi u oxirano por molécula. Estos grupos epoxi poseen un átomo de oxígeno unido a dos átomos de carbono adyacentes. La reacción de resinas epoxi con diferentes agentes de curado que actúan como iniciadores de la reacción, da origen a polímeros estables o termorrígidos. En algunos casos también deben utilizarse catalizadores [76-78]

Estos componentes son manipulados en forma líquida, se coloca la resina y finalmente el catalizador para llevar a cabo la reacción y producir el endurecimiento del material. En estos casos la mezcla se realiza en forma de batch en un contenedor. Además del secado de la resina de intercambio iónico, aunque no en porcentajes tan bajos como para la inmovilización en termoplásticos, se requiere el tratamiento de algunas sustancias químicas presentes en las mismas. Los boratos pueden estar presente en las RII dependiendo del tipo de reactor del que provengan. Estas sustancias lentifican el curado de la reacción llevando a que los tiempos de solidificación sean muy extensos o no se logren. Para evitarlo, se utilizan sustancias alcalinas que insolubilizan los boratos y permiten la solidificación en tiempos razonables [23,63].

Hoy en día, Francia es el país que utiliza la resina epoxi en una escala completamente industrializada para la inmovilización de residuos radiactivos con excelentes resultados, a través de la empresa Socodei [23, 71]. Este proceso ha sido testeado no solo para resina de intercambio iónico agotadas sino también para concentrados de evaporador, filtros y componentes de desmantelamiento de un reactor. El monómero y el endurecedor en cantidades establecidas son mezclados en el contenedor con el residuo radiactivo por ejemplo resina de intercambio iónico. La relación resina - endurecedor es muy importante, cualquiera de los dos en exceso afectará las características del producto final. La mezcla se realiza en el contenedor definitivo y se deja en almacenamiento temporario hasta que se logre el curado definitivo (Fig. 23).

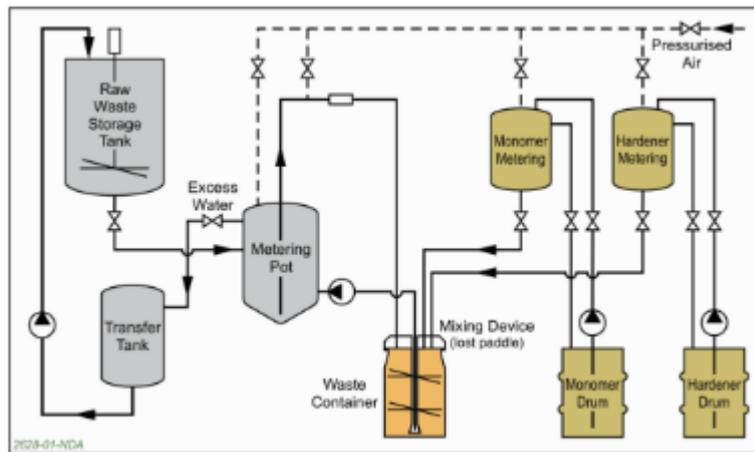


Fig 23: Esquema del proceso Socodei de inmovilización con resina epoxi. (Fuente: ANDRA [23]).

El curado es una reacción exotérmica que tiene lugar en un amplio rango de temperaturas, pudiendo llegar hasta los 150 °C. Esta condición junto al alto costo de la tecnología ha hecho a que no sea tan ampliamente utilizada.

La resina epoxi puede incorporar hasta un 50 % de RII, tiene muy bajo grado de contracción luego del curado y excelentes propiedades mecánicas, pero por su incapacidad para deformarse, las rupturas pueden dar cierta fragilidad al producto final.

Este tipo de materiales tiene baja inflamabilidad y son auto extingüibles por debajo de su punto de inflamación. Comienzan a descomponerse a los 300 °C y una incompleta pirólisis o combustión de la resina epoxi produce compuestos fenólicos y otros tipos de compuestos orgánicos tóxicos.

Los daños radiológicos se han comenzado a observar por encima de los 1000 kGy para RII húmeda inmovilizada en resina epoxi. Es muy resistente a la degradación ambiental, resiste soluciones alcalinas y solventes orgánicos, pero es atacada por ácidos fuertes [63].

Este proceso de inmovilización se lleva a cabo bajo estrictos criterios de aceptación ya que las emisiones de radiación deben ser controladas por un largo periodo de tiempo, aproximadamente 300 años, según los requerimientos de un repositorio cercano a la superficie. La forma fisicoquímica del residuo inmovilizado es la primera barrera de seguridad para una disposición cercana a la superficie, por lo tanto, dichos criterios deben ser muy estrictos. Esta primera barrera debe ser resistente a varios procesos de degradación que pueden ser acumulativos en el tiempo además de interactuar en numerosas combinaciones debido al largo periodo de tiempo de almacenaje.

1.5.3 Polímeros termoplásticos

Los termoplásticos como polietileno y poliestireno son materiales que se comercializan en granallas y se funden mediante calor a la temperatura correspondiente a cada polímero para ser mezclados con el residuo. Este tratamiento puede ser llevado a cabo mediante batch o en continuo en una extrusora. Para el uso de estos materiales, se requieren valores de humedad de las resinas de intercambio iónico por debajo del 5%. La ventaja de estos materiales es que no interaccionan con sustancias químicas presentes en el residuo por lo que no se corre riesgo de enlentecimiento o ausencia de curado como en el cemento o los polímeros termorrígidos [63].

Hasta el momento, la matriz más comúnmente utilizada para la inmovilización de residuos radiactivos de mediana y baja actividad ha sido el cemento en sus diferentes formulaciones. Este material tiene excelente estabilidad mecánica, física y térmica, además de ser económico y de una amplia disponibilidad. El cemento permite la incorporación de una gran variedad de residuos radiactivos, pero en algunos casos aquellos residuos con gran cantidad de metales reactivos como aluminio y magnesio pueden exacerbar la corrosión del material. Esto provocaría rajaduras llevando a la posibilidad de incorporación de agua y fragilización del material además de un potencial aumento en la lixiviación [71].

A diferencia del cemento y la resina epoxi, el uso de polímeros termoplásticos, no implica una reacción química para la solidificación del material. Colombo et al (1991) [79], demostraron que esto trae como ventaja que la solidificación no se verá inhibida por potenciales contaminantes como sí ocurriría con cemento y epoxi, produciendo tiempos de curado muy largos e incluso no lograrse. El uso de termoplásticos tiene la ventaja de no requerir el estudio relacionado con la química de la solidificación.

Para aquellos residuos que puedan contener sustancias inhibidoras o retardadoras del curado del cemento y de la resina epoxi y para otros como las RII por ejemplo, se han estudiado los polímeros termoplásticos que han sido utilizados en algunos países como Estados Unidos, Holanda, Reino Unido, Japón y Argentina [71].

Un ejemplo esquemático del proceso de inmovilización de residuos en polietileno, que se comercializa en el Laboratorio Nacional de Brookhaven en USA, se muestra en la siguiente imagen (Fig. 24). Este sistema de inmovilización representa una extrusora mono o doble tornillo donde la

mezcla polietileno-residuo es volcada directamente en un contenedor metálico de 200 L para luego ser dispuesto en una instalación de almacenamiento prolongado.

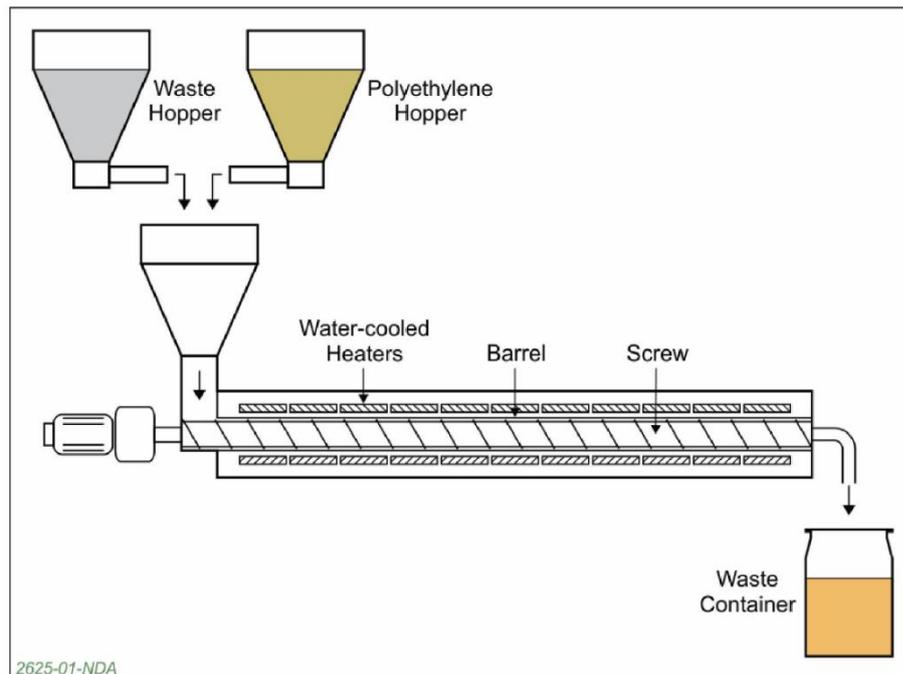


Fig. 24: esquema de extrusión de PE y RII de Brookhaven National Laboratory (BNL) en USA [71].

Debido a la variabilidad en la composición física y química de las diferentes corrientes de residuos, la aplicación de cualquier método de inmovilización por solidificación, requiere de un estudio exhaustivo de las condiciones de procesamiento.

Según la matriz termoplástica y su compatibilidad con el residuo, convendrá realizar un proceso de extrusión, inyección o una mezcla en batch [79, 80].

Las propiedades físicas de la resina de intercambio iónico, por ejemplo, tamaño de partícula, densidad, dureza y sus propiedades químicas para la potencial interacción con la matriz, son cuestiones que deben ser evaluadas y resueltas antes de la elección de alguna de las tecnologías mencionadas.

El polietileno es uno de los polímeros semicristalinos más utilizados para la inmovilización de RII [79]. Según se trate de un polietileno de alta (HDPE) o baja densidad (LDPE), las propiedades mecánicas, absorción de agua, índice de inflamabilidad, disolución en solventes y otras propiedades, pueden cambiar. Los LDPE son preferidos a los HDPE ya que tienen menor punto

de fusión por lo tanto permiten ser procesados a más bajas temperaturas previniendo la volatilización de ciertos radionucleidos [70].

Ciertos factores como la humedad de las resinas de intercambio iónico, pueden llevar a la formación de burbujas en el proceso debido a la formación de vapor de agua por el inadecuado secado de las resinas previas a la inmovilización. Para evitar esto, las resinas deben ser secadas a una temperatura que disminuya hasta menos de un 5% el contenido de humedad. El proceso de secado no solo es una cuestión técnica para evitar formación de burbujas sino también que produce una reducción del volumen de la resina permitiendo mayor capacidad de inmovilización.

En algunos casos se ha observado que una incorporación de hasta un 50% de RII en polietileno no ha producido variaciones en las propiedades mecánicas, así como tampoco las dosis de irradiación de hasta 1000 kGy. A su vez la lixiviación es significativamente menor a otros tipos de matrices como cemento y bitumen.

La irradiación muchas veces lleva a mejoras en las propiedades mecánicas de los polímeros en comparación con el material sin irradiar. Los mecanismos por los cuales se puede obtener una mejora o no en dichas propiedades depende de si se produce la formación de enlaces cruzados (crosslinking) o la degradación por ruptura de enlaces carbono-carbono en las cadenas principales del polímero, respectivamente. Estos procesos ocurren simultáneamente a diferentes velocidades, pero según la estructura molecular del polímero del que se trate. El polietileno y poliestireno se encuentran entre los polímeros que forman enlaces cruzados, en cambio en otros polímeros como los polimetacrilatos y celulosa predominan la escisión [79].

Varios estudios llevados a cabo por Colombo et al. (1986) [81] para la inmovilización de diferentes residuos radiactivos, entre ellos RII, mostraron resultados prometedores en base a las propiedades mecánicas, swelling y lixiviación del producto final. Se estudiaron RII mixtas según se utiliza en los reactores nucleares, siendo lo más común una proporción RIC /RIA de 2:1. Estas resinas, no solo tienen una determinada capacidad de captar humedad, en general alta, sino que también una vez retiradas para su recambio se encuentran en un lecho acuoso para facilitar la operación. Para poder llevar a cabo la inmovilización se requirió secarlas a 110 °C overnight. La mezcla de los materiales fue llevada a cabo en una extrusora con polietileno de baja densidad y la RII mixta, mediante modificación en la temperatura de procesamiento variando la densidad y el índice de fluidez del polímero termoplástico a lo largo del recorrido. Con un polietileno de 0,924 de densidad

y 35.0 a 55.0 g/10 min de índice de fluidez, se pudo incorporar grandes cantidades de residuos, llegando a un 65% en el caso de las RII. Pese a la gran cantidad de resina aparentemente incorporada, los resultados de los ensayos por inmersión en agua o swelling no fueron exitosos. Con un 50 % de incorporación el swelling fue de un 9 % y con 60 % se produjo cracking del material. Los valores que más se ajustaron fueron con un 30 % de resina. Los ensayos de lixiviación para el ^{60}Co reflejaron muy buenos resultados para porcentajes de inmovilización de resina entre 10 y 30 %. Estos resultados fueron atribuidos no solo a la capacidad de retención de iones de las RII sino también a las características de los polietilenos. A su vez, comparado con otras matrices inmovilizante como el cemento, la incorporación de residuo es mayor y el peso del producto final mucho menor.

Otros autores como Moriyama et al. (1975) [80] evaluaron el efecto de la radiación sobre estos materiales. Las dosis aplicadas fueron extremadamente altas, superando los 1000 kGy. Recién a dosis de 5000 kGy se observaron efectos en la fuerza de impacto disminuyendo casi en un 40% y disminución en la fuerza de compresión. La dureza en cambio, se mantuvo relativamente constante a lo largo de todas las dosis aplicadas, desde 500 a 5000 kGy. Esto mismo se observó tanto para el polietileno sin resina como para el polietileno con RII 50 %. Los valores de lixiviación de Cs fueron de 1/500 a 1/1000 respecto de lo observado en la inmovilización en cemento. Este material demostró tener grandes ventajas sobre el bitumen ya que no produce swelling y respecto al cemento por su menor lixiviación.

Tozawa S. et al (1981) [82] demostraron que a medida que se incorporaba mayor cantidad de resina en el polietileno, la fluidez en el proceso de extrusión disminuía considerablemente para una misma temperatura usada. Este es un parámetro que debe ser tenido en cuenta ya que, asociado a la baja de fluidez, se encuentra la baja homogeneidad de la muestra llevando a la alteración en diferentes propiedades como las mecánicas. Respecto a los ensayos de swelling, de un total de hasta 100 días, se observó una modificación inferior al 1% tanto para el peso como para el volumen de la probeta ensayada.

Bennet et al. (2001) [83] también han demostrado que el uso de polímeros termoplásticos como el polietileno tiene ventajas respecto a los termorrígidos en relación al tipo de residuo radiactivo inmovilizado. Aquellos con altos contenidos de sales pueden inhibir el curado de las resinas epoxi termorrígidas, en cambio, con polímeros termoplásticos la solidificación del material no se ha visto afectada. En EE.UU la inmovilización en este tipo de polímeros termoplástico ha sido

ampliamente estudiada para residuos con alto contenido de cloro, nitratos y sulfatos que no pueden utilizarse en matrices cementicias ya que podrían producir expansión del material.

Como se mencionó, el polietileno es de los polímeros termoplásticos más ampliamente utilizados para la inmovilización de residuos radiactivos. Pocos estudios existen de otros tipos de materiales como algunos poliestirenos y plásticos reciclados.

Debido a que las RII tiene una estructura de PS entrecruzado, el uso de materiales derivados de este como el poliestireno de alto impacto (HIPS), podría demostrar mejores características del producto final, asumiendo una compatibilidad en la estructura molecular.

El PS es un polímero amorfo fabricado a partir de la polimerización del monómero de estireno. Es transparente, incoloro, con alto índice de refracción, de fácil procesamiento y aplicable para diferentes fines. Sin embargo, es bastante fácil de romper, pero esta propiedad ha sido mejorada mediante la creación del HIPS que es un copolímero de poliestireno y polibutadieno, siendo este último un caucho o elastómero. Esta mejora en la durabilidad se debe a la absorción de la energía del impacto por el butadieno. La dureza del copolímero HIPS es muy superior a la del poliestireno general. Este termoplástico elastomérico, por la combinación de ambas estructuras, proporciona un buen equilibrio entre rigidez y elasticidad debidas al poliestireno y polibutadieno, respectivamente [84].

En general, en todos los polímeros, los cambios en las macro propiedades generalmente observados en términos de modificaciones química, ópticas, térmicas y eléctricas se pueden atribuir a transformaciones que tiene lugar a nivel micro en la estructura química debido a ruptura de enlaces, entrecruzamiento, formación y liberación de especies volátiles y formación de nuevos enlaces químicos. En este trabajo, se emplearon diferentes técnicas analíticas para evaluar dichas interacciones.

Por otro lado, teniendo en cuenta que muchos países, principalmente en la Unión Europea, pretenden para el año 2030 dejar de utilizar plásticos de un solo uso para evitar la contaminación ambiental y en especial la de los mares, se consideró la posibilidad de utilizarlos para la inmovilización de este tipo de residuos [85-86].

1.6 PROBLEMÁTICA

Uno de los residuos radiactivos de mayor relevancia generados en la operación de reactores nucleares en Argentina, son las RII utilizadas para la purificación del agua de refrigeración del circuito primario y secundario de los reactores nucleares, tanto de potencia como de investigación. Debido a las características de los radioisótopos presentes en las RII, es necesario aislarlos por tiempo prolongado para proteger al ambiente de los efectos adversos asociados a la radiación, teniendo presente que muchos de estos son biocompatibles lo que ocasiona más riesgo para la salud humana en particular.

Argentina desde hace años estudia diferentes estrategias de tratamiento siendo las principales, la inmovilización de residuos en matrices cementicias y resina epoxi y la reducción del volumen del residuo a través de la pirólisis y plasma.

Teniendo en cuenta que en Argentina las RII agotadas se encuentran dispuestas en recintos perfectamente aislados de las centrales nucleares a la espera de definir la metodología apropiada de tratamiento para su almacenamiento y disposición final, se pretende buscar una alternativa factible de tratamiento.

Como alternativa a las metodologías de inmovilización se encuentran los polímeros termoplásticos. Estos constituyen una opción adicional de matriz inmovilizante para las resinas de intercambio iónico, que contempla tanto aspectos comerciales de disponibilidad y costo de materias primas, como de calidad de los productos obtenidos.

Si bien es una tecnología que ha sido utilizada, las características de los polímeros han cambiado, así como también la posibilidad de incorporar aditivos a dichas mezclas y obtener compuestos de calidad superior.

A su vez, el uso de polímeros recuperados para la inmovilización de RII no es un área explorada en el área nuclear, por lo que se pretenderá comparar su comportamiento con el de los materiales vírgenes. Es en este sentido que se busca diversificar las opciones existentes, principalmente teniendo en cuenta que aún Argentina no cuenta con una metodología adecuada y establecida.

1.7 HIPÓTESIS

Los residuos radiactivos y en especial las resinas de intercambio iónico (RII) agotadas, representan un gran volumen de residuos a tratar dentro de la industria nuclear. Argentina actualmente se encuentra en la evaluación de diferentes metodologías para el tratamiento y acondicionamiento de este tipo de residuos. El uso de materiales inmovilizantes para el acondicionamiento de RII es una forma de evitar su contacto con el ambiente, una vez en su destino final de almacenamiento.

H1: El empleo de polímeros termoplásticos vírgenes (polietileno (PE); poliestireno alto impacto (HIPS)) y reciclados (polietileno reciclado (RPE)), y su procesamiento empleando técnicas de compounding y extrusión, contribuirá a generar conocimiento y tecnología, de manera de permitir ser evaluados como una de las posibles estrategias para el tratamiento y acondicionamiento de dichos residuos en Argentina.

H2: Las formulaciones empleando RPE comercial, cuyo desempeño como inmovilizante para el acondicionamiento de RII será similar al polietileno virgen, debido a su origen post industrial, permitirá contribuir con los lineamientos de una economía circular y disminuir el impacto ambiental de los mismos.

H3: El HIPS es un polímero con una estructura molecular semejante a la de la RII por lo tanto se espera una mejor interacción entre ambos. Asimismo, el uso de materiales compatibilizantes estará orientado a mejorar la interacción RII- polímero.

H4: La irradiación emitida por los radioisótopos contenidos en las RII altera la estructura de las RII y la estructura y morfología de las matrices poliméricas. Por lo tanto, es uno de los parámetros que pueden afectar la integridad del residuo (RII/polímero) y sus propiedades. Las propiedades mecánicas, durabilidad a largo plazo mediante ciclos de humedad-sequedad, swelling y lixiviación son puntos clave al momento de definir un método de acondicionamiento de resina, y se verán afectadas asimismo por el contenido de la RII en el compuesto.

H5: Los ensayos de lixiviación, uno de los más importantes al momento de decidir entre un material u otro para el acondicionamiento de RII, permiten valorar al RPE como adecuado para la inmovilización de las RII.

La evaluación de estas propiedades permitirá definir qué polímero es el más adecuado para la inmovilización de las RII. Las formulaciones RII/polímero con menor capacidad de ruptura, mayor durabilidad en los ciclos de humedad-sequedad, menor swelling y menos capacidad de lixiviación, determinarán la factibilidad del proceso.

1.8 OBJETIVOS

Objetivo general

Evaluar la factibilidad de inmovilización de resinas de intercambio catiónico (RIC) en polímeros termoplásticos, como potencial acondicionamiento de residuos radiactivos provenientes de reactores de potencia y de investigación.

Objetivos específicos

Caracterizar los materiales previos a su formulación con la RIC, tanto térmica como químicamente, sin irradiar e irradiados.

Formular mezclas de RIC y polietileno virgen, polietileno reciclado y poliestireno de alto impacto, variando la relación entre 0-30% p/p de RIC.

Realizar mezclas con RIC sin cargar y cargada con cationes que simulen los presentes en un residuo radiactivo.

Estudiar las condiciones de procesamiento para optimizar las propiedades del compuesto RIC/polímero, como temperatura, velocidad de procesamiento y forma de mezclado, en proceso discontinuo y continuo, y evaluar el potencial uso de aditivos compatibilizantes.

Evaluar las propiedades de las formulaciones de RIC/polímero, a partir de probetas obtenidas por termo-compresión. Las propiedades a evaluar a través de ensayos de flexión, swelling, resistencia a ciclos de humedad y sequedad y lixiviación serán las propiedades mecánicas, capacidad de hinchamiento, durabilidad a largo plazo y capacidad de lixiviación, respectivamente.

Evaluar el efecto de las radiaciones y del porcentaje de RIC inmovilizada a través de las propiedades mencionadas.

Evaluar en función de las propiedades estudiadas, al contenido de RIC inmovilizada y la resistencia a la radiación, la formulación RIC/polímero más adecuada para la inmovilización de las RIC.

CAPÍTULO 2

2. MATERIALES Y MÉTODOS

2.1 MATERIAS PRIMAS

2.1.1 Resina de intercambio iónico (RII): resina de intercambio catiónico (RIC) tipo gel de matriz polimérica formada por poliestireno entrecruzado con divinilbenceno (PS-DVB) marca DOW AMBERLITE IR 120 Na con sulfonatos como grupo funcional, fuertemente ácida y Na⁺ como contraión intercambiabile (Fig. 25). Con un tamaño de partícula promedio de 0,7 mm de diámetro, una capacidad de intercambio de cationes de 2,0 eq/L y una densidad de 840 g/L. Tabla 7. (www.dupont.com)

Tabla 7: Propiedades de la RIC DOW AMBERLITE IR 120 Na

Propiedades (RII DOW AMBERLITE IR 120 Na)

Forma	Esférica/ ámbar
Matriz	Copolímero estireno-divinilbenceno
Grupo funcional	Sulfonato
Forma iónica o contraión	Na ⁺
Capacidad de intercambio	≥ 2.00 eq/L
Capacidad de retención de humedad	45 to 50 %
Peso húmedo según se comercializa	840 g/L
Tamaño de partícula	0.600 to 0.800 mm
Máxima temperatura de operación	135 °C
Regeneración	HCl H ₂ SO ₄ NaCl
Concentración (%)	5 a 8 0.7 a 6 10
Mínimo tiempo de contacto	30 minutos

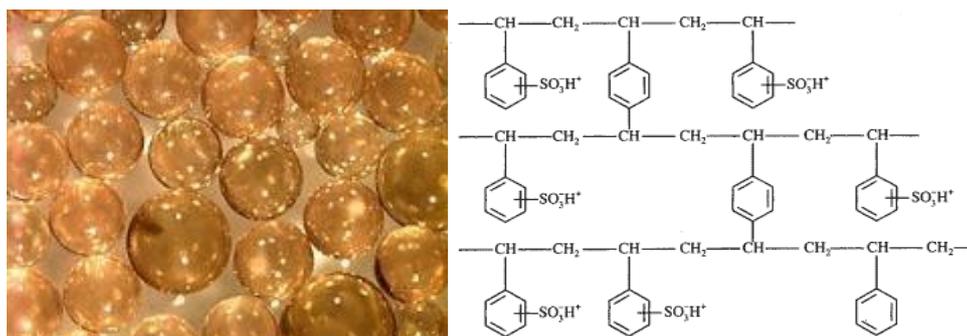


Fig. 25: Esferas de RIC tipo gel (izq.) y estructura molecular (der.). Fuente: Imagen web esquemática.

2.1.2 Polietileno de baja densidad lineal (LLDPE): Marca Braskem ML2400N. En la Tabla 8 se observan sus propiedades térmicas y mecánicas. (www.braskem.com)

Tabla 8: propiedades de LLDPE Braskem ML2400N

Propiedades (LLDPE Braskem ML2400N)	Unidad	Valor
Índice de fluidez (190°C/ 2,16kG)	g/10 min	20
Densidad	g/cm ³	0,926
Resistencia a la tracción en el punto de fluencia (placa 2 mm)	MPa	12
Resistencia a la tracción en el punto de rotura (placa 2 mm)	MPa	11
Módulo de flexión Secante al 1% (placa 3 mm)	MPa	415
Dureza Shore D (placa 6 mm)	-	49
Resistencia al impacto Izod 23°C (placa 3 mm)	J/m	No rompe
Temperatura de ablandamiento Vicat a 10 N (placa 3 mm)	°C	94
Temperatura de deflexión térmica a 0,455 MPa (placa 3 mm)	°C	46

2.1.3 Poliestireno de alto impacto (HIPS): Innova 4400. En la Tabla 9 se observan sus propiedades térmicas y mecánicas. (www.simpa.com.ar)

Tabla 9: Propiedades de HIPS Innova 4400

Propiedades (HIPS Innova 4400)	Unidad	Valor
Índice de fluidez (200°C/ 5,0 kG)	g/10 min	3,5
Densidad	g/cm ³	1,06
Resistencia de tracción a la deformación	MPa	20
Módulo elástico de tracción	MPa	2340
Resistencia a la flexión	MPa	39
Módulo elástico de flexión	MPa	1650
Resistencia al impacto Izod 23°C	J/m	107
Temperatura de ablandamiento Vicat	°C	92 - 100

2.1.4 Polietileno reciclado (RPE): Polietileno Scrap pelletizado (provisto por INTI-Plásticos). El material fue caracterizado mediante la verificación del polímero principal (polietileno) por Espectroscopia Infrarroja (FT-IR). Se evaluó su comportamiento térmico (temperatura de fusión, T_m) por Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) y se determinó el Índice de Fluencia (MFI). En la Tabla 10 se presentan los resultados obtenidos.

Tabla 10: Propiedades de Polietileno Scrap pelletizado

Propiedades (PE Scrap pellet)	Resultado
FT-IR	Etileno polimerizado con bandas de intensidad apreciable que no se encuentran en espectros de referencia de polietileno
Temperatura de fusión 1 – T _{m1} (°C)	75 ± 1
Temperatura de fusión 2 - T _{m2} (°C)	106 ± 2
Temperatura de fusión 3 - T _{m3} (°C)	122 ± 2
MFI (g/ 10 minutos)	4,0 ± 0,3

En la siguiente imagen se observan los pellets de los diferentes materiales utilizados, LLDPE, HIPS y RPE (Fig. 26).



Fig. 26: Pellets de LLDPE, HIPS y RPE empleados en este trabajo.

2.2 ACONDICIONAMIENTO DE LA MATERIA PRIMA

Las resinas de intercambio iónico previo a la inmovilización en las matrices poliméricas, fueron secadas en horno eléctrico marca ORL a 160 °C hasta un nivel de 5% de humedad [87]. Este tratamiento fue aplicado tanto para las RIC cargadas con cationes como para las sin cargar. Las resinas una vez secas se mantuvieron en desecador con sílica gel para evitar su rehidratación.

El HIPS fue secado a 60 °C en vacío por 2 horas previo a la preparación de las mezclas con RIC. Este secado evita la presencia de humedad y la consecuente formación de burbujas durante el proceso para lograr una adecuada fabricación y propiedades de las probetas que se generen.

2.3 CARGA DE LAS RESINAS DE INTERCAMBIO CATIONICO

En la industria nuclear, las resinas de intercambio iónico se contaminan con una variedad de elementos productos de la reacción nuclear denominados productos de fisión, productos de corrosión de los materiales que componen las estructuras del reactor y productos de activación originados a partir de la incidencia de los neutrones que intervienen en la reacción nuclear con otros materiales de la estructura del reactor. Entre estos elementos se encuentran cationes extremadamente radiactivos como ^{60}Co , ^{59}Ni , ^{90}Sr y ^{137}Cs . Los cationes como Cs^+ , y en menor medida Sr^{2+} , son altamente solubles en agua y por lo tanto móviles en el medio ambiente, mientras que Ni^{2+} y Co^{2+} son menos difusibles [35]. Las resinas gastadas constituyen una proporción importante, en términos de volumen, de los desechos radiactivos sólidos generados por la industria nuclear.

Las resinas de intercambio catiónico AMBERLITE IR 120 Na fueron puestas en contacto con una solución simulante de isótopos estables de los cationes Co^{2+} , Ni^{2+} , Sr^{2+} y Cs^+ , con el propósito de evaluar el proceso de lixiviación de las mismas cuando son inmovilizadas en polímeros termoplásticos y sometidas a irradiación. Debido a que la carga de las resinas con isótopos radiactivos de estos cationes no es una opción, por las características que deben cumplir las instalaciones de laboratorios activos, las probetas fueron irradiadas externamente para simular su estado real. Se simuló el efecto de la radiación de estos cationes mediante irradiación externa con una fuente de ^{60}Co emisora de rayos gamma.

Las resinas cargadas con cationes de alta pureza fueron utilizadas únicamente en las mezclas para la generación de probetas a ser utilizadas en los ensayos de lixiviación, Microscopía Electrónica de Barrido con Análisis de Energía Dispersiva de Rayos X (SEM – EDAX en inglés) y swelling.

Se preparó una solución simulante de cationes conteniendo 2,925 g de CsNO_3 , 3,180 g de $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, 4,365 g de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y 4,365 g de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en 1 L de HNO_3 0,10 M obteniéndose una concentración final de 15 mM de cada catión.

Se pusieron en contacto 40 gramos de RIC con 1 L de solución simulante a temperatura ambiente, durante 30 minutos y agitación constante de 70 rpm para un adecuado contacto y optimización de la carga (según protocolo del laboratorio). Este proceso se llevó a cabo tantas veces como cantidad de resina fuera necesaria para realizar los ensayos, réplicas y repeticiones necesarias.

La cantidad de cationes absorbida por la resina se determinó por Fluorescencia de Rayos X por Reflexión Total (FTRX en inglés – BrukerPicofox S2) mediante la diferencia de concentración de la solución simulante a tiempo inicial (t=0), previo al contacto con la resina y luego de haber estado en contacto por 30 minutos (t=30) y se expresó según la masa seca de la resina (Ecuación 1).

El porcentaje de humedad de la resina, para expresar el resultado en base seca, fue determinado por ensayos de termogravimetría previo a poner en contacto la resina con la solución simulante.

Finalmente, la resina fue lavada superficialmente con agua ultrapura (tipo Milli-Q) rápidamente, para barrer los cationes que no estuvieran unidos a la misma. Finalmente fue escurrida y secada en aire hasta el momento de ser utilizada.

Para realizar el estudio por FTRX se realizaron diluciones seriadas 1/10 de la solución simulante a t=0 y t=30 de manera de lograr concentraciones medibles en el instrumento entre 1 y 10 ppm, rango adecuado de medición para estos cationes con esta técnica. A cada solución se le agregó Galio (Ga) como estándar interno en una concentración conocida para referenciar los demás átomos.

$$C = \frac{(C_i - C_f) * V}{m * (1 - HR)} \quad \text{Ecuación 1}$$

C: Concentración de catión absorbido por la RIC (mg/g de RIC seca)

C_i: Concentración inicial de la solución simulante (mg/L)

C_f: Concentración final de la solución simulante, después de 30 minutos en contacto con la resina (mg/L)

V: volumen de solución simulante utilizada para cargar la resina (L)

M: masa total de resina cargada (g)

HR: humedad relativa determinada por TGA

A través de la técnica FTRX se pueden cuantificar las concentraciones elementales de diversas soluciones, con un límite de detección en el rango de ppm-ppb, dependiendo del elemento.

La fluorescencia de rayos X es una técnica espectroscópica que utiliza la emisión fluorescente generada al excitar los átomos de una muestra con una fuente de radiación X. La radiación X incidente expulsa electrones de capas interiores del átomo. Los electrones de capas más externas ocupan los lugares vacantes, y el exceso energético resultante de esta transición se disipa en forma de radiación X fluorescente con una longitud de onda característica que depende de cada elemento. La intensidad está relacionada con la concentración del elemento en la muestra [88].

2.4 INMOVILIZACIÓN DE LA RIC EN MATRICES POLIMÉRICAS - PREPARACIÓN DE LAS MEZCLAS

Las mezclas de polímeros termoplásticos con RIC se llevaron a cabo en una mezcladora discontinua Brabender Plasticorder (Fig. 27) en el Instituto Nacional de Tecnología Industrial (INTI).

Se realizaron mezclas de LLDPE, RPE y HIPS con 0, 10, 20 y 30 % p/p de RIC seca y sin cargar y mezclas de LLDPE, RPE y HIPS con 30 % p/p de RIC seca y cargada con cationes, para los diferentes ensayos a llevarse a cabo.

Las condiciones de trabajo fueron determinadas según las características de cada polímero (Tabla 8-10). Se utilizaron temperaturas de 180 °C para LLDPE y RPE y 220 °C para HIPS, en cada una de las 3 placas que componen la cámara de mezcla de la mezcladora Brabender. El torque máximo fue de 6 – 8 y la velocidad de mezclado de 50 – 60 rpm. La capacidad de carga de la cámara de mezclado para LLDPE y RPE fue de 30 g y para HIPS de 35 g.

Para llevar a cabo las mezclas RIC seca/ polímero, se utilizó una relación peso en peso (p/p). Por ejemplo, para 30 g de mezcla con el LLDPE, se mezclaron 27g de pellets de LLDPE con 3 g de RIC seca (10% p/p). Los materiales se mezclaron vigorosamente en vaso de precipitado y se fueron colocando en la cámara de mezclado. El tiempo de mezclado fue de 5 minutos, ya que tiempos superiores podrían producir degradación del polímero.

Al finalizar cada mezcla, se recuperó el material, se evaluó el porcentaje de recuperación según el peso de la mezcla obtenida y se colocó en bandejas para ser empleadas en la obtención de probetas por termocompresión.

Luego de cada mezcla, la cámara se limpió con poliestireno virgen para evitar contaminación cruzada al cambiar la formulación del material y, además, para evitar el arrastre de material de la mezcla anterior que podría ser degradado en los sucesivos calentamientos.



Fig. 27: Mezcladora discontinua Brabender Plasticorder (INTI-Plásticos).

2.5 PREPARACIÓN DE PROBETAS

Las probetas se fabricaron en un molde para moldeo por compresión en una prensa hidráulica calefaccionada (Smaniotto S.R.L. AMS 160/33) de 40 ton de cierre con su propio sistema de refrigeración por agua (Fig. 28).

Las probetas fueron obtenidas a partir de las mezclas producidas en la mezcladora Brabender de LLDPE, RPE y HIPS con 0, 10, 20 y 30 % p/p de RIC seca y sin cargar. Las probetas con RIC cargadas con cationes se realizaron solo en la proporción 30 % p/p. Cada mezcla obtenida, fue cortada en pequeñas porciones para luego ser colocadas en un molde de hierro de probetas rectangulares de 10 cm de largo, por 1 cm de ancho y 0,3 cm de espesor. Se utilizó aerosol desmoldante Pro Air de silicona y láminas de Polietilen-tereftalato (PET) para LLDPE y RPE y de teflón para HIPS para facilitar el desmolde adecuado de las probetas obtenidas (Fig. 29).

Las condiciones de prensa, la masa de mezcla requerida para termoformar las probetas, la temperatura y la presión de la prensa, fueron evaluadas para cada condición.



Fig. 28: Prensa hidráulica calefaccionada Smaniotto S.R.L. AMS 160/33 (INTI-Plásticos).

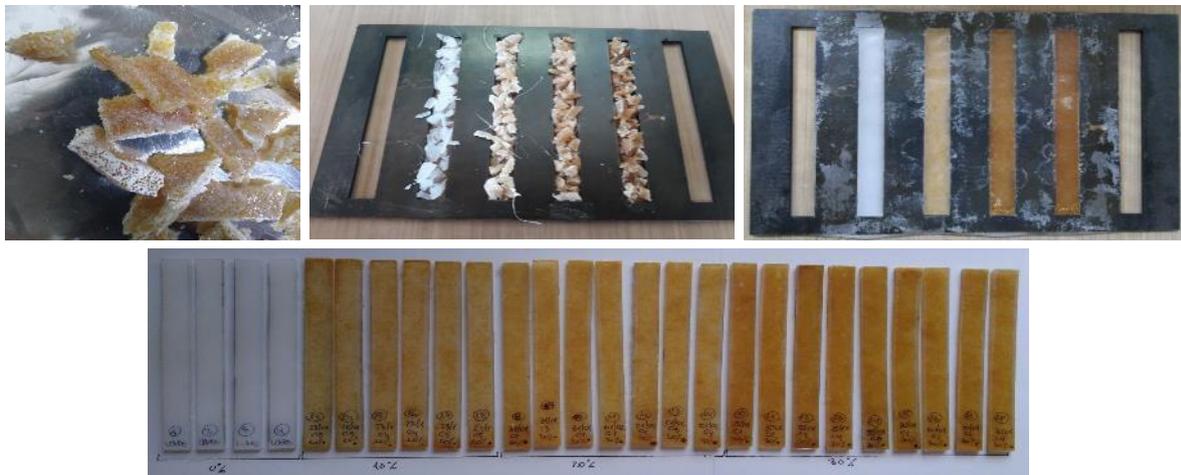


Fig. 29: Preparación del material para la fabricación de probetas por termocompresión.

2.6 IRRADIACIÓN DE LAS MUESTRAS

Una cantidad de 15 probetas aproximadamente para cada combinación de materiales (LLDPE, HIPS y RPE) y porcentajes de RIC inmovilizadas (0, 10, 20 y 30 % p/p), sin cargar y cargadas (solo combinaciones con 30% p/p de RIC), fueron irradiadas con radiación gamma a una dosis de

100 kGy. También se irradió la RIC tal como se comercializa (sin secar, sin cargar y sin inmovilizar) con la misma dosis.

La irradiación se llevó a cabo con una fuente de ^{60}Co a temperatura ambiente en la Planta de Irradiación Semi Industrial (PISI) del Centro Atómico Ezeiza (CAE) de la Comisión Nacional de Energía Atómica (CAE-CNEA).

La verificación dosimétrica se realizó en el Laboratorio de Dosimetría de Altas Dosis del CAE - CNEA. Se emplearon dosímetros de alanina que permiten verificar altas dosis como la solicitada. La irradiación produce radicales libres estables sobre la alanina dando una relación directa con la dosis aplicada. Estos radicales libres son detectados en un equipo de Resonancia Paramagnética Electrónica (EPR) y mediante una curva de calibración se determina la dosis recibida.

2.7 CARACTERIZACIÓN TÉRMICA DE LOS MATERIALES (TGA y DSC)

El análisis termogravimétrico (TGA en inglés) es una técnica utilizada para conocer la estabilidad térmica y la descomposición de un material cuando una determinada masa de una sustancia es monitoreada en función de la temperatura aplicada. La muestra es sometida a un aumento de temperatura, a una determinada velocidad de calentamiento y bajo una atmósfera controlada. La atmósfera puede ser oxidante, si se emplea aire u oxígeno para que fluya sobre la misma durante el proceso o una atmósfera inerte en el caso de emplear nitrógeno o argón. El calentamiento progresivo del material permite observar la modificación de la masa debido a la rotura de enlaces químicos, pérdida de elementos volátiles, la oxidación o reducción del material según la atmósfera utilizada [89].

El análisis por calorimetría diferencial de barrido (DSC en inglés) permite observar qué tipos de procesos térmicos, endotérmicos o exotérmicos, se producen durante el calentamiento de una determinada masa de muestra. En el caso de los materiales poliméricos termoplásticos permite determinar las modificaciones en la capacidad calorífica, temperatura de fusión (T_m), temperatura de transición vítrea (T_g), temperatura de cristalización (T_c), entre otras propiedades.

A través de estas técnicas se caracterizó la RIC seca a 160°C y sin secar, irradiada y sin irradiar y las mezclas de los diferentes polímeros LLDPE, RPE y HIPS procesados por Brabender, irradiados y sin irradiar, sin RIC inmovilizada.

A través de la caracterización por TGA se determinó el porcentaje de humedad de las RIC, información necesaria para futuros cálculos de resultados. Asimismo, se registraron las diferentes temperaturas que producen un cambio abrupto en la variación de pérdida de masa del material debido a la pérdida de grupos funcionales o modificaciones de la cadena polimérica, tanto para las RIC tal como se comercializa como aquellas secadas a 160 °C e irradiadas y sin irradiar.

Las RIC fueron analizadas en una cápsula de alúmina con tapa, una masa promedio de resina de 9 a 15 mg, atmósfera de aire y de argón, con un caudal de 100 mL/min, una rampa de calentamiento de 5 °C/min y un rango de temperatura de 25 a 1000 °C. Finalmente se realizó el enfriamiento por medio del sistema de refrigeración del equipo.

Los diferentes polímeros LLDPE, RPE y HIPS procesados por Brabender y sin RIC, irradiados y sin irradiar, fueron analizados para determinar el efecto de la radiación sobre las matrices poliméricas.

La caracterización térmica de las mezclas poliméricas fue analizada siguiendo los lineamientos de la Norma ASTM D3418-15 (2015) “*Standard Test Methods for Transition Temperature and Enthalpies of Fusion and Crystallization of Polymers by DSC*” [90].

El equipo utilizado fue un equipo marca TA Instruments modelo Q 600 y se sometieron las muestras a un programa controlado de atmósfera y temperatura (Fig. 30). Las muestras fueron colocadas en una cápsula de alúmina con tapa, una masa promedio de mezcla polimérica de 9 a 11 mg, atmósfera de nitrógeno (N₂ 99,99%) con un caudal de 50 mL/min, una rampa de calentamiento de 10 °C/min y un rango de temperatura de 25 a 600 °C. Finalmente se realizó el enfriamiento por medio del sistema de refrigeración del equipo.



Fig. 30: TA Instruments modelo Q 600 (CNEA)

2.8 CARACTERIZACIÓN QUÍMICA DE LOS MATERIALES POR FTIR

La RIC sin secar y los polímeros termoplásticos LLDPE, RPE y HIPS procesados por Brabender y sin RIC, irradiados y sin irradiar, fueron caracterizados químicamente por Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR en inglés) en un equipo marca Thermo Scientific modelo Nicolet 6700.

Esta técnica es muy utilizada en materiales poliméricos y moléculas orgánicas no poliméricas. Permite determinar uniones químicas y grupos funcionales según la forma de la señal y la longitud de onda a la que se presenten. Permite identificar moléculas desconocidas, dar información cuali/cuantitativa de aditivos o contaminantes y, a través de las librerías de datos provistas por el software del equipo, comparar y solapar espectros semejantes para su identificación, ya que el espectro infrarrojo es único para cada compuesto químico [91].

Se empleó la técnica de análisis por Reflexión Total Atenuada (ATR en inglés) que consiste en la reflexión de un haz cuando entra en contacto con la muestra. Este haz atenuado incide en el detector y genera un espectro que permite ser interpretado. Esta técnica tiene la ventaja de poder analizar muestras que podrían saturar la señal, además de la simple preparación de la muestra.

Para el registro de los espectros FT-IR las RIC fueron pulverizadas en mortero de ágata hasta la generación de un polvo fino y para el análisis de las mezclas poliméricas sin RIC se prepararon películas delgadas tipo films. En ambos casos, la muestra se colocó sobre el cristal del equipo y se realizó la medición mediante 32 scans (Fig. 31).

Las mezclas poliméricas fueron analizadas por reflectancia y transmitancia.

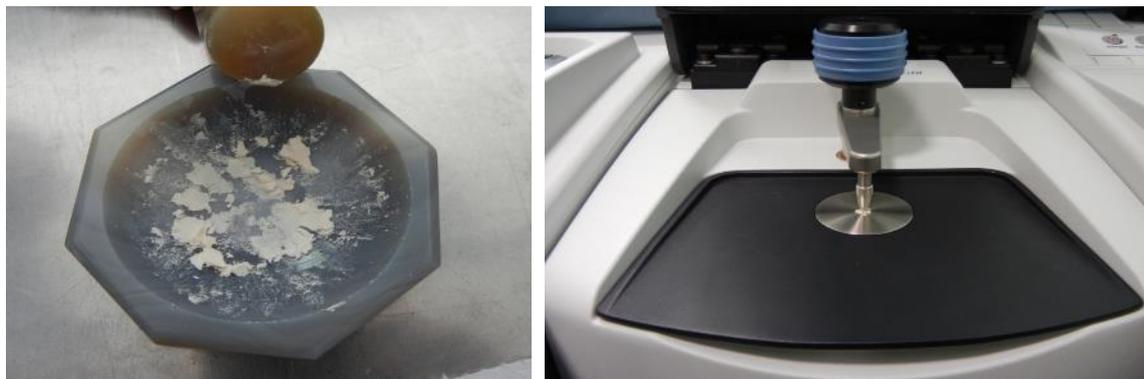


Fig. 31: RIC pulverizada (izq) y ensayo de FT-IR por ATR (der.) (CNEA).

2.9 PRUEBAS MECÁNICAS DE FLEXIÓN

Los ensayos se realizaron según las condiciones establecidas en la Norma ASTM D790 – 03 (2003) “*Standard Test Methods for Flexural Properties of Unreinforced and Reinforced Plastics and Electrical Insulating Materials*”. Esta norma establece los lineamientos para la preparación de la muestra o probeta y las condiciones de ensayo [92].

Los ensayos se llevaron a cabo en una máquina de ensayos mecánicos marca Instron, Modelo 5985 con una celda de 1 KN (Facultad de Ingeniería de la Universidad de Buenos Aires – FIUBA).

El método de flexión consistió en aplicar 3 puntos de carga en las probetas de sección rectangular, dos apoyos en los extremos de la probeta y una carga en el punto central entre los mismos.

Se analizaron probetas rectangulares termo moldeadas con valores promedios de 100 mm de largo, 12 mm de ancho y 3 mm de espesor. Cada probeta fue adecuadamente medida con calibre para ajustar los cálculos a las medidas exactas. La distancia entre los puntos de apoyo fue de 60 mm (Fig. 32). Las probetas se mantuvieron a una temperatura de 23 ± 2 °C y 50 ± 5 % de humedad relativa por no menos de 40 horas previo al ensayo. La velocidad de ensayo fue de 2 mm/min calculado según la ecuación 2 y hasta una extensión máxima de 10 mm según ecuación 3.

$$R = \frac{Z * L^2}{6 * d}$$

Ecuación 2

R: velocidad de ensayo (desplazamiento de la celda de carga) (mm/min)

L: distancia entre los puntos de apoyo (mm)

d: espesor de la probeta (mm)

Z: 0,01/min

$$D = \frac{r * L^2}{6 * d}$$

Ecuación 3

D: Deformación máxima de la sección central de la probeta (mm)

r: 0,05 mm/mm

L: distancia entre los puntos de apoyo (mm)

d: espesor de la probeta (mm)

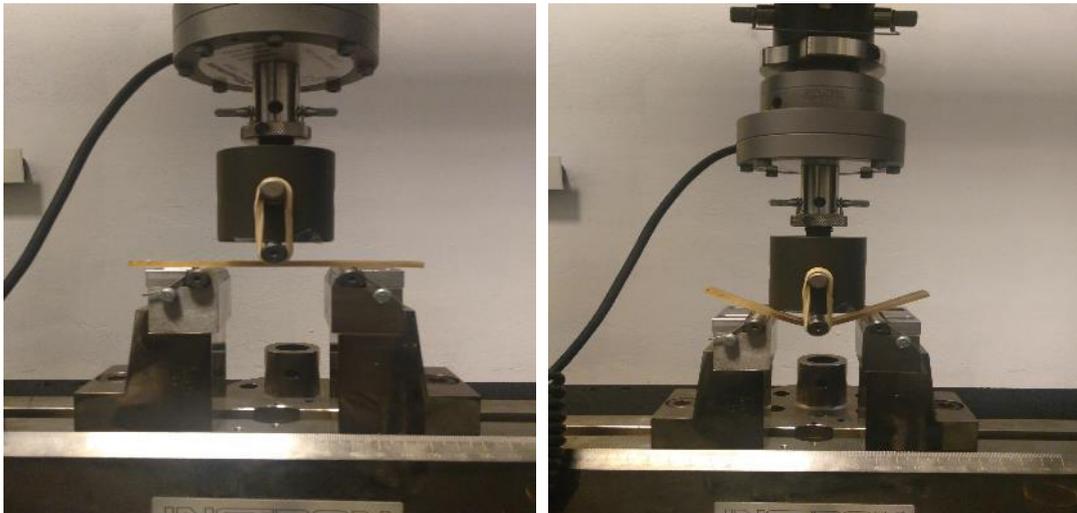


Fig. 32: Presentación de la probeta en la Instron, Modelo 5985 (FIUBA).

Se analizaron 10 probetas por cada combinación de material (LLDPE, RPE, HIPS), porcentaje de resina incluida (0, 10, 20 y 30) y tratamiento aplicado (sin irradiar e irradiado), según las condiciones de ensayo descritas anteriormente. Se evaluaron un total de 240 probetas.

Se obtuvieron resultados de carga máxima (N) según la extensión analizada y valores de módulo elástico de flexión (MPa). Este último calculado según la ecuación 4.

$$EB = \frac{L^3 * m}{4 * b * d^2} \quad \text{Ecuación 4}$$

EB: módulo de elasticidad (MPa)

L: distancia del soporte (60 mm)

b: ancho (mm)

d: espesor (mm)

m: pendiente de la porción lineal de la curva Carga - extensión (N/mm)

Para evaluar las diferencias estadísticas de los resultados de carga máxima y modulo elástico de flexión, se realizó un análisis de la varianza de un factor (ANOVA) y test de Tukey para la diferencia entre medias. Se consideró un nivel de confianza de 95% y una significancia estadística de $p < 0,05$. El software utilizado para este estudio fue el Statistica, versión 9.0.

2.10 PRUEBAS DE DURABILIDAD A LARGO PLAZO. CICLOS DE HUMEDAD – SEQUEDAD

Este análisis permitió evaluar la resistencia de los materiales a las tensiones erosivas naturales debidas a los ciclos repetitivos de humectación/ desecación, mediante la potencial pérdida de masa y modificación en el volumen de los mismos.

Se analizaron muestras de las mezclas de LLDPE, RPE y HIPS con RIC 0, 10, 20 y 30 % p/p sin cargar, irradiada y no irradiada.

A partir de los lineamientos de la Norma ASTM D4843 – 88 (2016) “*Standard Test Method for Wetting and Drying Test of Solid Wastes*” [93], las diferentes combinaciones de materiales, tratamientos y porcentajes de resina inmovilizadas, fueron sometidas por triplicado a 12 ciclos de humedad – sequedad. Las muestras fueron cortadas, a partir de probetas termo moldeadas, en dimensiones promedio de 1 x 1 x 0,3 cm (volumen medio de 0,3 a 0,4 cm³). Cada una fue medida con calibre y pesada en balanza analítica (0,0001 mg). Cada ciclo consistió en colocar las muestras en tubos Falcon de 50 mL con 20 mL de agua destilada durante 5 h a temperatura ambiente y luego de ser escurridas, se colocaron en estufa a 71 °C durante 42 h. Al finalizar cada ciclo, fueron nuevamente pesadas y medidas para determinar su volumen. Una vez registradas las medidas, se comenzó el ciclo siguiente hasta completar los 12 ciclos.

2.11 CAPACIDAD DE SWELLING

Se evaluó la capacidad de hinchamiento por absorción de agua o swelling de las probetas formuladas con resina de intercambio iónico. El ensayo se llevó a cabo con las mismas probetas utilizadas en el ensayo de lixiviación y se determinó el swelling según el tiempo máximo establecido para dicho ensayo (120 horas o 5 días).

Se analizaron por triplicado probetas de 1,2 x 1,3 x 0,3 cm de lado de las mezclas de LLDPE, RPE y HIPS con RIC 30 % p/p cargadas, irradiadas y sin irradiar, provenientes del ensayo de lixiviación. El ensayo se llevó a cabo mediante la evaluación del peso y el volumen de las probetas, según medición en balanza con sensibilidad 0,01 g y calibre, respectivamente. Las mediciones de peso y volumen de las muestras fueron realizadas al comienzo del ensayo, y luego de 5 días de sumergidas en agua ultrapura, al finalizar el ensayo de lixiviación. Se determinó la modificación del peso y volumen de cada probeta a partir de la ecuación 5. Además, se observó si las probetas mostraban algún agrietamiento, deformación o cualquier cambio relacionado con la absorción de agua.

$$\text{Incremento en volumen (o peso) (\%)} = \frac{\text{Volumen (o peso) humedo} - \text{Volumen (o peso) seco}}{\text{Volumen (o peso) seco}} \times 100 \quad \text{Ecuación 5}$$

2.12 ENSAYOS DE LIXIVIACIÓN

Los ensayos de lixiviación se llevaron a cabo con el objetivo de evaluar la capacidad del material inmovilizante, de evitar el paso de los cationes al ambiente. Este ensayo se llevó a cabo teniendo en cuenta los lineamientos de la Norma ANSI/ ANS-16.1-1986 (1986) “*American National Standard Measurement of the Leachability of solidified Low-Level Radioactive Waste by a Short-Term Test Procedure*” [94].

Las probetas fabricadas por termocompresión fueron cortadas con cutter en porciones promedio de 4 cm² de área (ecuación 6) y colocadas en tubos Falcon con 40 mL de solución lixivante. De esta manera se obtuvo una relación volumen de solución lixivante y área de la probeta de 10±2 cm, según recomendaciones de la norma (ecuación 7).

$$A = 2 \times (a \times b + a \times h + b \times h) \quad \text{Ecuación 6}$$

A: Área de la probeta (cm²)

a: ancho (cm)

b: largo (cm)

h: altura (cm)

$$\frac{V}{A} = 10 \pm 0,2 \text{ cm} \quad \text{Ecuación 7}$$

V: Volumen de solución lixivante (cm³)

A: área de la probeta (cm²)

Las probetas para lixiviación de las mezclas de LLDPE, RPE y HIPS con RIC 30% p/p cargada, irradiadas y no irradiadas, de 4 cm² de área, fueron colocadas en 40 mL de agua ultra pura a temperatura ambiente y a 70 rpm de agitación, durante diferentes períodos de tiempo. Los diferentes tiempos aplicados fueron 30 segundos, 2, 7, 24, 48, 72, 96 y 120 horas acumuladas. Transcurridos cada uno de los tiempos establecidos, el sobrenadante fue retirado y reemplazado nuevamente por agua ultrapura. Cada sobrenadante fue guardado en heladera con 1% de ácido nítrico para evitar la precipitación de los cationes durante su almacenamiento. La determinación de los cationes se llevó a cabo mediante FTRX.

Las probetas de cada mezcla y tratamiento se ensayaron por triplicado y la medición por FTRX para cada tiempo de lixiviación de cada probeta se realizó por duplicado. Las mezclas analizadas fueron las siguientes:

- LLDPE/ RIC 30 % cargada/ 0 kGy
- LLDPE/ RIC 30 % cargada/ 100 kGy
- RPE/ RIC 30 % cargada/ 0 kGy
- RPE/ RIC 30 % cargada/ 100 kGy
- HIPS/ RIC 30 % cargada / 0 kGy
- HIPS/ RIC 30 % cargada/ 100 kGy

Los resultados se calcularon como fracción lixiviada de cada catión en el tiempo establecido (ecuación 8) y se expresaron según la fracción lixiviada acumulada a lo largo de las 120 h de experimento (ecuación 9).

$$\text{Fracción lixiviada a tiempo } t = \frac{CL * V}{m} / C \quad \text{Ecuación 8}$$

CL: Concentración de catión lixiviado (mg/L)

V: Volumen de solución lixivante (L)

m: masa de RIC seca presente en la probeta sometida a lixiviación (g)

C: concentración inicial de cationes (mg/g) según cálculo de ecuación 1

$$\text{Fracción lixiviada acumulada} = \sum \text{Fracción lixiviada a tiempo } t \quad \text{Ecuación 9}$$

2.13 EVALUACIÓN ELEMENTAL MEDIANTE MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM – EDAX)

Las probetas de los diferentes materiales sometidos al proceso de lixiviación, una vez transcurrido el tiempo del ensayo, fueron secadas y observadas por microscopía electrónica de barrido con análisis de energía dispersiva de rayos X (SEM-EDAX en inglés). Equipo marca FESEM – FEI Inspect F50 (Fig. 33).



Fig. 33: Microscopio Electrónico de Barrido (SEM – EDAX) marca FESEM – FEI Inspect F50 (CNEA).

Esta metodología permite observar no solo la textura y características morfológicas de la muestra (SEM) sino que también nos da información de las variaciones composicionales de la muestra, no sólo a través de un microanálisis puntual o zonal, sino también mapeos de toda la muestra (EDAX).

El propósito de este estudio fue relacionar los resultados de lixiviación con la migración de los cationes a través del material mediante la observación por EDAX.

Las probetas fueron cortadas en dimensión apropiada para colocarlas en los portamuestras del SEM y luego metalizadas con oro para una mejor definición de la imagen. Se observaron las muestras a diferentes aumentos y se realizó un escaneo por 3 horas para cada muestra para determinar las proporciones elementales. Los resultados del EDAX fueron definidos a 100 x de magnificación y a 30 kV.

2.14 OTROS MATERIALES Y CONDICIONES ESTUDIADAS

Además del proceso discontinuo empleando el mezclador Brabender llevado a cabo para la preparación de las mezclas, se estudió un proceso continuo empleando una extrusora doble tornillo. A partir de esta metodología se estudiaron dos tipos de polímeros inmovilizantes, el LLDPE ya estudiado en el proceso discontinuo, y el polietileno de alta densidad (HDPE). Además, estos polímeros fueron mezclados con un copolímero comercial de estireno-butadieno (Kraton), empleado como material compatibilizante entre polietilenos (como LLDPE y HDPE) y compuestos estirénicos (como la RIC) para una mejor interacción entre estas estructuras.

El objetivo de este proceso de extrusión fue realizar una mayor producción de mezclas, en un único lote y mediante la peletización del filamento y obtener pellets homogéneos para la producción de probetas. Además, se evaluó la interacción entre los polímeros termoplásticos LLDPE y HDPE con la RIC, con la incorporación del compatibilizante Kraton.

2.14.1 Materiales

Se estudió el LLDPE, ya descrito en el proceso discontinuo (Tabla 8), un polietileno de alta densidad (HDPE) y un termopolímero comercial (Kraton) empleado como compatibilizante (Tabla 11 y 12, respectivamente).

Polietileno de alta densidad (HDPE): marca Braskem HC7260LS-L. Presenta una buena distribución de peso molecular confiriéndole baja tendencia a la deformación (Tabla 11). (www.braskem.com)

Tabla 11: propiedades de HDPE Braskem HC7260LS-L

Propiedades (HDPE Braskem HC7260LS-L)	Unidad	Valor
Índice de fluidez (190°C/ 2,16kG)	g/10 min	7,2
Densidad	g/cm ³	0,959
Resistencia a la tracción en el punto de fluencia (placa 2 mm)	MPa	30
Elongación en el punto de fluencia	%	7,5
Módulo de flexión Secante al 1% (placa 3 mm)	MPa	1350
Dureza Shore D (placa 6 mm)	-	64
Resistencia al impacto Izod 23°C (placa 3 mm)	J/m	35
Temperatura de ablandamiento Vicat a 10 N (placa 3 mm)	°C	126
Temperatura de deflexión térmica a 0,455 MPa (placa 3 mm)	°C	76

Kraton G1652 E: es un copolimero en bloque de estireno- etileno/butadieno-estireno (S-E/B-S) para aplicaciones que requieran alta dureza, resistencia UV y estabilidad al calor. Permite mejor sellado y mejorar la interacción entre materiales (Tabla 12). (www.kraton.com)

Tabla 12: propiedades de Kraton G1652 E

Propiedades (Kraton G1652 E)	Unidad	Valor
Fuerza de tracción	Mpa	31
Elongación a la ruptura	%	500
300 % Módulo	Mpa	4,8
Dureza Shore A	Shore A (10 sec)	69
Melt Flow Rate, 230 °C/ 5 kg	gms/ 10 min	6

El Kraton es un polímero elastomérico que da flexibilidad, mejor sellado y aumento en las propiedades mecánicas del producto final. Es un compuesto con mayor resistencia al calor, a productos químicos y efectos de erosión del clima. Se usa en general en la extrusión de termoplásticos que requieren larga vida útil.

2.14.2 Fundamento de la extrusora

Las mezclas se llevaron a cabo mediante un proceso continuo en una Extrusora Doble Tornillo marca WERNER & PFLEIDERER ZSK 25 WLE. El filamento fue enfriado en agua en una batea de enfriamiento y finalmente pelletizado en Pelletizadora, ambos marca CISCA.

El proceso de extrusión es una operación de transformación en la que un material fundido es forzado a atravesar una boquilla para producir un producto de sección transversal constante como un filamento. En el proceso de extrusión el polímero se alimenta en forma sólida y sale de la extrusora en estado fundido. Las funciones principales de la extrusora son el transporte del material sólido hacia la zona de fusión, fusión o plastificación del material, transporte o bombeo y presurización del material fundido, mezclado, desgasificado y conformado. Todas estas funciones no necesariamente se dan en un mismo proceso ya que por ejemplo el conformado puede darse en un proceso posterior y el desgasificado dependerá del equipo utilizado.

En una máquina extrusora los componentes principales son la tolva de alimentación para introducir el material en la máquina. Deben estar diseñadas de manera que proporcionen un flujo constante de material. El tornillo de extrusión puede ser simple o doble, como el empleado en este trabajo. Es una de las partes más importantes de la extrusora ya que transporta, calienta, funde y mezcla el material. La estabilidad del proceso y calidad del producto dependen de la configuración del mismo. El cilindro de calefacción es otro de los componentes de la extrusora, que alberga en su interior al tornillo. Finalmente, el cabezal o boquilla que se encuentra al final del cilindro de calefacción. En este trabajo la boquilla utilizada fue de forma circular dando origen a filamentos que finalmente fueron enfriados en una batea de agua para después ser pelletizado.

2.14.3 Preparación de las muestras por extrusora

El estudio de la interacción del Kraton con el LLDPE y HDPE se llevó a cabo mediante el mezclado en extrusora (proceso continuo). Se realizaron mezclas de cada polímero con 30 % p/p de RIC sin Kraton y con Kraton 3% p/p.

Las mezclas se prepararon en un vaso de precipitado de 2 L teniendo en cuenta una relación de pesos. La mezcla Polímero-RIC y Polímero-RIC-Kraton fue colocada directamente en la tolva de la extrusora para su procesamiento.

Se determinaron las condiciones de trabajo para poner en régimen la extrusora y para cada tipo de mezcla teniendo como objetivo lograr un proceso estable con la formación de un filamento continuo.

El filamento fue enfriado en batea de agua e inmediatamente pelletizado. Este pellet de tamaño homogéneo fue luego utilizado para realizar las probetas por termocompresión, previo secado 2 h a 70-80 °C y vacío. Las condiciones de prensa, la masa de mezcla requerida para formar las probetas y la temperatura, fueron evaluadas para cada condición.

Las probetas producidas, fueron analizadas por SEM para observar las características estructurales del material con la presencia del Kraton.

2.14.4 Evaluación por SEM de las probetas con Kraton

Debido a la diferencia entre las estructuras químicas de las RIC y las matrices termoplásticas empleadas, no se produce una buena interacción entre ambos materiales en las mezclas realizadas. Esto produce un encapsulamiento de la resina, sin una interacción óptima entre la matriz polimérica y la resina. Ante una sollicitación mecánica, la fractura del material inmovilizado podría inducir la liberación de la resina en el ambiente. Con el objetivo de mejorar la interacción entre la matriz polimérica inmovilizante y la RIC, una de las estrategias utilizadas en el ámbito de la formulación de mezclas de polímeros es la incorporación de compatibilizantes. El objetivo de la observación por microscopía, fue evaluar si la incorporación del compatibilizante Kraton daba lugar a una mezcla con una morfología que presentara una mejor interacción entre la RIC y el polímero inmovilizante, LLDPE o HDPE.

Las probetas de LLDPE/ RIC 30 %, LLDPE/ RIC 30 %/ K 3 %, de HDPE/ RIC 30 % y HDPE/ RIC 30 %/ K 3 %, fueron sometidas a fractura criogénica, en nitrógeno líquido, para ser observadas por SEM.

CAPÍTULO 3

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 SECADO DE LA RIC

Las resinas de intercambio catiónico cargadas y sin cargar fueron secadas en horno a 160 °C durante 8 horas de manera de obtener un producto con bajo contenido de humedad para poder ser mezclada con polímeros termoplásticos. Durante el secado, las resinas se fueron agitando a medida que transcurría el tiempo para evitar aglomeración de las pequeñas esferas y obtener una muestra homogénea. Luego del secado se observó una reducción del volumen de la resina en un 50 % aproximadamente y un 28 % de reducción en peso. Este último resultado fue obtenido a través de la técnica de termogravimetría que se verá más adelante. La Fig. 34 es una demostración de la reducción de volumen de la resina.

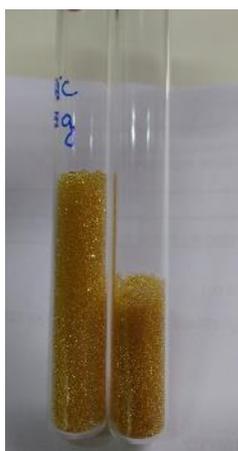


Fig. 34: Resina de intercambio catiónico sin secar (izq.) y secada a 160 °C (der.).

3.2 CARGA DE LA RESINA DE INTERCAMBIO CATIONICO

En la Tabla 15 se muestra la información a partir de la cual se obtuvieron los resultados del porcentaje real de carga de las RIC en base a su capacidad total y la composición de esa carga según el contenido de cada uno de los cationes estudiados. Estos resultados son necesarios para los cálculos posteriores de los ensayos de lixiviación. A partir de esta información se calculó la capacidad total teórica de moles de cationes que podrían ser absorbidos por la resina siendo este un total de 0,00238 moles de cationes/ g de RIC.

Luego, mediante la diferencia entre la concentración de cationes en la solución simulante antes de ser puesta en contacto con los 40 g de RIC y luego de 30 minutos de contacto (Tabla 16), se determinó la concentración real de cationes absorbidos por gramo de resina seca, dando como resultado 36,63 mg de Cs, 23,08 mg de Co, 22,19 mg de Ni y 40,07 mg de Sr (Tabla 17).

A partir de estos resultados, se calculó cuántos moles de cationes representaban esas masas, dando un resultado total de cationes absorbidos de 0,0015025 moles de cationes/ g RIC, valor que representa un 63% de la capacidad total de la RIC (Tabla 18).

Tabla 15: Información básica para el cálculo de resultados

Datos de origen	Unidad	Valor
Masa de resina cargada	Gramo (g)	40
Humedad relativa de la resina	%	28
Volumen de solución simulante	Litro	1
Capacidad de intercambio de la RIC	eq/L o mol/L	2,0
Peso húmedo según se comercializa	g/L	840
Concentración de cationes totales en moles/ g RIC (valor teórico)	Cationes/g RIC	$\frac{2 \frac{moles}{L}}{840 \frac{g}{L}} = 0,00238$
Peso molecular Cs ⁺	Gramo (g)	132,9
Peso molecular Co ²⁺	Gramo (g)	59,0
Peso molecular Ni ²⁺	Gramo (g)	58,7
Peso molecular Sr ²⁺	Gramo (g)	87,6

Tabla 16: Concentración de cationes en ppm de la solución simulante, antes y después de ser puesta en contacto con la resina.

t=0	Cs ⁺	Co ²⁺	Ni ²⁺	Sr ²⁺
	2056,00	872,00	858,00	1379,00
	1966,00	832,00	814,00	1249,00
	1856,00	804,00	754,00	1148,00
	1590,00	778,00	733,00	1301,00
Promedio	1867,00	821,50	789,75	1269,25
Desvest	201,97	40,25	56,99	96,89

t=30	Cs ⁺	Co ²⁺	Ni ²⁺	Sr ²⁺
	754,10	155,00	149,50	116,70
	857,50	158,80	155,50	119,10
	788,50	157,30	149,00	114,00
	847,80	155,20	148,40	110,60
Promedio	811,98	156,58	150,60	115,10
Desvest	49,18	1,81	3,30	3,65

Tabla 17: Cálculo de la concentración de cada catión en mg CAT/g RIC y moles de CAT/g RIC.

mg CAT/g RIC

Cs ⁺	Co ²⁺	Ni ²⁺	Sr ²⁺
$\frac{(1867 - 811.98) * 1}{40 * (1 - 0.28)}$	$\frac{(821.50 - 156.58) * 1}{40 * (1 - 0.28)}$	$\frac{(789.75 - 150.6) * 1}{40 * (1 - 0.28)}$	$\frac{(1269.25 - 115.10) * 1}{40 * (1 - 0.28)}$
36,63	23,09	22,19	40,07

Moles de CAT/ g RIC

$\frac{36.63}{1000 * 132.9}$	$\frac{23.09}{1000 * 59}$	$\frac{22.19}{1000 * 58.7}$	$\frac{40.07}{1000 * 87.6}$
0,00027564	0,00039132	0,00037807	0,00045747

Tabla 18: Cálculo del porcentaje de RIC cargada según su capacidad máxima

Cálculo de carga real de RIC	Moles de CAT/ g RIC
Cs ⁺	0,00027564
Co ²⁺	0,00039132
Ni ²⁺	0,00037807
Sr ²⁺	0,00045747
Total moles de CAT/ g RIC. Valor real	0,0015025
Capacidad total de carga en moles de cationes/ g RIC. Valor teórico	0,00238
% de RIC cargada (Valor real*100/valor teórico)	63,13

3.3 PREPARACIÓN DE PROBETAS

Se prepararon probetas a partir de las mezclas obtenidas en Brabender de LLDPE, RPE y HIPS con 0, 10, 20 y 30 % de RIC seca y sin cargar con cationes. También se realizaron probetas de los diferentes polímeros con RIC 30% seca y cargada, para ser utilizadas en los ensayos de lixiviación, SEM-EDAX y swelling.

Las condiciones de prensa y la masa utilizada para la fabricación de las probetas rectangulares termomoldeadas se evaluó según el polímero. Para las mezclas de LLDPE y RPE con RIC se definió una masa de 5,5 g de mezcla y para HIPS de 6,0 g.

Las condiciones de prensa se definieron de la siguiente manera:

T: según el polímero. LLDPE 180 °C/ RPE 180 °C/ HIPS 220 °C

t₁: 4 min. (acercamiento de las dos planchas calefactoras sin ejercer presión)

t₂: 1 min. a 20 bar de presión

t₃: 1 min. a 40 bar de presión

t₄: 1 min. a 60 bar de presión

t₅: 1 min. a 80 bar de presión

t₆: 1 min. a 100 - 120 bar de presión

t_{enfriamiento}: 10 min. de circulación de agua de grifo.

La optimización de las condiciones de masa necesaria para realizar las probetas y condiciones de prensa, fue lograda luego de la evaluación de varios desperfectos encontrados en las probetas. Algunos de ellos fueron insuficiente cantidad de masa, desplazamiento de la resina hacia un lado

de la probeta (Fig. 35), burbujas (Fig. 36), contracción del material según se utilizara PET o teflón como lámina desmoldante (Fig. 37), adhesión de la lámina desmoldante de PET a las probetas de HIPS por las altas temperaturas utilizadas (Fig. 38).

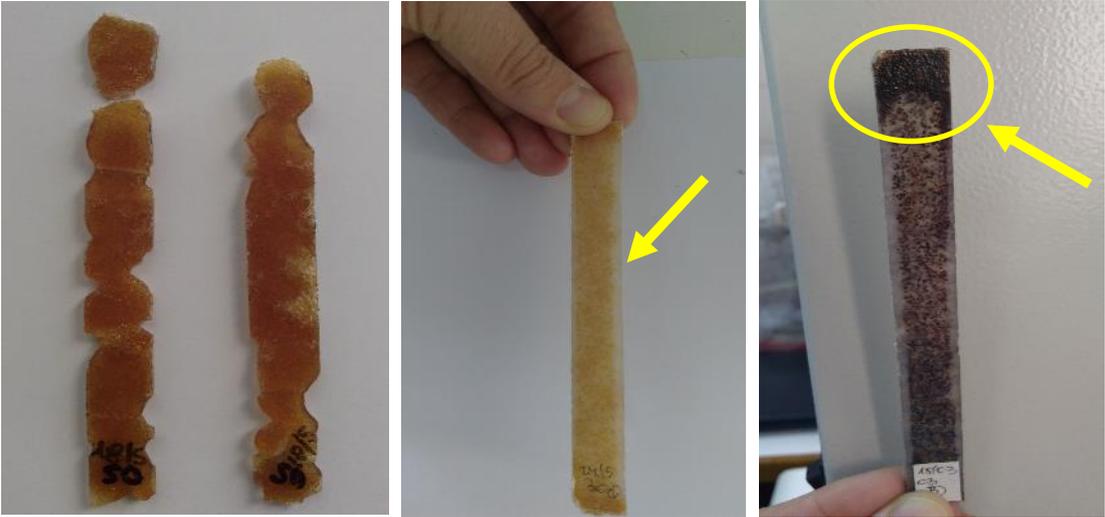


Fig. 35: Probetas con falta de masa (izq.) y desplazamiento de la resina (centro y der.)

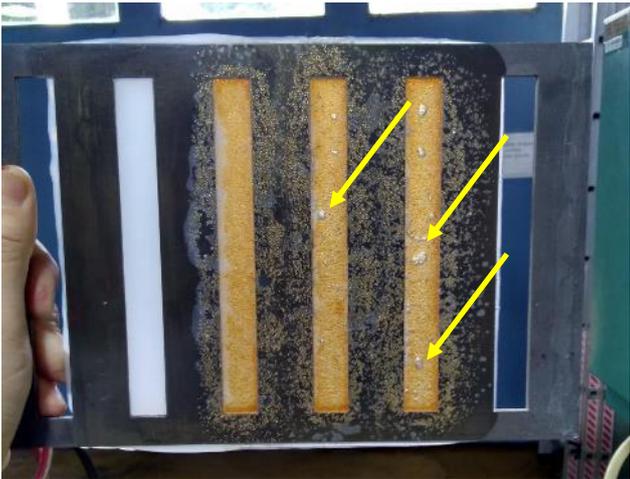


Fig. 36: Probetas con burbujas

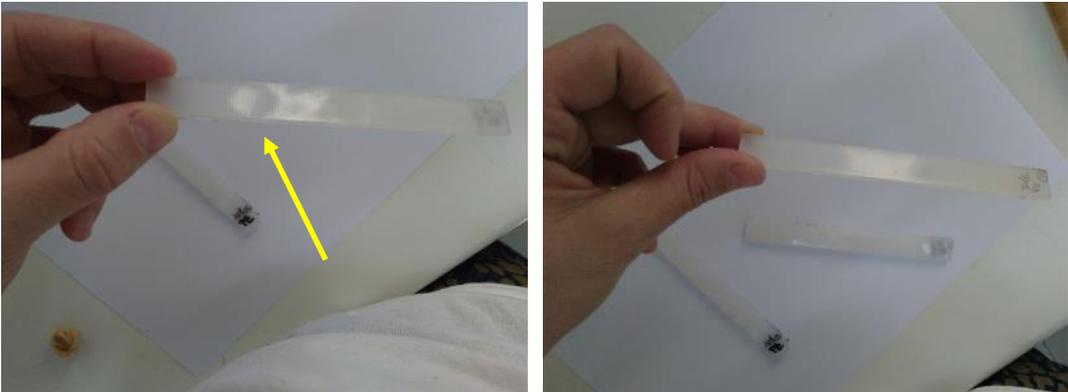


Fig. 37: Probetas con contracción del material (izq.) y sin contracción (der.)



Fig. 38: Probetas de HIPS con lamina de PET adherida.

Como resultado de estos ensayos, se determinaron las masas y condiciones de prensa descriptos anteriormente. Las láminas desmoldantes fueron PET para LLDPE y RPE ya que de esta manera se evitó la contracción del material y láminas desmoldantes de teflón para HIPS ya que la alta temperatura de trabajo con este material produjo la adhesión del PET a la probeta. Todas las probetas con algún desperfecto fueron descartadas. La Fig. 39 muestra ejemplos de probetas de LLDPE y HIPS obtenidas.

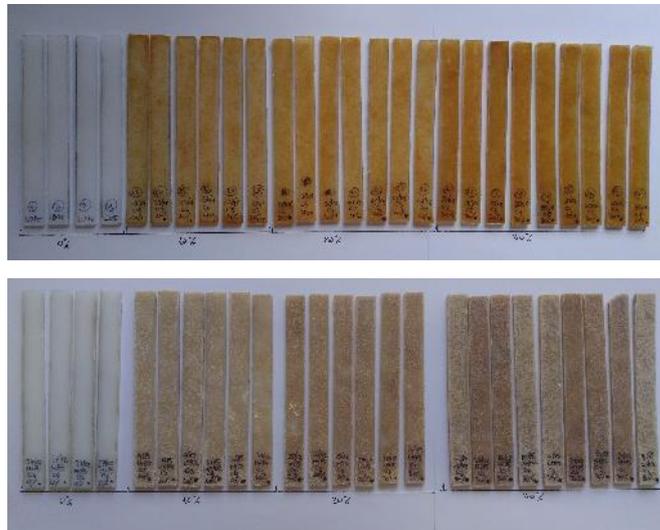


Fig. 39: Probetas de mezclas de LLDPE (arriba) y de HIPS (abajo) con diferentes % de RIC

3.4 IRRADIACIÓN DE LAS MUESTRAS

Se irradiaron probetas de las mezclas de LLDPE, RPE y HIPS con 0, 10, 20 y 30 % p/p de RIC seca y sin cargar y los mismos polímeros con RIC 30 % p/p seca y cargada. También se irradió la RIC tal como se comercializa, sin ningún tratamiento de secado o de carga.

La irradiación de las muestras a 100 kGy se realizó a temperatura ambiente, una distancia a la fuente de ^{60}Co de 15 cm, con rotación por el espesor de la muestra, durante un tiempo de 4 h y una tasa de dosis de 23,8 kGy/h. Se obtuvo una uniformidad de dosis de 1,05 según el mapeo dosimétrico realizado, con una dosis mínima de 97,3 kGy y una dosis máxima de 102,3 kGy, según el informe dosimétrico realizado por el Laboratorio de Dosimetría de Altas Dosis del Centro Atómico Ezeiza.

La selección de dicha dosis de irradiación (100 kGy), está relacionada con la dosis acumulada que puede recibir el material inmovilizante según las características de las RII de las centrales nucleares de Argentina. Según la información provista por operadores y reguladores, estas resinas emiten una dosis de 20 mSv/h. Sin tener en cuenta el decaimiento de los radioisótopos con el tiempo y asumiendo que, en 300 años, que es el tiempo requerido de vigilancia institucional para un residuo de mediana actividad como las RII, la dosis acumulada de estas resinas, y por ende la recibida por su material inmovilizante, será de aproximadamente 50 kGy. Para ser más rigurosos en la selección de la dosis, se decidió aplicar el doble de irradiación.

3.5 CARACTERIZACIÓN TÉRMICA DE LOS MATERIALES POR TGA Y DSC

Se analizaron por TGA las RIC sin secar, irradiada y sin irradiar, así como también la RIC seca a 160 °C. Los diferentes polímeros LLDPE, RPE y HIPS procesados por Brabender y sin RIC, irradiados y sin irradiar, se analizaron por TGA y DSC (Tabla 19).

Tabla 19: ensayos realizados en RIC y en los diferentes polímeros procesados por Brabender LLDPE, RPE y HIPS.

	TGA	DSC
MEZCLAS Y SUS TRATAMIENTOS		
RIC sin secar	X	-
RIC 160 °C	X	-
RIC 100 kGy	X	-
LLDPE/ RIC 0%/ 0 kGy	X	X
LLDPE/ RIC 0%/ 100 kGy	X	X
RPE/ RIC 0%/ 0 kGy	X	X
RPE/ RIC 0%/ 100 kGy	X	X
HIPS/ RIC 0%/ 0 kGy	X	-
HIPS/ RIC 0%/ 100 kGy	X	-

Los resultados de TGA para la RIC sin secar y secada a 160 °C, en atmósfera de aire y atmósfera de argón se muestran en la Fig. 40 y Fig. 41. En la Fig. 40 se observa el termograma en atmósfera de aire de la RIC sin secar (RIC RT) con 4 caídas de peso. La primera (Fig. 40-a) relacionada con la pérdida de agua entre 0 y 200 °C indicando un 28 % de humedad de la resina. Una segunda (Fig. 40-b) caída de peso alrededor de 300 °C debido a la pérdida de grupos funcionales sulfonatos. La tercera caída de peso (Fig. 40-c) a 400 °C aproximadamente, se debe a la despolimerización de la molécula y finalmente en la cuarta etapa (Fig. 40-d) entre 800 y 900 °C la completa oxidación de la RIC. Estos resultados se condicen con los presentados por otros autores [33-36]. El termograma de la RIC seca (RIC 160 °C) presenta solo 3 caídas de peso, iguales a la resina sin secar (Fig. 40-b, c y d). Sin embargo, no está presente la caída de peso relacionada con la pérdida de agua entre 0 y 200 °C (Fig. 40-a). Como se puede observar, solo un 2 % aproximadamente de agua remanente permanece luego del secado a 160 °C.

En la Fig. 41 se observa el termograma en atmósfera inerte de argón de la RIC sin secar (RIC RT) donde se observan tres caídas de peso. Así como se observó en atmósfera de aire, la primera (Fig. 41-a) está relacionada con la pérdida de agua, la segunda (Fig. 41-b) con la pérdida de grupos funcionales y la tercera (Fig. 41-c) con la despolimerización del polímero. El termograma de la RIC seca (RIC 160 °C) en atmósfera inerte presenta sólo dos caídas de peso, iguales a la RIC sin secar (Fig. 41-b y c), pero no la caída de peso relacionada con pérdida de agua (Fig. 41-a). En ninguno de estos termogramas se observó la etapa de oxidación y pérdida total de masa presente en atmósfera de aire (Fig. 40-d). Debido a no ser una atmósfera oxidante, permanece un 20 % aproximadamente del peso total analizado.

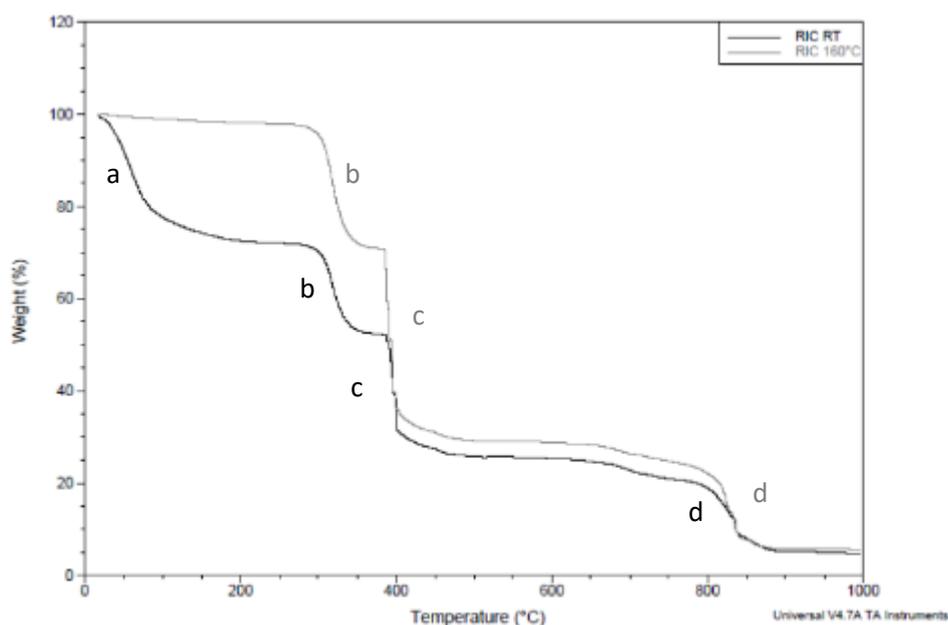


Fig. 40: TGA de RIC en atmósfera de aire seca a 160 °C (RIC 160 °C) y sin secar (RIC RT).

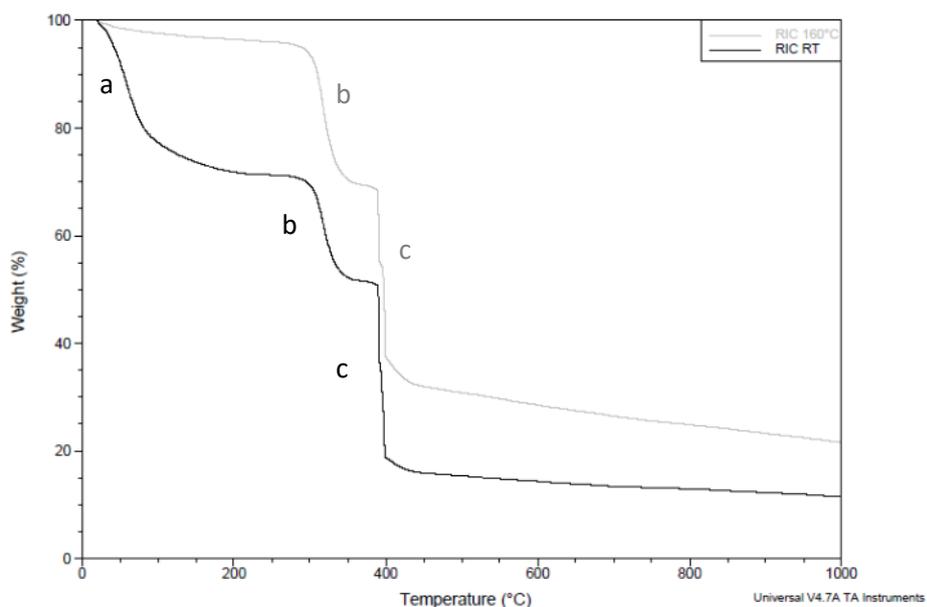


Fig. 41: TGA de RIC en atmósfera de argón seca a 160 °C (RIC 160 °C) y sin secar (RIC RT).

El análisis del termograma de la RIC sin secar, irradiada (RIC 100) y sin irradiar (RIC 0) en atmósfera de aire obtenido por TGA, no muestra diferencias considerables entre la resina irradiada y sin irradiar (Fig. 42). En este caso la irradiación de la RIC se llevó a cabo en estado húmedo para potenciar el efecto de la radiación. La radiación gamma produce sobre un material efectos directos e indirectos. En el primer caso, actuando directamente sobre la estructura molecular de la resina y en el segundo caso a través de los radicales libres del agua, formados por efecto de las radiaciones sobre el agua retenida en la resina [95-98].

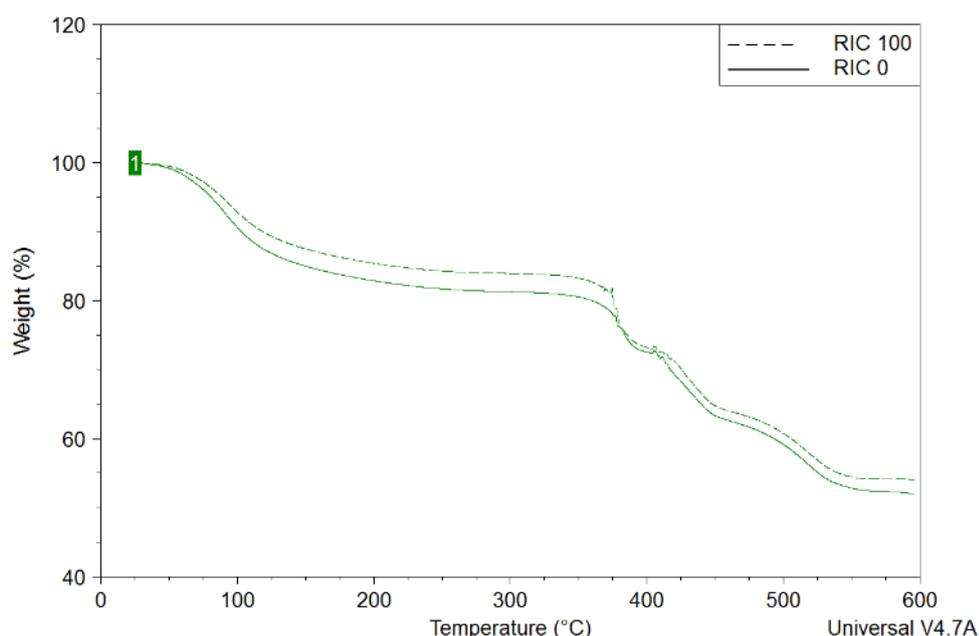


Fig 42: TGA de RIC sin secar, irradiada (RIC 100) y sin irradiar (RIC 0)

Los polímeros termoplásticos LLDPE, RPE y HIPS procesados por Brabender sin incorporación de RIC, irradiados y sin irradiar, fueron analizados por DSC y TGA, en atmósfera inerte de nitrógeno según Norma ASTM D3418-15 como se describió previamente (Fig. 43).

El termograma obtenido por DSC para LLDPE muestra un pico endotérmico de fusión a 127,96 °C para el polímero sin irradiar y de 126,44 °C para el irradiado, considerándose no relevante entre ambos (Fig. 43-a izq.). El análisis del termograma por TGA tampoco muestra diferencias considerables entre el material irradiado y sin irradiar, las curvas se encuentran solapadas. La descomposición del material comenzó alrededor de los 450 °C (Fig. 43-a der.).

En el termograma obtenido por DSC para RPE se pueden observar dos picos de fusión, 114,29 y 124,74 °C para el material sin irradiar y 114,17 y 123,93 °C para el polímero irradiado (Fig. 43-b izq.). La presencia de dos temperaturas de fusión puede ser asignada a la composición del material reciclado. En el termograma obtenido por TGA del RPE se observa una pequeña diferencia en la temperatura de iniciación de descomposición del RPE no irradiado respecto del irradiado, siendo menor en este último caso, también alrededor de los 450 °C (Fig. 43-b der.).

Los termogramas del HIPS obtenidos por TGA, no mostraron diferencias entre el material irradiado y sin irradiar y la temperatura de descomposición del material fue a los 400 °C (Fig. 43-c der.).

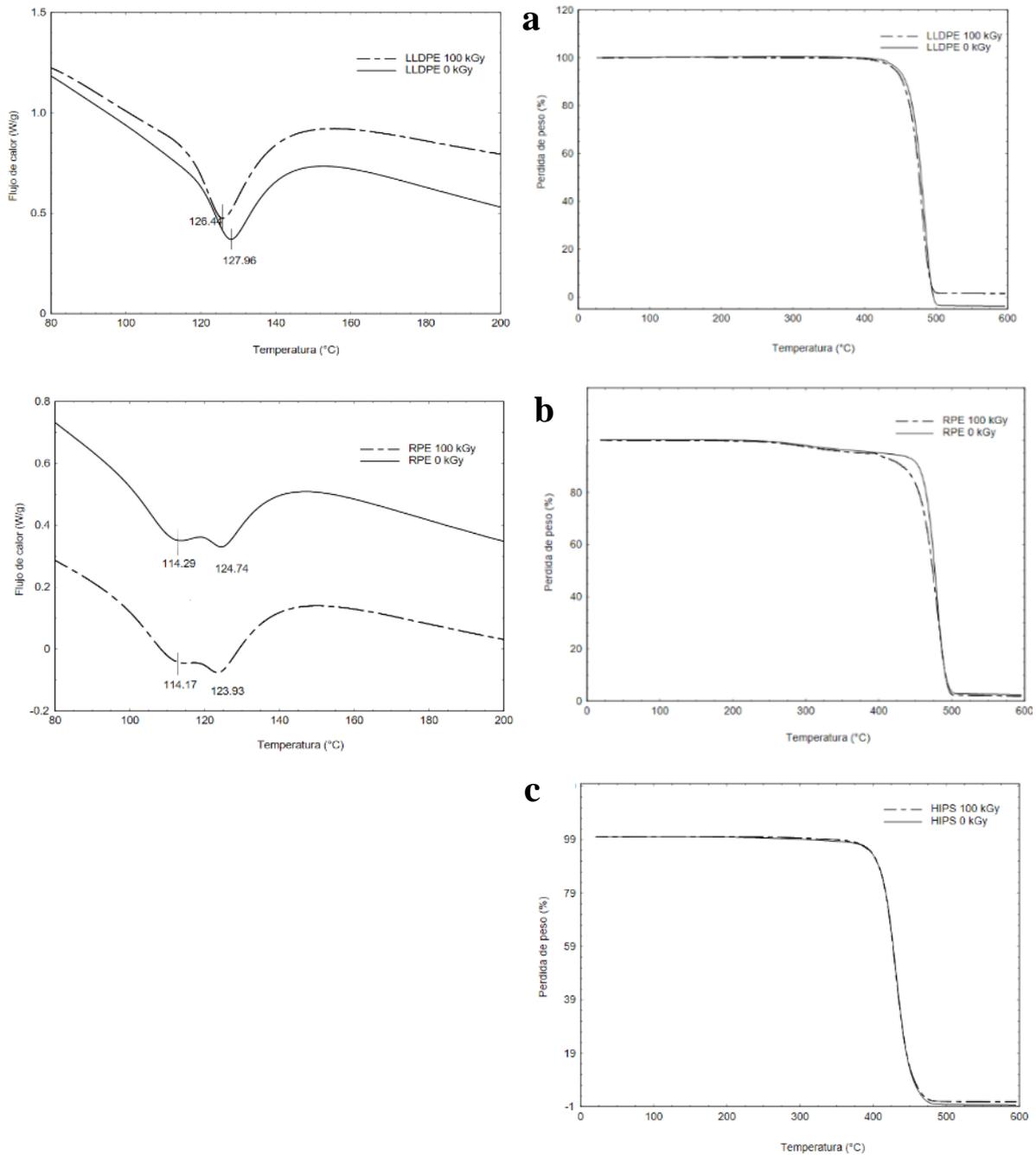


Fig. 43: Comparación DSC (izq.) y TGA (der.) de los polímeros a) LLDPE, b) RPE y c) HIPS procesados por Brabender sin la incorporación de RIC, irradiado y sin irradiar.

Además de haberse analizado por TGA y DSC los polímeros procesados por Brabender como se mostró en la Fig. 43, también se analizaron pellets de los polímeros sin procesar, tal como se comercializa. No se observaron diferencias considerables en los resultados obtenidos por DSC y TGA. Esta comparación permitió inferir que las condiciones de procesamiento empleadas para la obtención de las mezclas polímero/ RIC no produjo ninguna modificación en las características térmicas del polímero original.

La Fig. 44 muestra los termogramas obtenidos por TGA de los diferentes polímeros, sin irradiar e irradiados. No se observaron diferencias entre los dos polietilenos, pero sí entre estos y el HIPS, que comienza a degradarse 50 °C antes que el LLDPE y RPE. Esta diferencia se debe exclusivamente al comportamiento térmico en función de la composición química del polímero. Esta información es importante al momento de decidir qué material utilizar según las condiciones futuras a las que pueden estar sometidos.

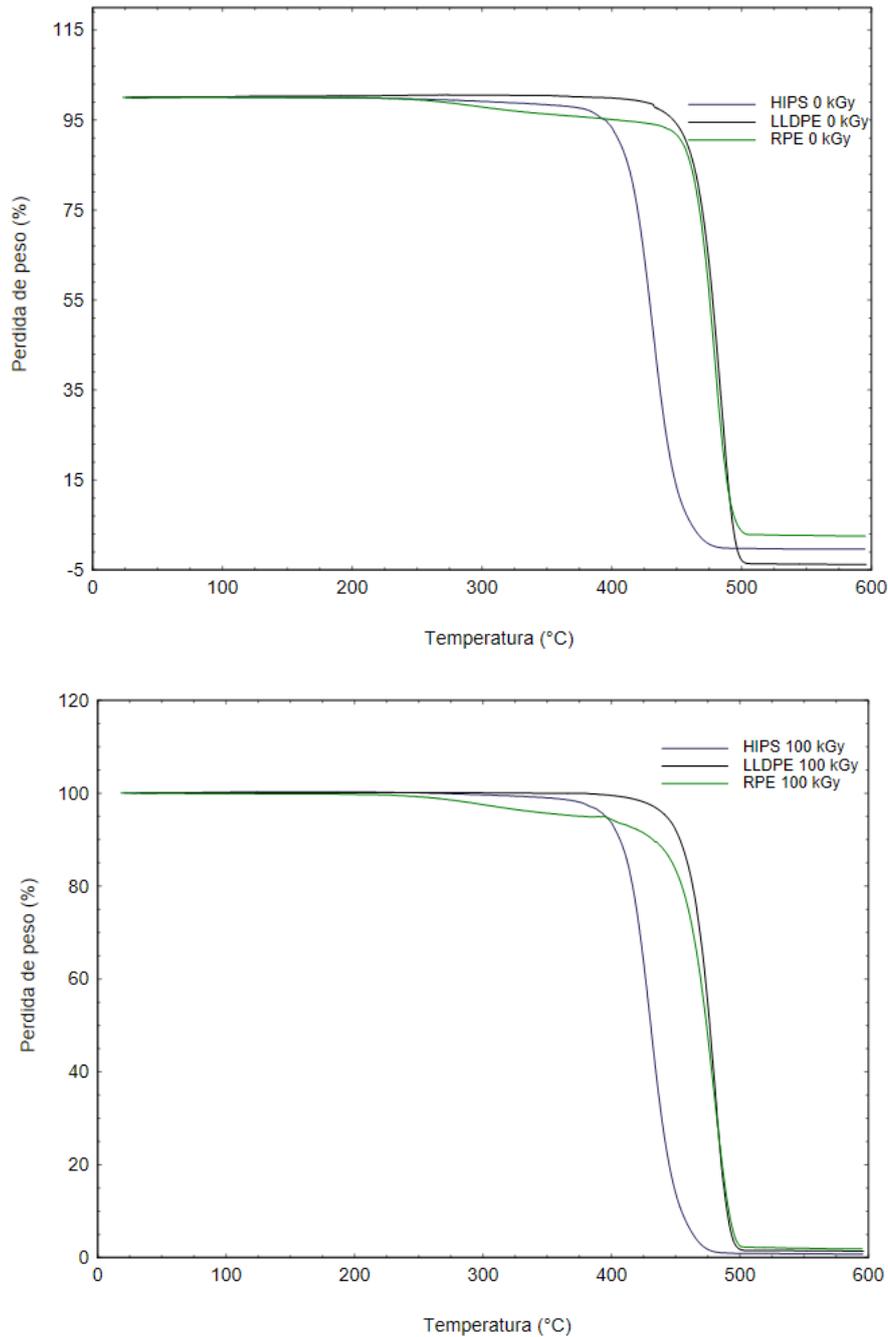


Fig. 44: Comparación TGA de los polímeros LLDPE, RPE y HIPS procesados por Brabender, sin irradiar (arriba) e irradiados (abajo).

No se muestran en este trabajo los TGA y DSC de las mezclas de los polímeros procesados por Brabender con RIC 10, 20 y 30 % p/p, irradiados y sin irradiar. La complejidad de los termogramas de dichas mezclas no permitió una clara visualización donde se pudiera detectar un potencial efecto producto de la radiación, como sí pudo hacerse con los materiales por separado (Fig. 42 y 43).

3.6 CARACTERIZACIÓN QUÍMICA DE LOS MATERIALES POR FTIR

Se analizaron los espectros obtenidos por FTIR de las RIC sin secar y de los materiales LLDPE, RPE y HIPS procesados por Brabender, sin irradiar e irradiados, con el objetivo de detectar posibles efectos de la radiación sobre dichos materiales. El FTIR también permitió la identificación del material reciclado RPE, mediante la comparación con librería de datos de materiales conocidos.

El espectro de la RIC (Fig. 45) presentó un pico ancho a 3500 cm^{-1} asignada a los grupos OH- de la molécula de agua ligada en la resina, entre 2900 y 3100 cm^{-1} uniones CH de las cadenas alifáticas, a 1700 cm^{-1} anillos aromáticos. Finalmente, en la zona llamada de huella digital, por ser la zona donde se encuentran estructuras más específicas (bajas longitudes de onda), se observaron los picos de los grupos sulfónicos de la resina catiónica entre $1300 - 700\text{ cm}^{-1}$ [99]. No se observaron diferencias entre el material sin irradiar e irradiado. Esta técnica permitió no solo evaluar el efecto del tratamiento por irradiación sobre las RIC, sino también, confirmar la estructura molecular según descripción del fabricante.

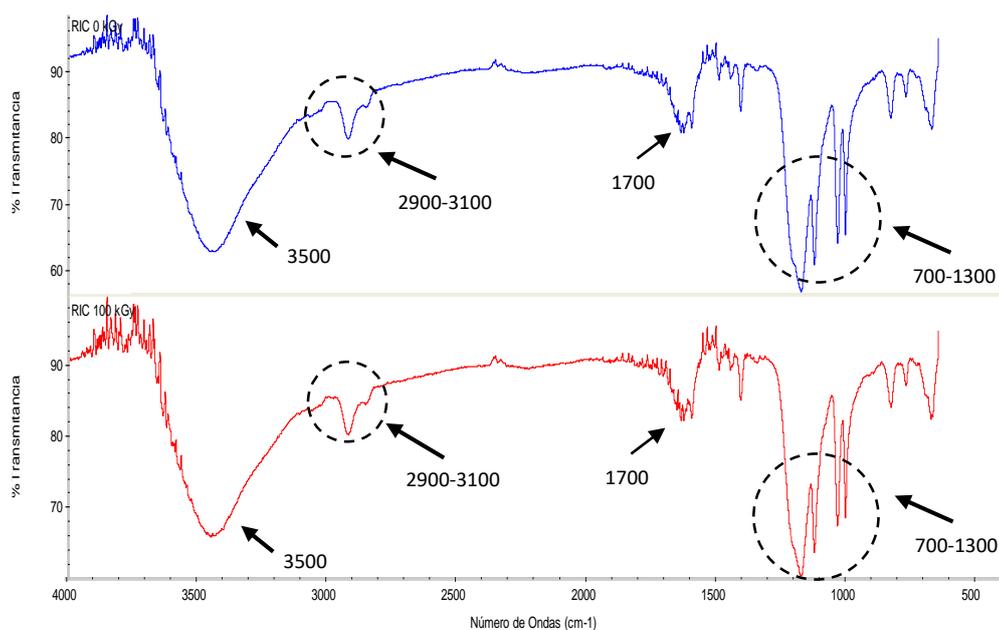


Fig. 45: Espectro FTIR por reflectancia de RIC sin secar, sin irradiar (azul) e irradiada (rojo).

En la Fig. 46 se observan los espectros FTIR obtenidos por transmitancia del LLDPE procesado por Brabender, sin irradiar e irradiado y no se observaron diferencias considerables entre ambos. Los picos de $2800 - 2900 \text{ cm}^{-1}$ corresponden a uniones $-\text{CH}_2-/ \text{CH}$, 1500 cm^{-1} a $-\text{CH}=\text{H}$ y 700 cm^{-1} a $-\text{CH}_2-$ que, según comparación con librería de datos, son señales típicas de un polietileno. La mayor intensidad de los picos en las muestras irradiadas se debe a mayor cantidad de muestra analizada respecto a la no irradiada. No se observan picos adicionales relacionados con un proceso oxidativo producto de la irradiación, como son los grupos carbonilos, para este tipo de materiales.

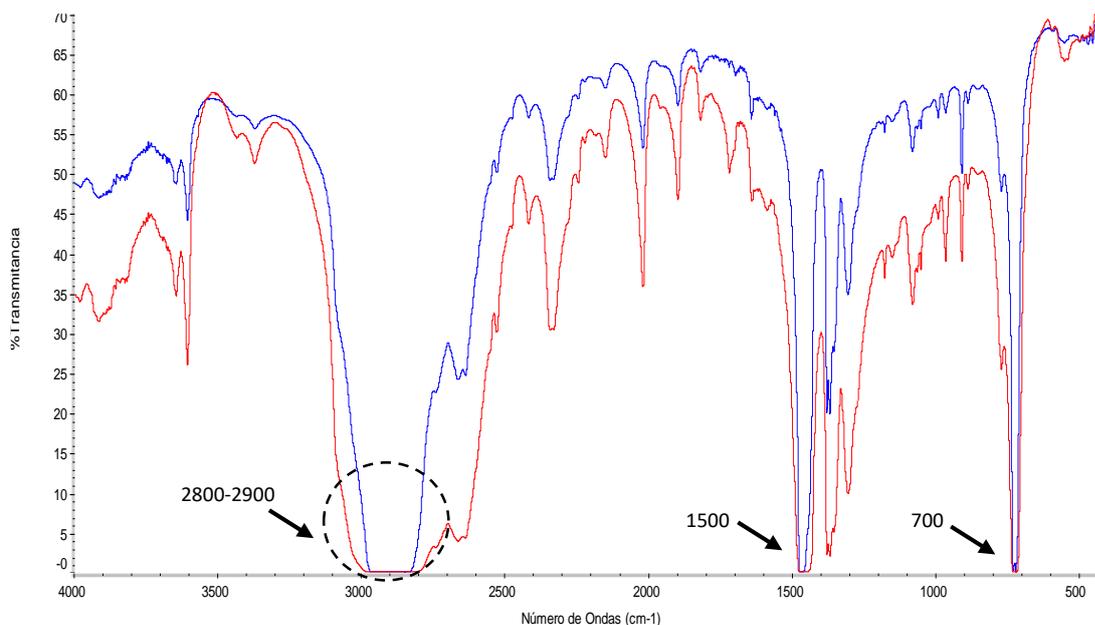


Fig. 46: Espectro FTIR por transmitancia de LLDPE procesado por Brabender, sin irradiar (azul) e irradiado (rojo).

El RPE procesado por Brabender fue analizado por FTIR para su identificación (Fig. 47) y para determinar posibles efectos producto de la irradiación (Fig. 48).

En la Fig. 47 se observa un espectrograma del RPE (rojo) y un polietileno de referencia (azul). El espectrograma por transmitancia del RPE para su identificación, presentó bandas de $2800 - 2900 \text{ cm}^{-1}$ correspondientes a uniones $-\text{CH}_2-/ \text{CH}$, 1500 cm^{-1} a $-\text{CH}=\text{H}$ y 700 cm^{-1} a $-\text{CH}_2-$, siendo estas bandas asignables a etileno polimerizado. A su vez se observaron otras bandas de intensidad relativa apreciable, que no se encuentran en espectros de referencia de polietileno de las librerías de datos. Las bandas correspondientes a otras estructuras no relacionadas con el polietileno posiblemente provengan de la composición correspondiente a un material reciclado y/o diferentes aditivos que podrían estar contenidos en el material plástico.

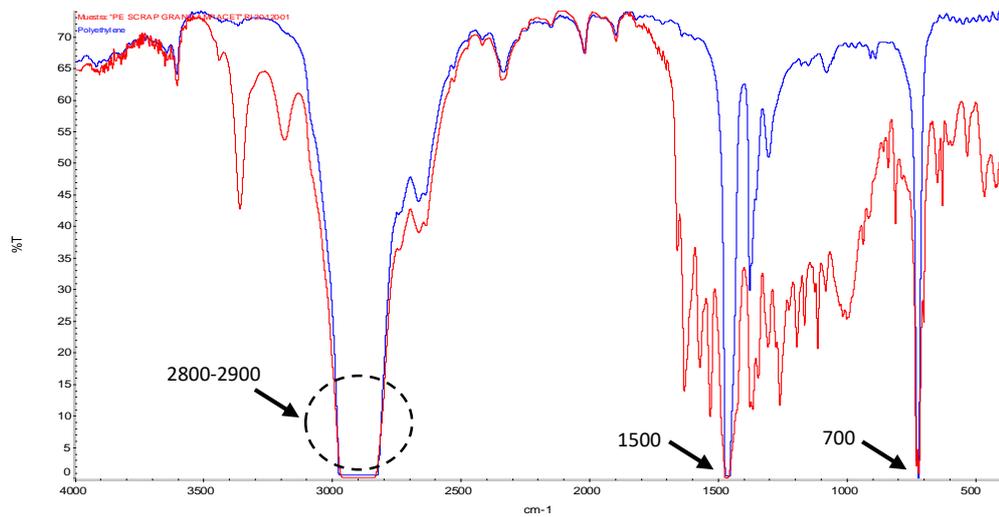


Fig 47: Espectro FTIR por transmitancia del RPE procesado por Brabender (rojo) y de un polietileno de referencia (azul).

En la Fig. 48 se observa el espectrograma por transmitancia del RPE sin irradiar (azul) e irradiado (rojo). Los picos de $2800 - 2900 \text{ cm}^{-1}$ corresponden a uniones $-\text{CH}_2-$ / CH , 1500 cm^{-1} a uniones $-\text{CH}=\text{H}$ y 700 cm^{-1} a $-\text{CH}_2-$. Como se mencionó en los espectros de identificación del RPE de la Fig. 47, las demás bandas corresponden a estructuras de un material reciclado y posibles aditivos provenientes de los mismos. Los espectros de RPE sin irradiar e irradiado se solapan perfectamente, sin diferencias entre los mismos. No se observan picos adicionales como producto de enlaces generados por efecto de las radiaciones.

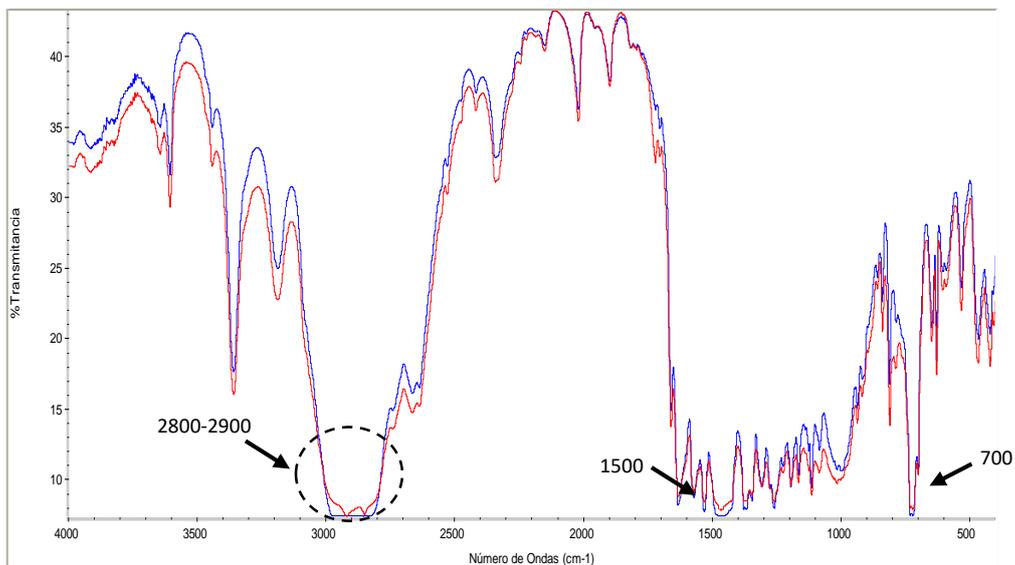


Fig 48: Espectro FTIR por transmitancia de RPE procesado por Brabender, sin irradiar (azul) e irradiado (rojo).

En la Fig. 49, se puede observar el espectrograma por transmitancia del HIPS procesado por Brabender. Este material tampoco presentó diferencias entre el polímero irradiado (rojo) y sin irradiar (azul). A una longitud de onda de $3000 - 3100 \text{ cm}^{-1}$ se observan las uniones de los grupos

aromáticos, a $2800 - 2900 \text{ cm}^{-1}$ las uniones $-\text{CH}_2-/ \text{CH}$ y a 1600 cm^{-1} las uniones $-\text{CH}=\text{H}$. Estas señales, son coincidentes con las señales relacionadas con HIPS según la librería de datos del equipo.

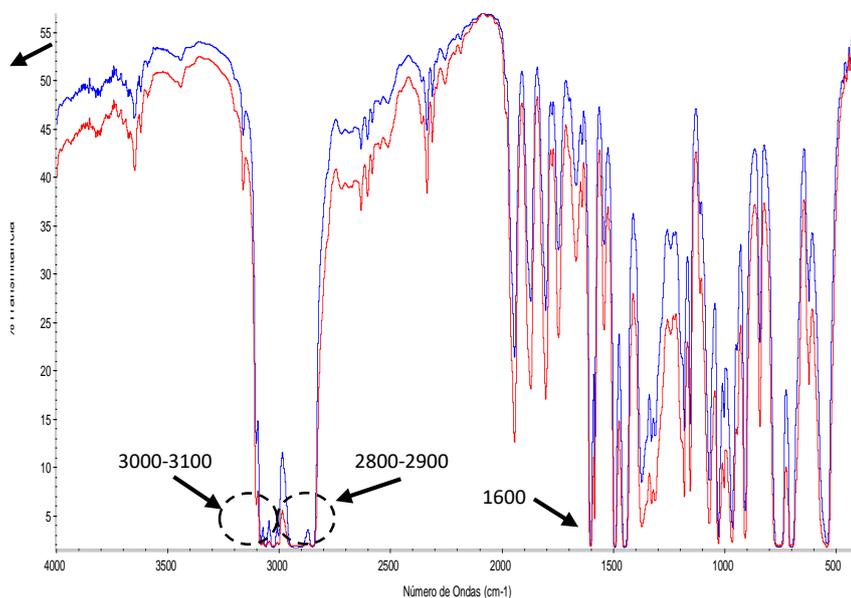


Fig. 49: Espectro FTIR por transmitancia de HIPS procesado por Brabender, sin irradiar (azul) e irradiado (rojo).

Los ensayos realizados empleando técnicas de análisis por TGA, DSC, FTIR y mecánicas, son algunas de las más conocidas para evaluar el efecto de diferentes tratamientos sobre los polímeros termoplásticos, entre otros. Permiten evaluar la formación o desaparición de diferentes grupos funcionales según el tratamiento, modificaciones en las temperaturas de fusión y/o transición vítrea, modificaciones en las temperaturas de degradación del polímero, según se produjera escisión de cadenas poliméricas o crosslinking de la misma y modificaciones en las propiedades mecánicas.

El tratamiento principal llevado a cabo en todas las mezclas fue la irradiación a 100 kGy que puede producir cambios tanto químicos como físicos en dichos materiales.

Los cambios químicos dependen fuertemente de la estructura polimérica. Algunos de ellos son la evolución de gases, donde el hidrógeno es el más importante ya que es el más liviano, creación de dobles uniones, corte de uniones $\text{C}-\text{C}$, formando compuestos de menor peso molecular y reacciones radical-radical formando moléculas de mayor tamaño (crosslinking) [100]. La evolución de gases y la presencia de dobles uniones ocurren en casi todos los polímeros. El corte de cadenas de las macromoléculas reduce su peso molecular y por ende su resistencia mecánica.

Por otro lado, la combinación de radicales, genera el fenómeno de entrecruzamiento o crosslinking que aumenta el peso molecular del material.

En el caso particular del polietileno, el entrecruzamiento, que se produce en las zonas amorfas del polímero, es muy superior al corte de cadenas, en el comienzo del proceso. El entrecruzamiento producido por la radiación se suele utilizar para mejorar su resistencia al desgaste, la termofluencia y la eficiencia como material aislante del calor. Comparado con otros plásticos es muy resistente a la radiación [95, 100]. El trans-vinileno en el polietileno, representa la formación, debida a un proceso por radiación, de una instauración o unión doble en la cadena del polímero. Este grupo es detectable por FTIR a una longitud de onda de 966 cm^{-1} . En los polietilenos de alta densidad, utilizados como dosímetros, la formación de este grupo se incrementa con la dosis en forma lineal, sin embargo, a dosis elevadas comienza su destrucción [101]. La formación de gas hidrógeno, también común en la irradiación de polietilenos, está directamente relacionada con la formación de entrecruzamientos y formación de insaturaciones en la estructura molecular del polímero. Los polietilenos son muy resistentes a la radiación, y los de menor densidad aún más resistentes que los de alta densidad [102-103].

En los polímeros con estireno como el HIPS, la resistencia a la radiación es aún mayor debido a la presencia de grupos aromáticos y su capacidad de resonancia ante la presencia de radicales libres formados por la incidencia de la radiación [104].

3.7 PROPIEDADES MECÁNICAS EN FLEXIÓN

Se realizaron ensayos de flexión de probetas de LLDPE, RPE y HIPS con 0, 10, 20 y 30 % p/p de RIC, irradiadas y sin irradiar.

Las pruebas mecánicas de flexión permitieron determinar no solo si el efecto de la incorporación de resinas en la matriz inmovilizante afectaba las propiedades del material, sino también el efecto de la radiación en las diferentes mezclas. Se compararon las curvas de tensión (MPa) para cada porcentaje de carga de resina en las muestras irradiadas y sin irradiar, en función de la extensión (mm).

En la Fig. 50 se observan las curvas de tensión vs extensión de la RIC inmovilizada en LLDPE. Para todos los porcentajes de resina inmovilizada, las muestras irradiadas se encuentran por encima

de las no irradiadas mostrando una mayor rigidez del material que podría corresponder a entrecruzamiento por efecto de la radiación.

Al comparar las curvas en LLDPE tanto para las muestras no irradiadas (Fig. 51) como las irradiadas (Fig. 52), se observó que a medida que aumentaba la cantidad RIC inmovilizada, aumentaba la rigidez. Sin embargo, las mayores diferencias se ven entre 0% y 10-20 % y entre estas y 30%. No se ven diferencias entre 10 y 20 % de RIC inmovilizada.

En ninguno de los casos se observó ruptura de la probeta antes de los 10 mm de extensión. Estos 10 mm es la extensión máxima de ensayo propuesto por la norma para este tipo de ensayos y tipo de probeta.

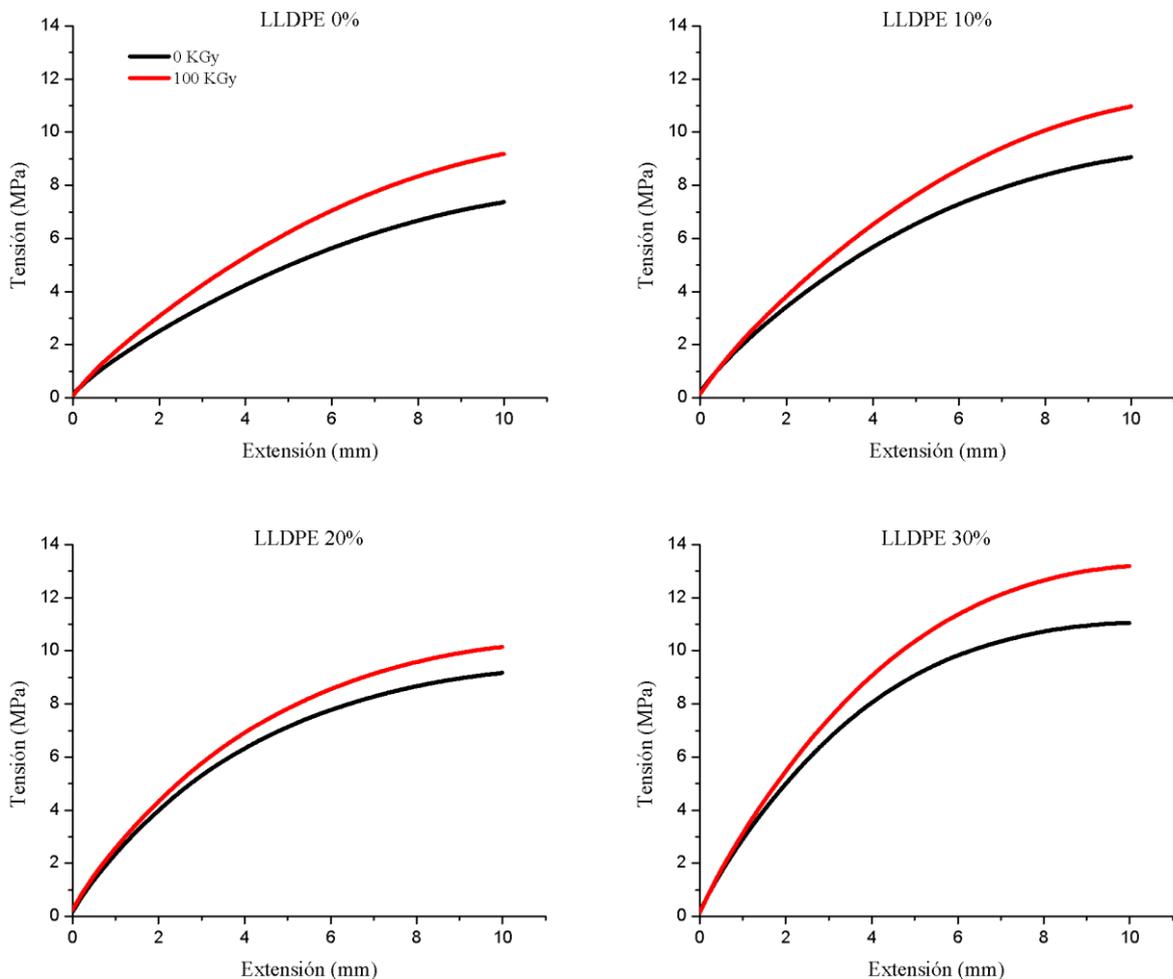


Fig. 50: Gráficos de Tensión (MPa) vs Extensión (mm) de probetas de LLDPE con 0, 10, 20 y 30% de RIC, irradiadas y sin irradiar.

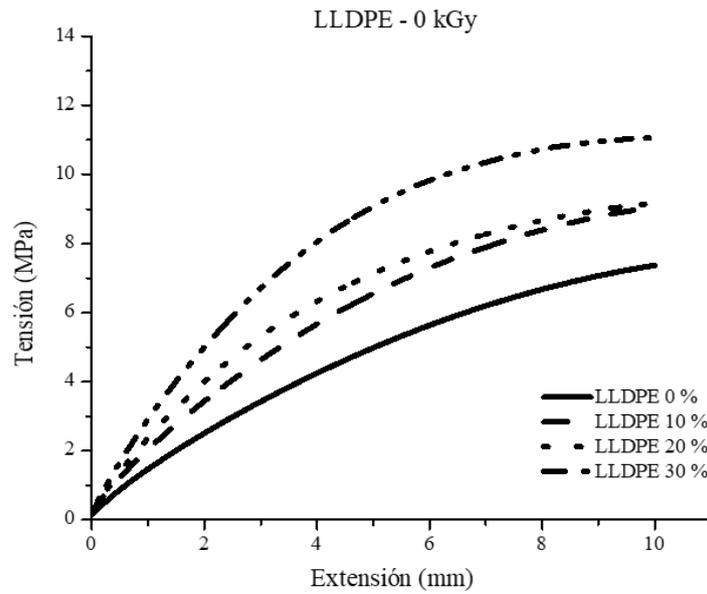


Fig. 51: Gráficos de Tensión (MPa) vs Extensión (mm) de probetas de LLDPE con 0, 10, 20 y 30% de RIC, sin irradiar.

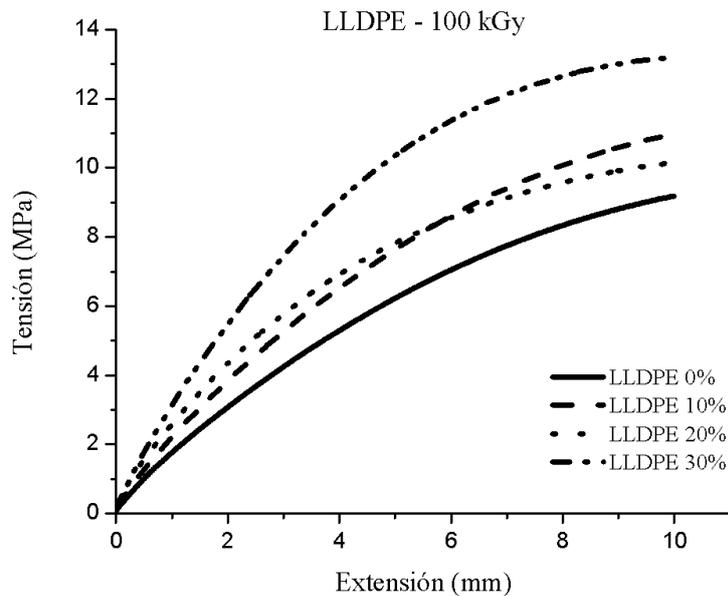


Fig. 52: Gráficos de Tensión (MPa) vs Extensión (mm) de probetas de LLDPE con 0, 10, 20 y 30% de RIC, irradiadas.

Para el caso de la matriz RPE en cambio, no se observaron diferencias significativas entre las muestras sin irradiar e irradiadas (Fig. 53) y tampoco entre los diferentes porcentajes de RIC inmovilizada (Fig. 54 y 55). En este caso tampoco se obtuvo ruptura de la probeta en los 10 mm de extensión del ensayo.

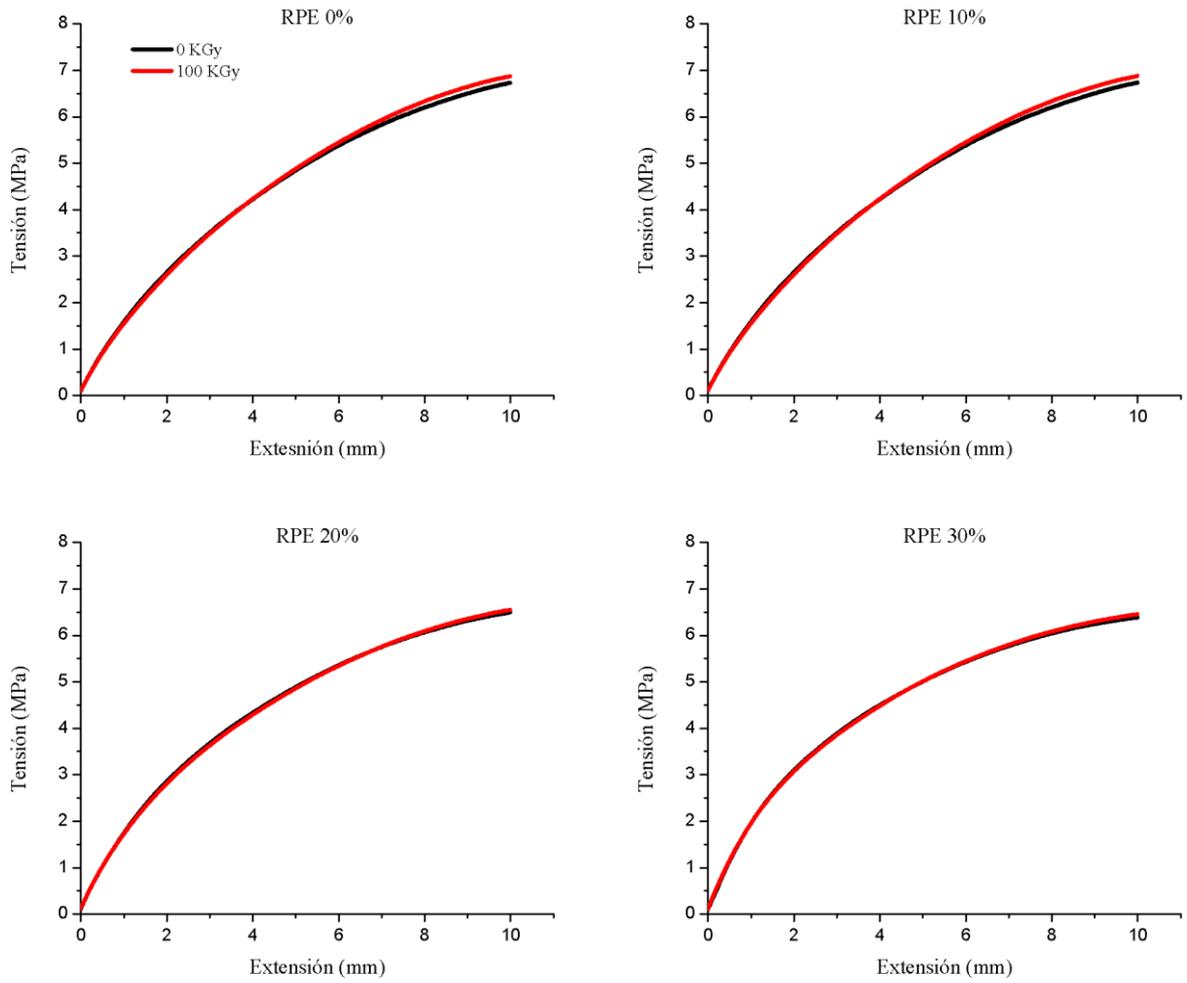


Fig. 53: Gráficos de Tensión (MPa) vs Extensión (mm) de probetas de RPE con 0, 10, 20 y 30% de RIC, irradiadas y sin irradiar.

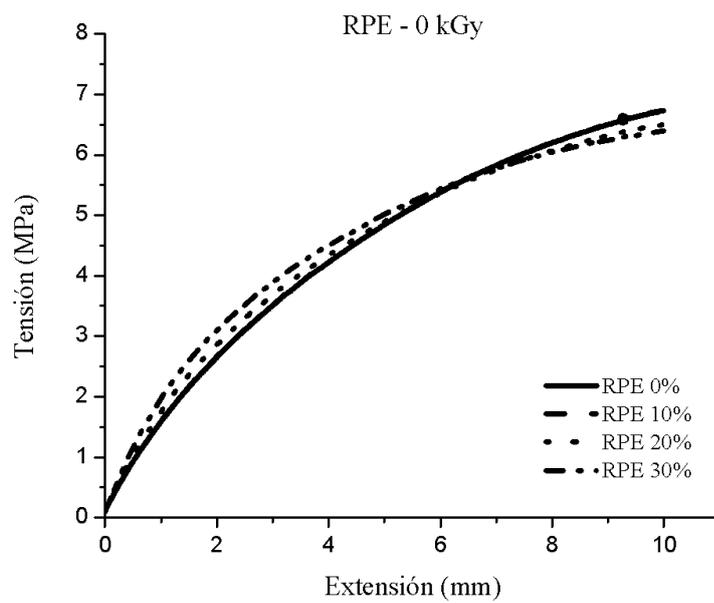


Fig. 54: Gráficos de Tensión (MPa) vs Extensión (mm) de probetas de RPE con 0, 10, 20 y 30% de RIC, sin irradiar.

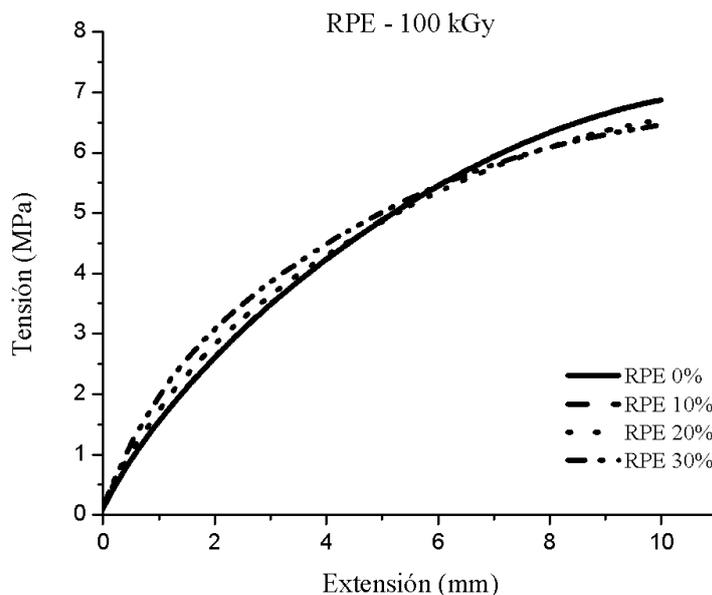


Fig. 55: Gráficos de Tensión (MPa) vs Extensión (mm) de probetas de RPE con 0, 10, 20 y 30% de RIC, irradiadas.

Los resultados obtenidos en el ensayo de flexión para las probetas formuladas con HIPS/ RIC, mostraron que ninguna de las probetas con los diferentes porcentajes de RIC resistió los 10 mm de extensión, produciéndose la ruptura de la misma. En la Fig. 56 se observa que no hay diferencias significativas entre las muestras sin irradiar e irradiadas con los diferentes porcentajes de RIC. La ruptura de la probeta se produjo a medida que aumentaba la cantidad de RIC inmovilizada, tanto para las muestras sin irradiar (Fig. 57) como para las irradiadas (Fig. 58). El valor máximo de extensión fue de 6 mm con HIPS sin resina, entre 5-6 mm para HIPS con RIC 10 % p/p, 4-5 mm con RIC 20 % p/p y entre 3-4 mm para un 30 % p/p de RIC.

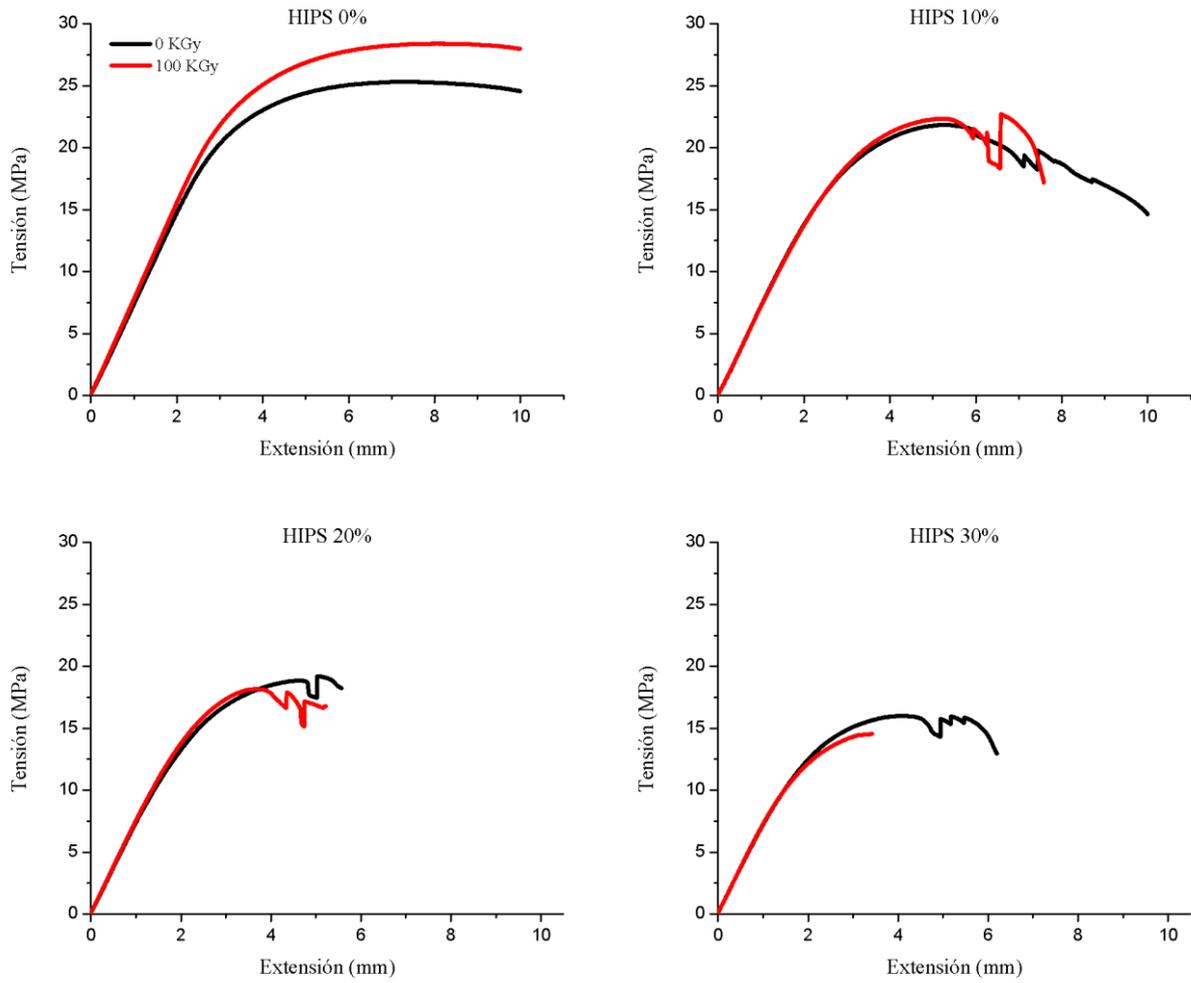


Fig. 56: Gráficos de Tensión (MPa) vs Extensión (mm) de probetas de HIPS con 0, 10, 20 y 30% de RIC, irradiadas y sin irradiar.

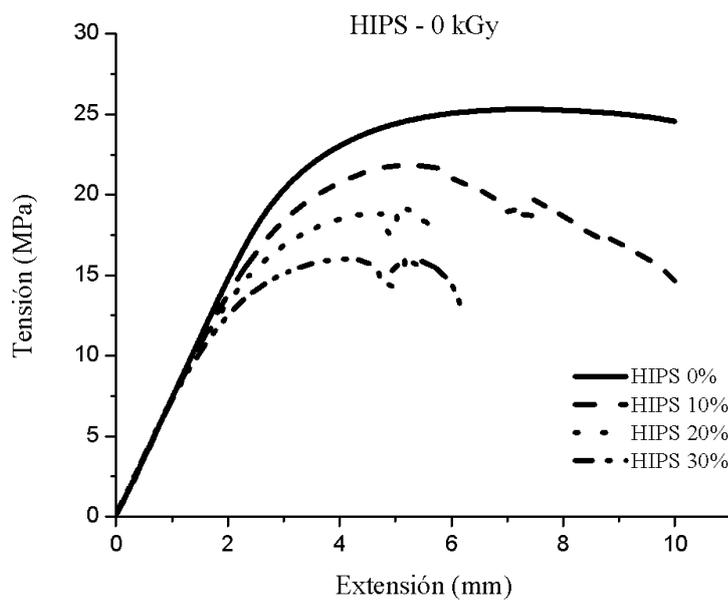


Fig. 57: Gráficos de Tensión (MPa) vs Extensión (mm) de probetas de HIPS con 0, 10, 20 y 30% de RIC, sin irradiar.

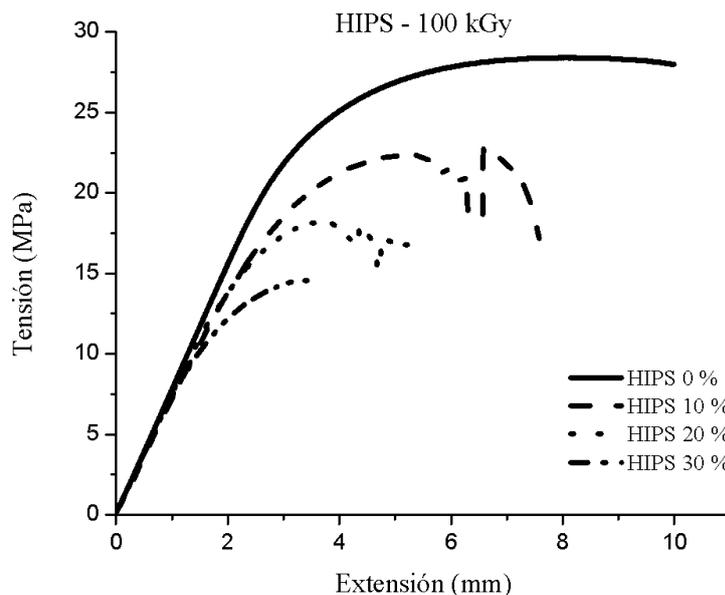


Fig. 58: Gráficos de Tensión (MPa) vs Extensión (mm) de probetas de HIPS con 0, 10, 20 y 30% de RIC, irradiadas.

Los valores de carga máxima (N) y módulo de tensión (MPa) para los diferentes materiales LLDPE, RPE y HIPS, sin irradiar e irradiados con 100 kGy, pueden observarse en la Fig. 59.

Al comparar los valores de carga máxima obtenida se observó que el LLDPE aumenta su carga máxima a medida que aumenta la cantidad de resina, tanto para las muestras sin irradiar como para las irradiadas. En todos los casos los valores de carga máxima se dieron en los 10 mm de extensión y las muestras irradiadas presentan una rigidez mayor que las no irradiadas. Respecto al módulo de flexión, éste aumenta a medida que aumenta el porcentaje de resina y es mayor en las muestras irradiadas que en las no irradiadas.

El RPE empleado en el presente estudio no presenta diferencias en los valores de carga máxima entre los diferentes porcentajes de resina inmovilizada y tampoco entre el material sin irradiar e irradiado. El módulo de flexión se mantiene relativamente constante para todos los porcentajes de RIC inmovilizada. El RPE comparado con el polietileno no reciclado, amortigua mejor la carga de material dando la posibilidad de una mayor carga de resina.

El HIPS, si bien no presenta diferencias entre las muestras irradiadas y sin irradiar, tanto para carga máxima como para módulo de flexión, se observa que las mezclas HIPS/RIC presentan una disminución en la carga máxima al aumentar el contenido de RIC. Los valores de carga máxima obtenida no se alcanzan a los 10 mm de extensión como en el caso de LLDPE y RPE. Los valores

de extensión dependen del porcentaje de resina inmovilizada. El módulo de flexión disminuye al aumentar el porcentaje de RIC inmovilizada, con un valor de 1450 MPa para el HIPS sin resina a un valor de 1300 MPa para HIPS/RIC 30 % p/p.

En las siguientes tablas (Tabla 20 a Tabla 22) se muestran los valores de módulo de flexión para cada material.

Tabla 20: Módulo de flexión de LLDPE sin irradiar e irradiado para los diferentes % de carga de RIC.

% de carga en LLDPE	Módulo (MPa) 0 kGy	Módulo (MPa) 100 kGy
0	240,78 ± 6,74	295,30 ± 17,38
10	305,95 ± 7,66	359,92 ± 17,70
20	350,44 ± 16,91	382,67 ± 19,93
30	423,79 ± 27,25	457,27 ± 38,97

Tabla 21: Módulo de flexión de RPE sin irradiar e irradiado para los diferentes % de carga de RIC.

% de carga en RPE	Módulo (MPa) 0 kGy	Módulo (MPa) 100 kGy
0	280,00 ± 8,00	240,00 ± 8,00
10	282,21 ± 13,43	244,89 ± 6,95
20	257,56 ± 16,82	248,10 ± 12,01
30	284,47 ± 9,79	288,17 ± 12,85

Tabla 22: Módulo de flexión de HIPS sin irradiar e irradiado para los diferentes % de carga de RIC.

% de carga en HIPS	Módulo (MPa) 0 kGy	Módulo (MPa) 100 kGy
0	1380,03 ± 111,80	1411,55 ± 120,44
10	1365,03 ± 81,76	1386,79 ± 60,91
20	1332,98 ± 56,05	1271,45 ± 93,23
30	1270,73 ± 80,59	1302,76 ± 165,48

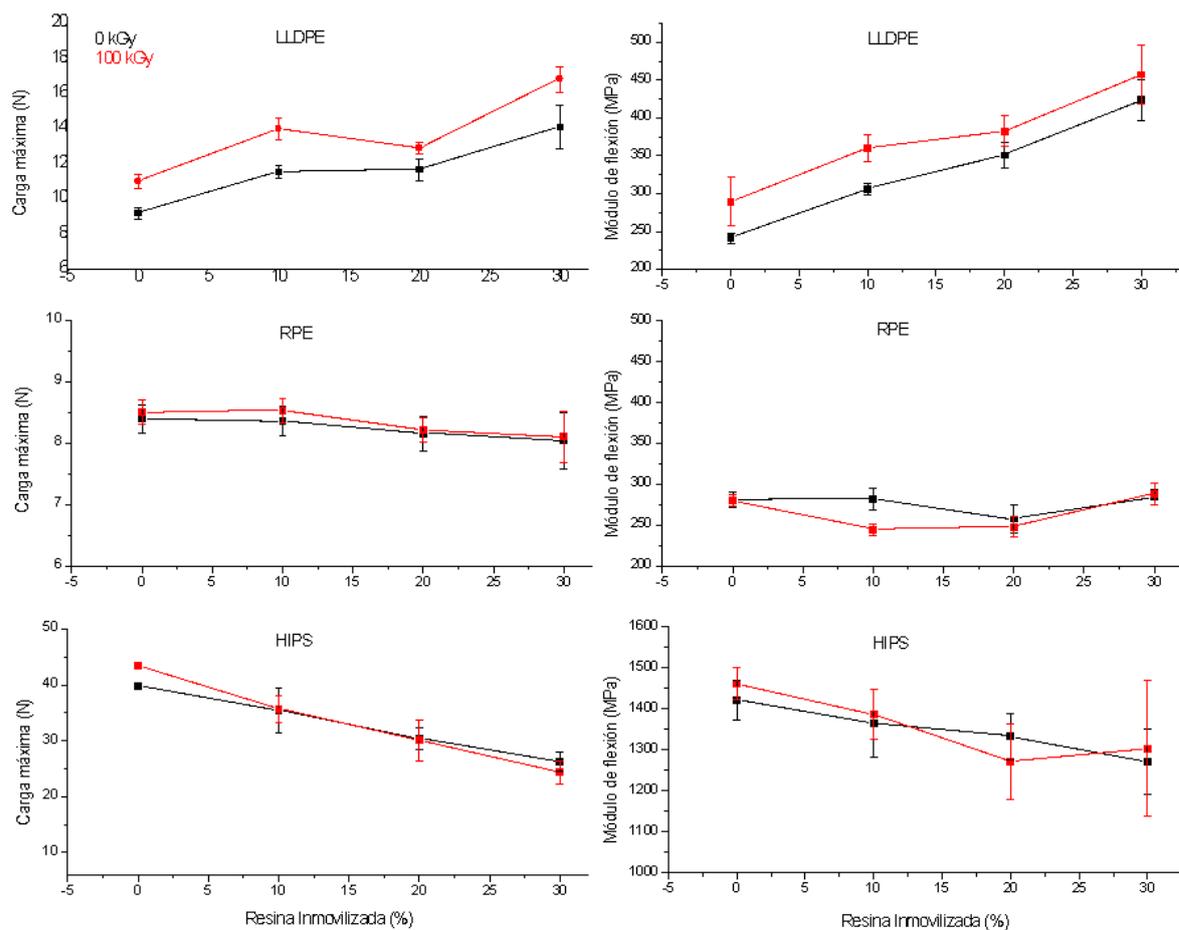


Fig. 59: Comportamiento de la carga máxima (izq.) y el módulo de flexión (der.) para las distintas mezclas, tanto para probetas irradiadas como sin irradiar.

3.8 ENSAYOS DE DURABILIDAD, HUMEDAD – SEQUEDAD

Los resultados de los ensayos de durabilidad de las diferentes matrices inmovilizantes con diferentes porcentajes de RIC, sin irradiar e irradiadas, se observan en la Fig. 60.

La pérdida de peso de alrededor de 2 % para LLDPE y RPE, que se observa en el primer ciclo de tratamiento, está relacionado con la humedad superficial del material y la humedad proveniente de la resina de intercambio iónico inmovilizada. Como puede observarse, esta caída de peso es mayor a medida que aumenta la cantidad de resina, donde se encuentra la mayor cantidad de agua retenida. Tanto el LLDPE y RPE soportaron los 12 ciclos de humedad/ sequedad, tanto las muestras sin irradiar como las irradiadas. No se observaron diferencias de caída de peso entre los materiales sin irradiar e irradiados.

El HIPS es un material más higroscópico que los polietilenos por lo tanto la caída de peso en el primer ciclo no solo se debe a la liberación de agua de las resinas inmovilizadas sino también de la humedad del material, alcanzando valores de hasta un 4 %. Como en el caso de los polietilenos, la caída de peso es mayor a medida que aumenta la cantidad de resina, llegando a valores de hasta un 7% para el HIPS con 30 % de resina. Este material no soportó los 12 ciclos de humedad/sequedad en las probetas con 20 y 30 % de resina, pero si aquellas con solo 10 % de resina y el material sin cargar. En las muestras con 20 y 30 % de resina se comenzó a observar el resquebrajamiento de las probetas a medida que transcurrían los ciclos, hasta desintegrarse completamente, sin dar la posibilidad de pesar ni medir su volumen. En este material las muestras sin irradiar con 20 % de resina alcanzaron 7 ciclos de tratamiento, las irradiadas solo 5. Para las probetas cargadas con 30 %, se alcanzaron 6 ciclos para las sin irradiar y 4 para las irradiadas. La caída de peso se debe a desintegración de las probetas desde sus bordes, debido a fragilización del material por su incapacidad de adaptación a los sucesivos ciclos de humedad – sequedad.

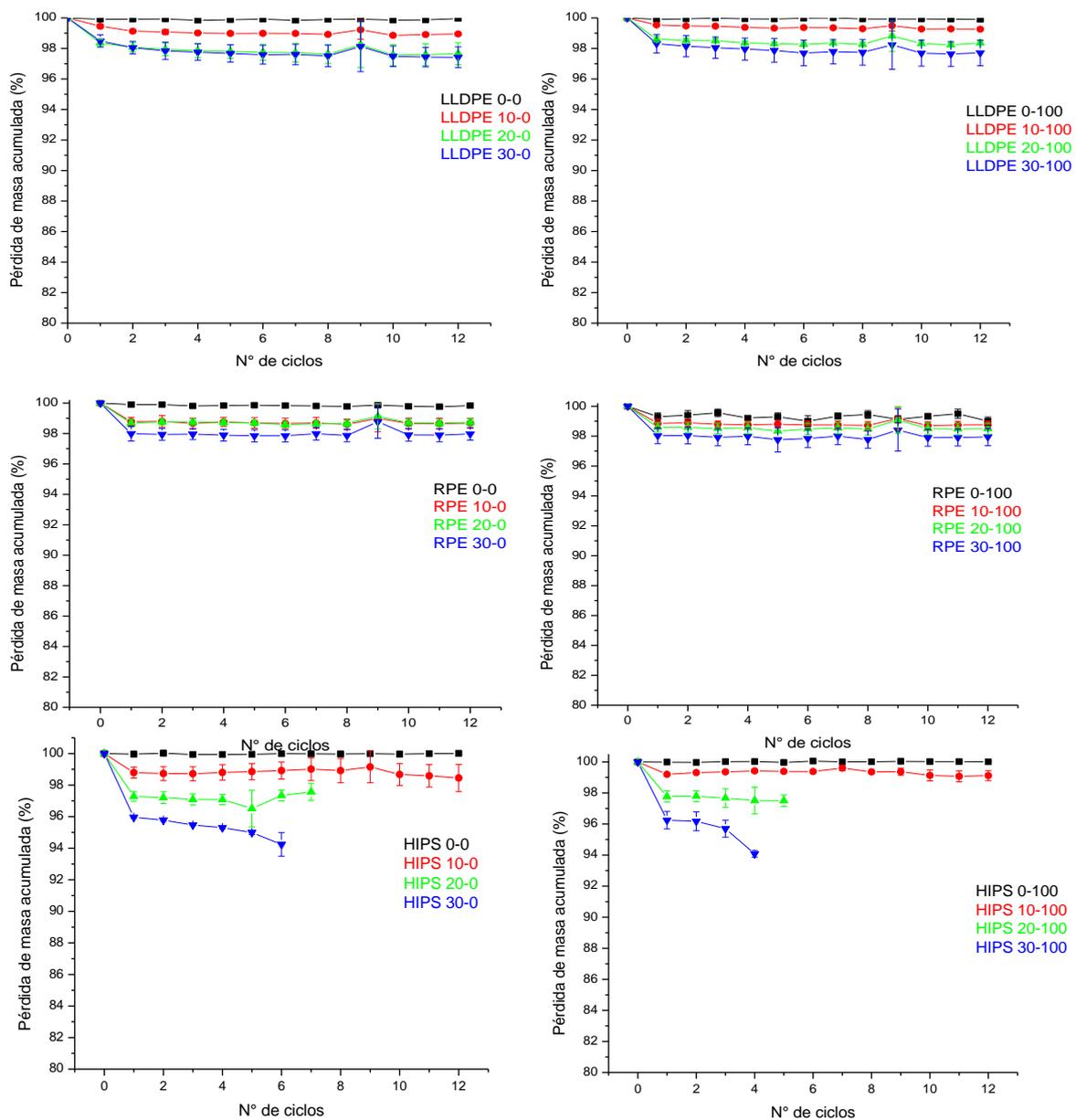


Fig. 60: Pérdida de masa de las diferentes probetas sometidas a ciclos de humedad y sequedad. Probetas sin irradiar (izq.) y probetas irradiadas (der.)

En la Fig. 61 se muestra un ejemplo del estado de las probetas de HIPS con 30 % de resina e irradiadas con 100 kGy, en el ciclo N° 4. Se observa pérdida de material y deformación de la probeta por resquebrajamiento.



Fig. 61: Probetas de HIPS 30 % e irradiada en ciclo N° 4

3.9 CAPACIDAD DE SWELLING

El swelling o la capacidad de hinchamiento por absorción de agua de estos materiales compuestos (polímero-RII) dependerá de las características hidrofílicas del polímero y del contenido de RII en el material. En las RII la capacidad de absorción de agua se da como consecuencia de la hidratación de los grupos iónicos fijos a la matriz de la misma, según sean monovalentes o polivalentes, siendo menor en este último caso [29].

Colombo et. al [105] observaron que a medida que aumentaba el contenido de resina en el polietileno de baja densidad estudiado (LDPE), el swelling aumentaba debido a la absorción de agua de la resina, luego de 90 días de inmersión en agua. Las resinas secas inmovilizadas en el polímero absorben agua, se expanden y crean tensiones entre la resina y el material inmovilizante. Dado que el polietileno es un material dúctil, es capaz de soportar estas tensiones a diferencia de materiales más frágiles como el cemento. Estos autores observaron que hasta un 30 % de resina inmovilizada en LDPE el swelling fue de 1,3%, sin embargo, con un 50 % ascendió a un 8,7 %, considerándolo moderado, al cabo de 90 días. A partir de un 50 % de resina inmovilizada en polietileno se produce cracking del material y entre 60 y 65 % las fallas fueron muy significativas. Moriyama et al [87] también observaron que el swelling se modifica a medida que aumentaba el contenido de resina. Estos autores estudiaron entre un 40 y un 60 % de resina inmovilizada en LDPE. Con un 50 % de resina inmovilizada observaron un incremento en peso y volumen de un 11% y un 12%, respectivamente y un 16% y 18% para un 60% de resina inmovilizada luego de 1200 días (3 años) de ensayo. Sin embargo, la integridad del material no se perdió completamente, sino que se observaron procesos de cracking en las capas superficiales de la probeta al cabo de este período. Cuando se empleó un 40% de resina inmovilizada, el incremento de peso y volumen fue de un 7,7% y 8%, respectivamente, sin observarse procesos de cracking en las capas externas del material, incluso hasta 1400 días de ensayo. Tozawa et al [82] no observaron diferencias en

volumen y en peso luego de 24 hs de inmersión en agua de una probeta de polietileno con 22% de resina.

En este trabajo, la capacidad de absorción de agua fue determinada a partir de la variación de volumen y de peso de probetas de LLDPE, RPE y HIPS con 30% p/p de RIC cargada con la solución simulante de cationes, irradiadas y sin irradiar, antes y después de 5 días de inmersión en agua finalizado el ensayo de lixiviación.

No se observaron diferencias significativas en el volumen de las probetas de LLDPE y RPE con 30% p/p de resina inmovilizada. La variación volumétrica fue inferior a un 1%, similar a los resultados obtenidos por Tozawa et al [82] para un porcentaje de resina de 22% inmovilizada en LDPE. Estos resultados indicarían ausencia de swelling en las condiciones estudiadas. Respecto a la variación de peso, se observó un aumento de alrededor de 2% para ambos polietilenos, LLDPE y RPE, tanto irradiados como sin irradiar. Estos valores están muy por debajo de los mencionados por autores como Colombo et al [105] donde consideran como valores moderados un 8% de swelling.

En las probetas de HIPS con 30% p/p de resina inmovilizada, tampoco se observó una modificación en el volumen tanto para las muestras sin irradiar como para las irradiadas. Respecto a la variación en el peso, se observó un aumento de un 1,5% para las muestras irradiadas respecto de las no irradiadas. Tanto en trabajos de IAEA [95] como autores tales como Jelcic et. al. [84], han descripto que a bajas dosis de irradiación se forman reticulaciones en el butadieno presente en el HIPS. Sin embargo, a medida que las dosis aumentan, por encima de los 100 kGy la irradiación sobre el poliestireno forma insaturaciones (C=C) en la cadena principal y los bencenos se convierten en ciclohexadienos. En el butadieno en cambio, las insaturaciones son destruidas y se produce la formación de grietas sobre el material. Estas microfisuras son las que podrían causar el aumento de peso por absorción de agua de las muestras irradiadas respecto de las no irradiadas.

Los leves cambios dimensionales observados en los materiales estudiados permiten inferir que no deberían verse afectadas la estabilidad ni la durabilidad a largo plazo de los compuestos de resinas de intercambio iónico inmovilizadas en polímeros termoplásticos estudiados.

3.10 ENSAYOS DE LIXIVIACIÓN

Los procesos de lixiviación dependen de muchos factores como se menciona en la Norma ANSI/ANS-16.1 (1986) [94] utilizada como referencia para los ensayos realizados en este trabajo y documentos de IAEA como el TRS 254 [12]. La lixiviación depende de la solución lixivante empleada, del pH de la misma, de la concentración inicial de iones de la solución simulante, del porcentaje de sitios activos ocupados en la resina, de la relación dimensiones de la probeta/volumen de solución lixivante, de la interacción de los iones con la matriz inmovilizante, de la temperatura y de las características propias del material que se estudia y de los iones a lixiviar, entre otros. Todas estas situaciones hacen que muchas veces la comparación entre diferentes autores y matrices utilizadas sea difícil de realizar [12]. En varios trabajos de IAEA [22, 55, 106], se describe la lixiviación del cemento donde por ser un material barato y de amplia disponibilidad, ha sido muy estudiado, y continúa siéndolo, con el agregado de diferentes aditivos para el mejoramiento de sus propiedades [107]. Se ha estudiado el agregado de zeolitas, arcillas, inmovilización de resinas bajo compresión, con el objetivo de disminuir la porosidad del mismo y evitar el contacto con el agua que produciría una mayor lixiviación de los iones inmovilizados en la resina. Si bien las comparaciones entre materiales como cemento, polímeros termoplásticos y resinas epoxi, indicarían una disminución en la capacidad de lixiviación en ese orden, debe tenerse en cuenta que la utilización de un mismo sistema, modificando únicamente la matriz inmovilizante, es un estudio que nos debemos para realizar una comparación más acabada de la situación [22].

Las probetas de LLDPE, RPE y HIPS con 30 % p/p de RIC seca y cargada con cationes a un 63% de su capacidad total, irradiadas y no irradiadas, se colocaron en agua ultra pura a temperatura ambiente y con agitación de 70 rpm durante diferentes períodos de tiempo. Transcurridos cada uno de los tiempos establecidos, el sobrenadante fue retirado y reemplazado nuevamente con agua ultrapura. Este proceso se repitió tantas veces hasta lograr el tiempo acumulado deseado.

El análisis elemental de cada sobrenadante en función del tiempo transcurrido, fue analizado por duplicado por FTRX y los cálculos de fracción lixiviada se realizaron según la cantidad de cada catión por gramo de resina seca, la masa de RIC presente en la probeta y el volumen de solución lixivante, como se describiera en materiales y métodos.

A partir de los resultados de fracción lixiviada, se calculó la fracción lixiviada acumulada y se graficaron las curvas de lixiviación para cada catión en función del tiempo. Estas curvas dan idea de los mecanismos de lixiviación y la migración de los metales según su capacidad de difusión en agua. Dependiendo del catión del que se trate y de la matriz inmovilizante, dependerá de si se alcanza o no a un estado estacionario en los tiempos establecidos.

En este trabajo, la lixiviación del Cs^+ a partir de las probetas de LLDPE (Fig. 62) alcanzó valores de fracción lixiviada acumulada inferiores a 0,008 al cabo de 120 h tanto para las muestras sin irradiar como las irradiadas, siendo este valor un 0,8 % del contenido de Cs^+ total presente en la resina antes de la lixiviación (36,63 mg Cs^+ /g RIC seca) según se describió en el punto 3.2 para la carga de resina de intercambio catiónico. Sin embargo, aunque no se llegó a una fase estacionaria en las 120 h de análisis, la curva continúa aplanándose siendo estos resultados prometedores para este tipo de catión de alta movilidad [35, 108]. La difusión de Co^{2+} , Ni^{2+} y Sr^{2+} alcanzó valores de fracción lixiviada acumulada alrededor de 0,0035 y 0,0025 para las muestras sin irradiar e irradiadas, respectivamente. Se alcanzó el estado estacionario para estos cationes entre las 7 y 24 h de contacto (Fig. 63-65). A partir de la dispersión de los resultados de lixiviación de las muestras, graficadas como barras de error, se observa que no habría diferencias significativas entre las muestras irradiadas y sin irradiar, sin embargo, las curvas sin irradiar para todos los cationes, se encuentran por encima de las irradiadas indicando mayor lixiviación para esa condición. Este resultado podría estar relacionado con cierto grado de entrecruzamiento producto de la incidencia de la radiación gamma sobre el LLDPE, observado también en los resultados de la evaluación de las pruebas de flexión. Si bien estas propiedades mecánicas son observaciones macroscópicas del efecto de las radiaciones sobre el material, permitieron observar un aumento en el módulo de flexión, probablemente debido a entrecruzamiento de las cadenas del LLDPE al ser irradiado. Este entrecruzamiento, en términos de lixiviación, habría producido una disminución en la capacidad de difundir de los cationes, es por esta razón que las curvas para los materiales irradiados se encuentran por debajo de los no irradiados, indicando menor lixiviación (Fig. 62 a 65).

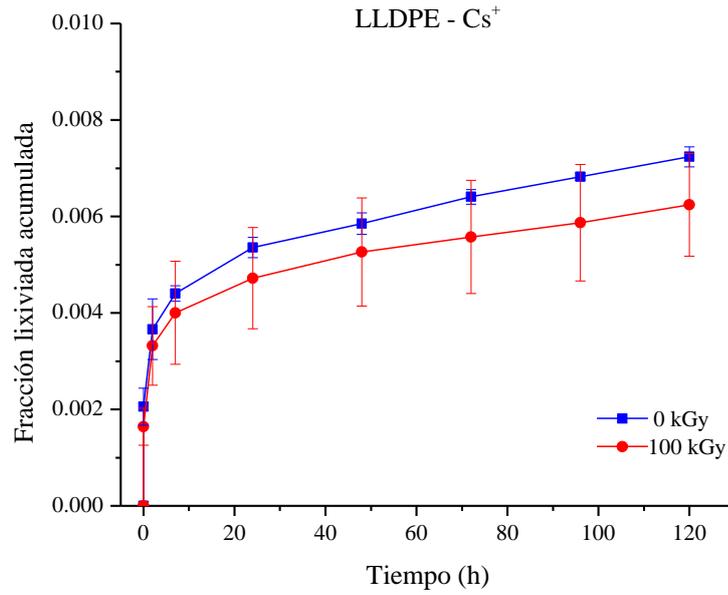


Fig. 62: Lixiviación de Cs⁺ en LLDPE, sin irradiar e irradiado con 100 kGy.

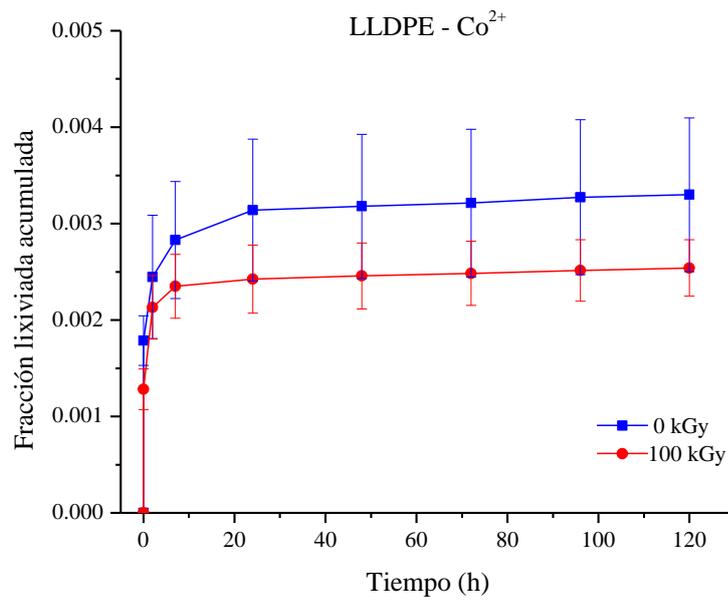


Fig. 63: Lixiviación de Co²⁺ en LLDPE, sin irradiar e irradiado con 100 kGy.

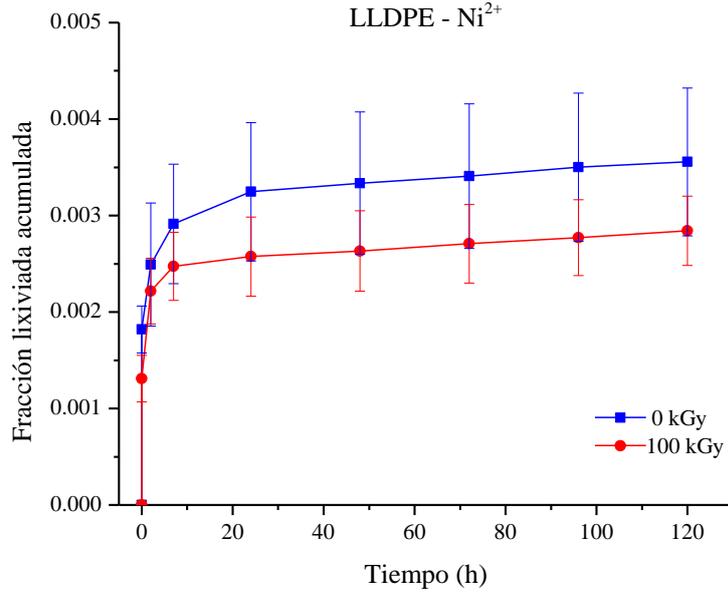


Fig. 64: Lixiviación de Ni²⁺ en LLDPE, sin irradiar e irradiado con 100 kGy.

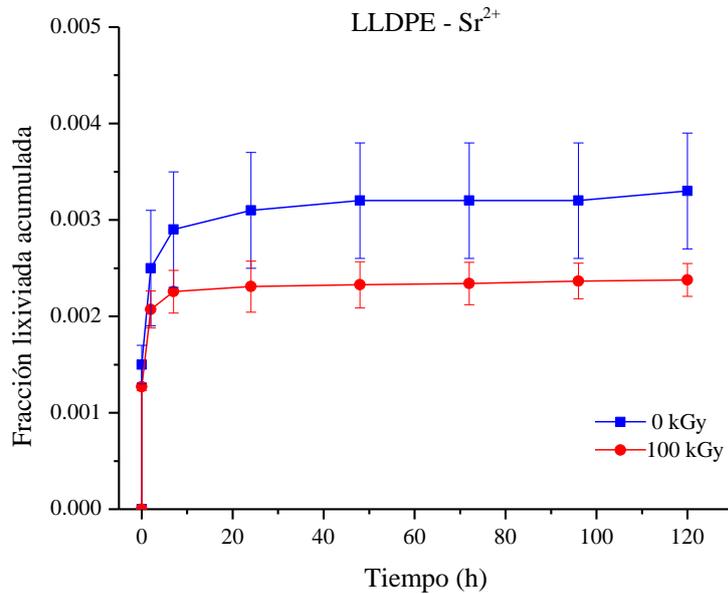


Fig. 65: Lixiviación de Sr²⁺ en LLDPE, sin irradiar e irradiado con 100 kGy.

La lixiviación del Cs⁺ en las probetas de RPE alcanzó valores de fracción lixiviada acumulada de un 0,6 % del total de Cs incorporado a la resina (Fig. 66) y valores tan bajos como 0,10 % para Co²⁺, Ni²⁺ y Sr²⁺ (Fig. 67 a 69). El estado estacionario comenzó entre las 7 y 24 h del ensayo de lixiviación para el Cs⁺, sin embargo, para los demás cationes a las 7 h ya había sido alcanzado. A diferencia del LLDPE, las curvas de los materiales sin irradiar e irradiados se encuentran

solapadas, salvo para el Cs^+ donde se observa levemente por encima de las no irradiadas. El RPE, tal como se observó en las pruebas de flexión, es un material que estructuralmente permitió adaptarse mejor a los potenciales efectos causados por la radiación.

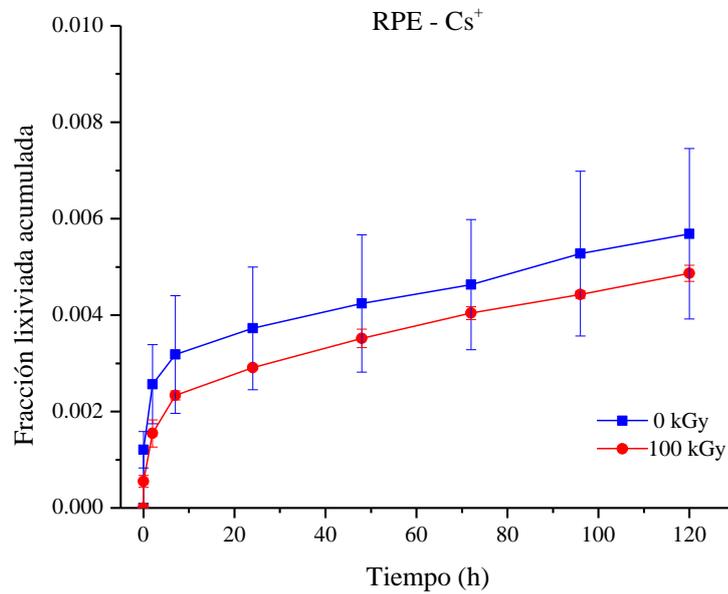


Fig. 66: Lixiviación de Cs^+ en RPE, sin irradiar e irradiado con 100 kGy.

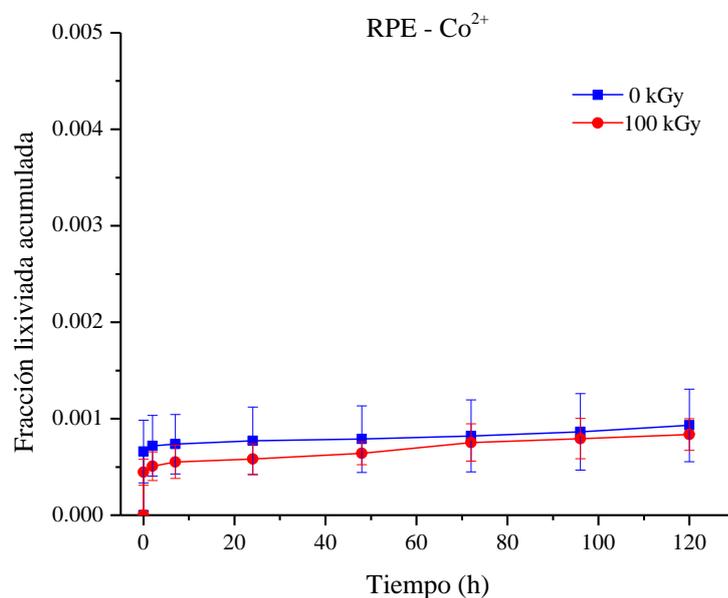


Fig. 67: Lixiviación de Co^{2+} en RPE, sin irradiar e irradiado con 100 kGy.

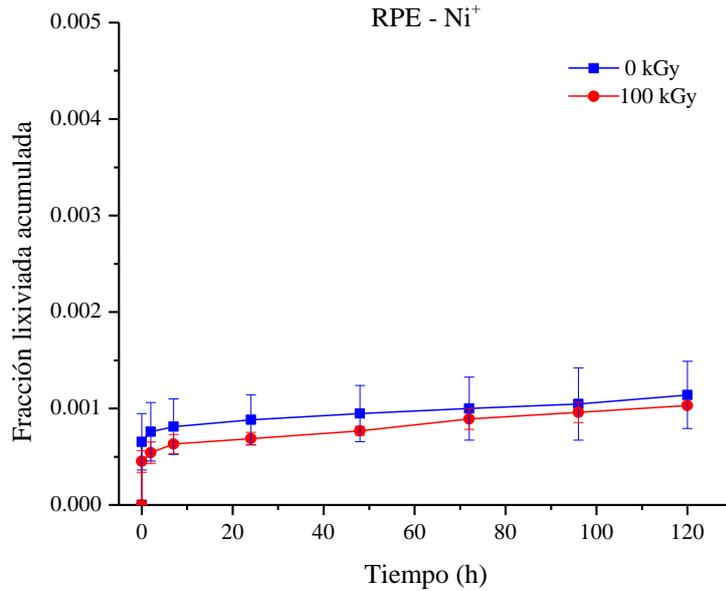


Fig. 68: Lixiviación de Ni²⁺ en RPE, sin irradiar e irradiado con 100 kGy.

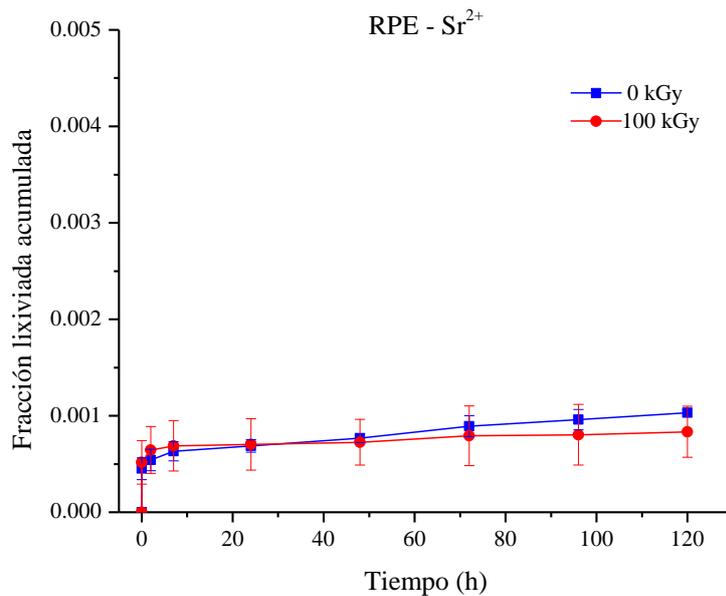


Fig. 69: Lixiviación de Sr²⁺ en RPE, sin irradiar e irradiado con 100 kGy.

El HIPS presentó un comportamiento diferente a los polietilenos estudiados. En este caso se observó que las curvas de las muestras irradiadas se encuentran por encima de las no irradiadas indicando mayor lixiviación. El Cs⁺ alcanzó una fracción lixiviada acumulada de 0,015 a las 120 h de ensayo. Este valor indica un 1,5 % de la carga total del catión en la resina inmovilizada (Fig. 70). El Co²⁺, Ni²⁺ y Sr²⁺ alcanzaron la fase estacionaria a las 7 h de ensayo de la misma manera que en los polietilenos (Fig. 71-73). Para este material, el Cs⁺ tampoco alcanzó su fase estacionaria

en el periodo ensayado, sin embargo, según se observa en las curvas en pocas horas la meseta será alcanzada. Este efecto de mayor lixiviación en condiciones irradiadas respecto de no irradiadas, podría estar relacionado con la formación de fisuras en las moléculas de butadieno que conforman el HIPS, como lo describiera Jelcic et. al. [84], causando la migración de los cationes hacia la solución de lixiviación.

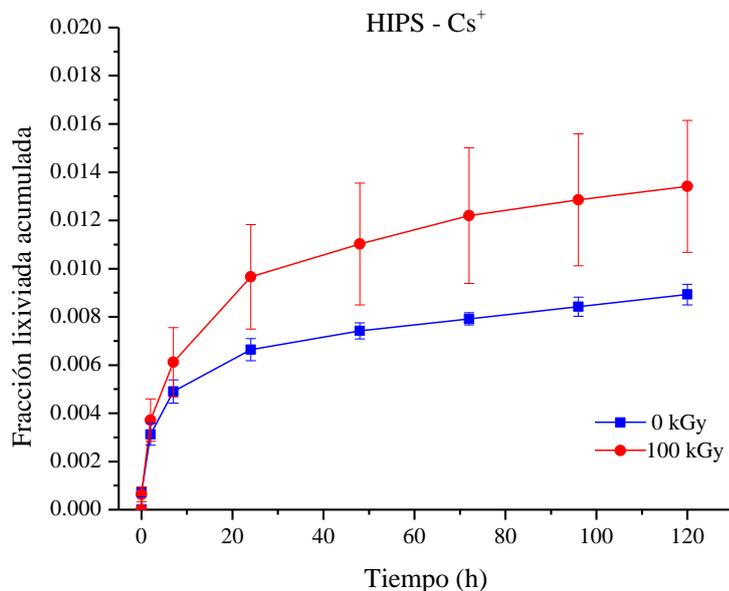


Fig. 70: Lixiviación de Cs⁺ en HIPS, sin irradiar e irradiado con 100 kGy.

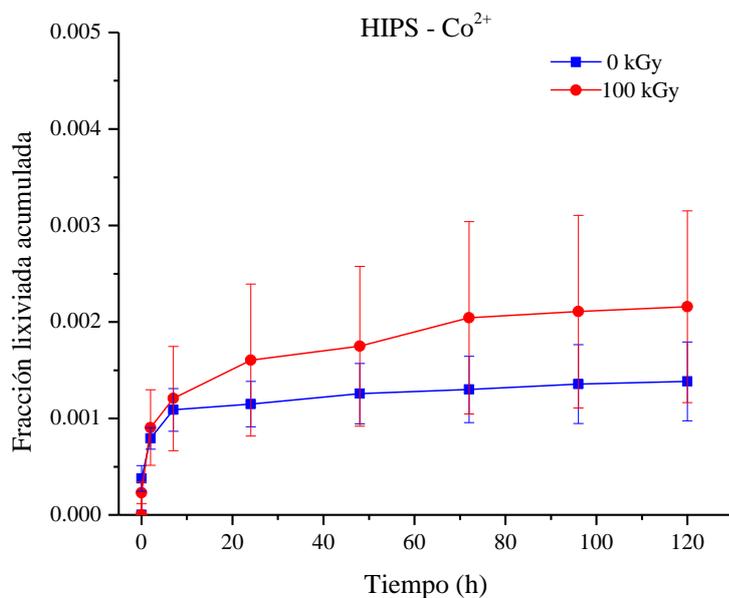


Fig. 71: Lixiviación de Co²⁺ en HIPS, sin irradiar e irradiado con 100 kGy.

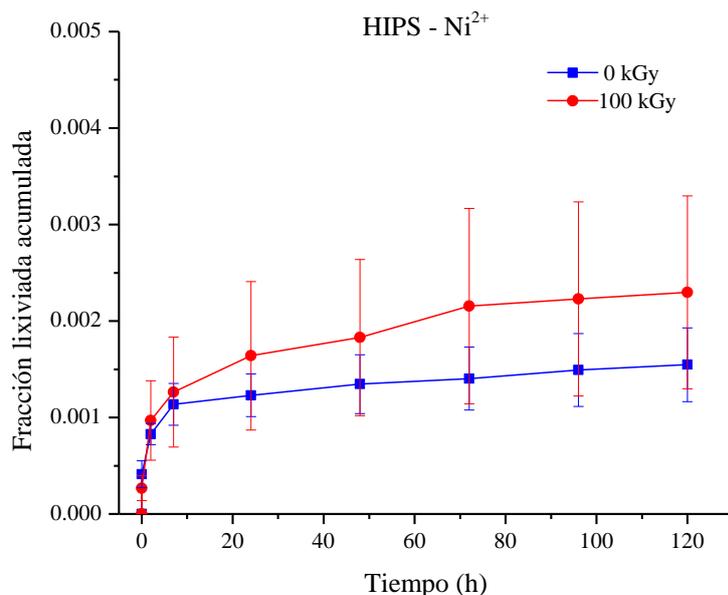


Fig. 72: Lixiviación de Ni²⁺ en HIPS, sin irradiar e irradiado con 100 kGy.

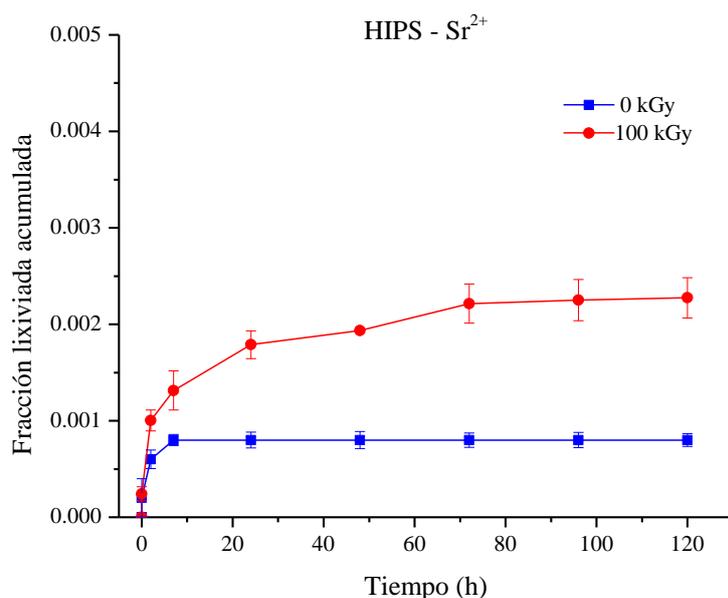


Fig. 73: Lixiviación de Sr²⁺ en HIPS, sin irradiar e irradiado con 100 kGy.

En la Fig. 74 se muestra una comparación de la lixiviación de cada catión para las diferentes matrices utilizadas, sin irradiar e irradiadas con 100 kGy.

No se observó una diferencia significativa en la lixiviación del Cs⁺ entre ninguno de los materiales sin irradiar, sin embargo, se observó que el HIPS presentó una fracción lixiviada acumulada de este catión, muy por encima del LLDPE y RPE en las muestras irradiadas. El LLDPE, fue el

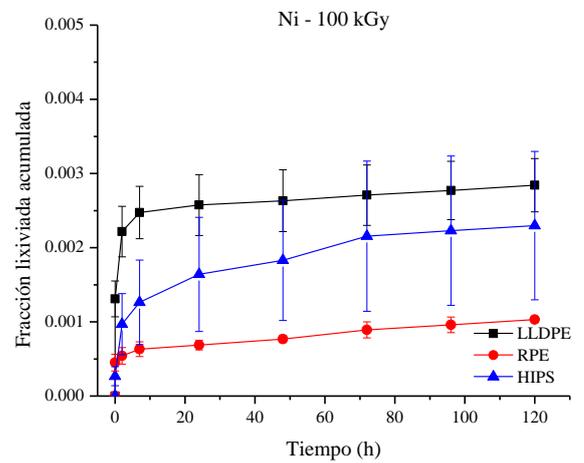
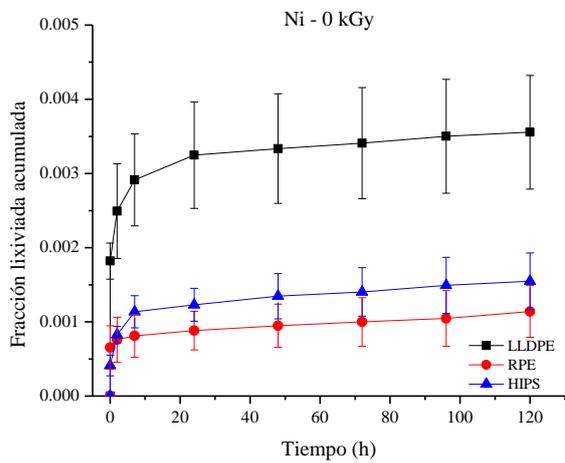
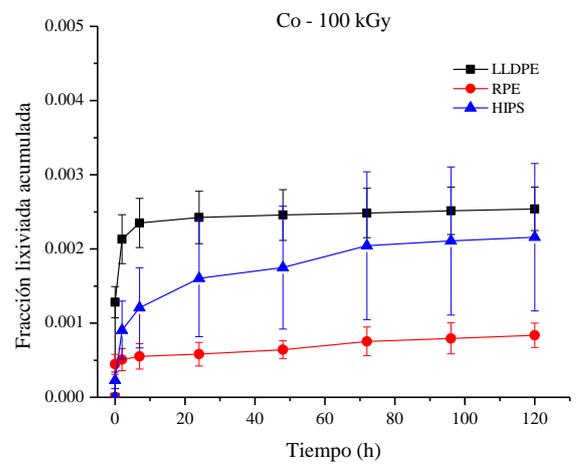
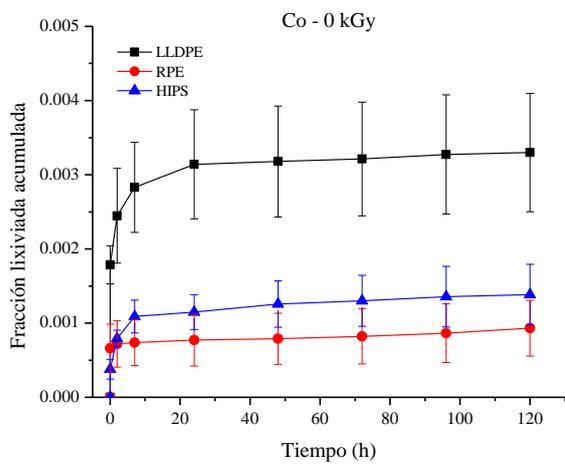
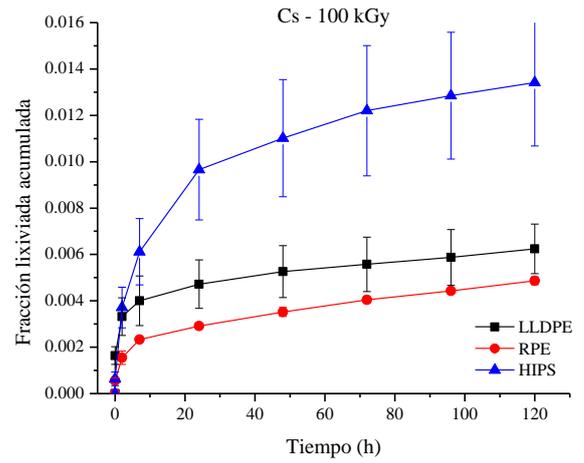
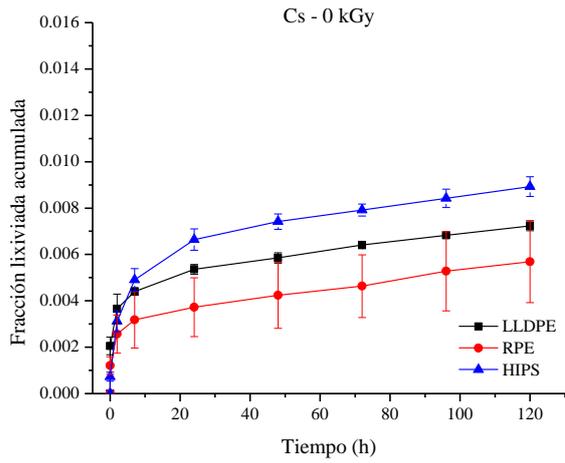
material que mayor fracción lixiviada acumulada presentó para los cationes Co^{2+} , Ni^{2+} y Sr^{2+} , tanto en muestras sin irradiar como irradiadas. El HIPS fue el material que mayor lixiviación del catión Cs^+ presentó tanto en las muestras sin irradiar, pero principalmente en las irradiadas.

Las fracciones lixiviadas de Co^{2+} , Ni^{2+} y Sr^{2+} para RPE y HIPS sin irradiar fueron similares, sin embargo, LLDPE presentó una fracción lixiviada de estos cationes de casi el doble en la misma condición. En condiciones de irradiación, se observó que la menor lixiviación de estos cationes fue para las muestras de RPE, seguidas por las de HIPS y finalmente LLDPE, presentando la misma tendencia para cada catión.

Tanto para Co^{2+} , Ni^{2+} y Sr^{2+} , se logró un estado estacionario con menos de 120 h de lixiviación, para todos los materiales ensayados, irradiados y sin irradiar. No se obtuvo el mismo resultado para Cs^+ , que es un catión de gran movilidad [35], sin embargo, las curvas muestran una tendencia donde se estima que en pocas horas se alcanzaría dicho estado, no sobrepasando el 2 % de fracción lixiviada acumulada.

Las diferencias observadas en la lixiviación para las diferentes matrices podrían ser atribuidas a las diferentes morfologías de la red polimérica y como resultados del reordenamiento de las cadenas luego del procesamiento para la inmovilización y el efecto de la radiación en el material compuesto (matriz polimérica + RII).

El RPE por ser un material reciclado y haber estado previamente sometido a re procesamiento que involucra temperatura, podría presentar reordenamientos en su red polimérica con impacto en las características relacionadas con la lixiviación, y que podría explicar que no se observaron diferencias entre las muestras irradiadas y las sin irradiar. En cambio, para el LLDPE por ser un material virgen, no sometido a re procesamientos térmicos, las diferencias fueron más marcadas entre las muestras no irradiadas y las irradiadas, así como también en comparación con el material reciclado. En el caso particular del HIPS, por ser un material cuya morfología involucra dos fases con estructuras moleculares diferentes, poliestireno y butadieno, el efecto de las radiaciones produjo sobre cada fase un efecto particular. Jelcic Z., et al [84], observaron que los mayores efectos se dan sobre el butadieno produciendo agrietamiento del mismo y en consecuencia una mayor lixiviación respecto del material sin irradiar.



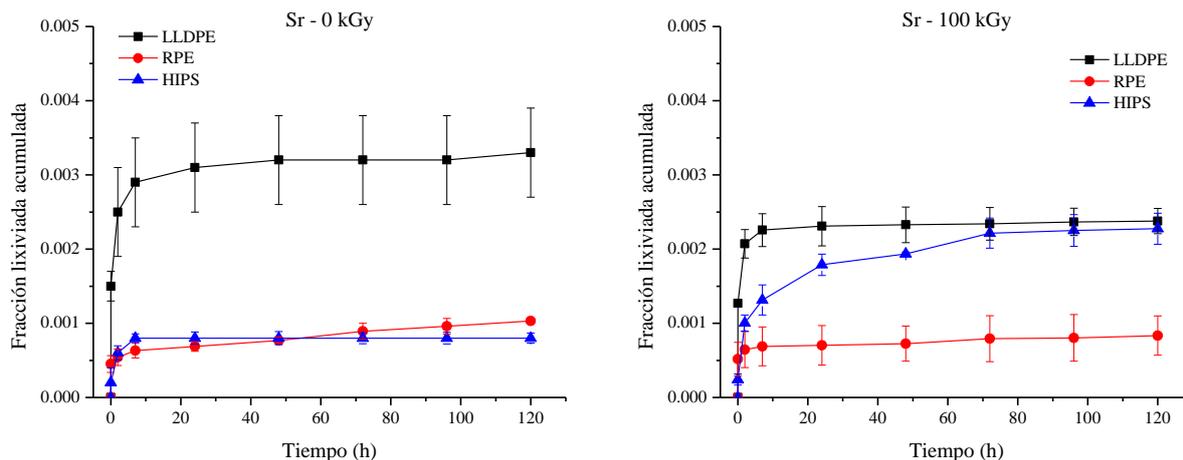


Fig. 74: Lixiviación de Cs^+ , Co^{2+} , Ni^{2+} y Sr^{2+} para cada polímero, sin irradiar e irradiado con 100 kGy.

3.11 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM – EDAX)

Luego del ensayo de lixiviación, las muestras fueron analizadas por SEM – EDAX para observar la migración de los cationes a través de la matriz inmovilizante. En este trabajo solos se mostrarán los resultados de la RIC 30 p/p inmovilizada en LLDPE.

En las Fig. 75 y 76 pueden verse los espectros del mapeo EDAX luego de aproximadamente 3 h de escaneo, de las mezclas de LLDPE con RIC 30 % p/p cargada, sin irradiar e irradiada con 100 kGy, luego de haber sido sometida al proceso de lixiviación durante 120 h.

La Fig. 77 es una imagen ampliada de cada elemento analizado para observar visualmente la migración de los cationes de interés desde la RIC hacia la matriz inmovilizante. Además, puede observarse que la carga de la resina con dichos cationes se encontraba homogéneamente distribuida.

En todas las imágenes EDAX se observó que la mayor cantidad de cationes se encuentran retenidos y homogéneamente distribuidos en las esferas de las resinas. Los cationes que fueron lixiviados y atravesaron la matriz termoplástica desde la RIC, son los que fueron detectados por FTRX en los ensayos de lixiviación.

Con el objetivo de visualizar la movilidad o no de los iones presentes en las muestras, se realizó la imagen EDAX del azufre (S) presente en la probeta. Este elemento, a diferencia de los cationes móviles Cs^+ , Co^{2+} , Ni^{2+} y Sr^{2+} se encuentra unido covalentemente a la resina catiónica como parte

de los grupos funcionales (grupos sulfónicos), sin la capacidad de movilidad. En la Fig. 77 puede observarse el S anclado a la resina y no migrando a la matriz inmovilizante. En el caso de los iones móviles puede observarse la presencia de los mismos en la RIC pero migrando a la matriz polimérica, y desde ella al medio empleado en los ensayos de lixiviación, siendo detectados por FTRX.

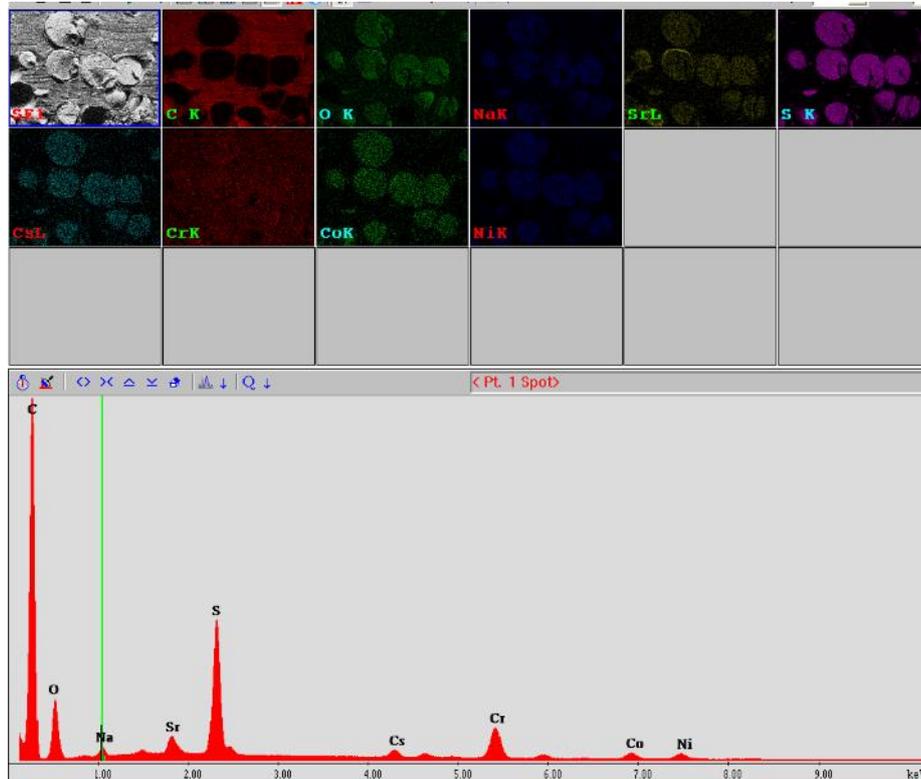


Fig. 75: Imagen EDAX de LLDPE/ RIC 30 % cargada/ 0 kGy

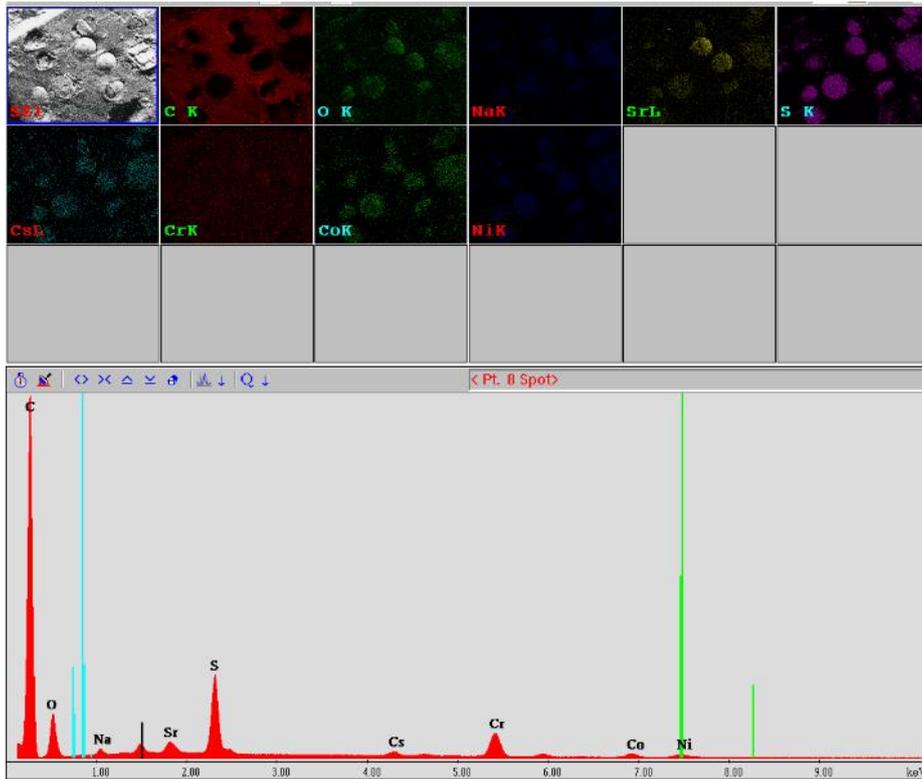
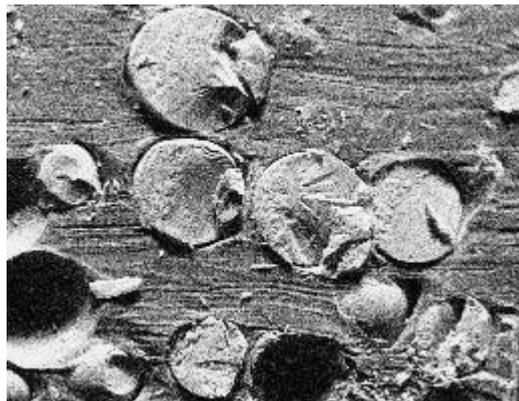


Fig. 76: Imagen EDAX de LLDPE/ RIC 30 % cargada/ 100 kGy

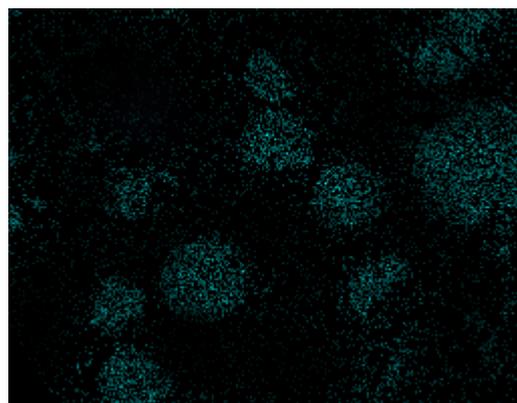
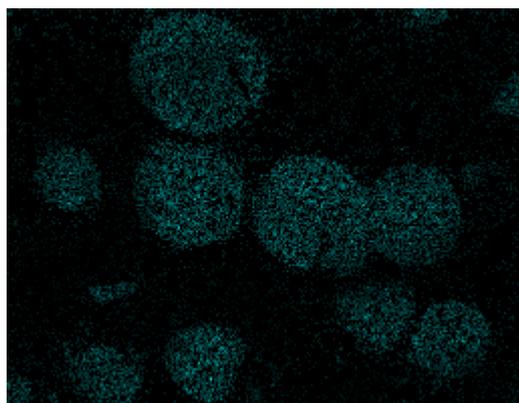
0 kGy

100 kGy

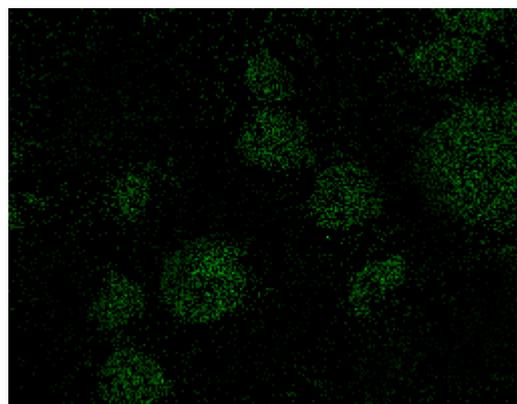
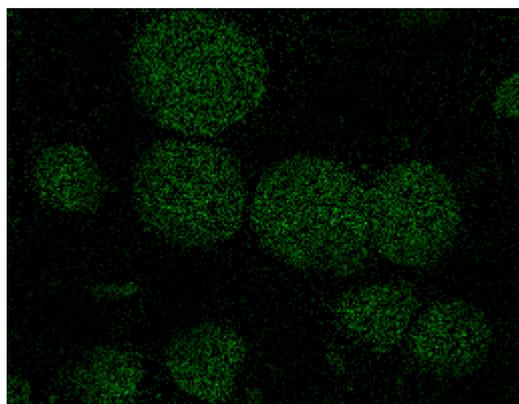
SEM



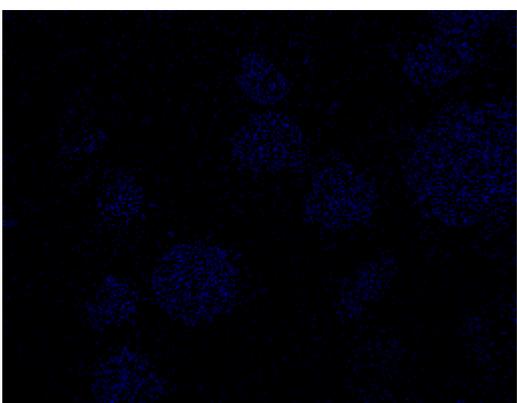
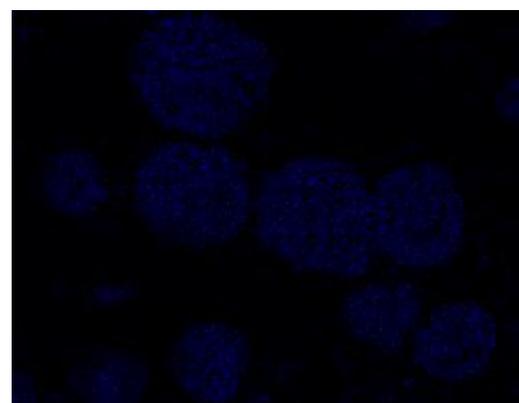
Cs



Co



Ni



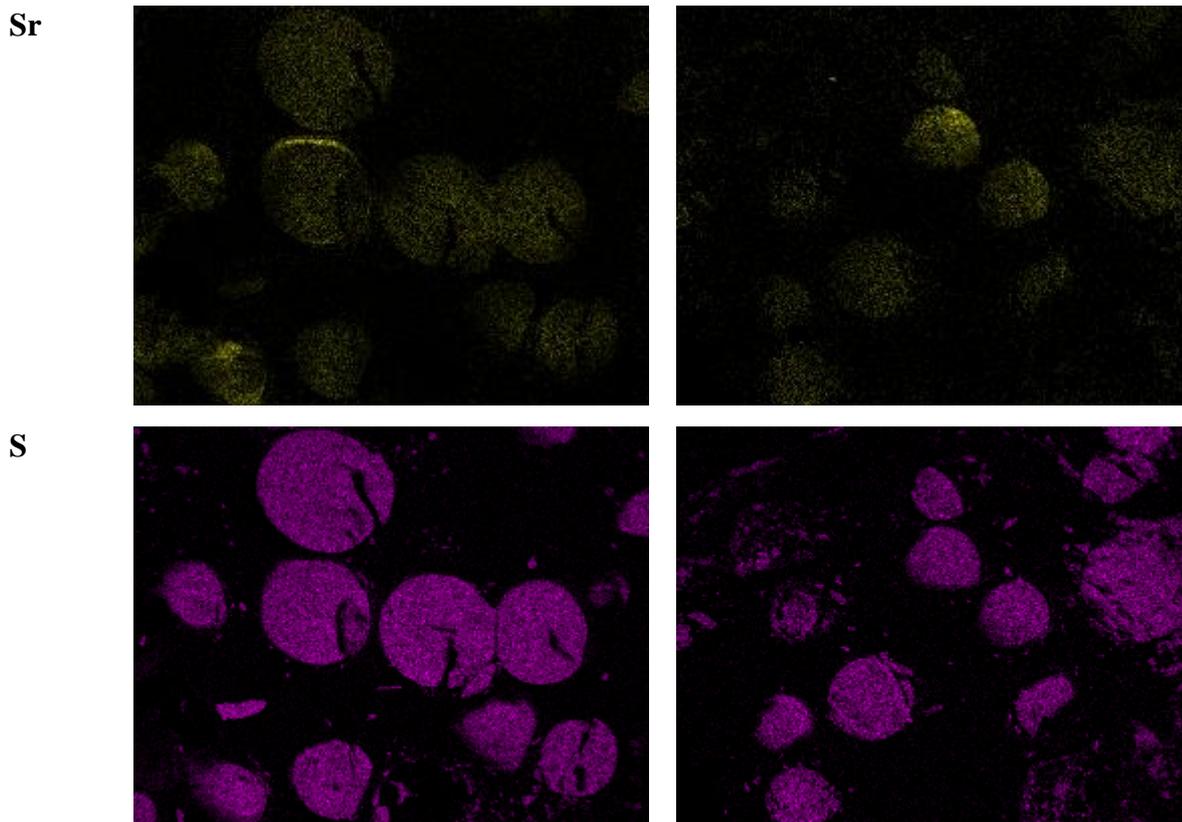


Fig. 77: Imágenes SEM – EDAX de las muestras sometidas a lixiviación LLDPE/ RIC.

3.12 OTROS MATERIALES Y CONDICIONES ESTUDIADAS

En este punto se plantean los resultados obtenidos para los materiales procesados por extrusión, con el fin de realizar un proceso semi-industrial en la producción de mezclas de los polímeros LLDPE y HDPE con la RIC y con el agregado de Kraton como material compatibilizante, así como también su posterior pelletización para la producción de probetas.

3.12.1 Condiciones de trabajo en la extrusora

La puesta a punto de la extrusora se llevó a cabo con LLDPE para luego continuar con las diferentes mezclas de las diferentes matrices estudiadas.

Las condiciones logradas de temperatura del tornillo, velocidad, torque, presión y temperatura de fusión, tanto para la puesta a punto de la extrusora (Tabla 23) como en la preparación de las diferentes mezclas de LLDPE (Tabla 24) y HDPE (Tabla 25), fueron las siguientes:

Tabla 23: Condiciones para la puesta a punto de la extrusora

PUESTA A PUNTO DE LA EXTRUSORA	LLDPE
Temperatura del tornillo (°C)	155 – 160 – 165 – 162 – 160 – 155 °C
Velocidad angular (rpm)	40 rpm
Torque (%)	55 %
Pm (bar)	13 bar
Tm (°C)	157 °C

Tabla 24: Condiciones de extrusión para las mezclas de LLDPE

MEZCLAS	LLDPE + RIC 30 %	LLDPE + RIC 30 % + Kraton
Temperatura del tornillo (°C)	140 – 145 – 150 – 145 – 141 – 135	140 – 145 – 145 – 140 – 135 – 130
Velocidad angular (rpm)	15 rpm	15 rpm
Torque (%)	51 %	50 %
Pm (bar)	14 bar	22 bar
Tm (°C)	137 °C	132 °C

Tabla 25: Condiciones de extrusión para las mezclas de HDPE

MEZCLAS	HDPE + RIC 30 %	HDPE + RIC 30 % + Kraton 3%
Temperatura del tornillo (°C)	180 – 190 – 195 – 195 – 195 - 190	180 – 190 – 195 – 195 – 195 - 190
Velocidad angular (rpm)	15 rpm	15 rpm
Torque (%)	60 %	60 %
Pm (bar)	18 bar	23 bar
Tm (°C)	189 °C	189 °C

3.12.2 Efecto de la fricción de la peletizadora

Una vez peletizada la muestra, se evaluó el efecto de la fuerza ejercida por la peletizadora sobre el filamento del material compuesto (polímero/RIC) ya que esto provocó cierta fricción con la consecuente liberación de la resina del material inmovilizante, observándose resina libre en la bolsa donde se recolectaban los pellets. Por diferencia de peso, se calculó la cantidad de resina libre y se comparó el resultado para cada mezcla (Tabla 26).

Se observó que para las mezclas de LLDPE/RIC y LLDPE/ RIC /Kraton, la resina liberada fue de 0,40 y 0,05 %, respectivamente. Este resultado muestra que la fricción sobre el material no produjo efectos significativos sobre el material inmovilizado ya que los resultados de resina libre son muy bajos. Por otro lado, se ve una gran diferencia entre el material sin y con Kraton, de casi un orden

de magnitud, por lo tanto, podría asumirse que la presencia del compatibilizante produjo una mejoría en la interacción entre la matriz inmovilizante y la resina.

Las mezclas con HDPE/RIC y HDPE/ RIC /Kraton presentaron valores de resina libre de 1,1 y 1,03 %, respectivamente. Aunque esta pérdida puede considerarse poco significativa, son superiores a los obtenidos para LLDPE, probablemente debido a que el HDPE presenta mayor rigidez, impactando más la fricción del filamento sobre las guías y cuchillas de la peletizadora. En este caso, no se observaron diferencias significativas entre el material sin y con agregado de Kraton.

Tabla 26: Efecto del Kraton en la interacción entre matriz inmovilizante y RIC

Mezcla	Resina libre (%)
LLDPE/RIC	0,40
LLDPE/ RIC /Kraton	0,05
HDPE/RIC	1,1
HDPE/ RIC /Kraton	1,03

3.12.3 Preparación de probetas

La preparación de las probetas por termocompresión a partir de pellets obtenidos para las distintas mezclas estudiadas se llevó a cabo como se describió en Preparación de Probetas en Materiales y Métodos (punto 2.5). Si bien para la formulación de las mezclas se utilizaron resinas secas con menos del 2% de humedad, como en el proceso discontinuo, el enfriamiento del filamento proveniente de la extrusora se llevó a cabo en una cuba con agua a temperatura ambiente. Para evitar arrastre de agua y formación de burbujas en la fabricación de la probeta, los pellets de las diferentes mezclas fueron secados 2 h a 80 °C y vacío.

Luego de la fabricación de aproximadamente 50 probetas para cada tipo de mezcla (total de 200 probetas), no se pudo lograr una adecuada calidad de las mismas, para la evaluación de las propiedades y ensayos tal como los realizados a las probetas obtenidas en proceso discontinuo, debido a la presencia de una gran cantidad de burbujas. La presencia de burbujas en las probetas produjo probetas no aptas para llevar a cabo los ensayos establecidos.

La formación de burbujas estaría relacionada con la absorción de agua de las resinas de intercambio iónico presentes en la superficie del filamento obtenido por extrusión (1,5 mm de diámetro aproximadamente). Sin embargo, fue la única metodología de enfriamiento del filamento disponible en la Planta de INTI Plásticos donde se llevó a cabo esta actividad. En la Fig. 78 se pueden ver los desperfectos de estas probetas.

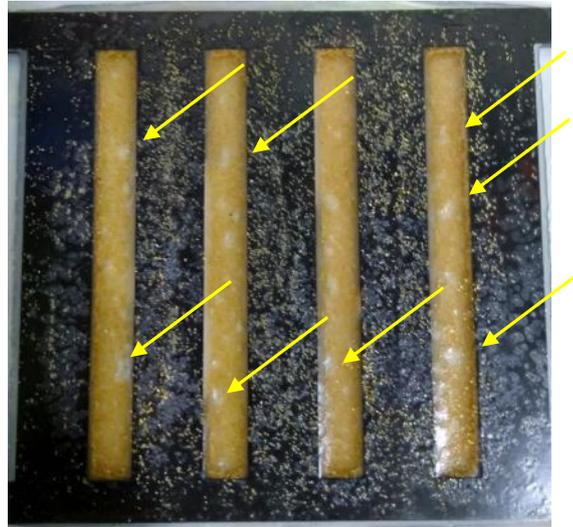


Fig. 78: Probetas con gran cantidad de burbujas

3.12.4 Observación de probetas por SEM

Las imágenes SEM de las probetas obtenidas a partir de las mezclas procesadas por extrusión, pueden observarse en la Fig. 79 y 80 para LLDPE y HDPE, respectivamente. En ambos casos, se observan dos fases, una fase continua (la matriz polimérica) y otra discontinua de forma esférica (la RIC). Tanto para LLDPE como HDPE con y sin Kraton, se observa el desprendimiento de las partículas de resina (Fig. 79 y 80), como consecuencia de la preparación de las probetas por fractura criogénica, para la observación en SEM. También se observa la ausencia de una interfase entre partícula y matriz en las imágenes de mayor aumento. Este resultado muestra que la incorporación del compatibilizante no mejoró la interacción entre la matriz inmovilizante y la RIC, en las condiciones de procesamiento empleadas.

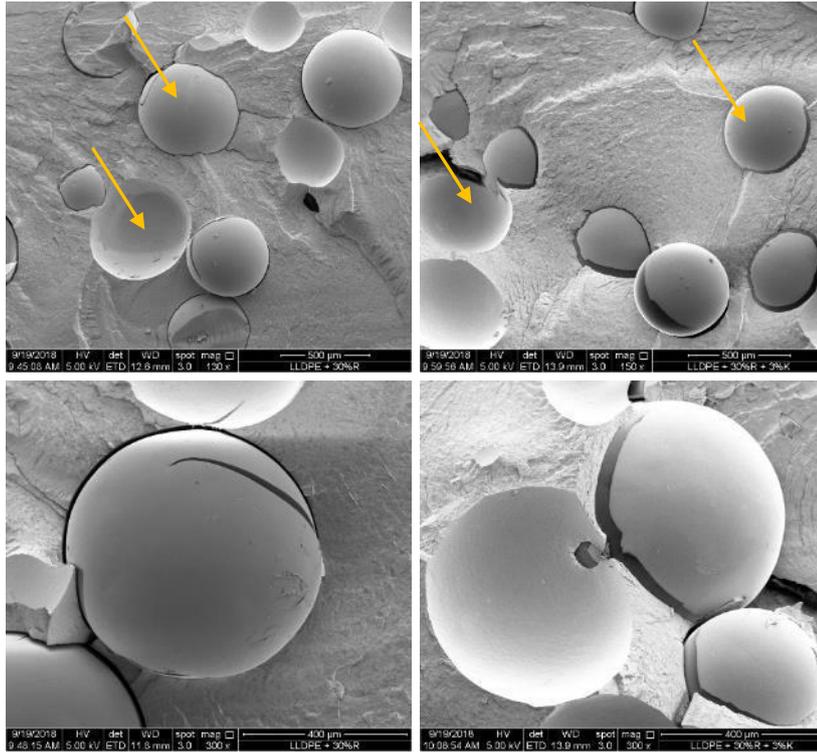


Fig. 79: Imágenes SEM para LLDPE/ RIC (izq.) y LLDPE/ RIC/ K (der.)

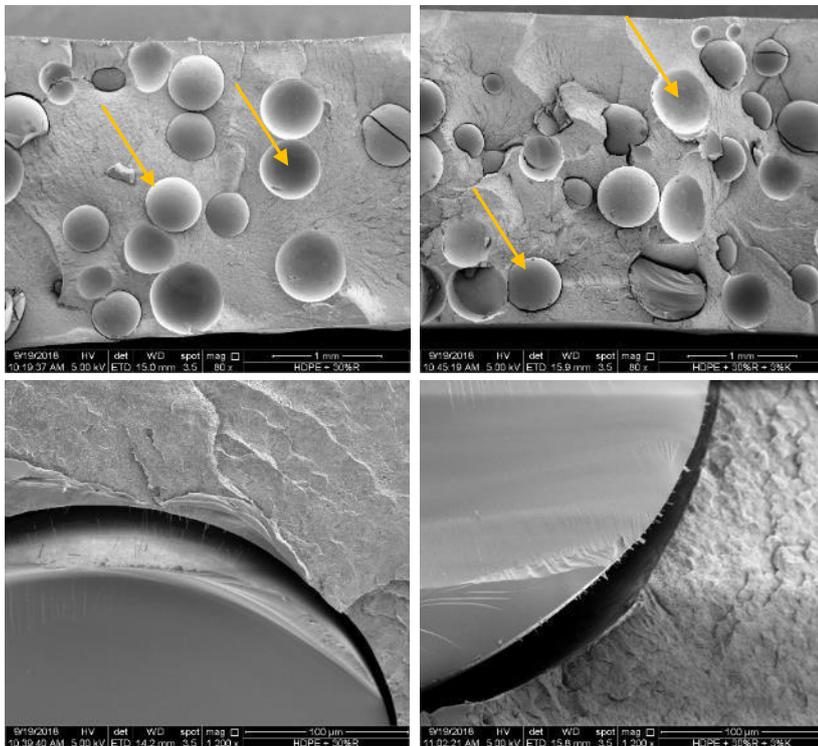


Fig. 80: Imágenes SEM para HDPE/ RIC (izq.) y HDPE/ RIC/ K (der.)

CAPÍTULO 4

4. CONCLUSIONES

El empleo de un proceso discontinuo para la obtención de las mezclas de matriz polimérica /RIC permitió obtener materiales homogéneos, reflejado en las características de las probetas termomoldeadas usadas para los ensayos.

El tratamiento por irradiación, llevado a cabo para simular el estado real de un residuo radiactivo, a la dosis de prueba de 100 kGy, no produjo cambios significativos en las propiedades de los compuestos, evaluadas por TGA, DSC y FTIR tanto para la RIC como para los materiales inmovilizantes LLDPE, RPE y HIPS. Este resultado indicaría que la dosis de radiación empleada en este trabajo no produjo modificaciones significativas en la estructura y morfología de las matrices poliméricas, detectable por las técnicas empleadas para su caracterización.

La evaluación de las propiedades mecánicas de flexión, permitió concluir que el empleo de RPE como matriz inmovilizante, da lugar a un material más estable frente al impacto de la radiación y en relación a la variación del contenido de RIC. Si bien los valores de tensión y los de carga máxima fueron menores a los alcanzados por los demás materiales (LLDPE y HIPS), no implicaría un impedimento para ser utilizada como matriz inmovilizante, debido a que una mayor deformación, con menor grado de fragilización del material podría evitar la lixiviación de iones, por la menor posibilidad de generación de fisuras.

Los ensayos de durabilidad tanto para LLDPE como RPE mostraron excelentes resultados para todos los porcentajes de resina inmovilizada, tanto sin irradiar como irradiadas. En cambio, el HIPS fue afectado significativamente según el porcentaje de resina incluida y según si fuera irradiado o no. El HIPS no mostró los resultados esperados en base a la mayor interacción entre éste y la RIC por su semejanza molecular. Este resultado vuelve a confirmar que el RPE es una opción viable para el acondicionamiento de RIC agotadas de la industria nuclear.

Los ensayos de lixiviación, uno de los más importantes al momento de decidir entre un material u otro para el acondicionamiento de RII, mostraron que el RPE fue el material que menos lixivió a cada uno de los diferentes cationes estudiados, tanto para las muestras sin irradiar como las irradiadas. Se alcanzó con esta matriz una fase estacionaria a las pocas horas de ensayo. Este

resultado también fue correlacionado con los ensayos SEM EDAX, donde se pudo observar que la mayor concentración de cationes permanecía en la resina o bien retenido en la matriz polimérica.

El RPE, no solo demostró ser un material que puede adaptarse a los efectos de las radiaciones y en relación al contenido de RIC inmovilizada, sino que además sus propiedades demostraron ser superiores a las del polímero vírgenes para los fines propuestos. Esto significa que el uso de los mismos no solo puede ser empleado en la industria nuclear como matriz inmovilizante de RIC sino que también esta práctica puede contribuir a los lineamientos de la economía circular.

Los estudios llevados a cabo permitieron obtener conocimiento del comportamiento de diferentes materiales plásticos en la inmovilización de RII, abriendo la posibilidad a estudios futuros con la intención de mejoras en el análisis y calidad del producto final en base a las propiedades esperadas. Mostraron asimismo que la estrategia de emplear termoplásticos reciclados es una oportunidad de re uso de estos plásticos como materiales de inmovilización de RII agotadas, empleadas en los procesos nucleares. Sin embargo, debido a la posibilidad de variabilidad de esta fuente de material reciclado, es necesario su exhaustiva caracterización previo al proceso de inmovilización de la resina agotada.

Notas:

Los resultados obtenidos en el presente trabajo, mostraron una reducción del 50% del volumen de la resina a través del secado de la misma, previo al proceso de inmovilización en matriz termoplástica. Este resultado si bien no se encuentra dentro de los objetivos planteados, es importante ya que desde el punto de vista de la disposición final o el almacenamiento prolongado de un residuo radiactivo tratado y acondicionado, la ocupación del volumen en estas instalaciones es un factor importante por los costos que trae aparejado.

El procesamiento continuo por extrusión fue llevado a cabo, pero las probetas obtenidas a partir de dichas mezclas no resultaron homogéneas para poder llevar a cabo los ensayos que se pretendían. Esta heterogeneidad, debida principalmente a la formación de burbujas fue debido a la metodología disponible de enfriamiento por agua del filamento, en la planta piloto de INTI. Debido a factores externos, no se pudo diseñar un plan de trabajo que permitiera modificar este método de enfriamiento. Sin embargo, este proceso de transformación será reevaluado como metodología definitiva para la inmovilización de RII agotadas del área nuclear, no solo por los volúmenes que permiten tratarse sino también por la rapidez de proceso.

La evaluación de material compatibilizante Kraton (comercial) se llevó a cabo únicamente con el proceso continuo sin obtener las ventajas de interacción matriz inmovilizante/ RIC esperadas según se observara en la microscopia SEM. Sin embargo, como las probetas obtenidas a partir de las mezclas del proceso continuo no fueron de calidad apropiada para los ensayos por su heterogeneidad, la exploración del Kraton como material compatibilizante se vio interrumpida, pero es un objetivo clave para los futuros estudios tanto en procesos continuos como discontinuos.

CONSIDERACIONES PARA EL FUTURO

El próximo trabajo estará centrado en el procesamiento continuo para obtener las mezclas de polímeros termoplástico y resina de intercambio iónico a través del proceso de extrusión. El objetivo de la producción continua será la obtención de un gran volumen de mezcla homogénea, en un único lote y en cortos períodos de tiempo.

Además, se pretende para futuros trabajos, ajustar el porcentaje de carga de las RIC con los cationes ensayados en el proceso de lixiviación. La lixiviación depende también del porcentaje de carga respecto a la capacidad total de la resina, aumentando a medida que la concentración de cationes aumenta. En nuestro trabajo, el 63 % de la capacidad máxima lograda de carga con los cationes Cs^+ , Co^{2+} , Ni^{2+} y Sr^{2+} , se encuentra muy por encima de los valores reales de las resinas agotadas de las centrales nucleares, por lo tanto, se estudiarán resinas inmovilizadas con menores y diferentes concentraciones de cationes estables.

Como etapa final se estudiará la inmovilización de RIC en estos polímeros termoplásticos, cargadas con material radiactivo en concentraciones semejantes a un residuo real. El uso de materiales radiactivos tiene como objetivo no solo simular un residuo real si no también, usar concentraciones tan bajas que pueden ser detectables por técnicas radiométricas y no así por las técnicas convencionales como FTRX.

Finalmente, de la misma manera que se estudiaron las resinas de intercambio catiónico (RIC), se comenzará el estudio de resinas de intercambio aniónico (RIA). Este desafío es mucho mayor ya que las RIA suelen estar cargadas con material radiactivo volátil lo que deberá hacer rever las temperaturas de secado de las resinas y el uso de filtros para el tratamiento de gases liberados al ambiente durante el proceso de inmovilización por las temperaturas utilizadas.

El acondicionamiento de residuos radiactivos, y en especial de las resinas de intercambio iónico, es un área en constante desarrollo como se mencionó previamente. Los estudios relacionados con la inmovilización de resinas en polímeros termoplásticos tienen un gran camino por delante por lo tanto aún hay mucho trabajo para llevar a cabo.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Portal oficial del Estado Argentino [Consulta: 7 de julio 2021]. Disponible en: www.argentina.gob.ar/cnea/institucional
2. Nucleoeléctrica Argentina Sociedad Anónima (NA-SA) [Consulta: 7 de julio 2021]. Disponible en: www.na-sa.com.ar/centrales-nucleares/embalse
3. Servicios Infoleg [Consulta: junio 2021], Disponible en: www.servicios.infoleg.gob.ar
4. Portal oficial del Estado Argentino [Consulta: 7 de julio 2021]. Disponible en: www.argentina.gob.ar/normativa/nacional/decreto-2197-2015-253845
5. Portal oficial del Estado Argentino [Consulta: 7 de julio 2021]. Disponible en: www.argentina.gob.ar/cnea/carem
6. Nucleoeléctrica Argentina Sociedad Anónima (NA-SA) [Consulta: 6 de abril 2021]. Disponible en: www.na-sa.com.ar/prensa
7. Hansen J., Sato M., Kharecha P., “Young people’s burden: requirement of negative CO₂ emissions”, *Earth System Dynamics*, 8, 577–616 (2017).
8. Portal oficial del Estado Argentino [Consulta: 7 de julio 2021]. Disponible en: www.argentina.gob.ar/economia/energia/planeamiento-energetico
9. CNEA, “Plan Estratégico de CNEA 2015-2025”, Buenos Aires (2015).
10. Quinto Informe Nacional sobre la “Convención conjunta sobre seguridad en la gestión del combustible gastado y sobre seguridad en la gestión de desechos radiactivos”, Argentina (2014).
11. Tirolo Taddei M. H., Takehiro Marumo J., et. al. “Characterization of Radioactive Spent Ion-Exchange Resins – 11144”, Brazil, WM 2011 Conference, Phoenix, AZ (2011).
12. Treatment of spent ion-exchange resins for storage and disposal. TRS 254-1985, IAEA, Vienna (1985).
13. Storage of Spent Nuclear Fuel. DS 489–2017, IAEA, Vienna (2017).
14. Manzini A., et al., Disposición de combustibles gastados y residuos radiactivos – Situación mundial. IN-SNA-PNGRRE-021 Rev.:0, CNEA, Buenos Aires (2018).
15. Maset E., “Gestión de Residuos Radiactivos: Desafíos Actuales”, Sociedad Argentina de Radioprotección (SAR) - Jornadas Argentinas de Protección Radiológica, Buenos Aires (2012).
16. Tangir D., “Evaluación de seguridad radiológica de los sistemas de semicontención de residuos radiactivos sólidos del Área Gestión Ezeiza”, Sociedad Argentina de Radioprotección (SAR) - Jornadas Argentinas de Protección Radiológica, Buenos Aires (2012).

17. Nuclear Energy Today (2002) [Consulta: 7 de julio 2021]. Disponible en: www.oecd-nea.org
18. Wang J., Wan Z. "Treatment and disposal of spent radioactive ion-exchange resins produced in the nuclear industry", Progress in nuclear Energy, 78, 47-55, China (2015).
19. En busca de una solución para los desechos radiactivos en la Argentina (2017) [Consulta: 7 de julio 2021]. Disponible en: www.iaea.org/es/news.
20. European Commission, Radioactive Waste Management in the European Union, Brussels, (1998).
21. Luca V., "Gestión de Residuos Radiactivos". Carrera de Ingeniería Nuclear con Orientación en Aplicaciones, UNSAM, Argentina (2018).
22. Application of ion exchange processes for the treatment of radioactive waste and management of spent ion exchangers, TRS 408-2002, IAEA, Vienna (2002)
23. Analysis of Alternatives and Socio-Economic Analysis, ANDRA, Francia (2016).
24. Lehto J., "Encyclopedia of Separation Science, Level 3", The Nuclear Industry: Ion Exchange, 3509-3517, Finlandia, (2000).
25. Chaplin R. A., "Pressurized heavy water reactors", Nuclear Energy Materials and Reactors – Vol. 1, Canada [Consulta: agosto 2019]. Disponible en: www.eolss.net
26. Pressurized heavy water reactor fuel: integrity, performance and advanced concepts, TECDOC-CD 1751, IAEA, Vienna (2014).
27. Zavala G. H., Villarino E., "Modelado detallado de una central nuclear CANDU con CITVAP", Argentina (2016).
28. Chapter 14 - Kerlin T. W., Upadhyaya B. R., "Pressurized heavy water reactors", Dynamics and Control of Nuclear Reactors, 191-202 (2019).
29. Wheaton R. M., Lefevre L. J., "Dowex Ion Exchange Resins. Fundamentals of Ion Exchange", (2000).
30. El intercambio iónico [Consulta: diciembre 2020]. Disponible en: http://dardel.info/IX/capacity_ES.html
31. Icedo Garcia R. "Reducción de cloruros y dureza mediante intercambio iónico, en agua del pozo No.1Bis de Navojoa, Sonora" [Consulta: diciembre 2020]. Disponible en: <http://www.bidi.uson.mx/TesisIndice.aspx?tesis=22193>
32. Chapter 1 - Diaion, "Manuals of Ion Exchange Resins and Synthetic Adsorbent", 1-22 (1992).
33. Dubois A., Dozol J. F., Nicotra C., "Pyrolysis and incineration of cationic and anionic ion-exchange resins-Identification of volatile degradation compounds", Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 129-140, Francia (1995).

34. Dubois M. A., Dozol J. F., Massiani C. and Ambrosio M., "Reactivities of Polystyrenic Polymers with Supercritical Water under Nitrogen or Air. Identification and Formation of Degradation Compounds" *Ind. Eng. Chem. Res.*, 35, 2743-2747, Francia (1996).
35. Luca V., Bianchi H. L., Manzini A., "Cation immobilization in pyrolyzed simulated spent ion exchange resins", *Journal of Nuclear Materials* 424, 1-11, Argentina (2012).
36. Flores Espinosa R. M., Ortiz Olivero H. B., "Termodegradación de resinas agotadas de intercambio iónico de lecho mixto" *Rev. Int. Contam. Ambie.* 27(3) 223-230, México (2011).
37. Neely J. W., "Characterization of polymer carbons derived from porous sulfonated polystyrene" *Carbon*, 19, 27-36, USA (1981).
38. Pillay K. S., "A review of the radiation stability of ion Exchange materials" *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, Articles*, Vol. 102, No. 1, 247-268, USA (1986).
39. Spinosa M., Santoro N., Pizarro R., Marabini S., "Efectos de la radiación gamma y UV-C sobre resinas de intercambio iónico" X Congreso Regional Latinoamericano IRPA de Protección y Seguridad Radiológica, Argentina (2015).
40. Miller R.E., et al. "Life cycle management of spent ion exchange resins from Candu reactors" *Waste Management (Proc. Int. Symp Tucson, AZ, 1996)*, USA (1996).
41. Ontario Power Generation, Inc. "Reference Low and Intermediate Level Waste Inventory for the Deep Geologic Repository", Canada (2010).
42. *Handling and Processing of Radioactive Waste from Nuclear Applications*, TR 402, IAEA, Vienna (2001).
43. Scheithauer D., Heschel W., Meyer B., "Pyrolysis of undoped and multi-element doped ion exchange resins with regard to storage properties" *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 124, 267-284, Germany (2017).
44. Luca V., et al., "Low temperature pyrolysis of simulated spent anion exchange resins" *Journal of Environmental Chemical*, Vol. 5, Issue 4, 4165-4172, Argentina (2017).
45. Long S. W. "The incineration of low-level radioactive waste: A report for the Advisory Committee on Nuclear Waste" Rep. NUREG-1393, Nuclear Regulatory Commission, USA (1990).
46. Katagiri G., Yamamoto T., "Study of volume reduction technique for ion exchange resin using non-thermal Inductively Coupled Plasma", FAPIG, Journal Issue: 148, Japan (1998).
47. Hoffelner W., Haefeli V., "Treatment of different types of radioactive waste with thermal plasma. Radioactive Waste Management and Environmental Remediation" - ICEM, Vol. 2, American Society of Mechanical Engineers, 1165-1166, USA (1995).
48. Castro H. A., Luca V., Bianchi H. L., "Study of plasma off-gas treatment from spent ion exchange resin pyrolysis", *Environmental Science Pollution*, Argentina (2017).

49. Lejin X., Zengguang S., et al., "Treatment of spent radioactive cationic exchange resins used in nuclear power plants by Fenton-like oxidation process", E-Journal of Advanced Maintenance Vol.9-2, 145-151, China (2017).
50. Gunale T.L. , Mahajania V.V. , et al., "Studies in liquid phase mineralization of cation exchange resin by a hybrid process of Fenton dissolution followed by wet oxidation", Chemical Engineering Journal Volume 148, Issues 2–3, 371-377, India (2009).
51. Kim C., Sakata S. K., Ferreira R.V.P., Marumo J. T., "Application of advanced oxidative process in treatment radioactive waste", International Nuclear Atlantic Conference, Brasil (2009).
52. Cheng T.H. , Huang C. P., et al., "Kinetic study and optimization of electro-Fenton process for dissolution and mineralization of ion exchange resins", Chemical Engineering Journal Volume 308, 954-962, Taiwan (2017).
53. Tusa O., "Microbial treatment of radioactive waste at the Loviisa NPP", Finland (1986).
54. Spinosa M., Grassi E., Itria R. et al. "Efecto de resinas de intercambio iónico sobre hongos ligninolíticos", Congreso de la Asociación Argentina de Tecnología Nuclear (AATN), Argentina (2016).
55. The Behaviours of Cementitious Materials in Long Term Storage and Disposal of Radioactive Waste, TECDOC-1701, IAEA, Vienna (2013).
56. Li J. F. and Wang J. L., "Advances in Cement Solidification Technology for Waste Radioactive Ion Exchange Resins: A Review", J. Haz. Mater. 135, 443-448, China (2006).
57. Ramallo T., Pahissa M., Lavallo M., Varani J.L., "Immobilization of spent ion exchange resins in cementitious matrices", CNEA Waste management 94, 3 v, 2369p, p.1949 -1954, Argentina (1994).
58. Eskander S.B., Abdel Aziz S.M., et al., "Immobilization of low and intermediate level of organic radioactive wastes in cement matrices", Journal of Hazardous Materials 190, 969–979, Egipto (2011).
59. Faiz Z., Bouih A., et al., "Improvement of conditions for the radioactive ion exchange resin immobilization in the cement Portland", J. Mater. Environ. Sci. 6 (1) 289-296, Marruecos (2015).
60. Bituminization Processes to Condition Radioactive Waste, TR N° 352, IAEA, Vienna (1993).
61. Phillips D.C., Hitchon J.W. and Johnson D.I., "The radiation swelling of bitumens and bitumenised wastes", Journal of Nuclear Materials 125, 202-218, UK (1984).
62. Evaluation of bitumens for radioactive waste immobilization, WM'01 Conference, Tucson, AZ, Brasil (2001).
63. Guidance. Use of Organic Polymers for the Encapsulation of Intermediate Level Waste: Review of Candidate Materials, WPS/901, UK (2005).

64. Jantzen C.M., Peeler D.K, Cicero C.A., “Vitrification of Ion-exchange (IEX) Resins: Advantages and Technical Challenges”, Rep. WSRC-MS-95-0518 (1995).
65. Cicero C.A., Workman P., et al., “Commercial Ion Exchange Resin Vitrification in Borosilicate Glass”, Rep. WSRC-MS- 98-00392 (1998).
66. Place B.G., “Treatment Technology for Transuranic Waste Streams: Cementation, Vitrification, and Incineration Testing for the Treatment of Spent Ion Exchange Media”, Rep. WHC-EP-0462 (1992).
67. Chapter 19 - Ojovan M. I., Lee W. E. and Kalmykov S. N., “An Introduction to Nuclear Waste Immobilisation”, Nuclear Waste Disposal (2019).
68. Disposal of Radioactive Waste, SSR – 5, IAEA, Vienna (2011).
69. Reglamento para el Transporte Seguro de Material Radiactivo, SSR – 6, IAEA, Vienna (2018).
70. Immobilization of Low and Intermediate Level Radioactive Wastes with Polymers, TR N° 289, IAEA, Vienna (1988).
71. Geological Disposal: Guidance on the use of organic polymers for the packaging of low heat generating wastes, Radioactive Waste Management, WPSGD no. WPS/901/02, UK (2015).
72. Ravve A., “Principles of Polymer Chemistry”, 3rd edition: Springer Science - Business Media, LLC (2012).
73. Young R.J. and Lovell P.A., “Introduction to Polymers”, Second edition, Originally published by Chapman & Hall (1991)
74. Giménez Bayo R., “Copolimerización de una resina epoxi con una espirobis lactona para obtener materiales termoestables con baja contracción y potencialmente degradables, Parte 1”, Universidad abierta de Cataluña, <http://hdl.handle.net/2099.1/3130> (2005).
75. Curso de capacitación Caracterización de Plásticos por Espectrometría Infrarroja y Calorimetría Diferencial de Barrido, INTI-Plásticos (2014).
76. Massingill Jr. J. L., Bauer R. S., “Epoxy Resins”, Applied polymer science: 21st century, 393-424 (2000).
77. Manzano J. M., Resinas Epóxicas. Nuevas redes termoestables a partir de una resina epoxi modificada. [Consulta: 7 de julio 2021]. Disponible en: https://www.academia.edu/8408000/Resinas_Epoxicas
78. Gimenez Bayo R., “Copolimerización de una resina epoxi con una espirobis lactona para obtener materiales termoestables con baja contracción y potencialmente degradables, Parte 2”, Universidad abierta de Cataluña, <http://hdl.handle.net/2099.1/3130> (2005).
79. Colombo P., et al., “Polyethylene encapsulation of nitrate salt wastes: Waste form stability, process scale-up and economics”, Technology Status - Topical Report. BNL, USA (1991).

80. Moriyama N., Dojiri S. and Emura S., “Incorporation of Radioactive Spent Ion Exchange Resins in Plastics”, *Journal of Nuclear Science and Technology*, pp. 362-369, Japan (1975).
81. Colombo P., Franz M., “Development and evaluation of polyethylene as solidification agent for low-level waste”, USA (1986).
82. Tozawa S., Dojiri S. and Moriyama N., “Density Increase of Polyethylene Solidified Wastes”, *Journal of Nuclear Science and Technology*, pp. 162-168, Japan (1981).
83. Bennett D.G., Higgo J.J.W. and Wickham S.M., “Review of Waste Immobilisation Matrices”, IAEA, Vienna (2001).
84. Jelcic Z., Ranogajec F., “High impact polystyrene modified by ionizing γ -radiation”, *Polimeri*, 31, 2:52-58, Croatia (2010).
85. Economía circular: La Comisión acoge con satisfacción la adopción final por parte del Consejo de nuevas normas sobre los plásticos de un solo uso para reducir los desechos plásticos marinos. Bruselas (2019) [Consulta: agosto 2019]. Disponible en: https://ec.europa.eu/commission/presscorner/api/files/document/print/es/ip_19_2631/IP_19_2631_ES.pdf
86. Plastics in a circular economy. Opportunities and challenges. Briefing, Parlamento Europeo. (2017)[Consulta: agosto 2019] Disponible en: [https://www.europarl.europa.eu/thinktank/mt/document/EPRS_BRI\(2017\)603940](https://www.europarl.europa.eu/thinktank/mt/document/EPRS_BRI(2017)603940)
87. Moriyama N., Dojiri S., Honda T., “Solidification of powdered ion exchange resins with polyethylene”, *Nuclear and Chemical Waste Management Volume 3*, Pages 131-137, Japan (1982).
88. Bruker, S2 Picofox, Benchtop TXRF Spectrometer [Consulta: julio 2019]. Disponible en: www.bruker.com
89. TA Instruments, SDT-Q600, Thermal analysis [Consulta: julio 2019]. Disponible en: www.tainstruments.com
90. ASTM 3418 – 15, Standard Test Method for Transition Temperatures of Polymers by Differential Scanning Calorimetry (2015).
91. Thermo Fisher Scientific - Fourier Transform Infrared (FTIR) Spectroscopy [Consulta: julio 2019]. Disponible en: www.thermofisher.com
92. ASTM D 790 – 03, Standard Test Methods for Flexural Properties of Unreinforced and Reinforced Plastics and Electrical Insulating Materials (2003).
93. ASTM D4843-2016, Standard Test Method for Wetting and Drying Test of Solid Wastes (2016).

94. ANSI/ANS-16.1-1986, Measurement of the leachability of solidified low-level radioactive wastes by a short-term test procedure (1986).
95. Advances in radiation chemistry of polymers, TECDOC-1420, IAEA, Vienna (2003).
96. Controlling of Degradation Effects in Radiation Processing of Polymers, TECDOC-1617, IAEA, Vienna (2009).
97. Dale W. M., et. al., “Direct and indirect effects of ionizing radiations”, Radiation Biology, Encyclopedia of Medical Radiology, vol 2 / 1, pp 1-38 (1966).
98. Chapiro A., “Chemical Modifications in Irradiated Polymers”, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B32 111-114, Holland (1988).
99. Ghosh S., Dhole K., et. al., “FTIR spectroscopy in the characterization of the mixture of nuclear grade cation and anion exchange resins”, J. Radioanal. Nucl. Chem. 304:917–923, Hungría (2015).
100. Del Grosso M. F., “Efecto de la irradiación iónica en el polietileno de las prótesis articulares de cadera”, UNSAM, CNEA, Instituto de Tecnología Prof. Jorge A. Sabato. Argentina (2006).
101. McLaughlin W.L., et. al., “High-density polyethylene dosimetry by transvinylene FTIR analysis”, Radiation Physics and Chemistry 56, 503-508. USA, China, Dinamarca (1999).
102. Material Consideration Radiation Processing. Sterigenics - The Global Leader in Comprehensive Sterilization Solutions [Consulta: julio 2021]. Disponible en: www.sterigenics.com
103. Nordion - Gamma Compatible Materials. Reference Guide [Consulta: julio 2021]. Disponible en: www.nordion.com
104. Stability and stabilization of polymers under irradiation. TECDOC-1062, IAEA, Vienna (1997).
105. Colombo P., Arnold G., Franz E.M., “Polyethylene Solidification of Low-level Wastes “, Topical Report, BNL-USA (1985).
106. Long term behavior of low and intermediate level waste packages under repository conditions, TECDOC-1397, IAEA, Vienna (2004).
107. Rahman O. A., Zaki A.A., El-Kamash A.M., “Modeling the long-term leaching behavior of ^{137}Cs , ^{60}Co and $^{152,154}\text{Eu}$ radionuclides from cement–clay matrices”, Journal of Hazardous Materials 145, 372–380, Egypt (2007).
108. Mobile Fission and Activation Products in Nuclear Waste Disposal, Workshop Proceedings, Nuclear Energy Agency Organization for economic co-operation and development, France (2007).

PUBLICACIONES

Algunos de los resultados obtenidos en esta tesis, fueron presentados y aprobados, para participar con modalidad de POSTER en “*International Conference on Radioactive Waste Management: Solutions for a Sustainable Future*”, bajo el t3pico Solutions for Specific Wastes.

Esta Conferencia es organizada por el Organismo Internacional de Energ3a At3mica (OIEA, IAEA por sus siglas en ingl3s) a llevarse a cabo en la ciudad de Viena, Austria desde el 1 al 5 de noviembre de 2021.

Nombre del trabajo: “*Conditioning and immobilization of inactive ion exchange resins in thermoplastics polymers*”.

Autores del trabajo: SPINOSA Mariana^[1], LORENZO Mar3a Cecilia^[2], DOS SANTOS Lucas Fab3an^[1] and EISENBERG Patricia^[2].

^[1] Comisi3n Nacional de Energ3a At3mica (CNEA)

^[2] Instituto Nacional de Tecnolog3a Industrial (INTI)

International Conference on Radioactive Waste Management: Solutions for
a Sustainable Future (CN-294)



ID del Resumen : 118

Conditioning and immobilization of inactive ion exchange resins in thermoplastic polymers

Contenido

Radioactive waste as spent ion exchange resins (IER), must be conditioned for storage and disposal, in order to reduce the possibility of dispersion, elution and diffusion of radioactive elements to the environment.