

## **EFFECTOS DE LA RADIACIÓN GAMMA Y UV-C SOBRE RESINAS DE INTERCAMBIO IÓNICO**

**Spinosa, M., Santoro, N., Pizarro, R., Marabini, S.**

Comisión Nacional de Energía Atómica (CNEA)

### **RESUMEN**

Las resinas de intercambio iónico orgánicas son utilizadas en los reactores nucleares de potencia e investigación para remover sustancias químicas que podrían perjudicar su funcionamiento. El objetivo de este trabajo fue evaluar el efecto de la radiación gamma y de la radiación ultravioleta C (UV-C) sobre las resinas, en diferentes condiciones. El propósito es emplear esta metodología como una etapa previa a los ensayos de degradación por microorganismos de las resinas, infiriendo que facilitarían este proceso. Resinas mixtas molidas fueron sometidas a los siguientes tratamientos: radiación gamma; radiación gamma/ agua; radiación UV-C/ agua; radiación UV-C/ peróxido de hidrógeno y muestras control. Las dosis aplicadas fueron 100,00 kGy y 1.158,05 J/cm<sup>2</sup> para radiación gamma y UV-C, respectivamente. El propósito de emplear agua y peróxido de hidrógeno fue potenciar el efecto indirecto de la radiación. A su vez se ensayaron muestras de poliestireno (PS) como componente principal de la matriz de las resinas (poliestireno-divinilbenceno). El efecto de la radiación gamma y UV-C fue evaluado a través de la técnica de Espectroscopía Infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR) y Termogravimetría (TGA). FTIR permite detectar, entre otras cosas, grupos funcionales relacionados con un proceso de oxidación y TGA, la modificación en la estructura molecular ya sea por entrecruzamientos, oxidaciones, liberación de grupos funcionales. En el caso del PS tratado con UV-C/ peróxido de hidrógeno se observó un pico de oxidación, comenzando la pérdida de masa 60 °C antes que la muestra control. Respecto a las resinas de intercambio iónico mixtas, tanto en las tratadas con UV-C como con radiación gamma, no se observaron grupos funcionales relacionados con procesos de oxidación en el FTIR. Sin embargo, se observó pérdida de masa a menor temperatura en la resina irradiada con gamma en presencia de agua respecto de la resina seca, lo cual indicaría menor estabilidad térmica. A diferencia de gamma, el perfil del termograma con UV-C varía para cada tratamiento, manifestándose a través de la desaparición de picos. El TGA para los tratamientos con UV-C produjo una pérdida de masa a mayor temperatura que la muestra. Según lo observado, si bien hubo cambios en la estructura de las resinas, por los tratamientos aplicados, las mismas son muy estables a las dosis aplicadas de radiación gamma y UV-C.

### **1. INTRODUCCIÓN**

Las resinas de intercambio iónico orgánicas son utilizadas en los reactores nucleares de potencia e investigación para remover sustancias químicas que podrían perjudicar su funcionamiento. Una vez agotadas, dichas resinas son tratadas como residuo radiactivo de mediana o baja actividad y existen diferentes metodologías que pueden llevarse a cabo para tal fin y que aún son estudiadas, entre ellas la biodegradación [1,2].

Muchas de las resinas utilizadas en estos reactores son resinas comerciales de lecho mixto, denominadas de grado nuclear. Tienen una estructura molecular de poliestireno entrecruzado con divinilbenceno (PS-DVB) y grupos funcionales fijados a la misma que le permiten llevar a cabo la función de intercambio. Las resinas de lecho mixto son resinas catiónicas y

aniónicas mezcladas, que poseen ácido sulfónico y amina cuaternaria como grupos funcionales, respectivamente.

La radiación gamma emitida por los diferentes nucleídos retenidos en las resinas podría producir descomposición de la misma o modificaciones en sus grupos funcionales, uno de los motivos por los cuales son recambiadas para una correcta eficiencia. Estos compuestos de degradación pueden ser lixiviados y afectar la estructura de los materiales donde las resinas son inmovilizadas o bien la de sus contenedores [3]. Este punto es de importancia cuando se selecciona un método de tratamiento de las resinas de intercambio iónico ya que se debe garantizar una disposición segura de estos residuos radiactivos [4].

Como se mencionó anteriormente, se conocen diferentes tratamientos y formas de acondicionar las resinas una vez que se recambian de los reactores y disponen como residuo radiactivo. Algunas de ellas están relacionadas con la destrucción o disminución del volumen de las mismas ya sea por procesos físicos o químicos y otras con su inmovilización. Algunos ejemplos son: incineración, pirólisis, cementación, vitrificación, oxidación húmeda, entre otros [1,2]. Otra técnica de tratamiento es la degradación microbiana (biodegradación), que al momento no ha sido muy estudiada. Debidos a las características recalcitrantes de estas resinas se considera necesario un pretratamiento de las mismas, para disminuir su peso molecular y formar estructuras oxidadas, condiciones que serían más favorables para los microorganismos.

En este trabajo se evaluó el efecto de la radiación gamma y UV-C sobre resinas de intercambio iónico mixtas, pretendiéndose la oxidación y/o ruptura de la cadena hidrocarbonada de la misma con el objetivo de facilitar su biodegradación. Se irradió en presencia de agua y peróxido de hidrógeno de manera de potenciar el efecto indirecto de las radiaciones. De igual manera, se estudió el efecto sobre el poliestireno (PS), siendo este el componente principal de la matriz de la resina.

Para observar dichos efectos, se emplearon dos técnicas instrumentales: Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR), que permite detectar cambios en la estructura química, como por ejemplo la formación de grupos funcionales relacionados con un proceso de oxidación, y Termogravimetría (TGA), para la evaluación de las modificaciones en la estructura molecular ya sea por degradación, entrecruzamientos, oxidaciones, liberación de grupos funcionales [5].

## **2. MATERIALES Y MÉTODOS**

### **2.1. Materiales**

Se emplearon resina de intercambio iónico de lecho mixto (Dowex Marathon MR3) y poliestireno en polvo sintetizado en el laboratorio. Las muestras de resinas fueron molidas en mortero para llevar a cabo los experimentos. En todos los casos el análisis se realizó por triplicado.

Las muestras de resina mixta y de poliestireno sumergidas en agua o en peróxido de hidrógeno se irradiaron con UV-C. Las muestras se mantuvieron en esas condiciones mediante el agregado de estas dos sustancias cada dos horas.

El tratamiento con radiación gamma fue llevado a cabo sólo en las resinas de lecho mixto, en condiciones de humedad y secas.

Los diferentes tratamientos son mostrados en la Tabla 1.

**Tabla 1: Muestras y tratamientos**

MUESTRAS	TRATAMIENTOS			
	UV-C (1.158,05 J/cm <sup>2</sup> )		Gamma (100,00 kGy)	
	Agua	Peróx.	Seca	Agua
Resina mixta	X	X	X	X
PS	X	X	-----	-----

## 2.2. Irradiación con UV-C

Las muestras se irradiaron con una lámpara UV-C de 254 nm de longitud de onda, a temperatura ambiente y en oscuridad. Se irradió durante 40 horas a una distancia a la fuente de 12 cm en pocillos de 1,5 cm de diámetro distribuidos de manera tal de no superar los 2 mm de espesor para evitar la falta de penetración del UV-C según la densidad de la muestra.

La irradiancia a esta distancia fue de 0,96 mW/cm<sup>2</sup> y por lo tanto su energía absorbida, según se determinó en la curva de calibración llevada a cabo con un radiómetro ILT 77, fue de 1.158,05 J/cm<sup>2</sup>.

## 2.3. Irradiación gamma

Las muestras fueron irradiadas en frascos de base plana de 2 cm de diámetro en la Planta de Irradiación Semi Industrial (PISI) del Centro Atómico Ezeiza con una fuente de Cobalto-60 (<sup>60</sup>Co) a temperatura ambiente y en condiciones de aerobiosis. La tasa de dosis empleada fue de 21,30 kGy/h con una distancia a la fuente de 14 cm y un tiempo de irradiación de 4,67 hs. La dosis absorbida en este proceso fue de 100,00 kGy según el informe dosimétrico.

## 2.4. Análisis por Espectroscopía Infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR)

El análisis de Infrarrojo se realizó por la técnica de Reflectancia Total Atenuada (ATR) que permitió el análisis de polvos de las muestras. Estas se secaron durante 3 hs a 60 °C para eliminar el agua que afectaría la señal del IR en la zona del espectro donde algunos picos de oxidación podrían observarse.

Los espectros se realizaron con un equipo marca Thermo Scientific modelo Nicolet 6700 y el análisis de los mismos con el software correspondiente. El barrido realizado fue desde 4000 a 500  $\text{cm}^{-1}$  de número de onda y un total de 64 escaneos para cada análisis.

## 2.5. Análisis Termogravimétrico (TGA)

Se utilizó un equipo marca TA Instrument modelo Q 600 para el análisis termogravimétrico de las muestras. Se colocaron en cápsulas de alúmina, con una rampa de calentamiento de 5°/min desde temperatura ambiente hasta 800 °C en atmósfera inerte de gas nitrógeno.

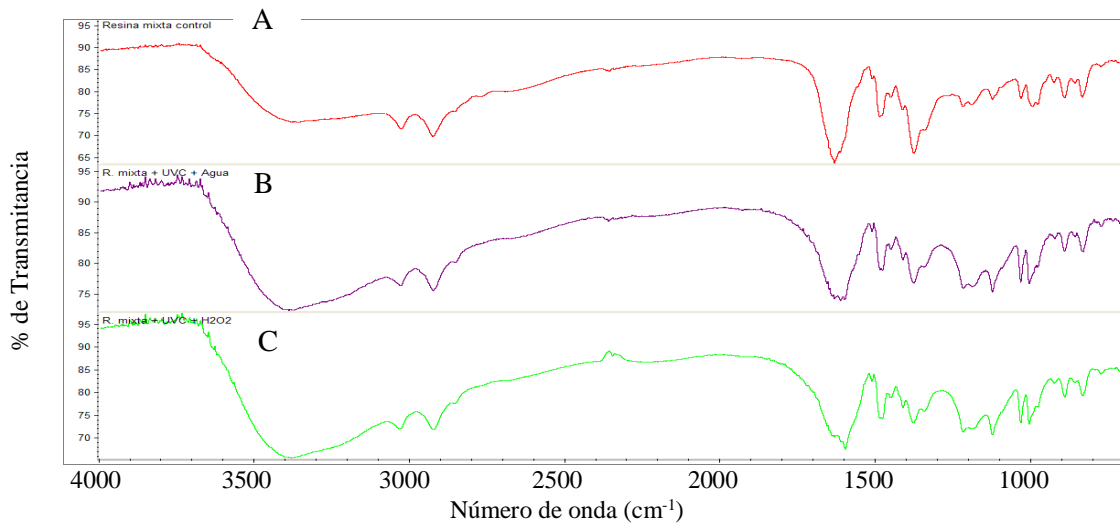
# 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

## 3.1. Tratamiento de resinas de intercambio iónico mixtas

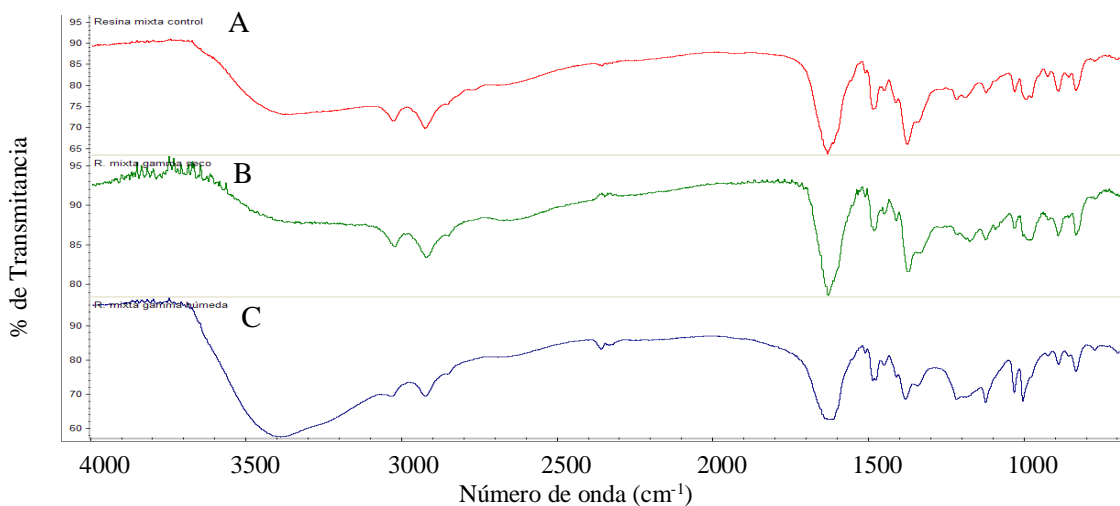
Los espectros infrarrojos de las resinas de intercambio iónico de lecho mixto tratadas con radiación UV-C y gamma en diferentes condiciones se observan en las Figuras 1 y 2.

Se observa una banda ancha en la zona del espectro a 3400  $\text{cm}^{-1}$  correspondiente a la señal de vibración del enlace O-H del agua. Esto puede deberse a las características higroscópicas de las resinas ya que el agua ligada a la misma no fue eliminada correctamente en el acondicionamiento previo al ensayo (3 hs. a 60°C). Esta banda podría solapar la presencia de señales correspondientes a vibraciones de enlaces R-OH relacionadas con oxidaciones durante el tratamiento. Los picos que se encuentra entre 2900 y 3100  $\text{cm}^{-1}$  se corresponden con uniones -C-H de estructuras alifáticas y aromáticas, respectivamente. A 1600  $\text{cm}^{-1}$  se observa una gran señal que representa la unión C=C de grupos aromáticos unidos a grupos funcionales polares como el amino para las resinas aniónicas y sulfónico para las catiónicas. En la misma banda, cercano a los 1650-1700  $\text{cm}^{-1}$  se observa una banda superpuesta, más claramente observada en el espectro de la resina tratada con UV-C/ peróxido de hidrógeno, relacionado con un estiramiento C=O de las uniones amidas de los grupos funcionales de la resina aniónica. A longitudes de onda comprendidas entre 1400 y 400  $\text{cm}^{-1}$ , entramos en la zona del infrarrojo denominada huella dactilar (*fingerprint region*, en inglés). En esta zona, si bien es muy difícil la identificación de las bandas, pequeñas diferencias en la estructura del polímero podrían dar variaciones importantes en el espectro. Las señales de 1400 y 1100-1200  $\text{cm}^{-1}$  son características de la unión de los grupos sulfónicos a la resina catiónica y de las uniones dentro del mismo grupo funcional [3,5,6].

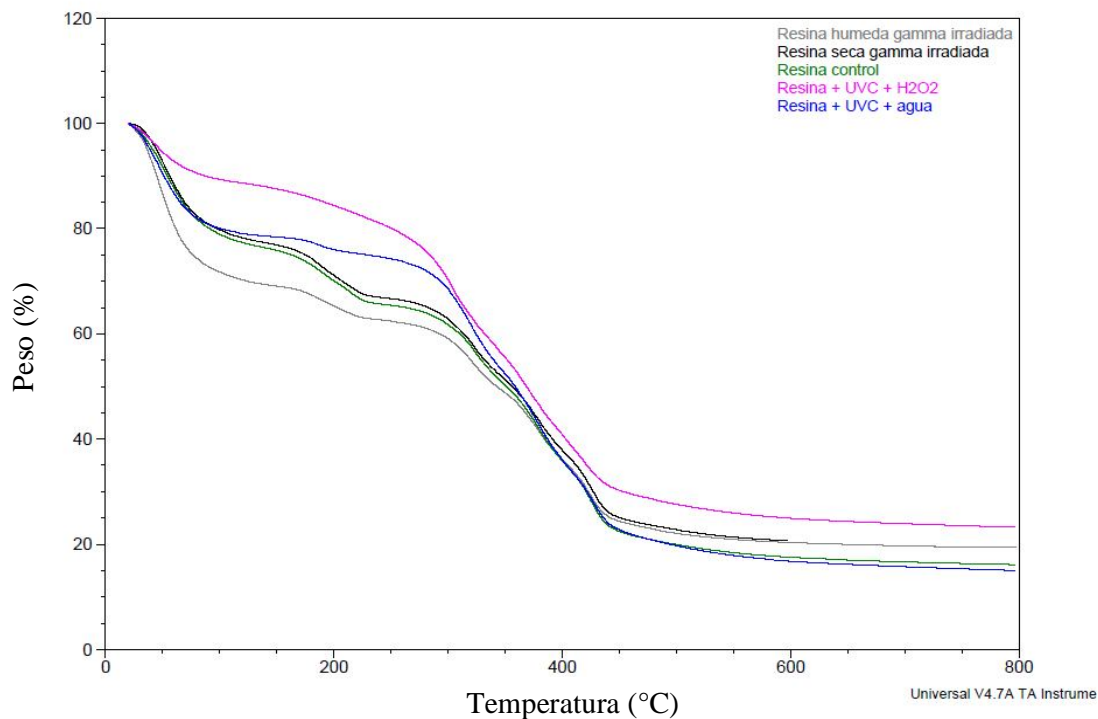
El ensayo termogravimétrico de las resinas se muestra en la Figura 3. Se observa el mismo perfil en todos los tratamientos, principalmente entre la muestra control y las tratadas con radiación gamma, en las condiciones establecidas (rampa de 5°C/min y atmósfera de nitrógeno). La mayor pendiente de caída de peso se observa a los 350 °C en todos los casos, situación que se relacionaría con la descomposición de la estructura polimérica de las resinas. Los termogramas de las muestras tratadas con UV-C, si bien el proceso termogravimétrico se da en cinco etapas como se observa en la resina control, se muestran más atenuados, posiblemente debido a la modificación del estado de oxidación y/o la pérdida de los grupos funcionales de la resina [5].



**Figura 1. Espectro FTIR de resina mixta irradiada con UV-C en diferentes condiciones. A) Sin irradiar B) Irradiada con UV-C en agua C) Irradiada con UV-C en peróxido de hidrógeno.**



**Figura 2. Espectro FTIR de resina mixta irradiada con Gamma en diferentes condiciones. A) Sin irradiar B) Irradiada con Gamma y seca C) Irradiada con Gamma en agua.**

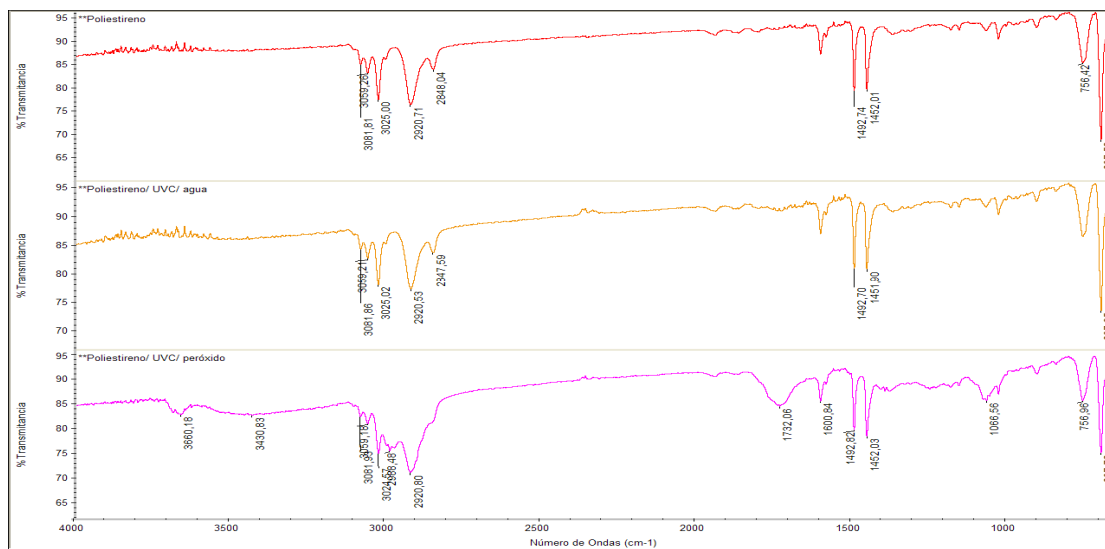


**Figura 3. Análisis termogravimétrico (TGA) de resinas mixtas tratadas con UV-C y Gamma en diferentes condiciones.**

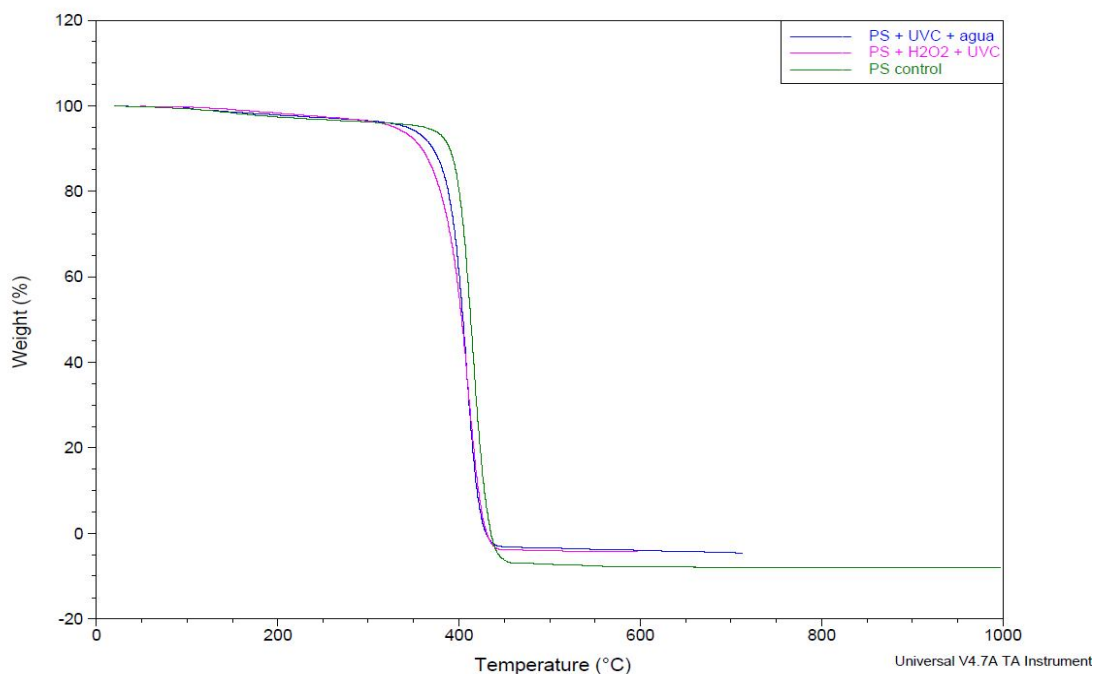
### 3.2. Tratamiento de poliestireno

En el espectro infrarrojo del poliestireno se observa un pico de oxidación a  $1730\text{ cm}^{-1}$  en el tratamiento con UV-C y peróxido de hidrógeno si se compara con la muestra control y la tratada con UV-C y agua, siendo esta la única diferencia observada (Figura 4).

En el termograma del poliestireno (Figura 5) se observa la pérdida de masa a  $350\text{ °C}$  en todos los casos. Primero comienza a degradarse el poliestireno tratado con UV-C/ peróxido de hidrógeno, luego UV-C/ agua y finalmente la curva control. A medida que aumenta la intensidad del tratamiento, menor es la estabilidad térmica, habiendo una diferencia de  $60\text{ °C}$  aproximadamente entre cada una de las curvas [7,8,9].



**Figura 4. Espectro FTIR de poliestireno irradiado con UV-C en diferentes condiciones.**



**Figura 5. Análisis termogravimétrico de poliestireno tratado con UV-C en diferentes condiciones.**

### 3. CONCLUSIONES

Se observó una gran estabilidad en la estructura hidrocarbonada de las resinas según los tratamientos a los que fueron sometidas, aunque hubo modificaciones en las etapas donde,

según bibliografía, se produce la liberación de los grupos funcionales en los ensayos termogravimétricos que son observados en los resultados de TGA. Por lo tanto, se concluyó que la dosis aplicada de radiación gamma y la energía entregada con UV-C no son suficientes para realizar un pretratamiento de las resinas ya que no se obtuvieron los resultados esperados de oxidación y clivaje de la estructura hidrocarbonada.

Respecto al poliestireno, al ser un polímero lineal y no entrecruzado como la resina, fue menos estable en el tratamiento con UV-C, observándose un pico de oxidación de la molécula en el FTIR como la degradación a menor temperatura en el TGA.

Si bien las técnicas FTIR y TGA permitieron evaluar los tratamientos llevados a cabo y correlacionarlos con la bibliografía consultada, se pretende realizar estudios con técnicas instrumentales como Resonancia Magnética Nuclear y TGA acoplado a espectrometría Masa. De esta manera se podrá evaluar la microestructura de la resina y confirmar qué sustancias se eliminan en cada una de las cinco etapas de pérdida de masa de la resina, respectivamente.

#### 4. REFERENCIAS

1. International Atomic Energy Agency “Innovative waste treatment and conditioning technologies at nuclear power plants” *IAEA-TECDOC-150*, VIENA (2006).
2. International Atomic Energy Agency “The behaviours of cementitious materials in long term storage and disposal of radioactive waste” *IAEA-TECDOC-1701*, VIENA (2013).
3. Traboulsi A., Dupuyb N., Rebufa C., Sergent M., Labeled V., “Investigation of gamma radiation effect on the anion exchange resin Amberlite IRA-400 in hydroxide form by Fourier transformed infrared and  $^{13}\text{C}$  nuclear magnetic resonance spectroscopies” *Analytica Chimica Acta*, **717**, p.p.110–121 (2012).
4. International Atomic Energy Agency “The long term storage of radioactive waste: safety and sustainability” *IAEA*, VIENA (2003).
5. Flores Espinoza R.M., Ortiz Oliveros H. B., Bonifacio Martínez J., Rivero Espejel I., “Termodegradación de resinas agotadas de intercambio iónico de lecho mixto” *Rev. Int. Contam. Ambie.*, **27(3)**, pp.223-230 (2011).
6. Singare P.U., Lokhande R.S., Madyal R.S. “Thermal Degradation Studies of Some Strongly Acidic Cation Exchange Resins” *Open Journal of Physical Chemistry*, **1**, p.p.45-54 (2011).
7. Ayoub A., Massardier-Nageotte V., “The effect of UV-irradiation and Moltem Medium on the Mechanical and Thermal Properties of Polystyrene-Polycarbonate Blends”, *Journal of Applied Polymer Science*, **124**, pp.1096-1105 (2012).
8. Santangelo P.G., Roland C.M., “Molecular Weight Dependence of Fragility in Polystyrene” *Macromolecules*, **31**, p.p.4581-4585 (1998).
9. Peterson J.D., Vyazovkin S, Wight C.A. “Kinetics of the Thermal and Thermo-Oxidative Degradation of Polystyrene, Polyethylene and Poly(propylene)” *Macromol. Chem. Phys.*, **202**, p.p.775–784 (2001).