



Universidad Autónoma de Querétaro
Facultad de Química

Tratamiento de desechos mixtos por descargas de plasma térmico

Tesis

Que como parte de los requisitos para obtener el grado de

Maestro en

Ciencias Ambientales

Presenta

I.Q. Laura Verónica Díaz Archundia

Querétaro, Qro. Octubre de 2007



Universidad Autónoma de Querétaro
Facultad de Química
Maestría en Ciencias Ambientales

TRATAMIENTO DE DESECHOS MIXTOS POR DESCARGAS DE PLASMA TÉRMICO

TESIS

Que como parte de los requisitos para obtener el grado de
Maestro en Ciencias Ambientales

Presenta:

I.Q. Laura Verónica Díaz Archundia

Dirigido por:

Dr. Joel Osvaldo Sotelo Pacheco

SINODALES

Dr. Joel Osvaldo Sotelo Pacheco
Presidente

Firma

Dra. Fabiola Monroy Guzmán
Secretario

Firma

Dr. Miguel Ángel Rea López
Vocal

Firma

M. en C. Gustavo Pedraza Aboytes
Suplente

Firma

M. en C. María Eugenia Ortega Morín
Suplente

Firma

Q.B. Magali E. Aguilar Ortiz
Director de la Facultad

Dr. Luis G. Hernández Sandoval
Director de investigación y Posgrado

Centro Universitario
Querétaro, Qro.
Octubre 2007
México

RESUMEN

El Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares (ININ) utiliza en el reactor TRIGA MARK III una resina de intercambio iónico: IRN 150 (copolímero Estireno-Divinilbenceno) para absorber partículas contaminadas con metales pesados y partículas radiactivas de nivel bajo. Una vez que la capacidad de filtrado de la resina es excedida, se reemplaza y es considerada como desecho mixto. Esta tesis se basa en aprovechar las ventajas del plasma térmico en un único proceso: (alta densidad energética $10^5\text{W}/\text{cm}^3$, alta entalpía, elevada reactividad química, altas temperaturas de operación 6000–11500K y rápido quenching $10^6\text{K}/\text{s}$) para la degradación y vitrificación de la resina IRN 150. El reactor de plasma es compacto y trabaja a presión atmosférica e inercia térmica reducidas. Así pues, los principales parámetros involucrados durante las pruebas de degradación y vitrificación son: corriente del plasma, voltaje, flujo del gas y distancia entre los electrodos. La matriz vítrea que contendrá el desecho degradado, se obtiene de una arcilla cerámica compuesta por una mezcla de los siguientes óxidos: Fe_2O_3 , CaO , Na_2O , SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 , ZnO y K_2O . La arcilla cerámica y la resina IRN 150 fueron analizadas antes del tratamiento por Microscopía Electrónica de Barrido (MEB), Difracción de Rayos X (DRX), Termogravimetría (TGA). Una vez vitrificados los materiales fueron analizados también por MEB y DRX. Se realizó simultáneamente un balance de materia y energía para observar el comportamiento de la energía en el sistema y la demanda de ésta para la degradación de cierta cantidad de masa. Se obtuvo como resultado que existe una conversión de las fases cristalinas iniciales a un material amorfo comprobando con esto que existe una degradación total del material. Se concluyó que las condiciones de operación más aceptables hasta el momento para la vitrificación de la arcilla cerámica y degradación de la resina, aplicando plasma térmico son: corriente 115A, voltaje 25V, flujo del gas argón de 5 l/m y distancia entre electrodos de 10mm y que la interacción entre los electrodos provoca contaminación del producto final

(Palabras claves: desecho, plasma, vitrificación)

SUMMARY

The Mexican Institute for Nuclear Research, uses the IRN 150 (styrene-divinylbenzene copolymer) ion exchange resin in the TRIGA MARK III nuclear reactor to absorb particles containing heavy metals and low radioactivity particles. Once the resin filtering capacity has been exceeded, it is replaced and considered as waste. This work is based on the advantages of the thermal plasma technique (high energetic density 10^5W/cm^3 , high enthalpy, rapid quenching 10^6K/s and operation temperatures that range from 6000 to 11500K) for the degradation and vitrification of the ion exchange resin. The plasma reactor is compact and works at atmospheric pressure and low thermal inertia. For that reason, the main parameters involved in the degradation and vitrification tests are: plasma current, arc voltage, gas flow and distance between electrodes. The glass matrix used is obtained from ceramic clay composed of a mix of oxides: Fe_2O_3 , CaO , Na_2O , SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 , ZnO and K_2O . Before plasma treatment, Clays and the IRN 150 resin were subjected to morphological studies using Scanning Electron Microscopy (SEM), X-Ray Diffraction (XRD) and Thermogravimetric Analysis (TGA). Next, the materials were treated by transferred thermal plasma in order to degrade and vitrify them. Finally, the vitrified by-product was analyzed by SEM and XRD. Simultaneously to vitrification, a balance of matter and energy was performed to study energy behavior in the system and the energy demand per mass unit. Our results show that there is a conversion of the initial crystalline phases to an amorphous material indicating total degradation and vitrification of the initial material. The best experimental conditions of the transferred plasma to achieve vitrification are: plasma current 115A, arc voltage 25V, argon flow rate of 5 l/m, atmospheric pressure and a distance between the electrodes of 10mm.

(Key words: waste, plasma, vitrification)

A Dios, por sus bendiciones día a día.

A mis papás y hermanos que siempre me han apoyado incondicionalmente y han estado en cada momento de mi vida.

A Armando, por su amor y apoyo en todo momento y por contagiarme el coraje a alcanzar mis metas.

AGRADECIMIENTOS

Gracias al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por la beca otorgada con número de registro 181209, durante mis estudios de maestría.

Gracias al apoyo brindado durante el trabajo experimental de esta tesis a las personas que laboran en el Laboratorio de Aplicaciones de Plasma Térmico del Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares (ININ): Dra. Marquidia Pacheco, Ing. Fidel Ramos, Dr. Aurelio Soto, Ing. Miguel Ángel Durán, Ing. Miguel Hidalgo; un especial agradecimiento al Dr. Joel Pacheco, que con su comprensión y apoyo se pudo realizar y dar fin a esta tesis.

Gracias Ricardo y Carlos por su apoyo, y a los técnicos responsables de los laboratorios de Microscopía Electrónica de Barrido, Difracción de Rayos X, Termogravimetría, Espectroscopia Infrarroja y Talleres.

Gracias al apoyo del departamento de desechos radiactivos del ININ, en especial al Ing. Miguel Emeterio quien desinteresadamente colaboró brindando información de gran importancia para esta tesis.

Gracias al comité evaluador: Maru, Miguel Rea y Gustavo Pedraza por sus observaciones y sugerencias, gracias Fabiola que siempre has tenido palabras para alentarme a seguir adelante.

Gracias Lety y Moni por el apoyo incondicional durante la maestría en especial a Leo, y por la bonita amistad que me han brindado.

INDICE

Página

Resumen		i
Summary		ii
Dedicatorias		iii
Agradecimiento		iv
Índice		v
Índice de Tablas		viii
Índice de Figuras		ix
I.	Introducción	1
II.	Revisión de Literatura	4
2.1	Desechos Radiactivos	4
2.1.1	Generación y clasificación de desechos radiactivos	4
2.1.2	Tratamiento de desechos	8
2.2	Generalidades del plasma	15
2.2.1	Origen	15
2.2.2	Generación del plasma	20
2.2.3	Principales componentes del Sistema de Plasma Térmico	21
2.2.4	Aplicaciones del plasma	23
2.3	Caracterización de materiales mediante técnicas analíticas	23
2.3.1	Microscopia Electrónica de Barrido	23
2.3.2	Difracción de Rayos X	24
2.3.3	Espectroscopia Infrarroja	24
2.3.4	Termogravimetría	25
2.4	Balance de Calor	26
2.4.1	Potencia calorífica derivada de la función de trabajo (W_f)	26
2.4.2	Potencia calorífica derivada del Efecto Thomson	27
2.4.3	Potencia calorífica derivada de la Caída de Voltaje en el ánodo	28
2.4.4	Potencia calorífica derivaba de la conducción	28

2.4.5	Potencia calorífica derivaba de la convección	29
2.4.6	Potencia calorífica derivaba de la Radiación	30
2.4.7	Potencia calorífica derivaba de la Radiación del ánodo	31
2.4.8	Potencia calorífica derivaba de la Evaporación	32
2.4.9	Potencia calorífica derivaba del balance de energía general	32
2.5	Balance de energía en el material	33
2.6	Degradación teórica del residuo por plasma térmico	34
	Hipótesis	41
	Objetivos	42
III.	Metodología	43
3.1	Identificación de desechos radiactivos	44
3.2	Caracterización de muestra modelo y matriz vítrea	45
3.2.1	Selección de material para matriz vítrea	45
3.2.2	Caracterización de muestra modelo y matriz	46
3.2.2.1	Microscopia Electrónica de Barrido (MEB)	46
3.2.2.2	Espectrometría infrarroja (IR)	46
3.2.2.3	Difracción de Rayos X (DRX)	47
3.2.2.4	Espectroscopia Infrarroja (TGA)	47
3.3	Degradación teórica del residuo por plasma térmico	48
3.4	Tratamiento con plasma térmico	51
3.4.1	Generación del plasma	51
3.4.2	Degradación experimental del residuo por plasma	53
3.5	Evaluación del tratamiento por plasma térmico	58
3.5.1	Caracterización del producto vitrificado	58
IV.	Resultados	59
4.1	Origen, clasificación y distribución, tratamiento y disposición de residuos radiactivos	59
4.2	Selección de desechos a tratar	61
4.3.	Caracterización de la Muestra Modelo y Matriz Vítrea	64
4.3.1	Análisis por Microscopio Electrónico de Barrido	64
4.3.2	Espectrometría infrarroja	69

4.3.3	Difracción de rayos X	73
4.3.4	Termogravimetría	77
4.4	Balance de Calor	79
4.5	Tratamiento con plasma térmico	83
4.5.1	Evaluación del plasma	83
4.5.2	Pruebas de tratamiento con plasma	83
4.5.2.1	Degradación experimental del residuo por plasma térmico	83
4.6	Evaluación del tratamiento	87
4.6.1	Caracterización del residuo y matriz vítrea	87
4.6.1.1	Microscopía Electrónica de Barrido	87
4.6.1.2	Difracción de Rayos X	94
V.	Conclusiones y discusión	96
	Literatura Citada	100

INDICE DE TABLAS

Tabla		Página
2.1	Principales Radisótopos encontrados en desechos radiactivos del ININ	7
2.2	Algunas características proporcionadas al vidrio	13
2.3	Variables para el cálculo del Cp de los diferentes elementos que componen la mezcla en un intervalo de temperatura (T_0 temperatura ambiente a T_1 temperatura de fusión), cal/gmol	34
2.4	Energía de enlace promedio	37
3.1	Longitud de enlaces después de la simulación en HyperChem 7	51
3.2	Pruebas de vitrificación con plasma, Figura 3.7	55
4.1	Composición semicuantitativa antes del tratamiento de: Materiales para formar la matriz vítrea: muestra 1, Pirex, Fritas, Arcilla, Arcilla cerámica; Muestra modelo del desecho a tratar: Resina de Intercambio Iónico	66
4.2	Puntos de fusión y ebullición de los elementos que componen la matriz vítrea.	78
4.3	Parámetros implicados en el balance general de transferencia de calor	80
4.4	Resultados de las entalpías específicas de cada especie contenida en la mezcla	80
4.5	Valores de masa, fracción mol y entalpías específicas de cada especie contenida en la mezcla	81
4.6	Entalpías específicas de cada especie contenida en la mezcla a temperaturas mayores del punto de fusión	82
4.7	Composición semicuantitativa de la Resina antes y después del tratamiento	88
4.8	Composición semicuantitativa de la arcilla cerámica antes y después del tratamiento	89
5.1	Condiciones de operación para vitrificación de arcilla cerámica	98

INDICE DE FIGURAS

Figura		Página
2.1	Imagen de un desechos vitrificado	11
2.2	Composición de la arcilla cerámica y porcentajes que se retienen en el vitrificado	13
2.3	Sistema de plasma frío, alta frecuencia (HF)	17
2.4	Temperatura cinética de electrones y partículas pesadas	18
2.5	Sistema de Plasma Térmico	20
2.6	Composición de un plasma de Argón	21
3.1	Diagrama de flujo para el tratamiento de desechos por plasma térmico	43
3.2	Molécula del copolímero formado por un monómero de Estireno y un monómero de Divinilbenceno, HyperChem 7	49
3.3	Deformación de la molécula estireno-divinilbenceno durante la simulación	49
3.4	Longitud de enlaces de la molécula de Estireno-Divinilbenceno una vez hecha la simulación en HyperChem 7	50
3.5	Sistema de Plasma Térmico	52
3.6	Diagrama de flujo para la degradación y vitrificación en el sistema	54
3.7	Sistema de Arco transferido con vacío, Laboratorio de aplicaciones de Plasma Térmico	56
3.8	Esquema del Sistema, reactor de arco CA Sistema de plasma de alta frecuencia (HF) inciso a, y radio frecuencia (RF) inciso b, Laboratorio de aplicaciones de Plasma Térmico.	57
4.1	Imágenes de los desechos líquidos almacenados en la Planta de Tratamiento de Desechos Radiactivos (PATRADER) del Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares (ININ)	60

4.2	Imágenes de los desechos sólidos almacenados en la Planta de Tratamiento de Desechos Radiactivos (PATRADER) del Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares (ININ).	60
4.3	Sistema general de limpieza del agua del Reactor TRIGA MARK III	62
4.4	Espectros de MEB de los materiales para formar la matriz vítrea. Inciso a. Subproductos de incineración; Inciso b. Desechos de vidrio Pirex; Inciso c. Arena; e Inciso d. Perlas de vidrio para fundir	65
4.5	Arcilla Cerámica, matriz vítrea, MEB	67
4.6	Espectro de la resina de Intercambio Iónico	67
4.7	Micrografías de materiales para formar la matriz vítrea antes del tratamiento	68
4.8	Arcilla Cerámica Material para formar la matriz vítrea antes del tratamiento	69
4.9	Esferas de la resina de Intercambio Desecho mixto antes del tratamiento	69
4.10	Espectro de absorción infrarroja de la muestra 1	70
4.11	Espectro de absorción infrarroja de las fritas y pirex	71
4.12	Espectro de absorción infrarroja de la arcilla cerámica	71
4.13	Espectro de absorción infrarroja de la resina	73
4.14	Difractograma de la muestra1	74
4.15	Difractograma de la arcilla 1	74
4.16	Difractograma de la fritas y pirex	75
4.17	Difractograma de la arcilla cerámica	76
4.18	Difractograma amorfo de la resina de Intercambio Iónico	76
4.19	Arcilla Cerámica compuesta por CaO, Fe ₂ O ₃ , Na ₂ O, SiO ₂ , Al ₂ O ₃ , Ti ₂ O, Co ₂ O ₃ , ZnO	77
4.20	Resina de intercambio iónico (IRN 150–Copolímero Estireno Divinilbenceno)	77
4.21	Termograma de la arcilla cerámica con flujo de argón y un programa de 100°C/min	78

4.22	Termograma de la Resina de Intercambio iónico con flujo de argón y un programa de 50°C/min	79
4.23	Arcilla sin fundir fuera del crisol, sistema de arco transferido	83
4.24	Arcilla 1 vitrificada en el sistema de arco transferido	84
4.25	Arcilla 1 tratada con el sistema de alta frecuencia (HF), inciso a, y radio frecuencia RF, inciso b. Laboratorio de aplicaciones de Plasma Térmico	85
4.26	Material vitrificado con arco transferido a presión atmosférica, pruebas 4.1 y 4.2	85
4.27	Resina degradada con plasma frío, prueba 5.1	86
4.28	Micrografías de la resina degradada, prueba 5.1	87
4.29	Espectro de la resina degradada, prueba 5.1, MEB	88
4.30	Micrografías del producto vitrificado, pruebas 1.1 - 1.3 realizadas con el arco transferido, ambas micrografías son del producto vitrificado	90
4.31	Composición del material, MEB, Antes del tratamiento	91
4.32	Composición del material vitrificado, MEB, prueba 1.1	91
4.33	Micrografías del producto vitrificado, pruebas 2.1 y 3.1 realizadas con plasma frío	92
4.34	Espectros del material vitrificado, MEB. Inciso a. Prueba 2.1, plasma de HF; Inciso b. Prueba 3.1, plasma de RF	92
4.35	Micrografías del producto vitrificado, pruebas 4.1 y 4.2 realizadas con plasma térmico	93
4.36	Espectros del material vitrificado, MEB. Inciso a. Prueba 4.1, plasma de HF; Inciso b. Prueba 4.2, plasma de RF.	93
4.37	Difractograma del producto vitrificado	94
4.38	Difractograma de la arcilla cerámica antes (línea negra) y después del tratamiento (línea azul).	95

I. Introducción

En la actualidad diversas Instituciones Gubernamentales y No Gubernamentales (ONG's) buscan enlazar las actividades humanas (sector social) con el sector económico, político, cultural y ambiental con el objetivo de alcanzar un equilibrio y desarrollo sustentable. Muchas actividades humanas son causantes de la gran contaminación que actualmente vivimos y la que se busca disminuir y controlar. Uno de los problemas más controversiales en México relacionados con la contaminación ambiental, es la gestión de desechos y concretamente la de desechos radiactivos. Los desechos radioactivos se definen según la Organización Internacional de Energía Atómica (OIEA) como toda materia que contiene radionúclidos en una concentración superior a los límites que las autoridades competentes consideran admisibles (Badillo, 2004). En México, ese tipo de desechos se generan de actividades como investigación científica, en instituciones como Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares (ININ), Instituto Politécnico Nacional (IPN), Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM), Universidad Autónoma de Zacatecas (UAZ), tecnología (hospitales e industrias) y generación de energía eléctrica a partir de energía nuclear en la Central Nucleoeléctrica Laguna Verde (CNLV) ubicada en Veracruz.

Algunos de los desechos generados por el ININ, ubicado en México, se almacenan por un tiempo hasta que su actividad sea mínima para manejarlos posteriormente como desechos no peligrosos, otros son solamente compactados. El ININ cuenta con una unidad de almacenamiento llamado Planta de Tratamiento de Desechos Radiactivos (PATRADER), que almacena todos los desechos que se generan del mantenimiento preventivo y correctivo del reactor TRIGA MARK III y de los propios laboratorios del ININ. Además también almacena desechos generados de institutos que realizan investigación y de hospitales que cuentan con medicina nuclear. Ya que muchos de los desechos radioactivos permanecen sin tratamiento debido a la falta de infraestructura, se busca desarrollar en México una tecnología que consiga tratarlos térmicamente por medio de plasma térmico con el objeto de reducir su volumen y degradarlos hasta sus formas constitutivas.

La técnica utilizada en este proyecto consiste en vitrificar el desecho radiactivo junto con una matriz mediante un tratamiento térmico con plasma (Jong, 1998). Con las altas temperaturas que proporciona el plasma, el material se funde y una vez frío se forma un vidrio inerte y de menor volumen.

La tecnología de plasma térmico aplicado a la destrucción de desechos ha evolucionado rápidamente debido a su eficacia en la degradación de una gran variedad de compuestos tóxicos (incluyendo radiactivos y mixtos) y particularmente a la extrema capacidad de energía involucrada. Esa tecnología también permite una menor generación de gases y partículas tóxicas finales; aunado a esto, como la atmósfera de trabajo es no-oxidante, no existe la posibilidad de producción de compuestos peligrosos como por ejemplo dioxinas y furanos generados durante el tratamiento por incineración de hidrocarburos aromáticos.

El tratamiento y vitrificación por descargas de plasma permite obtener un material inerte para su disposición final y por tanto, contribuye a resolver la problemática actual de desechos mixtos. Prácticamente todos los países con un programa nuclear, contemplan la aplicación de tecnologías para el tratamiento y destrucción de desechos radiactivos para su disposición final. Considerando que en México no existen estudios para el tratamiento, acondicionamiento ni disposición de desechos radiactivos, el ININ considera de gran prioridad la investigación y aplicación de los plasmas térmicos en la degradación de desechos de la industria nuclear de mediana y baja actividad. Por lo que, el presente estudio tiene como finalidad aplicar la tecnología de plasma térmico en la destrucción de cierto tipo de desechos generados en el ININ que no cuentan con tratamiento alguno.

De inicio, se identificó el origen, la clasificación y la disposición de los desechos radiactivos generados en el ININ. Una vez identificados los desechos, se determinó el desecho a tratar en base a: la facilidad de tratarlo con plasma, clasificación e importancia. Posteriormente, se seleccionó una sustancia o compuesto (*muestra*

modelo) que por sus características físico-químicas sirvieran como indicativo del desecho, ésto se hizo debido a que en el Laboratorio de Aplicaciones de Plasma Térmico no se cuenta con la licencia para trabajar con material radiactivo. La muestra modelo y el material para formar la matriz vítrea se caracterizaron antes y después del tratamiento con el objeto de evaluar su degradación y vitrificación. Durante el tratamiento por medio del plasma térmico, se determinaron las condiciones adecuadas para la degradación y vitrificación de los desechos. También, se realizó un balance de energía en el sistema para conocer su capacidad de fundir el material dependiendo la transferencia de calor existente entre el plasma y el material a tratar.

Los resultados de este trabajo permitirán el escalamiento del proyecto para ayudar a solucionar la problemática de disposición de desechos mixtos, uno de los problemas ambientales de México.

II. REVISIÓN DE LITERATURA

2.1. Desechos Radiactivos

La energía nuclear, como todas las industrias, genera desechos sólidos, líquidos y gaseosos. Los desechos nucleares generados por este tipo de industria se definen, según la organización Internacional de Energía Atómica, como toda materia que contiene radionúclidos en una concentración superior a los límites que las autoridades competentes consideran admisibles para la que no está previsto ningún uso (Badillo, 2004). Los desechos difieren por su composición, peligrosidad, actividad radiactiva y vida media de los radionúclidos que contienen (Jong, 1998; Inaba, 1998).

2.1.1 Generación y clasificación de desechos radiactivos

El tipo y volumen del desecho depende de la actividad que lo genere. Los desechos pueden clasificarse en diferentes tipos según su origen (municipal, hospitalario, industrial), por su estado (sólido, líquido y gaseoso) y por el nivel de daño que puede causar al ambiente (biológico, tóxico, químico y radiactivo). Los desechos, también se pueden clasificar por:

- a) Las concentraciones de los radionúclidos de vida media larga (y sus precursores de vida media corta) de los que pueda persistir un peligro potencial después de que el control institucional, forma del desecho y métodos de almacenamiento definitivo dejan de ser efectivos.
- b) La concentración de los radionúclidos de vida media corta, para los que los requerimientos como control institucional, forma del desecho y métodos de almacenamiento son efectivos.

- c) El origen y los constituyentes químicos, biológicos y radiactivos que representen un riesgo radiológico para la población y el ambiente, y aquellos que son considerados como peligrosos.

Los principales tipos de emisión radiactiva según el tipo de átomo y la desintegración radiactiva, son los siguientes:

1. Radiación alfa (α): la partícula emitida corresponde a un núcleo del elemento químico de helio. La masa del nuevo núcleo disminuye en cuatro unidades, con relación al núcleo inicial. La radiación alfa puede apenas recorrer una distancia de apenas unos cuantos centímetros en el aire y puede ser detenida con una simple hoja de papel.
2. Radiación Beta (β): la partícula emitida es un electrón. La masa del núcleo atómico formado no cambia con la transformación de un neutrón en un protón. La radiación Beta puede recorrer una distancia de unos cuantos metros en el aire, y puede ser detenida con una placa de vidrio o de madera.
3. Radiación gamma (γ): es un tipo de radiación electromagnética que transporta el exceso de energía de un núcleo inestable. La radiación gamma acompaña a las transformaciones radiactivas alfa y beta, y tiene un fuerte poder penetrante. Puede recorrer cientos de metros en el aire y se requiere de espesores importantes de plomo o cemento para detenerla.

Ahora bien, la clasificación de los desechos también depende de la actividad por unidad de volumen o masa (expresada en Becquerels, (Bq): desintegraciones espontáneas por segundo) y de su vida media, lo cual permite evaluar la cantidad de átomos radiactivos contenidos en el desecho. La vida media es el tiempo requerido para que la mitad de un número de átomos radiactivos sufran decaimiento, el símbolo que se utiliza es: $t_{1/2}$ (Iturbe, 2001). La clasificación de los desechos radiactivos basada en la NOM-004-NUCL 1994, entre otras, es la siguiente (Leconte, 2002):

- a) Desechos radiactivos de Nivel Bajo: Clase A, Clase B y Clase C. Básicamente son desechos que tienen: 1) vidas medias relativamente cortas (mucho menores de 30 años) con niveles bajos de radiación 10-100 Bq/g para las emisiones beta y gamma y 1-10 Bq/g para las emisiones alfa; 2) vida media larga con una actividad inferior o igual a 3700 Bq/g después de 300 años, provienen de instalaciones nucleares, de laboratorios de investigación y aplicaciones médicas. Algunos ejemplos son:
- Equipo de laboratorios de investigación contaminado (Guantes, zapatos, batas, overoles, etc).
 - Viales, papel, líquidos o ropa proveniente de hospitales que haya estado en contacto con materiales radiactivos en hospitales.
 - Resinas de intercambio iónico y filtros usados para limpiar el agua de los reactores nucleares.
 - Restos de animales tratados con materiales radiactivos en investigación como ratones, entre otros.
- b) Desechos radiactivos de Nivel intermedio: Constituye radioelementos como los actínidos emisores de radiación alfa de actividades superiores a 3700 Bq/g y de periodos superiores a 30 años de vida media. Proviene principalmente de centrales nucleares y de centros de investigación (Desechos del ciclo nuclear).
- c) Desechos radiactivos de Nivel Alto: Emiten radiaciones alfa, beta y gamma de periodos superiores a 30 años, constituyen principalmente soluciones de los productos de fisión, de activación y combustible quemado.
- d) Desechos mixtos: Es una mezcla de material radiactivo y desecho peligroso tales como químicos que son regulados por la Agencia de protección Ambiental (EPA) por sus siglas en inglés.
- e) Jales de Uranio y Torio.

Vigilar el cumplimiento de estas normas, corresponde a la Secretaría de Energía por conducto de la Comisión Nacional de Seguridad Nuclear y Salvaguardias (CNSNS). La primera norma establece los criterios para la clasificación de los desechos radiactivos que se producen por la industria nuclear y comprende lo establecido en el Artículo 11 de la Ley Reglamentaria del Artículo 27 Constitucional en Materia Nuclear.

Dado que se sigue y seguirán generando desechos, que no reciben un tratamiento adecuado para su disposición final, y que la capacidad de almacenamiento de la PATRADER en el ININ tiene un límite, es necesario que se exija un mayor control del material radiactivo por parte de nuestro órgano regulador CNSNS y una gestión segura de los desechos radiactivos. Es urgente enfocar esfuerzos en solucionar el problema del volumen de los desechos radiactivos. El tratamiento o disposición que se le de a los desechos radiactivos, depende sobre todo de su actividad radiactiva, la concentración, peligrosidad y vida media de los radionúclidos que contengan estos (Tsuginori, 1998). Los residuos que son generados por diversas instituciones y que se almacenan en el ININ, se manejan por el tipo de isótopo y actividad que tengan, algunos de éstos se muestran en Tabla 2.1.

Tabla 2.1. Principales Radisótopos encontrados en desechos radiactivos del ININ

Isótopo	Sólidos		Líquidos		Institución
	Actividad MBq	Volumen m ³	Actividad MBq	Volumen m ³	
H-3	107.2	0.121	186.3	0.069	INP, INN, INPSQ, INF, IMSS.
Rb-86	31.4	0.030	30.7	0.010	INN.
P-32	66.92	0.054	85.4	0.073	IPN, INN, INF, F. QUIMI.
S-35	37.7	0.028	31.4	0.011	IPN, INP, UNAM, MICRO.
I-125	57.6	0.076	32.0	0.024	INN, INP, IMSS.
Na-22	46.6	0.025	50.8	0.016	INN
Fe-59	15.0	0.052			INN, PROBIOMED.
Ca-45	3.7	0.001			IPN
C-14	29.0	0.008	21.2	0.023	IPN, INN, IMSS, F. QUIMI.
Cr-51	3.7	0.005	7.6	0.001	UNAM, FISIOL. UNAM.

Fuente: Departamento de Desechos Radiactivos, Informe mensual de servicios externos, ININ, Junio 2004.

La manipulación de los desechos requiere de equipo detector, medidor de radiación ionizante y dosímetro personal como por ejemplo el detector Geiger Muller,

detector de GeHp, Cámara de ionización entre otros). También se requiere de materiales como: bata de laboratorio, guantes de hule, etiquetas para marcar los artículos y etiquetas grandes para rotular contenedores, contenedores de colores brillantes (metálico o de plástico, con tapa) de 50 a 200 litros de capacidad y bolsas de plástico (grandes, transparentes y con franjas de color amarillo).

2.1.2 Tratamiento de desechos

Los desechos radiactivos requieren de un manejo y disposición final no convencional. Dicha disposición final debe estar libre de condiciones adversas como acción del agua y fenómenos de corrosión y deben ser gestionados por personal capacitado de acuerdo con la normatividad impuesta tanto por los organismos nacionales (Comisión Nacional de Seguridad Nuclear y Salvaguardias, CNSNS) como por organismos internacionales (Organismo Internacional de Energía Atómica, OIEA). Los generadores deben almacenar sus desechos de baja actividad en un lugar específico como lo marca la normatividad. En México, el responsable de regular los desechos radiactivos generados por los diferentes sectores (educativo, social, científico y tecnológico) es la Comisión Nacional de Seguridad Nuclear y Salvaguardias (CNSNS).

Las precauciones para el manejo, tratamiento y disposición de desechos radiactivos dependen de la vida media de los radionúclidos (Pierre, 2001), pero de forma más importante, del tipo de radionúclidos presentes y su concentración. Para los desechos de bajo nivel (tanto sólidos como líquidos) se debe reducir su volumen, considerando que la actividad permanecerá hasta que decaiga. Los desechos sólidos pueden ser compactados o incinerados para reducir el espacio necesario al momento de ser almacenados. En el caso de la incineración, se producen cenizas y gases que contienen partículas radiactivas que deben ser tratadas (el filtro con las partículas se trata como desecho radiactivo). Para los desechos líquidos, el agua puede ser evaporada y posteriormente se pueden almacenar o solidificar en cemento. Para poder ser confinados, la actividad de los residuos debe haber disminuido casi en su totalidad y

debe verificarse que las radiaciones ionizantes que emiten no sean potencialmente peligrosas para los organismos vivos. Para confirmar que el desecho ha decaído y poder ser manejado como un desecho sólido, debe ser analizado previa disposición final (Audeen 2001).

Los límites que se estipulan para el vertido de desechos de la industria nuclear son muy bajos, por lo que se requiere de tratamiento previo antes de verterlos al ambiente. Como la gran mayoría de éstos tienen concentraciones superiores a los límites, reciben uno de los siguientes procedimientos:

- a) Almacenamiento temporal de los desechos radiactivos hasta que su radiactividad sea mínima. Éste método resulta idóneo para el caso de los desechos radiactivos de vida media corta, de tal forma que la radiactividad de dicho desecho sea admisible y se pueda verter sin ninguna restricción al medio ambiente.
- b) Dispersión del material radiactivo al medio ambiente previa dilución con materiales inertes. Éste método se utiliza cuando se dispone de grandes cantidades de diluyentes, como son el aire y agua. El primero suele ser normalmente utilizado el aire inactivo en la ventilación de los edificios donde están ubicadas las instalaciones que producen los desechos gaseosos radiactivos y la segunda suele ser en aguas inactivas que se emplea como medio refrigerante, por ejemplo en el caso de los reactores nucleares.
- c) Concentración y almacenamiento a largo plazo de materiales radiactivos de alto nivel. Éste confinamiento puede ser temporal o permanente, y se aplica a los desechos conteniendo radionúclidos de vida media larga y actínidos generados de los combustibles nucleares. El almacenamiento debe hacerse de forma que se consideren nulos los riesgos y que implica la vigilancia continua.

Tratamiento de desechos Mixtos: El tratamiento apropiado para los desechos mixtos depende del estado físico del material radiactivo (líquido, sólido o gaseoso), de su categoría dentro de las clasificaciones propuestas y de sus propiedades fisicoquímicas particulares. Los desechos mixtos pueden legalmente ser dispuestos como desechos de bajo nivel, pero dependiendo su actividad deben permanecer separados. Muchos lugares no aceptan este tipo de desechos por dos razones: Primero, el volumen de los desechos mixtos es demasiado pequeño para justificar el costo de una sección para su disposición final y Segundo, las dependencias gubernamentales son responsables de la regulación de los desechos mixtos y no aceptan el diseño y sitio para su disposición final. Por ahora los generadores deben ser capaces de mantener los materiales radiactivos y peligrosos separados cuando esto sea posible (Audeen 2001).

Tratamiento de desechos Sólidos: El tratamiento de desechos sólidos, como el de muchos otros, tiene como propósito la reducción de su volumen (cuando sea factible) y su acondicionamiento para almacenamiento a largo plazo o evacuación. Éste último implica que, generalmente, la operación de envasado de los desechos sólidos ya tratados se completa con su fijación, incorporándolos en cemento o asfalto, para dotar de envases finales de la máxima resistencia posible a la acción de los agentes naturales: aguas superficiales, subterráneas, aguas del mar, etc., que se sospeche puedan influir en las sucesivas etapas de la gestión de éstos desechos.

Los métodos que actualmente se aplican para el tratamiento de los desechos sólidos son:

- a) Recogida y segregación: Ésta operación, que no es sí un tratamiento, es indispensable para facilitar la manipulación posterior de los desechos de acuerdo con los métodos del tratamiento que se vaya a aplicar. Los contenedores de recepción deben diseñarse para evitar riesgos de irradiación y de dispersión de la contaminación. La segregación se debe hacer en la etapa más próxima a la producción y vigilando especialmente la separación de desechos con radiación α , pirofóricos, explosivos, etc.

- b) Compactación: Se utiliza para materiales compresibles con los que se alcanza un factor de reducción de volumen de 2 a 10. Los desechos comprimidos se embalan generalmente en bidones metálicos o se forman previamente bloques con el desecho compactado.
- c) Trituración: Éste método se aplica a grandes piezas, material fuertemente contaminados o material de vidrio. En algunos materiales (láminas de plástico, ropa, etc.) el procedimiento es ventajoso como paso previo a la compactación.
- d) Incineración: La destrucción de los desechos puede ser por incineración en función del calor calorífico que estos presenten. Sin embargo, para aquellos desechos considerados como peligrosos la incineración no es la mejor alternativa y en algunos casos es perjudicial.
- e) Vitrificación: Los arqueólogos estiman que la humanidad ha fabricado vidrio por más de 7000 años. La fabricación de vidrio o vitrificación implica la fundición y fusión de materiales (desechos peligrosos como: solventes, pesticidas, pinturas y barnices, metales pesados y desechos radiactivos: productos de fisión, actínidos menores extraídos por la recuperación de combustible usado en un reactor nuclear) a temperaturas normalmente excediendo los 1600°C, seguida por el rápido enfriamiento convirtiendo el material a una forma amorfa y no cristalina, Figura 2.1.



Figura 2.1. Imagen que muestra un desecho vitrificado.

La vitrificación es una técnica de tratamiento en el que existe un cambio físico y químico en el material haciéndolo inerte, ésta tecnología puede ser *in situ* o *ex situ* y aplicable para el tratamientos de orgánicos (incluyendo pesticidas y PCB's), inorgánicos y radionúclidos. Los contaminantes orgánicos son normalmente destruidos mientras los inorgánicos son atrapados dentro del vidrio (Mollah, 2000). La vitrificación puede solidificar y estabilizar radionúclidos haciendo el material estable térmicamente y con cierta durabilidad química; también, permite tener la seguridad de que no habrá lixiviación del material a los mantos freáticos (Pistone; CMPS&F-Environment, 1997; Tallec, 2002).

Algunos elementos utilizados en la fundición de vidrio tienen una gran compatibilidad para ser transformados y retenidos en la matriz de vidrio. Los elementos tales como el Si, Al, Fe y Ca, así como el Ti quedan confinados en el vidrio en un porcentaje superior al 95% y solo porcentajes reducidos (2% al 3%) se alojan en la pared del reactor. Los óxidos de estos cinco elementos poseen temperaturas de ebullición sumamente elevadas, por lo que se explica su capacidad de retención dentro del baño de vidrio. El caso del sodio es diferente pues el Na_2O se sublima a 1250°C y alrededor de 88% queda en el vidrio, el resto (12%) se deposita en la pared o se volatiliza en forma de gas. El Potasio se vuelve gaseoso a los 760°C y su óxido a 350°C , por lo que un elevado porcentaje de este elemento se deposita en el reactor y sólo el 40% se retiene en la fundición, algo similar ocurre con el Zn (CMPS&F-Environment, 1997).

La composición propuesta para obtener una adecuada vitrificación se describe en los porcentajes que se aprecian en la Figura 2.2. Se considera que los materiales que forman el vidrio tienen una estructura formada por poliedros (Medina, 2005), con cationes rodeados de un número variable de átomos de oxígeno. Los cationes reciben el nombre de “formadores” de la red donde se incrustan otros cationes “modificadores” que perturban la estructura. El resto de cationes pueden servir como “intermediarios” y se agregan para aumentar la concentración.

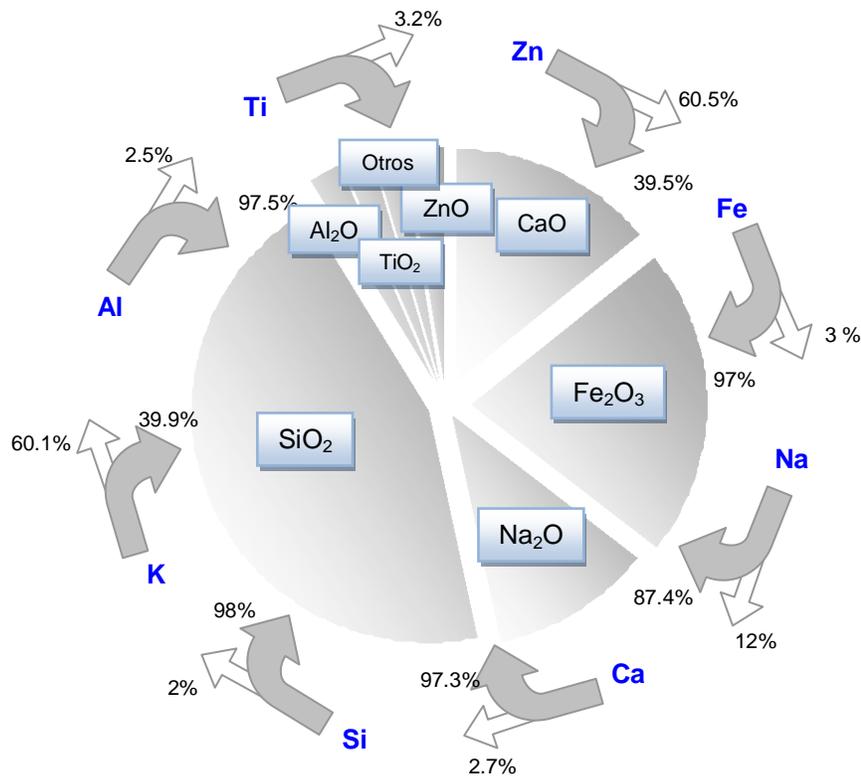


Figura 2.2. Composición de la arcilla cerámica y porcentajes que se retienen en el vitrificado.

Algunas características que proporcionan los materiales al vidrio se presentan en el Tabla 2.2:

Tabla 2.2. Algunas características proporcionadas al vidrio

SiO ₂	Aumenta grandemente la viscosidad Reduce la solubilidad	Incrementa la durabilidad
Al ₂ O ₃	Incrementa la viscosidad y tiene tendencia a desvitrificar	Incrementa la durabilidad
Fe ₂ O ₃	Reduce la viscosidad, difícil de disolver	Incrementa la durabilidad

Algunas tecnologías como el plasma térmico han comenzado a emerger debido a su eficacia en la degradación de compuestos tóxicos y gracias a la extrema capacidad de energía involucrada en el plasma; la cual se aprovecha para romper los enlaces de

las moléculas de los compuestos, dando como resultado una mezcla de partículas elementales que al enfriarse se recombinan para formar gases permanentes y sólidos vitrificados. La utilización de este sistema en desechos combustibles, da factores de reducción de volumen de 50 a 100. En los casos de incineración de desechos de muy baja radiactividad se puede prescindir de sistemas de tratamiento de los gases de combustión. Para los desechos de mayor actividad, o si se sospecha la formación de gases tóxicos, es necesario el tratamiento de dichos gases. El diseño del equipo, sobre todo en el caso de la incineración de los de mayor radiactividad, ha de cuidar especialmente los riesgos de dispersión de la contaminación en los sistemas de carga y eliminación de cenizas (Leconte, 2002).

En la tecnología para tratamiento y control de contaminación hay tres aspectos que se debe considerar:

1. Acopio de los desechos sólidos en vertederos y liberación de líquidos y gases a corrientes o cielo abierto con diluciones a niveles aceptables bajo la normatividad aplicable.
2. Conversión de desechos peligrosos a materiales no peligrosos tales como agua, N_2 , CO_2 , O_2 , etc. y descargas a cielo abierto y corrientes de agua o vertederos.
3. Conversión de desechos a materiales reciclables tales como materiales de construcción, fertilizantes en agricultura, etc.

El objetivo de usar plasma para el control de desechos sólidos, líquidos o gaseosos es una combinación del punto 2 para concentraciones bajas de contaminantes y el punto 3 para altas concentraciones de contaminantes. En otras palabras, que sea una técnica de cero emisiones de gases contaminantes al ambiente; de ahí que, técnicas para el control de contaminación tales como el plasma, catálisis, etc son muy necesarias para tal objetivo (Chang 2001).

2.2. Generalidades del Plasma

2.2.1 Origen

El físico inglés William Crookes descubrió en 1879 el cuarto estado de la materia ahora llamado *plasma*. La palabra plasma fue aplicada primero por el Dr. Irving Langmuir en 1929 a la ionización de un gas, que consiste en una corriente o masa eléctricamente neutra de moléculas, átomos ionizados y electrones que pueden producirse de varias formas y que presenta la propiedad de ser sensible a campos magnéticos y eléctricos. En ciertas condiciones, se mantiene siempre una neutralidad eléctrica, sin embargo, en regiones e intervalos de tiempos muy pequeños, puede encontrarse que la neutralidad eléctrica no se mantiene debido a la agitación térmica de las partículas del plasma, lo que puede conducir a una situación en la que el número de partículas de determinada carga supere el de partículas de la carga contraria.

El grado de ionización del plasma depende de la cantidad de energía térmica que se le suministre. Por la gran movilidad de los electrones, los plasmas son buenos conductores eléctricos y térmicos, los plasma son también buenos emisores de radiación en un espectro muy amplio. La capacidad para emitir radiación constituye una propiedad importante que permite investigarlo y establecer una prescripción de parámetros como: densidad y temperaturas de los gases, de iones, electrones y neutrones por los que esta compuesto, frecuencias de oscilación, espesor óptico, propiedades de transporte, etc (Harvey, 1969; Escobar, 2004). Cualquier sustancia al ser calentada hasta una temperatura suficientemente alta pasará al estado de plasma, ya que se emplean altas temperaturas (aproximadamente de 5,000 a 15,000 en el núcleo de la antorcha del plasma) surge el beneficio de poder fundir cualquier material (Willard, 1968; Stloberg, 1971).

Día con día estamos en contacto con algún tipo de plasma ya que representa aproximadamente el 98% de la materia del universo. El plasma puede formarse naturalmente tal es el caso de los relámpagos, auroras boreales y ionosfera, y también

se puede crear convirtiendo una sustancia en plasma térmico con ayuda de altas temperaturas, un ejemplo es el arco eléctrico para soldaduras.

Los dos tipos de plasma empleados en esta tesis son:

a) Plasma térmico. La característica del plasma térmico es que la temperatura de las partículas pesadas (iones) T_g y la temperatura de los electrones T_e son prácticamente iguales, de manera que el estado del plasma se aproxima a un equilibrio térmico y se lleva a cabo a presiones mayores de la presión atmosférica. El plasma térmico tiene densidades electrónicas de 10^{13} a 10^{16} partículas/ m^3 y bajas energías de los electrones, las cuales están del orden de 1 a 2 eV. La densidad de energía del plasma (10^5 W/ cm^2) es muy superior a la flama por combustión. Este tipo de plasma tiene una capacidad de transferencia de energía muy grande (1 eV corresponde aproximadamente a 11,600K), (Boulos 1991 y Francis, 2002).

En el plasma térmico, la temperatura es independiente de la composición química. Se puede prever el equilibrio termodinámico en función de la temperatura, la presión y la naturaleza de las especies: átomos, radicales libres, especies ionizadas y los electrones que se vuelven activos a altas temperaturas. Con la composición, se puede también obtener la entalpía másica en función de la temperatura; en los plasma térmicos, la entalpía másica es un parámetro determinante. Ésta se puede elevar hasta 40 MJ/kg según sea la mezcla del plasma, considerando en nuestro caso argón, la temperatura puede ser superior a 6000 K a presión atmosférica (Audeen 2001). La que puede condicionar la transferencia de calor entre el plasma y el material es la conductividad térmica. En el caso del argón, su conductividad es 0.1772 W/ $m^{-1}K^{-1}$ [J/s.m. $^{\circ}C$].

El plasma es uno de los pocos procesos que supera la barrera de los $3,000^{\circ}C$, por lo que la capacidad de transferencia de energía se multiplica enormemente en función del gas utilizado. Al analizar el calor generado por radiación, se observa que es función de la temperatura a la cuarta potencia, lo que significa que arriba de $1,700^{\circ}C$

(justo la temperatura máxima de la flama), el calor generado por radiación comienza a ser significativo y la transferencia de calor es mucho más rápida que por medios convencionales. La alta densidad de energía y su reducida inercia térmica se utiliza para el “rompimiento” de los enlaces de las moléculas de los compuestos que forman los desechos peligrosos, dando como resultado una mezcla de partículas constitutivas que al enfriarse originan gases considerados como permanentes y sólidos estériles de partículas peligrosas.

b) El plasma frío se caracteriza por el hecho de que la temperatura de los electrones (T_e) aproximadamente de 2 a 20 eV, es superior a la de las partículas pesadas como iones y átomos (T_h), provocando con esto una baja densidad de energía ($T_e > T_h$), su operación se lleva a cabo a presiones menores de la presión atmosférica. Este tipo de plasma se genera mediante descargas luminiscentes, de radio frecuencia a baja presión y descargas corona (Boulos, 1991), Figura 2.3.



Figura 2.3. Sistema de plasma frío, alta frecuencia (HF).

La Figura 2.4 es una representación de la temperatura cinética de los electrones T_e y de las partículas pesadas T_h en función de la presión para un plasma.

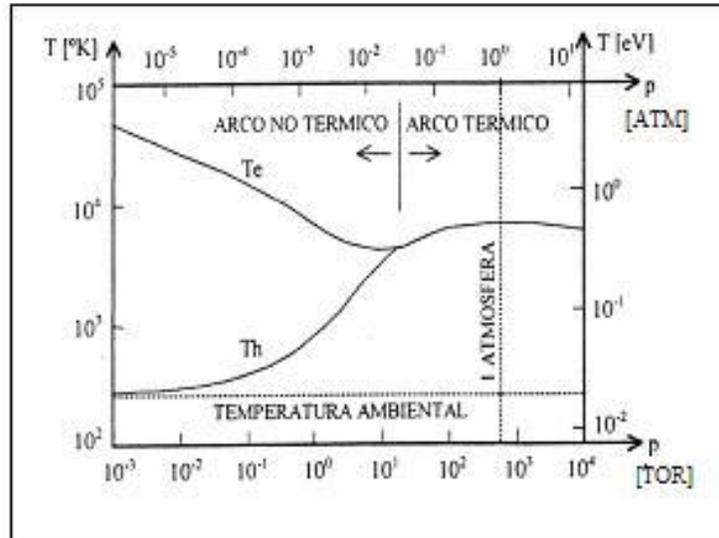


Figura 2.4 Temperatura cinética de electrones y partículas pesadas.

El plasma se puede producir mediante:

- a) Descargas eléctricas y antorchas de plasma: un plasma se produce bajo la influencia de un campo eléctrico que ocasiona la aceleración en los electrones libres hasta que sus energías se elevan lo suficiente para que a través de colisiones con átomos neutros despojen a éstos de electrones produciendo ionización. Debido a sus propiedades físicas (masa y carga eléctrica), las partículas tienen comportamientos diferentes en presencia de un campo electromagnético. Por la diferencia de masas, los electrones son más fáciles de acelerar que el resto de las partículas pesadas; por lo tanto la energía cinética de los electrones es más importante que la de las otras partículas. De manera que la transferencia de energía del campo eléctrico está dirigida fundamentalmente por electrones. Dentro de la descarga, la columna de arco es un gas o vapor a muy alta temperatura y fuertemente ionizado, de tal suerte, que puede conducir una corriente eléctrica elevada. La descarga eléctrica se puede generar en un dispositivo llamado cañón de plasma. Los valores de las corrientes típicas están comprendidos en el intervalo de varios cientos de amperes y el voltaje depende del gas utilizado (de 20 a 100V). La velocidad del "jet" de plasma que emerge de

una boquilla, puede alcanzar los 1000 m/s. La columna de arco alcanza temperaturas arriba de 6,000 K.

- b) Descargas de radio frecuencia. El plasma también se puede obtener mediante un acoplamiento inductivo de una bobina alimentada a una corriente senoidal de radio frecuencia (< 100 MHz). La bobina rodea un tubo de material aislante que puede ser de cuarzo, con capacidad de soportar temperaturas superiores a los 1000 °C por donde circula el gas a ionizar. Éste último es el receptor de intensas corrientes de campos electromagnéticos que provocan procesos de ionización y como consecuencia se forma un plasma térmico en el que puede alcanzar potencia desde unos cuantos kW hasta 400 kW, con diámetros de 18 mm a 100 mm respectivamente. La principal ventaja del plasma inductivo es la de no contener electrodos ni boquillas que restrinjan la salida del plasma, lo que permite mejores condiciones de operación (Kip, 1977; Pacheco, 2001).

- c) Los plasmas producidos por descargas de corriente alterna (CA) de alta frecuencia están caracterizados por la repetición de pulsos cortos de corriente pero cada que se tiene un cruce en cero el plasma no llega a extinguirse ya que la energía consumida por la descarga se toma de un sistema resonante (que en el ciclo anterior almacenó la energía suficiente para sostener el plasma), de tal manera que el siguiente ciclo puede inicializar con el plasma encendido. Además, cuando este tipo de plasmas de CA son generados por una alta corriente son generalmente ionizados en mayor magnitud pues los campos eléctricos generados actúan primordialmente sobre las partículas más ligeras y provocan una temperatura mayor en los electrones que en el resto de partículas pesadas, este efecto es más importante que en los plasmas de arco de corriente directa (CD), dado que en estos últimos, los campos eléctricos generados son menos intensos dado la elevada conductividad del plasma (Koenig, 1992).

Para la caracterización del plasma existen muchas técnicas de diagnóstico que se adaptan a cada tipo de plasma. Un método es la espectroscopia óptica por emisión y

absorción, ya que es una técnica no intrusa, permite obtener información de las temperaturas y densidades de partículas a partir de los parámetros de las líneas espectrales de la radiación emitida por el plasma. Otro método es el láser, éste se utiliza para determinar densidades de electrones, así como sonda entálpica y de Langmiur, cuyas ventajas es la simplicidad para la obtención de datos, pero su gran desventaja consiste en la perturbación que produce el plasma al sondear.

En el ININ se han realizado estudios relacionados con la generación y aplicación de descargas de plasma por Arco eléctrico (Pacheco, 1988). La iniciación del plasma es muy importante por la demanda energética y el fenómeno de ionización para mantenerlo, por lo que a continuación se explicará como se genera un plasma y que se requiere para mantenerlo.

2.2.2 Generación del plasma

Básicamente el plasma se genera con un arco eléctrico que se crea en la boquilla del cañón suministrando energía eléctrica. El ingreso de la fuente de potencia suministra la corriente necesaria para sostener el plasma y al mismo tiempo se inyecta un gas a presión, el cual aporta iones que disminuyen la impedancia del arco y establecen una trayectoria definida entre los dos electrodos, Figura 2.5.

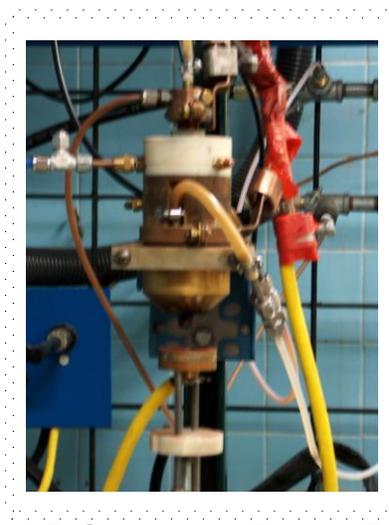


Figura 2.5. Sistema de Plasma Térmico.

El reactor tiene un sistema de enfriamiento en los electrodos para evitar calentamiento por las altas temperaturas. Algunos de los gases que pueden ser utilizados para generar un plasma son: aire, argón, metano, mezcla de H₂/CO, vapor de agua, hidrógeno, oxígeno, etc. (Boulos, 1994). En el plasma, la densidad de las partículas decrece con el incremento de la temperatura debido a la ionización gradual, reflejando así, la cantidad de energía que esta presente en el plasma, Figura 2.6

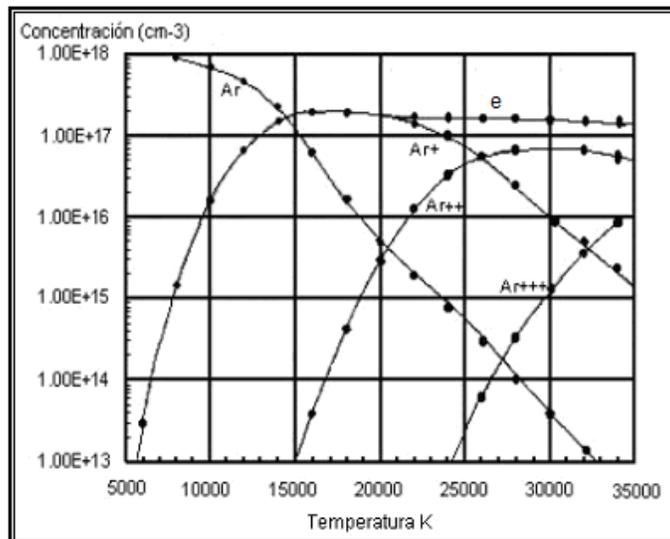


Figura 2.6. Composición de un plasma de Argón.

Cada partícula que se genera en el plasma, tiene un comportamiento diferente, por ejemplo cuando el Ar alcanza el punto máximo de excitación un electrón sale y se crea el ión Ar⁺, así pues, cuando éste alcanza su punto de excitación máximo y se vuelve a liberar un electrón, se crea el ión Ar⁺⁺, es por eso que se observa decaimiento de algunos iones y aumento de otros.

2.2.3 Principales componentes del Sistema de Plasma Térmico

- 1) Sistema de control y monitoreo del proceso: se encarga del registro y control de las diferentes variables (flujo del gas, circulación de agua, corriente y voltaje) en el proceso de funcionamiento del cañón (Torres, 2003).

2) Soporte mecánico-Sistema de tratamiento: se conoce como “Cañón de plasma térmico” y permite acoplar los dos electrodos de manera que al mismo tiempo de aislarlos se establezca una distancia mínima entre ambos, además de contar con una alimentación de gas para producir el plasma de tipo transferido:

a) Electrodo: El plasma actúa como cátodo (localizado en el eje de revolución del cañón), tiene una forma cilíndrica con diámetro menor a 10.0 mm y una longitud menor a 30.0 mm. El ánodo es un cilindro externo que funciona como crisol en donde se deposita el material, con una profundidad de 15.0 mm; éste recibe la energía por convección, radiación y efecto Joule (Díaz, 1996).

b) Sistema de refrigeración: el sistema de enfriamiento es a base de agua, este proceso lo lleva a cabo un recirculador con una bomba que hace fluir agua a una presión de 1.4 kg/cm^3 , con un flujo de 0.0345 kg/s para el ánodo y de 0.0433 kg/s para el cátodo.

3) Parte eléctrica: esta construida principalmente de una fuente de alimentación de corriente eléctrica en CD:

a) Generador de potencia: esta compuesto por un transformador de potencia regulable en un intervalo de 0 a 10 Kw.

b) Sistema de Ignición: dispositivo encargado de iniciar el plasma con una frecuencia constante de 25 kHz. Provoca una chispa en la boquilla entre los electrodos la cual ioniza el gas y origina así el fenómeno de rompimiento de voltaje de arco en las condiciones de presión del gas, haciéndolo conductor y permitiendo la entrada de la fuente de potencia que es la que sostiene el plasma (Díaz, 1996).

2.2.4 Aplicaciones del plasma

Los plasmas son de gran interés en la industria debido a que alcanzan temperaturas y densidades energéticas mayores a las obtenidas en las técnicas convencionales. Actualmente el plasma tiene muchas aplicaciones como: corte, fundición de metales, recubrimiento de materiales (para proteger de desgaste, erosión y corrosión), síntesis de materiales como las cerámicas, soldaduras, en la simulación de reingreso de vehículos a la atmósfera, propulsión espacial, iluminación, tratamiento térmico, reducción y vitrificación de desechos como desechos peligrosos, desechos biológico infecciosos, solventes usados en la industria, cenizas industriales, aceites dieléctricos conteniendo PCBs y sus contenedores como capacitores y transformadores, compuestos químicos halogenados como clorofluorocarbonos y fluorocarbonos, así como material contaminado con desechos radiactivos de mediano y bajo nivel, etc (Langue, 2002). La tecnología de plasma térmico aplicada para la destrucción y vitrificación de desechos ha evolucionado rápidamente debido a la extrema capacidad de energía involucrada.

Existen diferentes técnicas analíticas en las que se apoyan investigaciones en el área de química, medicina, física, ambiental, entre otras para obtener datos valiosos y resultados que permiten el avance en la ciencia y la tecnología. En el caso particular del plasma, los materiales que se pueden tratar con plasma térmico son fácilmente estudiados cualitativamente empleando técnicas analíticas como: Microscopía Electrónica de Barrido, Difracción de Rayos X, Espectroscopia Infrarroja, Termogravimetría. Con los datos arrojados por estas técnicas, se puede obtener una evaluación veraz de la eficiencia que puede brindar el tratamiento.

2. 3. Caracterización de materiales mediante técnicas analíticas

2.3.1 Microscopía Electrónica de Barrido

Con la ayuda de la Microcopia Electrónica de Barrido (MEB) es posible distinguir detalles muchos menores a los que pueden ser observados a través de un microscopio óptico común; es posible distinguir la morfología del material (rugosidad), tamaño de partícula, así como su composición elemental semicuantitativa o cuantitativamente, suponiendo que ésta es homogénea.

El funcionamiento de un microscopio electrónico de Barrido de manera general es el siguiente: la muestra es “iluminada” con un haz de electrones provenientes de un filamento, generalmente Tungsteno. Posteriormente, los electrones son atraídos por el ánodo, condensados y dirigidos por lentes magnéticas para al final hacerlos incidir en la muestra. Los electrones al interactuar con la muestra generan señales que son procesadas para obtener información del material.

2.3.2 Difracción de rayos X

Una vez que se ha obtenido la composición elemental semicuantitativa mediante microscopia electrónica de Barrido, se puede complementar la información empleando la técnica de Difracción de Rayos X (DRX). Los resultados que se obtienen de un análisis por Difracción, dan información acerca del ordenamiento que tienen los átomos para determinar la estructura del material, así como las fases cristalinas de mismo; gracias al proceso de esta técnica es posible analizar química y elementalmente los materiales. Los rayos X resultan de la transmisión de los electrones excitados por el haz primario, generando una caída de electrones llamada cascada, cada elemento emite rayos X o electrones Auger muy característicos de cada elemento (ININ, 2001).

2.3.3 Espectroscopia Infrarroja

La espectroscopia Infrarroja (IR) es la medición de la longitud de onda e intensidad de la absorción de luz infrarroja de un material. La luz Infrarroja tiene la suficiente energía para excitar vibraciones moleculares a niveles de energía más altos,

la longitud de onda de las bandas de absorción infrarroja es típica de específicos enlaces químicos.

La IR se utilizará para identificar moléculas orgánicas y organometálicas, ésta técnica implica el análisis de los movimientos de torsión, rotatorios y de vibración de los átomos de una molécula. Para dicho análisis se utilizará un espectrómetro, el cual pasa la luz infrarroja a través de una molécula orgánica y produce un espectro, en el eje vertical se traza la cantidad de luz transmitida y en el eje horizontal la longitud de onda de la radiación infrarroja. En el espectro, los picos o bandas se dirigen hacia abajo por el eje vertical (transmitancia porcentual de la radiación a través de material), la absorción de radiación disminuye el valor de transmitancia porcentual (Rao, 1963). Debido a que los enlaces en una molécula orgánica interactúan con radiación infrarroja, el espectro IR brinda una considerable cantidad de datos del material. Para la interpretación de la espectros es necesario saber que las posiciones de las bandas son usualmente reconocidas en longitud de onda o en su recíproco en número de onda. Las bandas altas son relacionadas con el porcentaje de transmisión o porcentaje de absorción y el número de onda (cm^{-1}) se relaciona directamente con el cambio de energía envuelto en el proceso de absorción, así como también en su estructura molecular.

Estas técnicas fueron útiles en este estudio para conocer la composición y estructura de los materiales con los que se trabajó. El análisis termogravimétrico sirvió para conocer el comportamiento de dichos materiales con el incremento de la temperatura, que es lo que se volatilizó y cual fue el producto resultante una vez tratado con plasma.

2.3.4 Termogravimetría

La Termogravimetría hace posible seguir cambios de peso en una termobalanza mientras el material se calienta en el horno. La gráfica resultante es un termograma o curva de pirólisis en donde se presenta el peso en función de la

temperatura. En los termogramas, las especies estables quedan indicadas por una línea horizontal en la curva de pirólisis las modificaciones de peso que tengan lugar pueden relacionarse con facilidad con las transformaciones químicas que las originan. El registro continuo del peso durante el calentamiento proporciona un conocimiento exacto de las distintas pesadas y de su intervalo de temperatura de estabilidad. La pérdida de peso del material a las distintas temperaturas es directamente proporcional al peso del producto volatizado (Gilbert, 1970). El análisis de Termogravimetría nos permitirá conocer el comportamiento que tendrá el material a distintas temperaturas y principalmente tener un resultado más fehaciente de lo que contiene el producto resultante.

2.4 Balance de Calor

La transferencia de calor es la energía en tránsito debido a una diferencia de temperatura y en función del tiempo (Quigley, 1973). Para poder calcular la potencia calorífica neta del sistema se desarrolla un balance de energía identificando los mecanismos que se ven involucrados, la distribución y difusión del calor en el sistema:

2.4.1 Potencia calorífica derivada de la función de trabajo (W_f)

La función de trabajo se define como la cantidad de energía depositada por un electrón en la superficie de un metal. En este caso, la energía depositada en la superficie del ánodo se puede estimar con la siguiente ecuación:

$$\dot{W}_f = I \phi \quad \text{Ec. 1}$$

donde I es la corriente, 115 A y ϕ es el valor de función de trabajo para el material requerido, en este caso se habla del ánodo y está hecho de cobre y tiene un valor de 4.5 V.

2.4.2 Potencia calorífica derivada del Efecto Thomson

En el efecto Thomson se absorbe o se emite calor cuando una corriente recorre un material en el que existe un gradiente de temperatura; es decir, es la transferencia de calor y corriente, por un flujo de electrones del plasma al ánodo. En este caso, la cantidad de calor asociada es proporcional a ambos, al gradiente térmico y la corriente circulante a través del coeficiente de Thomson, y la temperatura de los electrones decrece al alcanzar el ánodo (Quigley, 1973). Así pues, el índice de energía térmica transferida es:

$$\dot{W} = \left(\frac{I}{e}\right) \left(\frac{3k}{2}\right) (T_e - T_a) \quad \text{Ec. 2}$$

donde:

$$\dot{W} = I V_{th} \quad \text{Ec. 3}$$

siendo V_{th} el equivalente a la caída de Voltaje en el ánodo y se calcula de la siguiente manera:

$$V_{th} = \left(\frac{3k}{2e}\right) (T_e - T_a) \quad \text{Ec. 4}$$

donde:

\dot{W} = energía potencial derivada del efecto Thomson, W

k = es la constante de Boltzmann, 1.38×10^{-23} J/K.

e = es la carga del electrón 1.60×10^{-19} C

T_e = temperatura de los electrones en el plasma

T_a = temperatura en el ánodo

Sustituyendo los valores en la ecuación 4, obtenemos un valor de V_{th} , el cual al multiplicarse por la corriente da la potencia calorífica

2.4.3 Potencia calorífica derivada de la Caída de Voltaje en el ánodo

Ésta considera la transición que se da entre la columna del arco y el ánodo. En esta transición existe una rápida reducción en la temperatura resultando en una ionización térmica e insuficiente generación de iones para mantener el flujo iónico y produciendo así una carga negativa la cual causa la caída de voltaje en el ánodo. Si la temperatura cerca del ánodo es baja, entonces existe una generación de iones positivos y esto puede estar asociado con una caída de voltaje grande en el ánodo. Si la temperatura cerca del ánodo incrementa, la ionización producida térmicamente también se incrementa y la caída en el ánodo se reduce. El calor disipado en esta transición se calcula de la siguiente manera:

$$\dot{C}_a = I V_a \quad \text{Ec. 5}$$

Obteniéndose así el calor disipado considerando la corriente y la caída del ánodo de 2V, valor considerado de estudios anteriores (Quingley, 1973).

La energía de los electrones no se pierde en la colisiones con las partículas neutras, ésta se deposita en el ánodo con el fenómeno que se verá en el siguiente punto:

2.4.4 Potencia calorífica derivada de la conducción

La conducción requiere contacto físico entre los cuerpos (o las partes de un cuerpo) que intercambian calor. La conducción de calor puede suponerse como el efecto de la transferencia de energía por medio de moléculas más activas a una temperatura más elevada chocando con moléculas menos activas a una temperatura más baja (Quingley, 1993 y Tsuginori, 1998).

La conducción de calor a través del gas al ánodo se explica por la Ley de Fourier:

$$\dot{H}_{cd} = KA \frac{dT}{dx} \quad \text{Ec. 6}$$

donde:

\dot{H}_{cd} = conducción de calor, W

K = conductividad térmica del argón, 1.0 W/mK (Quingley, 1973),

A = área del arco al ánodo, $28.27 \times 10^{-6} \text{ m}^2$, considerando $r = 0.003 \text{ m}$, (Kil, 1998),

dT = gradiente de temperatura del arco cerca del ánodo, 10500K (Kil, 1998),

dx = distancia utilizada entre electrodos, 0.01m

2.4.5 Potencia calorífica derivada de la convección

La convección se produce a través del movimiento de un líquido o un gas en contacto con un cuerpo de temperatura diferente; éste implica el movimiento de materia y se calcula a través de la siguiente expresión (Kil, 1998):

$$\dot{Q} = (K' \frac{A}{d}) \Delta T \quad \text{Ec. 7}$$

donde K' depende de las constantes de Reynolds y Prandtl y se calcula de la siguiente manera:

$$K' = \left(g \text{Re}^{1/2} \text{Pr}^{1/3} \right) K \quad \text{Ec. 8}$$

siendo $\text{Re} = \rho v \frac{d}{\eta}$ y $\text{Pr} = \frac{C_p \eta}{K}$

donde:

K' = valor de K que depende de los números de Re y Pr,

g = factor geométrico de plasma estimado en 0.8 (Quingley, 1973),

ρ = densidad volumétrica del plasma a 10000K, $4.7 \times 10^{-2} \text{ kg/m}^3$

η = viscosidad del fluido a 7000K, 0.00024 kg/ms,

d = distancia del arco, 0.01m

C_p = 520 J/kgK y

K = 1 W/mK,

Obteniendo el número de Reynolds y el número de Prandtl se sustituyen los valores en la ecuación 8 y posteriormente en la ecuación 7, para obtener finalmente el calor de convección \dot{q} .

2.4.6 Potencia calorífica derivada de la Radiación

El tipo de radiación asociado a la transferencia de energía térmica de un lugar a otro se conoce como radiación infrarroja. La Radiación es la energía emitida por la materia en forma de ondas electromagnéticas, como resultado de los cambios en las configuraciones electrónicas de los átomos o moléculas. En lo que respecta a la transferencia de calor es de gran interés la radiación térmica o forma de radiación emitida por los cuerpos debido a su temperatura, todos los cuerpos por consiguiente con temperatura diferente al cero absoluto irradian energía en forma de calor. A diferencia de la conducción y la convección, la radiación no necesita un medio de transmisión y puede ocurrir en el vacío. La transferencia de calor por radiación es la más rápida y no hace falta que los cuerpos estén en contacto ni que haya materia entre ellos.

La radiación emitida por la superficie es siempre menor que la emitida por un cuerpo negro a la misma temperatura (Quingley, 1973).

$$\dot{R}_p = \epsilon \sigma T^4 \quad \text{Ec. 9}$$

donde:

\dot{R}_p = radiación emitida desde el plasma, W

ε = emisividad del cuerpo, 1.4613×10^{-7} (Tsuginori, 1998). Esta propiedad proporciona una medida de la eficiencia con que una superficie emite energía en relación con un cuerpo negro.

σ = constante de Stefan's, $0.057 \times 10^{-6} \text{ W/m}^2\text{K}^4$

T = temperatura en el arco, 7000K (Kil, 1998)

Ahora bien, es necesario considerar la radiación emitida desde el ánodo, este cálculo se detalla en el siguiente punto.

2.4.7 Potencia calorífica derivada de la Radiación del ánodo

Este tipo de radiación se puede calcular asumiendo la distribución de la temperatura a través del ánodo con la siguiente ecuación:

$$\dot{R}_a = \frac{\pi r_m^2}{T_0 - T_m} \int_{T_m}^{T_0} \varepsilon \sigma T^4 dT \quad \text{Ec. 10}$$

resolviendo la integral resulta

$$\dot{R}_a = \left(\varepsilon \sigma \pi r_m^2 / 5 \right) \left(T_0^5 - T_m^5 \right) / (T_0 - T_m) \quad \text{Ec. 11}$$

donde:

\dot{R}_a = Radiación a partir del ánodo, W

r_m = distancia cerca del ánodo, 0.002 m

T_0 = temperatura en el ánodo, 2000K

T_m = punto de ebullición del carbono (componente del material de punto de fusión más alto), 3873.15 K

ε = emisividad 1, (Quingley, 1973),

σ = constante de Stefan's, $0.057 \times 10^{-6} \text{ W/m}^2\text{K}^4$

2.4.8. Potencia calorífica derivada de la Evaporación

Es la cantidad de calor que es suministrado a una sustancia para llevarla del estado líquido al estado gaseoso sin incrementar la temperatura y a una presión de una atmósfera.

$$\dot{E}_a = \frac{\pi r_m^2 h}{T_0 - T_m} \int_{T_m}^{T_0} W T dT \quad \text{Ec. 12}$$

Sin embargo, este cálculo requiere datos que no está dentro del alcance de este trabajo calcularlos, y que son resultado de correlaciones empíricas y análisis experimentales más complejos, como por ejemplo la tasa promedio de vaporización de la mezcla. Considerando un calculo aproximado de estudios anteriores (Quingley, 1977) podemos darnos cuenta que la perdida de calor por evaporación es despreciable en el cálculo final del balance de calor (aproximadamente el 0.6 % del calor neto generado), por lo que en este trabajo se hará una aproximación despreciando esta contribución al balance de calor total.

2.4.9. Potencia calorífica derivada del balance de energía general

Haciendo la estimación del calor neto transferido al ánodo obtenemos que:

$$\dot{H} = I(\phi + V_a + V_{th}) + H_{cd} + Q + R_p - R_a \quad \text{Ec. 13}$$

donde:

\dot{H} = Energía potencial en el sistema, W

I = corriente, A

$I\phi$ = función de trabajo del cobre, V

IV_a = Efecto Thomson

IV_{th} = Caída de voltaje en el ánodo

* Todas las variables están en términos de potencia calorífica, es decir están en función del tiempo.

H_{cd} = conducción

Q = calor potencial de convección

R_p = radiación emitida desde el plasma

R_a = radiación emitida desde el ánodo

2.5 Balance de energía en el material

En éste se ven implicados: la masa total de la mezcla, es decir los elementos que componen la arcilla cerámica, fracciones molares de cada especie que compone la mezcla y calores específicos para el cálculo de las entalpías específicas (Himmelblau, 1998). Este balance lo podemos calcular con la siguiente ecuación (Audeen, 2001):

$$H_{\text{màsica}} = \frac{\sum_{i=1}^N x_i H_i}{\sum_{i=1}^N x_i M_i} \quad \text{Ec. 14}$$

donde:

H = Entalpía general de la mezcla

x_i = fracción molar de la especie i

H_i = Entalpía molar

M_i = Masa molar de la especie i

N = número total de especies

de la literatura (Fieser, 1960), sabemos que las entalpías específicas se pueden aproximada con la siguiente ecuación:

$$\Delta H_i = \int_{T_0}^{T_1} C_{p_i} dT \quad \text{Ec. 15}$$

y que el calor específico está dado por la siguiente ecuación: $C_p = a + b(T) - c(T)^{-2}$, que sustituyendo y resolviendo la integral nos queda

$$\Delta H = a(T_1 - T_0) + \frac{b(T_1^2 - T_0^2)}{2} + c(T_1^{-1} - T_0^{-1}) \quad \text{Ec. 16}$$

En la Tabla 2.3 se presentan los valores de las variables a, b, c, T₀ y T₁ para sustituirlos en la ecuación 16 y poder así calcular las entalpías específicas de cada especie.

Tabla 2.3. Variables para el cálculo del Cp de los diferentes elementos que componen la mezcla en un intervalo de temperatura (T₀ temperatura ambiente a T₁ temperatura de fusión), cal/gmol, (Fieser, 1960).

Especie	Variables			Rango de temperatura, K Fase sólida T. ambiente a T. de fusión.	Variables			Rango de temperatura, K Fase líquida
	a	b	c		a	b	c	
Ca	5.31	0.00333		273 - 673	6.29	0.00140		673 - 873
	4.13	0.00638		298.15 - 1041	8.40			1535 - 1674
Fe¹	6.12	0.00336		1041 - 1179	10.0			1674 - 1803
	8.40			1179 - 1535	8.15			1803 - 1873
Na	5.01	0.00536		298.15 - 371	7.50			371 - 451
					4.97			451 -
Si	5.74	0.000617	-101000	298.15 - 1174				
Al	4.80	0.00322		298.15 - 931	7.00			931 - 1273
Ti	8.91	0.00114	-433000	298.15 - 713				
K	5.24	0.00555		298.15 - 336	7.7			336 - 373
					4.97			373 -
O	8.27	0.000258	-187700	298.15 - 300	8.27	0.000258	-187700	300 - 5000
Mg	6.20	0.00133	-67800	298.15 - 923	7.4			923 - 1048
C	2.67	0.002617	-116900	298.15 - 1373				

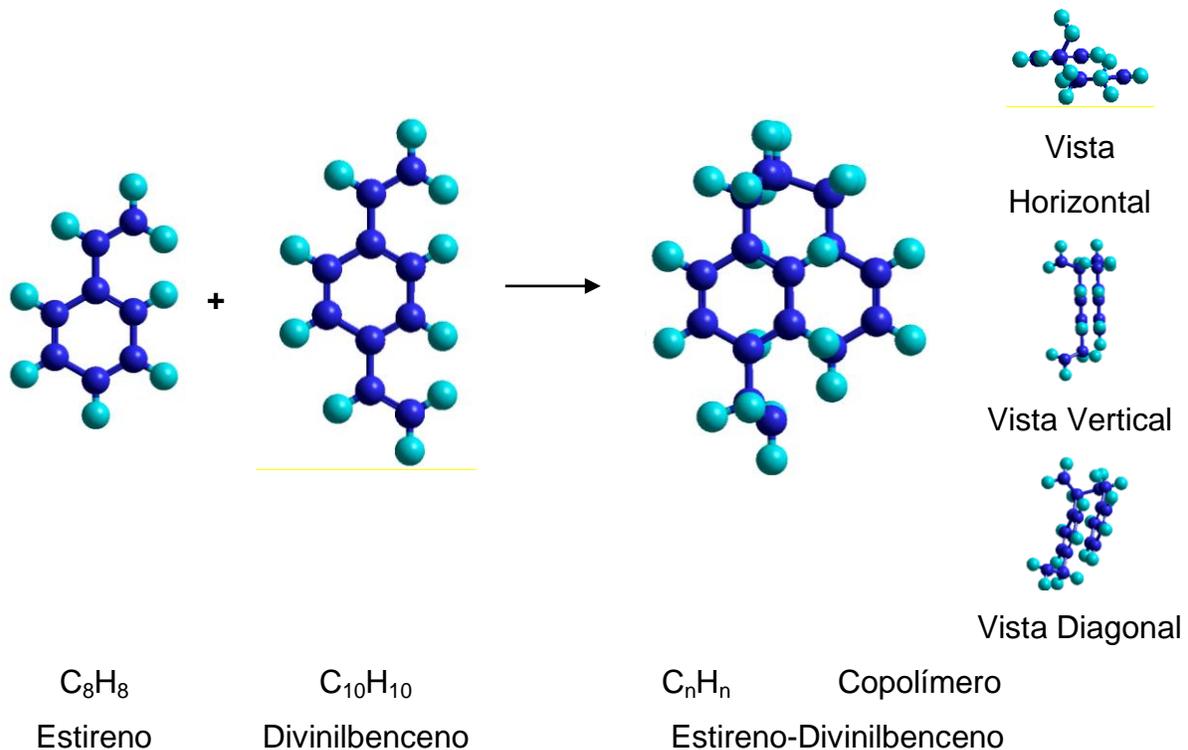
2.6 Degradación teórica del residuo por plasma térmico

La matriz de la resina IRN-150 a tratar se basa en un copolímero de Estireno-divinilbenceno. Esta resina se produce para proporcionar los más altos estándares de calidad de agua y una mínima concentración de contaminantes, sin embargo, los

¹ En el caso del hierro que tiene tres intervalos de temperatura, se debe hacer una aproximación de la entalpía para cada uno y obtener la entalpía conjunta al punto de fusión.

- b) La configuración de grupos químicos que caracterizan el estado químico de la molécula, diferentes configuraciones constituyen diferencias químicas y no pueden ser convertidos a otros sin la ruptura de los enlaces químicos.
- c) La conformación de los grupos químicos que caracterizan el estado geométrico de la molécula. Diferentes conformaciones de la molécula pueden ser producidas por rotación de algunos enlaces, sin llegar a la ruptura de éstos y cambios en la conformación, y también se ven influidos por temperatura, presión o esfuerzo.

Así pues, la resina a tratar es un copolímero de Estireno y Divinilbenceno



Las cadenas de polímeros están formadas de secuencias de unidades químicas repetidas que pueden ser clasificadas regular e irregularmente sobre el esqueleto. La estructura elemental de una molécula de polímero con una estructura sencilla repitiendo unidad, puede ser tan larga o corta según sea el proceso de polimerización que se lleva a cabo. La reacción de polimerización es extremadamente lenta a la temperatura

ambiente, pero se acelera mucho al elevar la temperatura y puede ser catalizada por oxígeno o con agentes oxidantes y rayos luminosos (Chang, 2002). La medida de estabilidad de una molécula es su energía de enlace, la cual es el cambio de entalpía necesario para romper un enlace específico de un mol de molécula. La energía correspondiente de cada enlace presente en el copolímero se muestra en la siguiente Tabla (Chang, 2002):

Tabla 2.4. Energía de enlace promedio

Enlace	Energía de enlace [kJ / mol]
C – H	414
C – C	347
C = C	620

Utilizando la reacción de degradación del Copolímero



y las energías de enlace o también llamadas energías de disociación de los enlaces presentes en el copolímero C–H, C–C y C=C, la energía requerida para descomponer una mol de C₈H₈ es:

$$\Delta H = 3 (C=C) + 5 (C-C) + 8 (C-H)$$

$$\Delta H = 1860 + 1735 + 3312$$

$$\Delta H = 6907 \text{ KJ / mol}$$

Y la energía requerida para descomponer una mol de C₁₀H₁₀ es:

$$\Delta H = 3 (C=C) + 7 (C-C) + 10 (C-H)$$

$$\Delta H = 1860 + 2429 + 4140$$

$$\Delta H = 8429 \text{ KJ / mol}$$

El objetivo de realizar la degradación teórica, es el de explorar de forma sencilla la estructura molecular, las conformaciones y transiciones del residuo y la evolución que tiene en función de ensayos térmicos. Para ello, se utilizó una de las herramientas actuales como es el modelado y la simulación aplicando la dinámica molecular con el programa HyperChem 7. El cálculo de Dinámica molecular (DM) representa el movimiento térmico y provee información acerca de posibles conformaciones, propiedades termodinámicas y comportamiento dinámico de las moléculas (HyperChem reelease 7 for Windows, Hypercube, Inc. Publication HC70-00-01-00, USA, 2002). El comportamiento dinámico de las moléculas a temperatura ambiente es precisamente caracterizado por su movimiento.

El estudio se realizó con un modelado atómico, el cual consta de 3 etapas:

1. El sistema molecular se construye en un estado físico que sea próximo al estado de interés.
2. Se realiza una simulación. Esta simulación puede seguir diversos métodos como Mecánica Molecular con minimización de la energía, Monte Carlo con una adecuada exploración de estado y Dinámica Molecular (DM) que permite examinar el cambio de las conformaciones importantes de un sistema macromolecular.
3. Se obtiene una estimación de una o varias propiedades del sistema como las dinámicas: conformaciones de los enlaces.

Las simulaciones atómicas se realizan sobre cadenas moleculares individuales como en conjunto de cadenas que representan un sistema de polímeros, éstos pueden ser polímeros puros o mezclas de polímeros, entre otros. La energía térmica impartida por la DM permite atravesar las barreras de potencial de la molécula y una vez recorrido el espacio conformacional, refinar la estructura con DM a la más baja temperatura y finalmente minimizarla. En el caso de los polímeros sintéticos, la DM también es útil

porque permite obtener la estadística de sus propiedades conformacionales mediante el alargamiento de los enlaces y la apertura de los ángulos de enlace. Existen movimientos locales y estos pueden clasificarse en tres apartados: los de alta frecuencia, los grupos laterales y los saltos o transiciones de enlaces troncales. Los de alta frecuencia se refieren al alargamiento de enlaces, la apertura de ángulos de enlace y pequeñas oscilaciones rotacionales de los enlaces troncales en torno a sus mínimos de potencial. Las simulaciones cubren un tiempo de unos pocos nanosegundos, por lo que sirven para analizar la dinámica de cadena como son las transiciones conformacionales y la reorientación de enlaces, etc; sólo a tiempos muy cortos como sucede en el interior del plasma, nuestro caso de aplicación. Muchas de las propiedades dinámicas de los polímeros que se estudian mediante técnicas experimentales, pueden atribuirse a los movimientos de los átomos. El resultado obtenido experimentalmente, puede entonces compararse con la simulación de degradación mediante DM.

Así pues la DM aplicada en la simulación corre tres fases: calentamiento, corrida e enfriamiento de la molécula.

1. Calentamiento. Existen diferentes parámetros que se manejan en HyperChem:

- a) Step Size. Es el incremento para la integración de las ecuaciones de movimiento, determina la exactitud de la integración numérica. Generalmente la longitud de un "Time Step" permitiría solamente un pequeño cambio de energía; se debe considerar también que las altas temperaturas en la simulación puede causar cambios grandes en la energía entre "Times Steps", resultando una integración inexacta y una trayectoria dinámica molecular inestable. Si existen temperaturas altas, se debe usar un Time Step grande (>1), si no la estructura molecular puede reventar.

- b) Temperatura. La temperatura juega un papel muy importante, se prevé que al aplicar altas temperaturas al material, éste debe sufrir grandes cambios en su estructura como rompimiento de enlaces.

c) Rompimiento de enlaces. El cálculo de mecánica cuántica de una trayectoria en dinámica molecular, puede simular el rompimiento o formación de enlaces. Sin embargo, la formación y el rompimiento no se pueden ver, lo que se puede hacer es trazar la distancia entre 2 átomos enlazados y cuando una de las distancias de los enlaces excede su longitud se insinúa el rompimiento de éste.

d) Heating Time. Este puede ser rápido para inducir cambios grandes en la estructura. El heating rate (30K/ps) permitirá a una molécula equilibrarse durante cada cambio en la temperatura. Para simulación de energía constante se usó un heating step de 1 ps y un *heating time* de 0.25 ps.

2. Simulation. La simulación o *run time* incluye el tiempo para el equilibrio del sistema a la temperatura de simulación más el tiempo para la colección de datos, mientras la trayectoria se desarrolla. El tiempo de simulación depende de la escala de tiempo del propio que se está investigando. Por lo que, simulaciones de cientos de picosegundos son necesarios para probar adecuadamente los movimientos del sistema. La energía cinética puede convertirse a energía potencial durante la simulación causando que el cálculo de la temperatura decaiga. Si la temperatura eventualmente aumenta, significa que la energía potencial se está convirtiendo en energía cinética, estabilizándose la conformación del sistema.

3. *Cooling Time*. Para simular templanza siguiendo la DM con altas temperaturas (superiores a 600 K), se enfría el sistema lentamente a 300 K o menos. El resultado es una estructura molecular sencilla.

Estos tres pasos de calentamiento, simulación y enfriamiento, se aplicaron a la molécula de la resina; se realizó la simulación considerando tan sólo una combinación de éstos monómeros ya que se desconoce por completo el grado de polimerización que posee la resina.

Hipótesis

Las descargas de plasma térmico permiten degradar desechos mixtos y a su vez vitrificar el desecho mixto degradado.

Objetivos

Objetivo General

Determinar las condiciones de operación para el tratamiento y vitrificación de desechos mixtos mediante descargas de plasma térmico.

Objetivos Particulares

1. Identificar origen, clasificación y disposición de los desechos radiactivos que llegan o se generan en el ININ.
2. Determinar el desecho que se tratará con descargas de plasma en base a la importancia del desecho en el ININ y la facilidad de tratarlo con plasma.
3. El Laboratorio de Aplicaciones de Plasma Térmico no cuenta con licencia para trabajar con material radiactivo por lo que, se seleccionará el mismo material pero en estado virgen (material directo de proveedor) para el análisis y estudio experimental. Al material se le llamará *muestra modelo* en el trabajo de Tesis.
4. Seleccionar el material para formar una matriz vítrea para el desecho.
5. Caracterizar la muestra modelo y material para la matriz vítrea mediante técnicas analíticas.
6. Realizar un balance de materia y energía en el sistema del plasma térmico, contemplando el plasma y el material a tratar.
7. Definir los componentes principales del sistema de tratamiento (sistema donde se genera el plasma y características generales del plasma).
8. Vitrificar la matriz mediante descargas de plasma térmico.
9. Evaluar experimentalmente la capacidad del plasma térmico para vitrificar la matriz que contendrá la muestra modelo y caracterizar el producto vitrificado mediante técnicas analíticas.

II. METODOLOGÍA

La siguiente Figura muestra un diagrama general de la metodología.

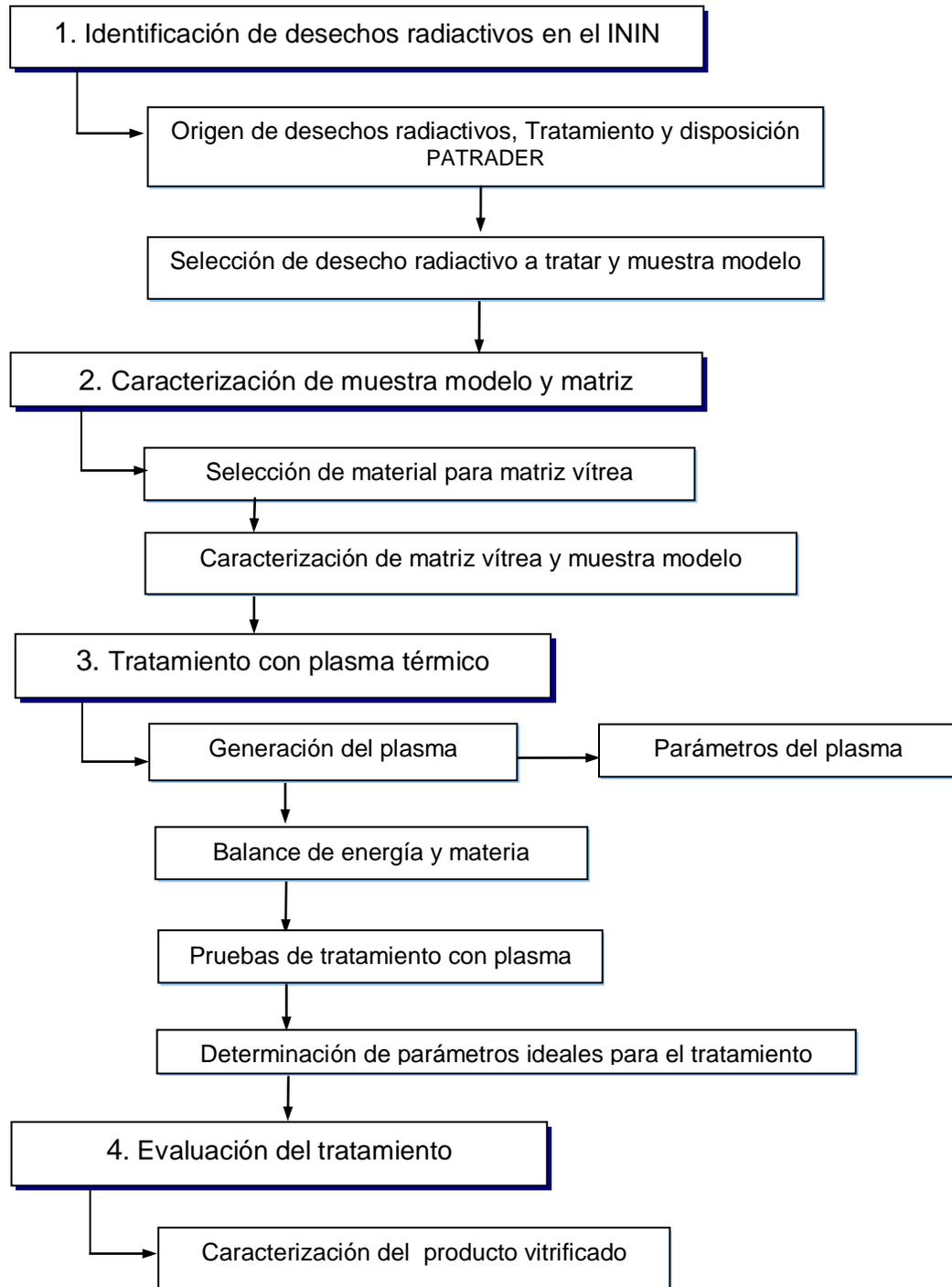


Figura 3.1 Diagrama de flujo para el tratamiento de desechos por plasma térmico

3.1 Identificación de Desechos Radiactivos

Debido a que en este trabajo se desea tratar sólo cierto tipo de estos desechos, se realizó un breve análisis de los desechos que recibe o que genera el inin y en base a eso se seleccionó un desecho en particular para éste estudio. Se realizó una identificación de los mismos y se definió la fuente de generación, cómo y en base a que se clasifican y forma física. Finalmente, se determinó el tipo de tratamiento, acondicionamiento o almacenamiento que reciben los desechos una vez ingresados a la PATRADER (Planta de Tratamiento de Desechos Radiactivos). La recolección de datos se efectuó con archivos y documentos del Departamento de Desechos Radiactivos del ININ.

Una vez especificada la gestión de los desechos en la PATRADER, se realizó una depuración y valoración de los mismos para concretar el tratamiento con descargas de plasma sólo a cierto tipo de desechos. Esta delimitación se determinó tomando en cuenta que por las características del plasma, es recomendable tratar materiales endotérmicos, ya que el plasma suministra la energía suficiente para llevar a cabo la reacción de degradación; algo difícil de lograr con otras técnicas que por lo regular presentan deficiencias en la emisión de gases y requieren sistemas de tratamiento muy complejos y costosos. También se tomó en cuenta el volumen de generación, características físicas, importancia y facilidad para ser tratado con plasma térmico así como también que no reciba un tratamiento el desecho, composición, concentración y vida media del radionúclido contenido en el desecho.

Una vez seleccionado el tipo de desecho a tratar, se buscó una sustancia o compuesto químico (llamado desde el principio “muestra modelo”), la cual sirvió para las pruebas experimentales. Se buscó el mismo material pero en forma pura, es decir, sin estar contaminado radiactivamente debido a que, el Laboratorio de Aplicaciones de Plasma Térmico (LAPT) no cuenta con la Licencia para trabajar con material radiactivo.

3.2 Caracterización de muestra modelo y matriz vítrea

El objetivo de realizar la caracterización de los materiales a tratar con plasma térmico, fue observar la estructura y composición del material que entra en contacto con el plasma térmico en el sistema y con ayuda de esa información, saber que se obtuvo como producto vitrificado. La caracterización de los materiales se efectuó con las siguientes técnicas analíticas:

- Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)
- Espectroscopia Infrarroja (IR)
- Difracción de Rayos X (DRX)
- Termogravimetría (TGR)

El análisis se realizó a la muestra modelo y al material para formar la matriz vítrea y en la cual se contendría el desecho radiactivo una vez degradado; éste análisis se ejecutó antes y después del tratamiento con plasma térmico.

3.2.1 Selección de material para matriz vítrea

Se realizó la identificación y selección, con análisis semi-cualitativos, de diferentes materiales con el objeto de seleccionar el material más viable y poderlo utilizar como agregado en el proceso de plasma fungiendo como matriz vítrea. Dicha selección fue de acuerdo al alcance de nuestras posibilidades y apoyados en recomendaciones de industriales ceramistas que trabajan a base de silicio (Ing. Carlos Palma, Ing J-M- Valenzuela, Industria Cerámica Vitro-esmaltes, S.A., PalauCeramic's, Estado de México"). El material seleccionado debía cumplir con las siguientes características:

1. La composición del material lo más pura posible. Es decir sin o con la mínima cantidad de elementos que puedan formar compuestos tóxicos al ser vitrificado.

2. Lo más accesible posible para adquirirlo.
3. Que al vitrificarlo sea un material resistente a condiciones ambientales adversas como erosión por agua y corrosión.

3.2.2 Caracterización de muestra modelo y matriz

3.2.2.1 Microscopia Electrónica de Barrido (MEB)

Para cada material se obtuvo la composición elemental semicualitativa utilizando el equipo Scanning Electrón Microscope JEOL JSM-5900LV con un vacío de 20 Pa, magnificación de 500X, 20 kV de voltaje y señal MER. El material a analizar se preparó de la siguiente manera:

La muestra se secó totalmente y se montó en un porta muestras de Aluminio por medio de un pegamento o cinta conductora (estable al bombardeo de electrones, estable al alto vacío, buen conductor eléctrico, estable mecánicamente y de secado rápido). Dependiendo la cámara de vacío en el microscopio, las dimensiones de la muestra pueden ser mayores a 1cm de largo y de 1 a 5 cm de ancho. Las dimensiones de la muestra fueron variadas: de 0.7cm a 1cm de largo y 1cm de ancho.

Nota: Si la muestra es pobre conductor eléctrico, se cubre con una capa delgada de 500 nm de algún metal conductor para prevenir carga eléctrica sobre la superficie de la muestra. En este caso la muestra no fue cubierta.

3.2.2.2 Espectroscopia Infrarroja (IR)

La técnica de Espectroscopia Infrarroja se utilizó para complementar resultados junto con DRX, MEB, y determinar cualitativamente los compuestos orgánicos. El equipo que se utilizó fue Magna-IRTM NICOLET Spectrometer 550 con un intervalo de λ de 4000 cm^{-1} a 400 cm^{-1} . Se analizaron muestras libres de humedad y en forma de polvo. Para éste análisis se utilizó una pastilla de la muestra preparada mezclando 15

mg de muestra y 50 mg de bromuro de potasio (KBr). Los materiales se colocaron en un mortero de ágata y se molieron hasta homogeneizar la mezcla, posteriormente, se hizo la pastilla en una pastilladora manual, se colocó en un porta muestras y se analizó en el espectrómetro (Rao, 1963).

3.2.2.3. Difracción de rayos X (DRX)

Una vez hecho el análisis semicualitativo y análisis por IR, se determinaron las fases cristalinas de los materiales, en el caso de que éstos presentaran un ordenamiento definido de los átomos que los conforman, o en el caso contrario, se determinaría que se trata de un material amorfo. El equipo que se utilizó fue: X-RAY DIFRACTOMETER D_500 marca Siemens. Para el análisis, los materiales se metieron previamente a una mufla a 40°C durante 24 horas con el objeto de eliminar la humedad, una vez secos, se analizaron en con las siguiente condiciones de operación: tiempo 37 min, 35 kV, 25 mA, Step Size 0.03 y and Step time 1.0 s.

3.2.2.4 Termogravimetría (TGA)

Además del análisis de composición y estructura de los materiales, se realizó un análisis termogravimétrico; se utilizó ésta técnica para observar el comportamiento del material al momento de ser tratado con altas temperaturas. La termografía utiliza termobalanzas que miden continuamente el peso de un material como una función de la temperatura y el tiempo, siendo arrastrados los vapores de la muestra por una corriente de nitrógeno, determinando así el grado de descomposición por efectos del calor. Las termo-balanzas están compuestas por una balanza, un horno, un programador, un control de temperatura y un sistema de visualización gráfica de descomposición. Los pesos de las muestras fluctuaron entre 3mg y 15 mg.

Una vez caracterizados los materiales, esto es, muestra modelo y material para matriz vítrea, se prosiguió a realizar la pruebas de tratamiento con plasma térmico en el Laboratorio de Plasma Térmico del ININ.

3.3 Degradación teórica del residuo por plasma térmico

Se realizó la simulación aplicando la dinámica molecular con el programa HyperChem 7. El estudio se realizó con un modelado atómico, el cual estuvo conformada por 3 etapas:

- a. Construcción del sistema molecular.
- b. Simulación. La DM aplicada en la simulación corre tres fases:
 - i) Calentamiento,
 - ii) corrida (Simulación o Run time) y
 - iii) enfriamiento de la molécula (Cooling time).

Estos tres pasos de calentamiento, simulación y enfriamiento, se aplicaron a la molécula de la resina. Como la resina es un copolímero formado con los monómeros estireno y divinilbenceno, se realizó la simulación considerando tan sólo una combinación de éstos monómeros ya que se desconoce por completo el grado de polimerización que posee la resina.

El modelo de la molécula inicial para la simulación se muestra en la Figura 3.2. Una vez modelada la combinación de los monómeros estireno y divinilbenceno, se calculó la energía total de la molécula así como la longitud de los enlaces que la conforman, siendo la energía 1011.2399 kcal/mol, con un gradiente de 139.9463 kcal/mol/Ángstrom.

Se realizó la simulación en picosegundos ya que la cinética de la reacción es instantánea durante el tratamiento térmico. Las temperaturas utilizadas fueron: calentamiento 300 K, simulación 1000 K y enfriamiento 300 K. Se utilizó estas temperaturas porque al inicio y al final se consideró temperatura ambiente (25°C) y la temperatura de simulación fue la máxima que permite el programa para un calentamiento tan rápido del material, Figura 3.3.

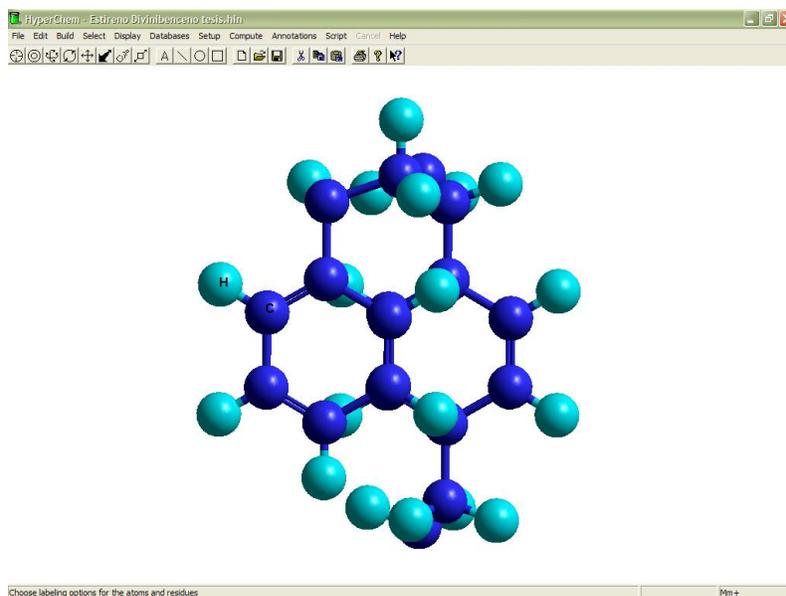


Figura 3.2. Molécula del Copolímero formado por un monómero de Estireno y un monómero de Divinilbenceno, *HyperChem 7*.

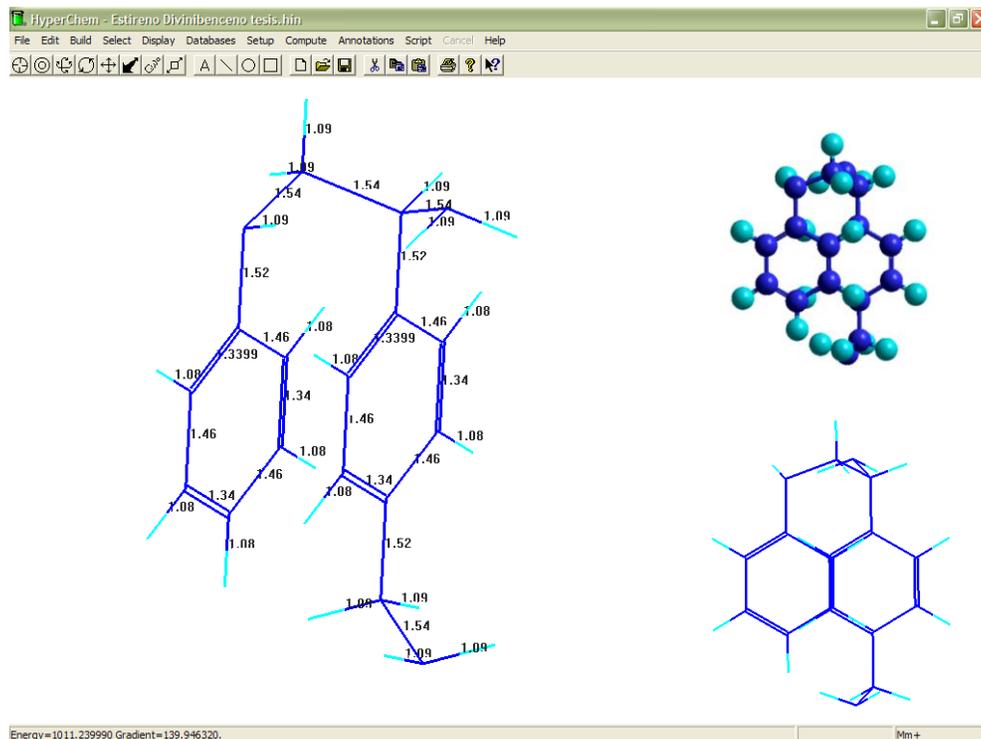


Figura 3.3. Deformación de la molécula estireno-divinilbenceno durante la simulación.

La molécula degradada una vez hecha la simulación se presenta en la Figura 3.4. En la Figura se grafican la temperatura en Kelvin (línea verde) y la energía

anillo que sufren ruptura al haber alargamiento de los mismos. Como se mencionó anteriormente, cuando existe este tipo de alargamiento de los enlaces de la molécula, ocurre una degradación, es decir ya no existe el copolímero en su forma original. También existe una minimización de la energía y el gradiente a 61.01 kcal/mol y 26.61 kcal/mol/Ángstrom respectivamente.

Tabla 3.1. Longitud de enlaces después de la simulación en HyperChem 7.

Enlace	Longitud inicial	Longitud final
C-H	1.08, en el anillo	1.1545, 1.1302, 1.1675, 1.1899
	1.09	1.1440, 1.1553, 1.1011, 1.1205, 1.5404
	1.46, en el anillo	1.3347, 1.3544, 1.3141, 1.3407
C-C	1.52, con el anillo	1.5404, 1.5785
	1.54	1.5827, 1.5239, 1.5845
C=C	1.34	1.3577, 1.3378, 1.3407, 1.3833

3.4 Tratamiento con Plasma Térmico

El tratamiento y vitrificación por descargas de plasma es una técnica muy desarrollada, ya que facilita la disposición final de los desechos vitrificados. La finalidad principal de aplicar dicha técnica, es el reducir significativamente el volumen de los desechos sin generar desechos tóxicos secundarios. Asimismo, la técnica cumple con las normas establecidas ya que permite la disposición final de los mismos. En esta sección se explicará el proceso que se utilizó para generar un plasma térmico y se describirán los principales componentes del sistema.

3.4.1 Generación del plasma

Básicamente el plasma se generó con un arco eléctrico que se crea en la boquilla del cañón suministrando energía eléctrica. El ingreso de la fuente de potencia suministró la corriente necesaria para sostener el plasma y al mismo tiempo se inyectó un gas a presión, el cual aporta iones que disminuyen la impedancia del arco y establecen una trayectoria definida entre los dos electrodos, Figura 3.5.



Cañón de plasma

Sistemas necesarios para generar y mantener el plasma

- Alimentación eléctrica
- Gas
- Agua de enfriamiento

Figura 3.5. Sistema de Plasma Térmico.

El reactor tiene un sistema de enfriamiento en los electrodos para evitar calentamiento por las altas temperaturas. El argón fue el gas que se utilizó en el sistema de plasma térmico por la facilidad para adquirirlo en el laboratorio y para ser utilizado en la generación del plasma.

El sistema de cañón de plasma que se muestra en la Figura 3.5 (previamente descrito en la sección 2.2.3), fue el que se utilizó para las pruebas experimentales en el Laboratorio de Aplicaciones de Plasma Térmico (LAPT) y consiste en:

- 1) Sistema de Control y monitoreo del proceso.
- 2) Soporte mecánico-Sistema de tratamiento.
 - a. Electroodos.
 - b. Sistema de refrigeración.
- 3) Parte eléctrica.

Así pues el arco transferido se originó en dos pasos:

1. El arco se inicia por aplicación de impulsos de alto voltaje entre el cátodo y el ánodo, produciéndose así momentáneamente un plasma no transferido.

2. El arco es entonces transferido desde el ánodo al crisol (cátodo).

Previo a las pruebas experimentales se desarrolló un balance de energía en el que se ve involucrado el calor transferido y las pérdidas del mismo por diferentes factores.

3.4.2 Degradación experimental del residuo por plasma

Se desarrollaron pruebas de degradación de la muestra representativa en el Laboratorio de Aplicaciones de Plasma Térmico. Los sistemas que se utilizaron para dicha degradación se muestran en las Figuras 3.5, 3.7 y 3.8.

El procedimiento de degradación de los residuos radiactivos utilizando muestra representativa fue el siguiente:

1. Se encendió el sistema de control y se hizo circular agua de enfriamiento y energía eléctrica.
2. Se vertieron la muestra modelo y el material para formar la matriz vítrea en diferentes pruebas, sin previo acondicionamiento en el ánodo que funge también como crisol, logrando una buena distribución para que éstos entren en contacto con el arco de plasma.
3. Estando encendidos los sistemas eléctrico y de enfriamiento, se encendió el flujo de gas argón, al instante se formó un arco eléctrico, buscando que el arco toque el material y lo funda, (en el sistema de la Figura 3.7, se manipula con una manivela para iniciar el arco eléctrico entre el ánodo y el cátodo).
4. Instantáneamente, al hacer contacto los materiales cada uno por separado con el plasma, éstos se degradaron hasta sus partículas sólidas y gases no tóxicos más constitutivos fundiéndose instantáneamente la muestra modelo y vitrificándose el

material para matriz vítrea, cuando el arco dejó de estar en contacto directo se provocó un enfriamiento brusco mediante un intercambiador de calor, con el cual se recombinan los iones formando compuestos gaseosos de bajo peso molecular como son O_2 , H_2 , CO , CO_2 ; en el caso de la muestra modelo un material degradado en gran porcentaje y en el caso de la matriz vítrea, un vitrificado con apariencia similar a una obsidiana. La vitrificación se logró con la adición de materiales aditivos como son las arenas a base de silicatos (material para formar la matriz vítrea).

El diagrama de flujo para la degradación y vitrificación de los materiales se muestra a continuación:

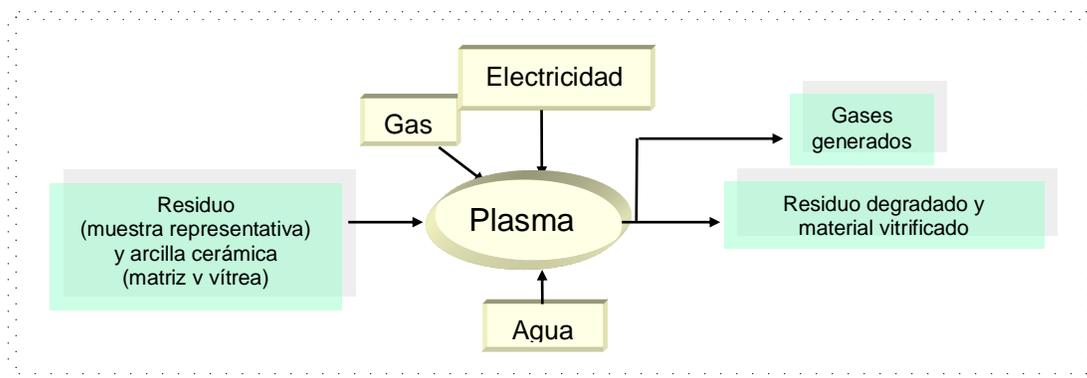


Figura 3.6. Diagrama de flujo para la degradación y vitrificación en el sistema.

Se desarrollaron pruebas de degradación de la muestra modelo y el material para formar la matriz vítrea en el Laboratorio de Aplicaciones de Plasma Térmico (LAPT), el proceso de degradación se llevó a cabo en diferentes sistemas, sin embargo el sistema principal se muestra en la Figura 3.5.

Cabe mencionar que las pruebas de tratamiento de la resina de intercambio iónico y de la matriz vítrea se hicieron por separado, en futuros trabajos se buscará vitrificar y degrada al mismo tiempo ambos materiales. Así pues, en la Tabla 3.2 se muestran las pruebas realizadas a la arcilla cerámica (material que se menciona en la sección de

resultados como se seleccionó), a diferentes condiciones y con diferentes sistemas de plasma, posteriormente se muestran las pruebas de la muestra modelo.

Tabla 3.2. Pruebas de vitrificación con plasma, Figura 3.7.

Sistema	Prueba	Voltaje (V)	Corriente (mA)	Masa inicial M_i (g)	Masa final M_f (g)	Tiempo (min)
Arco transferido con vacío Figura 3.7	1.1	20-50	~200	-	-	~10
	1.2	22-50	~264	-	-	~10
	1.3	16-41	~230	-	-	~9
Plasma de alta frecuencia (Hf) Figura 3.8 incisos a y b	2.1	Potencia (W) 320		0.3	0.114	68
	2.2 (helio)			0.545	0.160	10
	2.3			0.389	0.188	8
Plasma de radio frecuencia (RF) Figura 3.8 inciso c	3.1	Potencia (W) 750		5.741	3.243	4
	3.2			11.453	-	3
	3.3			arcilla P6		6
Arco transferido a presión atmosférica Figura 3.5	4.1	20	90-140	3.5	2.502	~5
	4.2	20	90-140	2.0	1.049	~5
Plasma de alta frecuencia Resina	5.1	496—400-512	656—820-720	>2.0	>0.5	~5

En las primeras tres pruebas (1.1- 1.3) Tabla 3.2, el voltaje al igual que la corriente en todas las pruebas no variaron en gran medida, 16 - 50 Volts y 200 - 264 miliamperes, respectivamente; sistema de la Figura 3.7. En todos los casos no se pesó el material ya que no hubo necesidad, sin embargo es necesario indicar que no se excedió de 10 gramos. El tiempo en todos los casos excedió los 9 minutos, aspecto que no es bueno por la demanda de energía que esto puede representar.

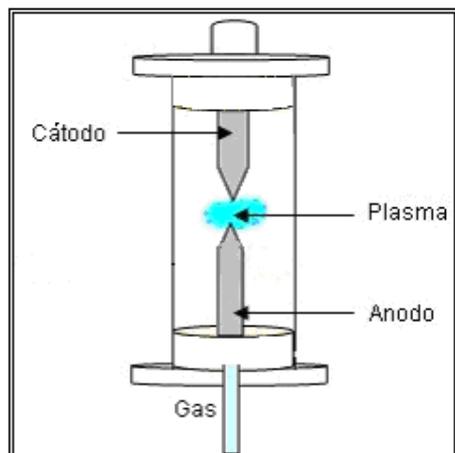
El sistema utilizado en estas pruebas se compone de dos electrodos que forman un arco eléctrico (ánodo y cátodo, éste último funciona también como crisol). Cada electrodo tiene un sistema de refrigeración a base de agua.



Figura 3.7. Sistema de Arco transferido con vacío, Laboratorio de aplicaciones de Plasma Térmico.

Se realizaron también varias pruebas preliminares en un sistema de alta frecuencia (pruebas 2.1-2.3) y radio frecuencia (3.1-3.3), Tabla 3.2 , sistemas de la Figura 3.8. Estos sistemas no se utilizarán en trabajos posteriores para la degradación y vitrificación de materiales, se realizaron estas pruebas simplemente para observar el comportamiento del material a muy altas temperaturas y el comportamiento del voltaje y corriente.

Para la formación de un plasma de CA a altas frecuencias en el LAPT se construyó un reactor con materiales accesibles del laboratorio como tubo de cuarzo y varillas de cobre para elaborar los electrodos. El tamaño de este reactor es de aproximadamente 25 cm y tiene dos puertos: uno de entrada del gas y otro de salida donde se conecta la bomba de vacío (Chang, 2002).



a. Sistema de arco transferido, HF
Sistema Original



b. Primera modificación al sistema.



c. Segunda modificación al sistema, Radio frecuencia, RF.

Figura 3.8. Esquema del Sistema, reactor de arco CA Sistema de plasma de alta frecuencia (HF) *inciso a*, y radio frecuencia (RF) *inciso b*, Laboratorio de aplicaciones de Plasma Térmico.

En todas las pruebas se utilizó la arcilla cerámica. En las primeras tres pruebas (2.1-2.3) con el plasma de alta frecuencia, se observó que se vitrifica menos del 50 por ciento del total del material, esto se debe a que el arco eléctrico difícilmente hace contacto con el material, se observó que una vez iniciado el arco se debe buscar la distancia exacta entre los dos electrodos para que éste se mantenga; también, ésta fue una razón para que el tiempo se incrementara demasiado. Respecto al voltaje, en la primera prueba, se elevó hasta casi 500 V manteniéndose después estable entre 400 y 512 V, y en las otras dos pruebas se mantiene entre 60-130 V.

En las tres pruebas hechas con el plasma de radio frecuencia, (3.1–3.3), la potencia se mantuvo más estable; la superficie de contacto es mayor y por tanto el material alcanzó mayor temperatura en menor tiempo, lo que hizo posible su vitrificación. Los resultados de las dos mejores pruebas con el arco transferido a presión atmosférica se muestran en la Tabla 3.2, pruebas 4.1-4.2. El flujo aplicado del gas argón para iniciar el plasma fue de 5 L/min en las dos primeras pruebas, manteniéndose constante durante la vitrificación que dura aproximadamente 5 minutos.

En el capítulo IV se analizan las pruebas de tratamiento con los tres reactores mencionados. Para poder demostrar que la metodología del tratamiento de desechos por descargas de plasma es adecuada y la eficiencia de dicho tratamiento es alta, se caracterizará el producto final mediante técnicas analíticas.

3.5 Evaluación del tratamiento por plasma térmico

3.5.1 Caracterización del producto vitrificado

Así como se caracterizaron los materiales (muestra modelo y matriz vítrea) antes del tratamiento, también se caracterizó el producto vitrificado. Las técnicas analíticas empleadas fueron: Microscopía Electrónica de Barrido (MEB), Espectroscopia Infrarroja (IR) y Difracción de Rayos X (DRX).

Las pruebas de resistencia mecánica al producto vitrificado se realizaron en otro trabajo, con el objeto de saber la capacidad de resistencia a condiciones adversas a las que podría estar expuesto el material vitrificado como son los esfuerzos mecánicos.

IV. RESULTADOS

Considerando la gran importancia ambiental del tratamiento y disposición de desechos, en este trabajo se aprovecharon las ventajas físicas y ambientales del plasma térmico para la degradación de los desechos mixtos y su consecuente contención en una matriz inerte de los materiales inorgánicos sin la generación de gases tóxicos, y con la ventaja de la inmediata reduciendo de volumen, para finalmente disponerlos de manera segura.

En esta sección se presentan los resultados de la aplicación de esta técnica de tratamiento de desechos mixtos por descargas de plasma térmico.

4.1 Origen, clasificación y distribución, tratamiento y disposición de desechos radiactivos

El volumen total de los desechos almacenados en la PATRADER del ININ estuvo compuesto por:

- 64.8 m³ de desechos líquidos orgánicos.
- 25.9 m³ de desechos radiactivos sólidos.
- 2.4 m³ de resinas de intercambio iónico agotadas.
- 4.0 m³ de desechos radiactivos líquidos corrosivos.
- 1.8 m³ de desechos biológicos.
- 25 m³ de material contaminado del desmantelamiento de la planta piloto de conversión de uranio.
- 5 m³ de fuentes agotadas en desuso

haciendo un total de 128.9 m³. Anualmente el ININ recibe en promedio 15 m³ de desechos sólidos y 15 m³ de desechos líquidos con diversas composiciones químicas y contaminados con uno o varios de los siguientes radisótopos: ³⁵S, ⁴⁵Ca, ⁶⁷Ga, ⁹⁹Mo, ⁵³Sm, ^{99m}Tc, ⁵¹Cr, ³²P, ¹²⁵I, ¹³¹I, ⁶⁵Zn, ⁸²Br, ⁸⁶Rb, ¹⁰⁴Cd, ¹³⁴Cs, ⁶⁰Co, ²⁰¹Tl, ²⁴¹Am, ³H, ¹⁴C.

Actualmente, el Departamento de Desechos Radiactivos y la PATRADER sólo cuentan con una compactadora para reducir el volumen de los desechos sólidos. Los desechos compactados son posteriormente almacenados en áreas restringidas de esta misma instalación. En general, los desechos que recibe el ININ, no reciben el tratamiento adecuado o simplemente son almacenados, Figuras 4.1. y 4.2¹.



Figura 4.1. Imágenes de los desechos líquidos almacenados en la Planta de Tratamiento de Desechos Radiactivos (PATRADER) del Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares (ININ).



Figura 4.2. Imágenes de los desechos sólidos almacenados en la Planta de Tratamiento de Desechos Radiactivos (PATRADER) del Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares (ININ).

¹ Información e imágenes proporcionadas por el Departamento de Desechos Radiactivos del ININ.

Los desechos biológicos conteniendo material radiactivo (cuerpos de animales que sirven en cierto momento para un experimento) que se recolectan y reciben en la PATRADER se tratan agregándoles óxido de calcio en bidones metálicos de 55 galones. Los desechos líquidos son solamente segregados por isótopo en recipientes de plástico de 180 litros con sobre envase metálico de 55 galones los que posteriormente se rotulan y almacenan. Las fuentes radiactivas agotadas en desuso procedentes de aplicaciones medicas, industriales y de investigación se inmovilizan en concreto. Sin embargo los materiales inmovilizantes y sus proporciones, no se han caracterizado.

Se estima que en la Central Nuclear de Laguna Verde se tendrán almacenados hasta 2007 los siguientes desechos de nivel bajo e intermedio:

- Resinas agotadas 671 m³
- Lodos de desecho 95.2 m³
- Desechos de procesos químicos 350.2 m³
- Sólidos compresibles 1768 m³

Resultando un volumen estimado de 6487 m³. Cabe mencionar que anualmente se generan en la Central Nuclear²:

- Resinas agotadas 39.5 m³
- Lodos de desecho 5.6 m³
- Desechos de procesos químicos 20.6 m³
- Sólidos compresibles 104 m³

4.2 Selección de desechos a tratar

En el Departamento de Desechos Radiactivos existen diferentes tipos de desechos, éstos se identifican y clasifican como se mencionó en la sección II. Haciendo una

² Información proporcionada por el Departamento de Desechos Radiactivos del ININ.

depuración de los desechos se delimitó al tratamiento de una resina considerada como residuo una vez acabada su vida útil. El criterio que se tomó para seleccionar la resina fue que, una vez utilizada no se le da un tratamiento efectivo para su reutilización, eliminación o disposición final, ya que continuamente se tienen problemas económicos y de infraestructura para el tratamiento y disposición de la resina producida.

La resina se utiliza en dos etapas del sistema del reactor TRIGA MARK III, Figura 4.3.

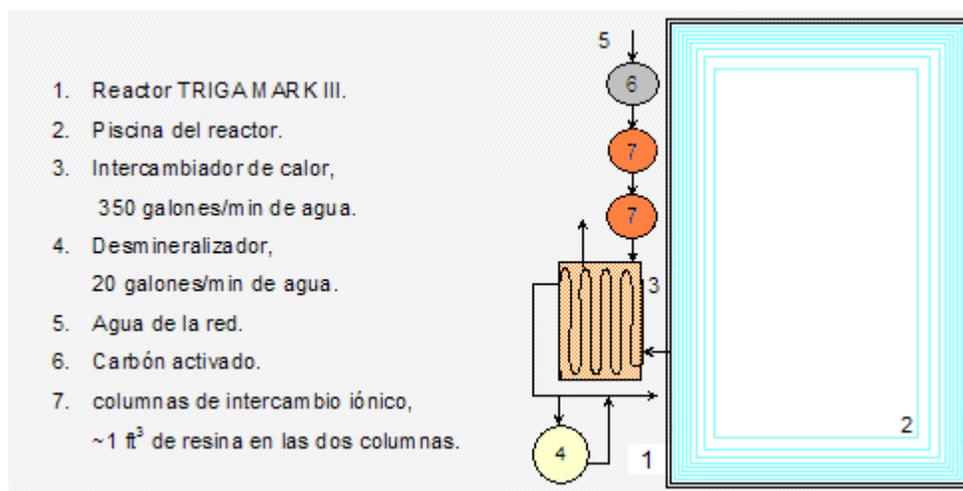


Figura 4.3. Sistema general de limpieza del agua del Reactor TRIGA MARK III.

Las dos principales líneas del agua que se utiliza en el sistema son: 1) el agua potable que pasa por las columnas de intercambio iónico y posteriormente por el intercambiador de calor, y 2) el agua de la piscina del reactor que la mantienen limpia haciendo recircular constantemente 350 galones hacia un intercambiador de calor, de esta cantidad, solamente 20 galones se dirigen a un desmineralizador en donde se contiene la resina de intercambio iónico.

La resina es de grado nuclear y sirve para limpiar el agua de la piscina del reactor TRIGA MARK III del ININ y es etiquetada como IRN 150, Estireno-Divinilbenceno. La resina es una combinación de las resinas AMBERLITE ®:

- IRN-77, resina catiónica que contiene un mínimo de 95% de contactos en la forma H_2 , y una capacidad mínima de intercambio de 39.2 Kg de $CaCO_3/m^3$ o 1.8 meq/mL en la forma de hidrógeno.
- IRN-78, resina aniónica que contiene un mínimo de 80 % de contactos en la forma OH, y una capacidad mínima de intercambio de 17.0 Kg de $CaCO_3/m^3$ o 0.78 meq/mL en la forma OH.

Para la degradación de dicho desecho, se realizó la identificación de la resina con información proporcionada por el departamento del reactor, bibliografía y análisis químicos.

La resina de la que se ha hablado y la que se pretende tratar es considerada por el departamento de Desechos Radiactivos del ININ como un desecho mixto, esto quiere decir, que por sus características según la norma NOM-004-NUCL-1994, es un desecho radiactivo y desecho peligroso. Debido a que el desecho está contaminado radiactivamente y el laboratorio en el que será tratado (Laboratorio de Aplicaciones de Plasma Térmico) no cuenta con licencia para manejar material contaminado, se buscó la misma resina IRN-150 grado nuclear AMBERLITE ® con el proveedor del Departamento del Reactor, y así poder realizar la pruebas de degradación sin ningún problema de contaminación.

Respecto al material aditivo, se realizaron análisis para encontrar el material para formar la matriz vítrea y en la cual se contendrá el desecho radiactivo una vez degradado. Se buscó que fuera viable, con bajo punto de fusión y con buenas propiedades para el confinamiento de los desechos radiactivos. En ese sentido, se seleccionaron diversos materiales apoyados en recomendaciones de industriales ceramistas, a base de silicio que tengan como características principales: composición del material lo más pura posible, es decir, la ausencia o en caso extremo, la menor cantidad de elementos que puedan formar compuestos tóxicos al ser vitrificado, lo más accesible posible para adquirirlo y que sea un material que al vitrificarlo, sea resistente a condiciones ambientales adversas como erosión por agua e impactos mecánicos.

Los primeros materiales seleccionados para el estudio analítico se muestran en la siguiente tabla:

Muestra 1	Material residual de incinerar desechos. Se pretendía co-procesar el material, es decir, evaluar su utilización como agregado para lograr la matriz vítrea.
Fritas	Perlas para fundir y moldear vidrio.
Pirex	Desechos de vidrio pirex. Se buscó reutilizar el desecho de vidrio como materia en proceso de tratamiento térmico y que funja como matriz vítrea.
Arcilla 1	Materia prima para formar cerámicos muy resistente y esta compuesta principalmente por silicio, composición especial proporcionada para este fin.

La muestra 1 y la Arcilla mencionados anteriormente se obtuvieron como material de desecho de una industria ceramista; las fritas y el pirex fue desechos del taller de vidrio del ININ.

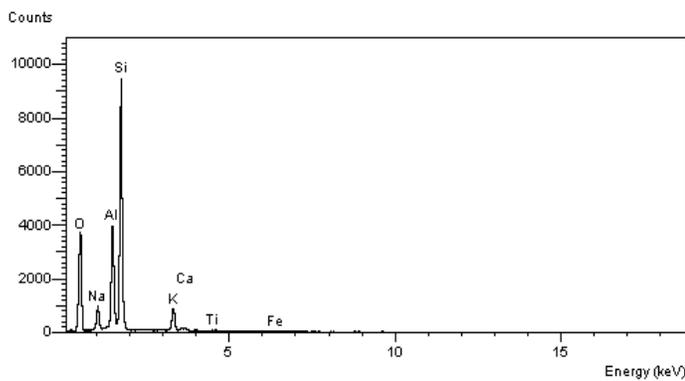
Una vez seleccionados los materiales, se analizaron por Microscopia Electrónica de Barrido (MEB), Difracción de Rayos X (DRX), Termogravimetría (TGR) y Espectroscopia Infrarroja (IR) y los resultados se muestran a continuación:

4.3 Caracterización de la Muestra Modelo y Matriz Vítrea

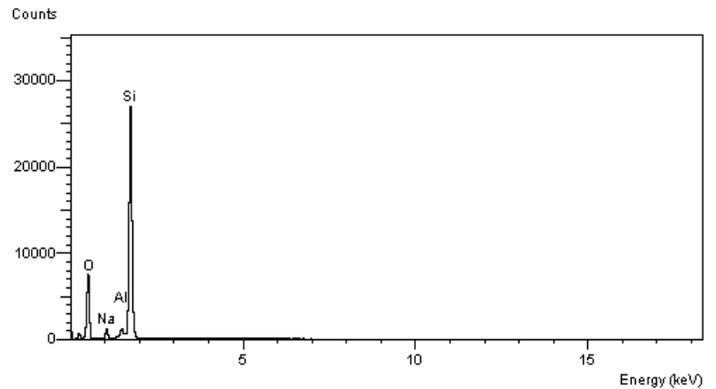
4.3.1 Análisis por Microscopio Electrónico de Barrido

Para cada material se obtuvo la composición elemental semicuantitativa antes de ser tratada térmicamente mostrándose los espectros de cada material en la Figura 4.4. Se observó que los cuatro materiales tienen en su composición elementos favorables (Al, Si, Na, entre otros), para formar un vitrificado con buenas características y poder pensar en un futuro en su disposición final. Sin embargo, existen ciertos elementos que de

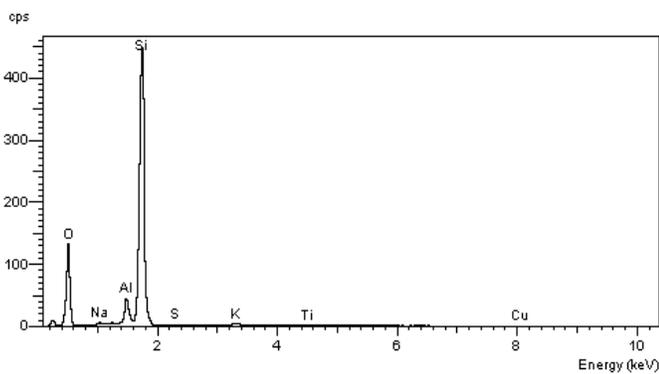
antemano no cumplen las características requeridas, como lo son el Pb y S, elementos no muy deseables por su toxicidad al ambiente.



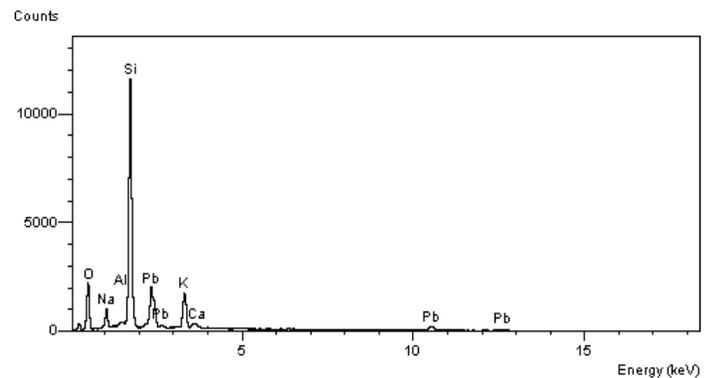
a. Muestra 1



b. Pirex



c. Arcilla 1



d. Fritas.

Figura 4.4. Espectros de MEB de los materiales para formar la matriz vítrea.
 Inciso a. Subproductos de incineración; Inciso b. Desechos de vidrio Pirex;
 Inciso c. Arena; e Inciso d. Perlas de vidrio para fundir.

Cabe aclarar que los espectros sólo muestran los elementos que contiene el material, los picos no son representativos al análisis semicuatitativo que se presenta en Tabla 4.1. El análisis por MEB es importante para este estudio ya que nos da información certera de la composición inicial y final del producto vitrificado.

Sabiendo que es mejor no trabajar con materiales que contengan Pb y S en su composición, la Muestra 1, Arcilla 1 y las Fritas sencillamente se descartaron de ser

utilizados como matriz vítrea; con esto se aceptó que el Pirex es el mas adecuado para utilizarlo como matriz vítrea, sin embargo haciendo una comparación de accesibilidad con los otros materiales, es un material un poco más caro para tal propósito por lo que quedó también descartado. Los cuatro materiales que se analizaron fueron descartados, así pues, con esta información se buscó otro material que incluyera en su composición los mismos elementos que la arcilla 1: O, Na, Al, Si, K, Ca, además de Ti y Fe que también dan buenas características de resistencia a un vitrificado; por lo que, se solicitó un material a una empresa ceramista en base a los estudios realizados por Lifanov y colaboradores 2004; Pierre 2001; con la siguiente composición específica en peso: CaO (14.23%), Fe₂O₃ (21.34%), Na₂O (11.18%), SiO₂ (44.72%), Al₂O₃ (2.03%), Ti₂O (2.0%), Co₂O₃ (0.1%), ZnO (2.5%) y Feldespato de Potasio (1.9%). A este material con composición más especifica se le llamó Arcilla Cerámica. En la siguiente Tabla se muestran los resultados del análisis semicuantitativo de todos los materiales.

Tabla 4.1. Composición semicuantitativa antes del tratamiento de: los materiales para formar la matriz vítrea: muestra 1, Pirex, Fritas, Arcilla, Arcilla cerámica; y Muestra modelo del desecho a tratar: Resina de Intercambio Iónico.

Material	Muestra 1	Pirex	Fritas	Arcilla 1	Arcilla Cerámica	Resina de Intercambio Iónico
Elemento	Porcentaje atómico (%)					
C	35.03	13.65	33.52	28.85	35.43	83.15
O	49.98	59.99	44.56	51.68	45.70	16.75
Al	4.49	0.76	0.14	5.02	0.78	5.0E-2
Si	9.29	23.41	14.93	1.43	8.45	2.6E-2
S	3.7E-2			0.06		2.50E-2
Na	0.50	2.24	2.41	1.58	3.87	
Mg					0.58	
K	0.38		2.76	1.15	1.21	
Ca	5.9E-2		0.27	7.8E-2	0.20	
Ti	0.11		9.1E-2	0.04	1.14	
Fe	0.13			7.0E-2	1.68	
Pb			13.60			
Cu				3.9E-2		

La Figura 4.5. muestra el espectro de la arcilla cerámica y se puede corroborar

que la arcilla está compuesta por O, Fe, Na, Mg, Al, Si, K, Ti y Fe.

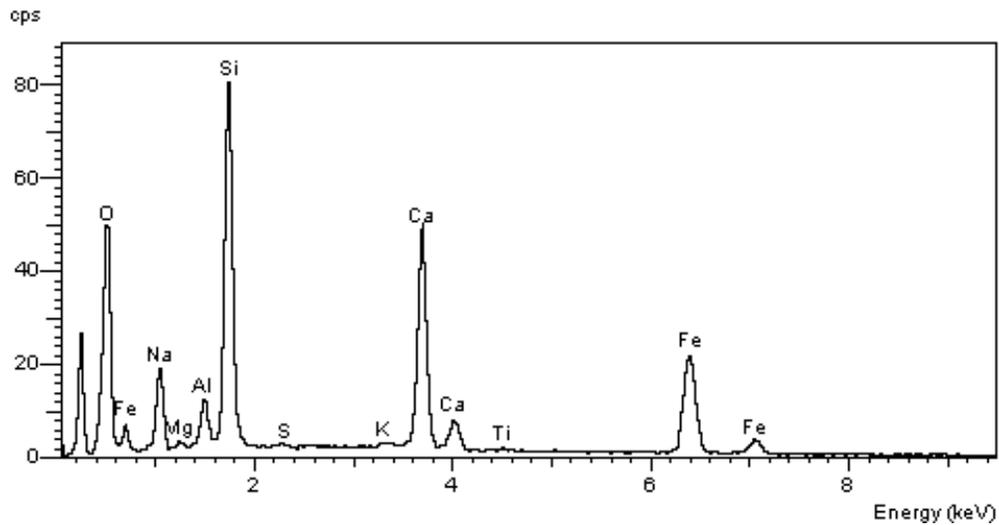


Figure 4.5. Arcilla Cerámica, matriz vítrea, MEB.

La Figura 4.6 muestra el espectro de la resina de intercambio iónico, se puede apreciar que está constituida fundamentalmente por C, O. El espectro no lo muestra pero la resina presenta pequeñas cantidades de Al, Si y un poco de S por el grupo sulfónico, Tabla 4.1.

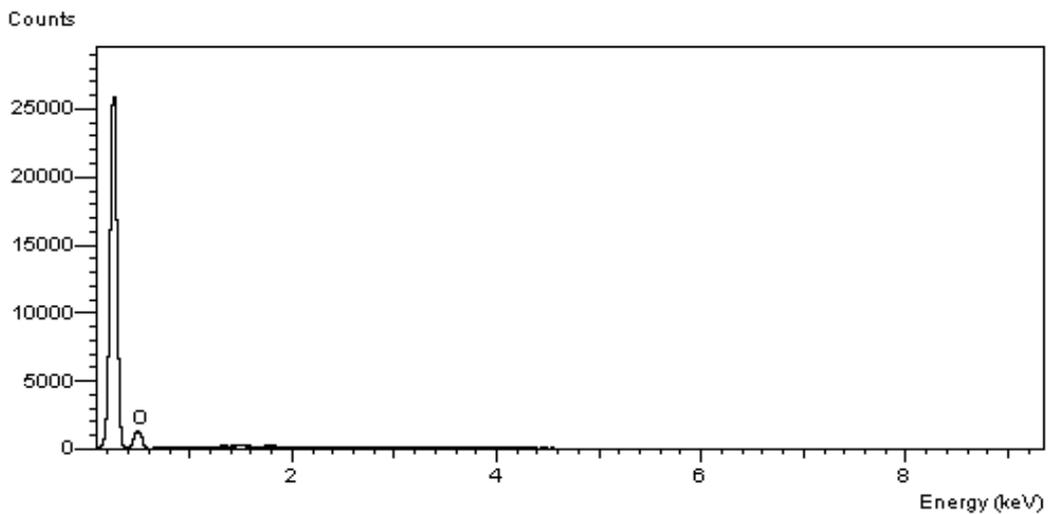
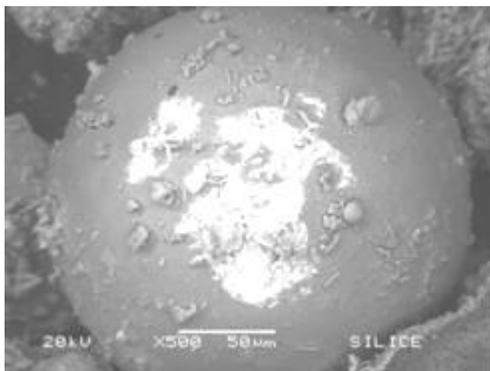


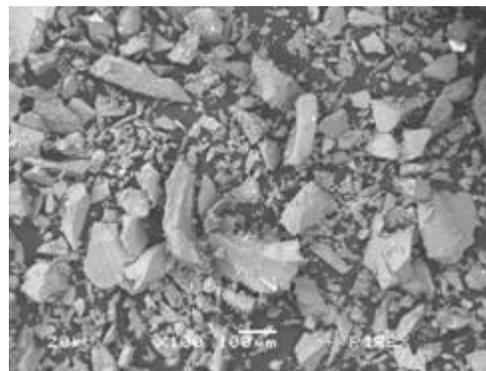
Figura 4.6. Espectro de la resina de Intercambio Iónico

La Figura 4.7 muestra la micrografías de los materiales, las cuales sirvieron para identificar la morfología de los mismos antes del tratamiento térmico. Todos los materiales se analizaron con una magnificación de 100X.

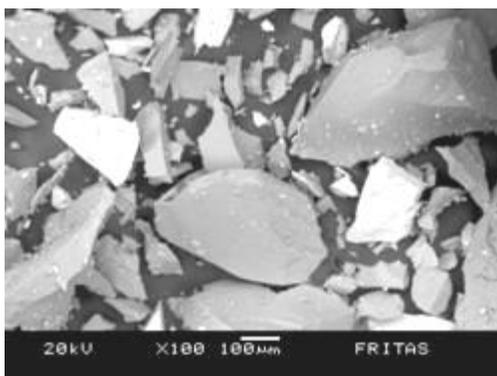
Se observó que los materiales guardan cierto parecido en el tipo de polvo que es granuloso y heterogéneo, excepto la Muestra 1, micrografía inciso a (análisis con magnificación 500X), este material es el único que presenta diferente morfología ya que gran parte del material está formado por esferas y se observa también contaminación de S, (partes blancas en la esfera). La micrografía del inciso a se muestra en otra magnificación para que se pudiera observar la contaminación de la esfera con más precisión.



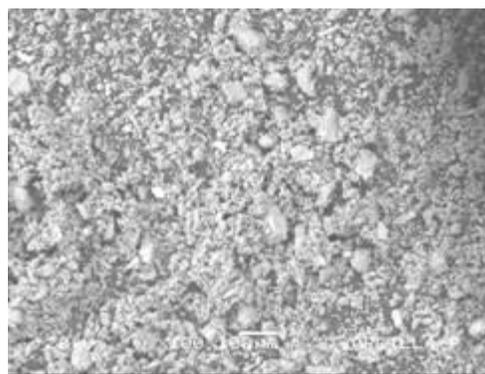
a. Muestra 1



b. Pirex



c. Fritas



d. Arcilla 1

Figura 4.7 Micrografías de materiales para formar la matriz vítrea antes del tratamiento.

La siguiente Figura muestra la micrografías de la resina de Intercambio Iónico y de la Arcilla cerámica antes del tratamiento térmico. Se puede observar en la Figura 4.8, que la Arcilla cerámica tiene morfología semejante a los otros materiales antes analizados, granuloso y heterogéneo, y que la resina está formada por esferas bien definidas, con forma homogénea y con diámetro de 400 a 500 μm , Figura 4.9.

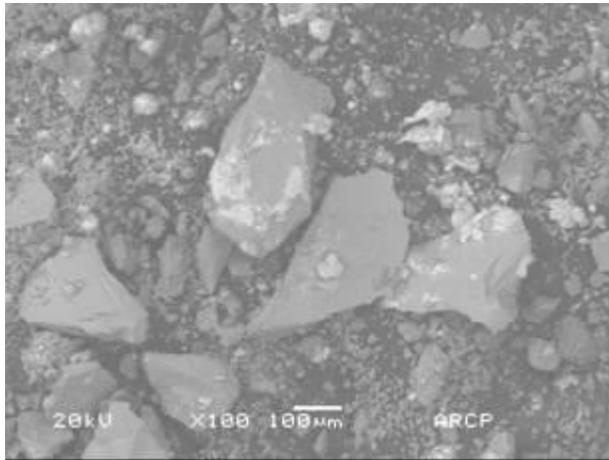


Figura 4.8. Arcilla Cerámica Material para formar la matriz vítrea antes del tratamiento.

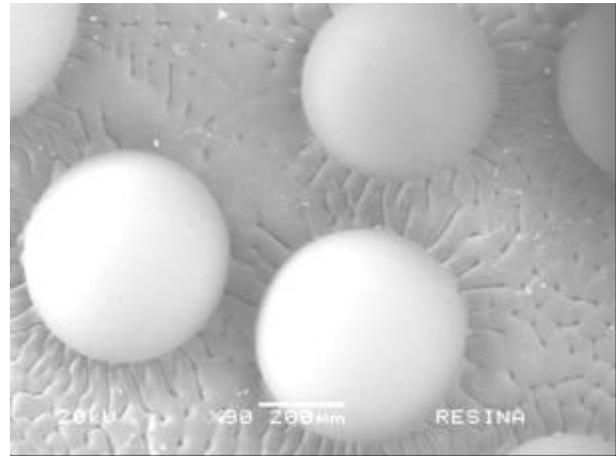


Figura 4.9. Esferas de la resina de Intercambio Desecho mixto antes del tratamiento.

Se ha analizado la composición semicuatitativa para la resina y para cada material mediante Microscopía Electrónica de Barrido, esta información fue utilizada posteriormente para el análisis por Difracción de Rayos X (DRX). El principal objetivo de analizar mediante DRX, es el poder corroborar que una vez tratado térmicamente el material, las fases cristalinas iniciales en cada material, desaparecen con las altas temperaturas y que realmente se obtiene un material vitrificado.

4.3.2 Espectrometría infrarroja

Se analizaron en IR los materiales para la matriz vítrea y la resina de intercambio iónico determinando sus longitudes de onda que absorben en ésta zona, conociendo por consiguiente su composición.

Los materiales que se analizar para formar la matriz vítrea, presentan un comportamiento similar y poseen bandas características a la misma frecuencia, se presenta a continuación los espectros de éstos y de la resina de intercambio iónico; todos los espectros se presentan a una frecuencia de 4000 a 500 cm^{-1} .

En la Figura 4.10 se puede apreciar el primer espectro de la muestra 1. En todo el espectro se presentan unas bandas características del agua de cristalización en los intervalos de frecuencia de 3600-3000 cm^{-1} y 1670-1600 cm^{-1} , en éste caso se definen por las frecuencias de 3425 y 1627 cm^{-1} , donde existen tensiones simétricas, asimétricas y deformaciones en el ángulo, esto quiere decir que las longitudes de los enlaces se ven dañadas [Rao, 1963; Pecsok, 1977].

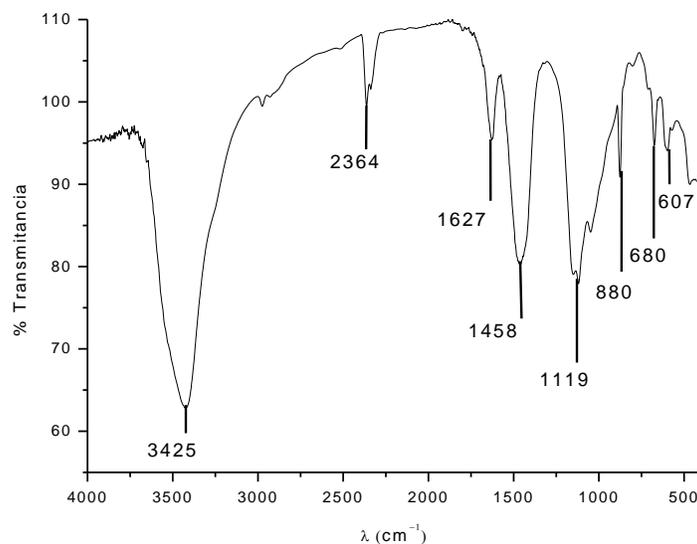


Figura 4.10. Espectro de absorción infrarroja de la muestra 1.

Se alcanza a distinguir una banda a una frecuencia de 680 cm^{-1} , que de acuerdo a la bibliografía corresponde al SiO_2 . La banda presente en la frecuencia de 1119 cm^{-1} corresponde a un silicato (Pecsok, 1977; Day, 1995).

En la siguiente Figura se presentan los espectros de absorción infrarroja de las fritas y el pirex. Los dos presentan las bandas características del agua de cristalización en la frecuencia 1636 cm^{-1} . Se aprecia una banda a una frecuencia de 680 cm^{-1}

correspondiente al SiO_2 y en las frecuencias 1084 y 1036 cm^{-1} que indican la presencia de silicatos. La ortoclasa con formula KAlSi_3O_8 se puede encontrar en la frecuencia de 770-760 cm^{-1} (Pecsok, 1977; Day, 1995). En la siguiente Figura se muestra el espectro de absorción infrarroja de la arcilla cerámica.

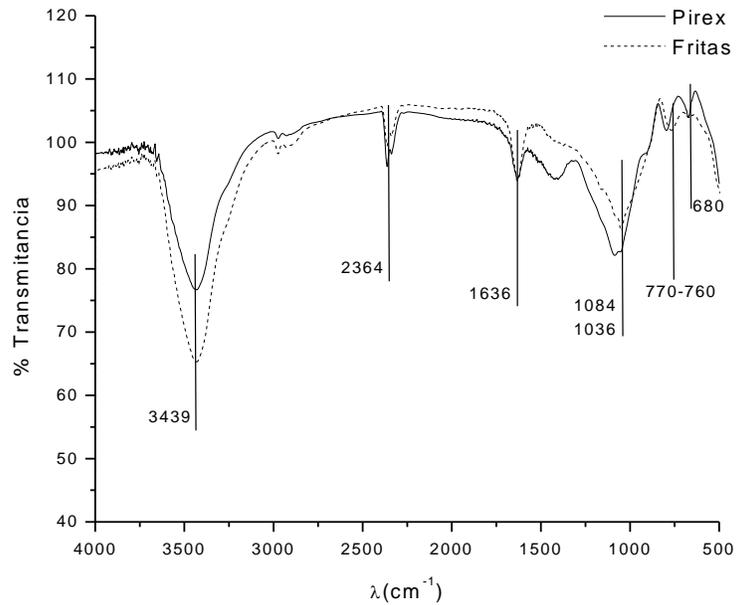


Figura 4.11. Espectro de absorción infrarroja de las fritas y pirex.

En la siguiente Figura se muestra el espectro de absorción infrarroja de la arcilla cerámica.

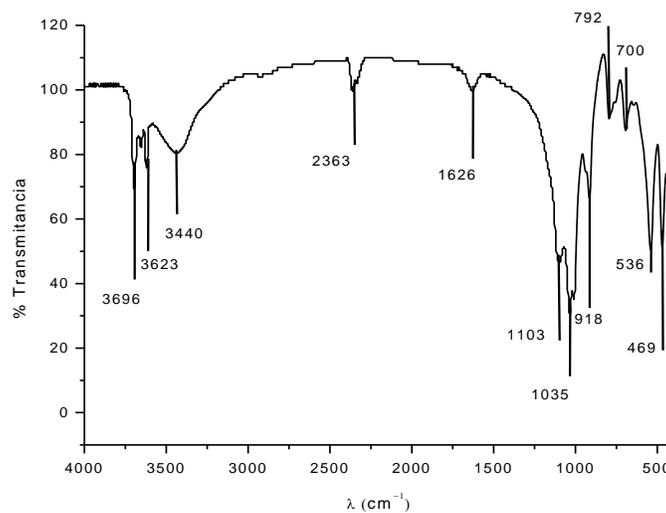


Figura 4.12. Espectro de absorción infrarroja de la arcilla cerámica.

Éste, presenta varias bandas que revelan los materiales anteriores, como son las bandas características del agua a las frecuencias de 3440 y 1626 cm^{-1} y que están asociadas a la deformación de agua molecular y con deformaciones de O-H en H_2O . Las bandas a las frecuencias 469, 536, 700, 792 y 1035 cm^{-1} corresponden al SiO_2 , la banda en 1035 cm^{-1} es la más intensa y es asociada con el movimiento de estiramiento asimétrico O-Si-O. La banda en la frecuencia de 918 cm^{-1} , pudiera deberse al Si-OH así como la banda en la frecuencia 3696 cm^{-1} a la caolinita. Las bandas por debajo de frecuencias de 1000 cm^{-1} provienen también de vibraciones interatómicas de la ferrita Mfe_2O_4 [Rao, 1963; Pecsok, 1977].

En la Figura 4.13 se puede apreciar el espectro de la resina de intercambio iónico, el espectro de la parte inferior es una ampliación del recuadro marcado en el espectro de la parte superior. Se sabe que conforme aumenta la energía de enlace aumenta la frecuencia (Pecsok, 1977); así pues, podemos saber de antemano que los dobles enlaces que se encuentran en la resina, se pueden encontrar en las regiones de menor longitud de onda como el C=C cíclico, las bandas en las frecuencias de 1603, 1494 y 906 cm^{-1} corresponden a extensiones de éste tipo de enlaces.

Las bandas que se presentan en las frecuencias 1603, 1494, 836 y 675 cm^{-1} aproximadamente, corresponden al esqueleto del anillo bencénico. Se alcanzan a distinguir las bandas en las frecuencias 2925, 1400 y 906 cm^{-1} que corresponden a una tensión en el enlace C-H del grupo C=C-H y una extensión del enlace C-H del grupo - CH_2 -; las vibraciones de tensión son cambios en las distancias interatómicas a lo largo del eje del enlace entre dos átomos [Rao, 1963; Pecsok, 1977]. Existen bandas características del poliestireno a frecuencias de: 2925, 1603, 1494, 1028, 906 y 702 cm^{-1} . En los compuestos que contienen azufre u oxígeno muestran vibración asimétrica en la región 2972-2960 cm^{-1} y flexión por cambios en el ángulo que forman dos enlaces del grupo $(\text{SHO}_4)^{-2}$ en las frecuencias 585, 880-850 cm^{-1} y 1075-1000 cm^{-1} [Rao, 1963; Pecsok, 1977].

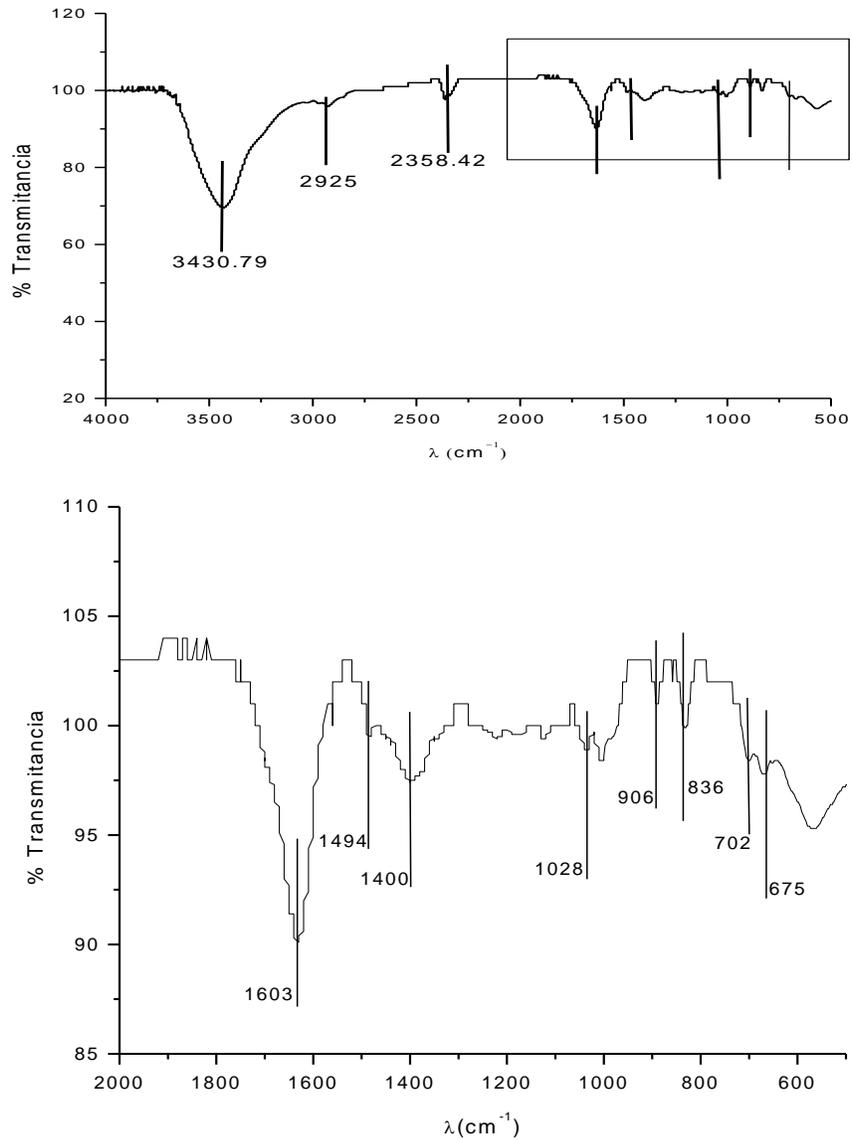


Figura 4.13 Espectro de absorción infrarroja de la resina.

Una vez hecha la identificación de las moléculas de los materiales, se realizó el análisis por difracción de Rayos X (DRX), con ayuda del análisis de IR y de DRX se pudo identificar fácilmente los patrones de difracción y las fases cristalinas de los materiales.

4.3.3 Difracción de rayos X

Las Figuras 4.14 y 4.15. muestran los difractogramas de la Muestra 1 y la Arcilla

1, los dos materiales contienen fases cristalinas y en su mayoría están conformados por cuarzo (SiO_2), silicio y oxígeno, los dos elementos más abundantes en la corteza terrestre que al combinarse con diversos elementos metálicos producen silicatos, el grupo mineral más extenso y mas variado.

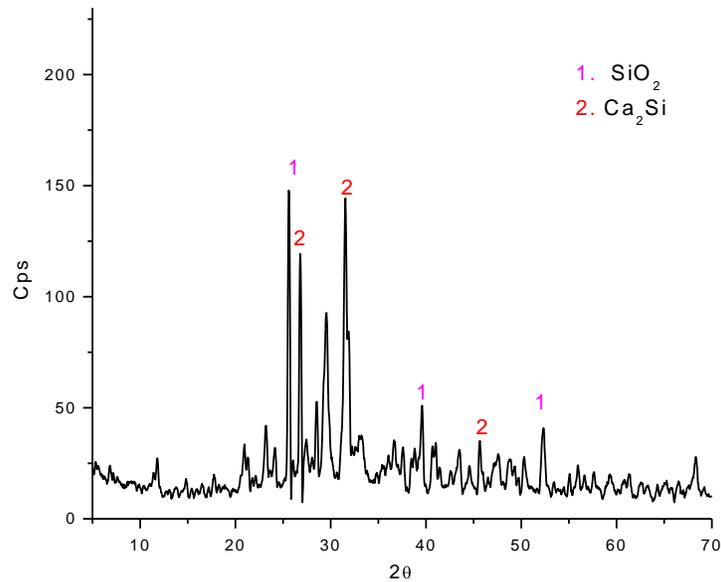


Figura 4.14. Diffractograma de la muestra 1.

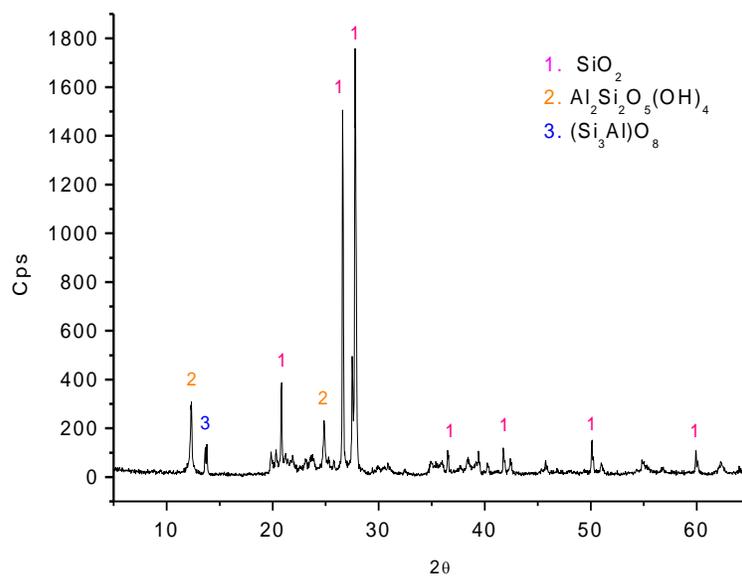


Figura 4.15. Diffractograma de la arcilla 1.

La principal propiedad que tiene la Arcilla 1, es que al calentarse expulsa el agua y se convierte en una sustancia dura y permanente; contiene en su estructura

caolinita ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$) que se forma al meteorizarse los feldespatos y aluminosilicatos; y anortoclasa ($\text{Na,K}(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_8$), mezcla del feldespato sódico y feldespato potásico. Las fases cristalinas de la caolinita y anortoclasa son de baja intensidad en relación al cuarzo por lo tanto su proporción es pequeña.

Las fritas y el Pirex son materiales que de antemano se sabe que son amorfos y la siguiente imagen lo confirmó.

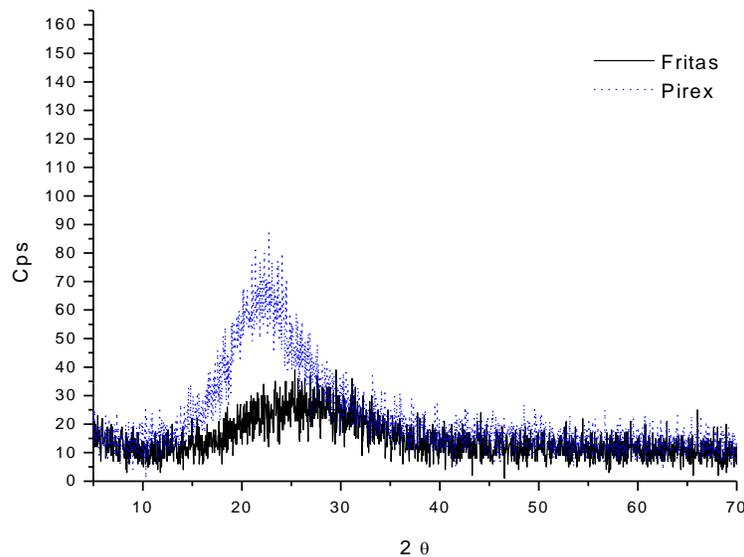


Figura 4.16. Diffractograma de la fritas y pirex.

La arcilla cerámica es el material que presentó más fases cristalinas, ésta mezcla de fases esta compuesta por: hematita, rutila, zincita, oxido de calcio, oxido de potasio y schorlomita y se muestran en el diffractograma de la siguiente Figura, Figura 4.17.

La hematita es una de las principales variedades del óxido férrico y proporciona una textura dura; la rutila, una de las formas del óxido de titanio, el titanio tiene la capacidad de soportar la corrosión del agua; en metalurgia, las aleaciones de titanio se usan como desoxidantes y desnitrógenantes para eliminar el oxígeno y el nitrógeno de los metales fundidos. La zincita es el estado natural del óxido de zinc y es poco soluble en agua. Los óxidos de calcio al igual que los de potasio, combinados con los compuestos antes mencionados y en proporciones menores a estos, proporcionan las

características deseables del vidrio que se desea, menor viscosidad y mayor durabilidad.

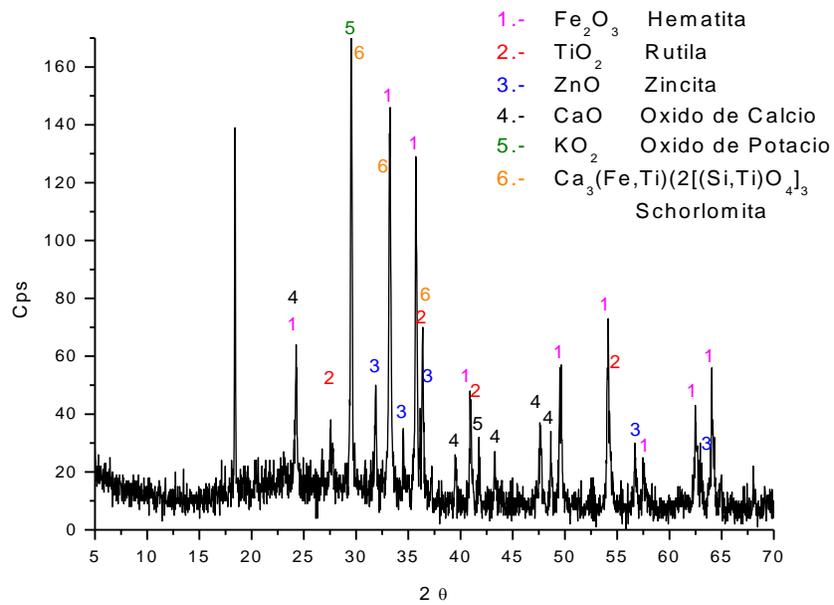


Figura 4.17. Difractograma de la arcilla cerámica.

La Resina al igual que las Fritas y el vidrio Pirex no presentan fases cristalinas, esto se puede constatar en la siguiente Figura:

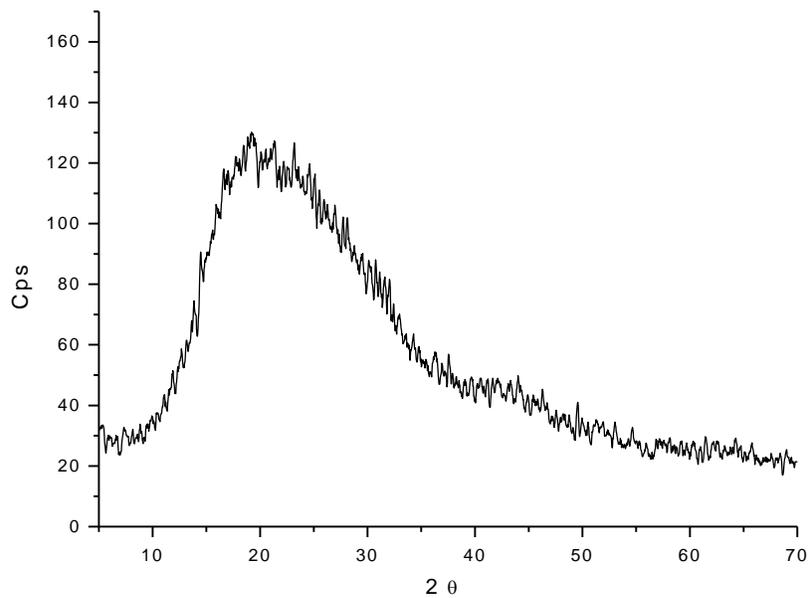


Figura 4.18. Difractograma amorfo de la resina de Intercambio Iónico

En virtud de las características mostradas por la arcilla cerámica y su precio accesible, ésta se ha elegido como material para formar la matriz vítrea Figura 4.19. La resina de intercambio iónico se muestran la Figura 4.20.



Figura 4.19. Arcilla Cerámica compuesta por CaO , Fe_2O_3 , Na_2O , SiO_2 , Al_2O_3 , Ti_2O , Co_2O_3 , ZnO .

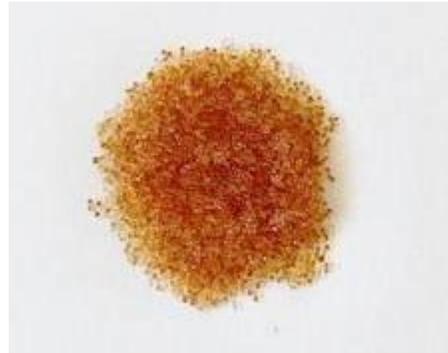


Figura 4.20. Resina de intercambio iónico (IRN 150 –Copolímero Estireno Divinilbenceno)

4.3.4 Termogravimetría

En relación a la arcilla cerámica, el termograma de la Figura 4.21 muestra la descomposición que ésta sufre por efecto del calor con un programa de temperatura de $100^\circ\text{C}/\text{min}$. El peso de la arcilla analizado fue de 20.55mg. Se observó que a partir de 100°C existe deshidratación de la muestra perdiendo únicamente 0.9876% de su peso y a partir de 600°C empieza a evaporarse un porcentaje del potasio, elemento cuyo punto de fusión y ebullición está en el intervalo de 600 y 800°C , Tabla 4.2. Debido a que los datos que arroja el programa llegan solamente hasta 800°C , la caída que se observa en la Figura 4.21 se atribuye principalmente al K. Se esperaría que se pierda cierto porcentaje de la mezcla conforme se alcancen los otros puntos de ebullición de los demás componentes.

Cabe mencionar que al trabajar con el plasma, el aumento de temperatura es inmediato, por lo que, sólo se muestra con este análisis una pérdida cualitativa, tomando como referencia los puntos de fusión y ebullición de los elementos.

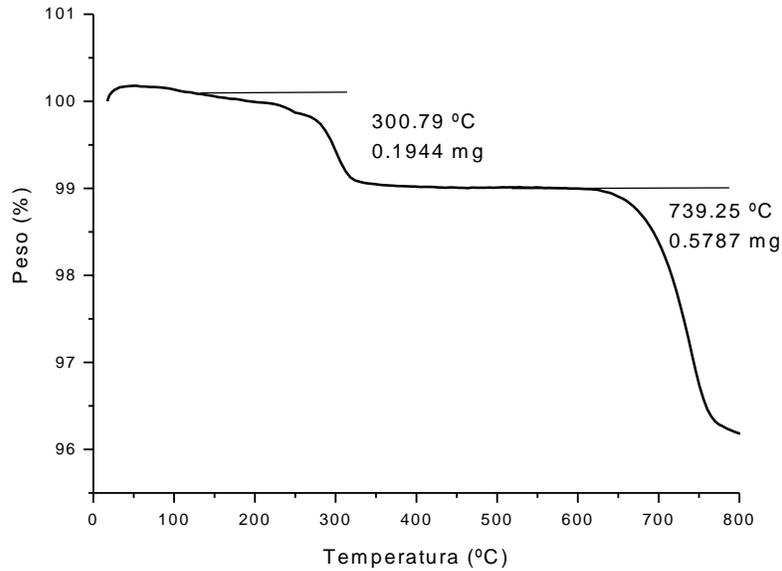


Figura 4.21. Termograma de la arcilla cerámica con flujo de argón y un programa de 100°C/min.

En la siguiente Tabla se presentan los puntos de fusión y ebullición de los elementos que conforman la mezcla, más adelante se presentan las pérdidas del porcentaje atómico, páginas 88 y 89.

Tabla 4.2. Puntos de fusión y ebullición de los elementos que componen la matriz vítrea.

Elemento	Temperatura de fusión °C	Temperatura de ebullición °C
C		3600
O	-218.4	
Na	98	883
Mg	651	1090
Al	660	2467
Si	1420	2355
K	63	760
Ca	810	1484
Ti	1660	3287
Fe	1535	2750
Cu		
Zn	420	907

La Figura 4.22. muestra el termograma de la resina de intercambio iónico. Se

puede observar que la resina comienza a descomponerse en dos etapas, entre 100 y 200°C, y de 300 a 450°C.

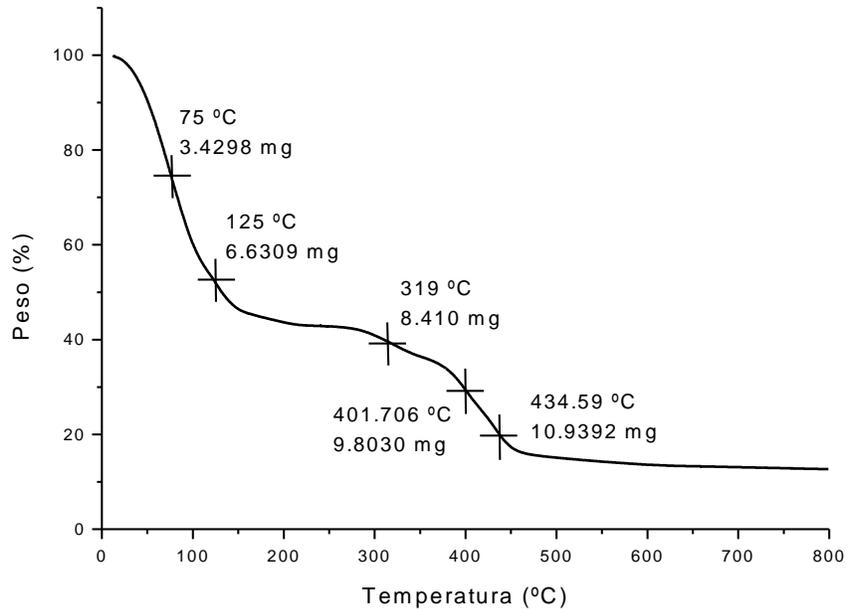


Figura 4.22. Termograma de la Resina de Intercambio iónico con flujo de argón y un programa de 50°C/min.

En la primer etapa existe deshidratación y arriba de 350°C se descompone el grupo sulfónico ($-\text{HSO}_3$), al llegar a 500°C existe ya una pérdida del 80 % de su peso total.

4.4 Balance de Calor

Retomando la sección 2.4 del capítulo II. Revisión bibliográfica, se presentan en la Tabla 4.3 los resultados del balance de calor.

Sabiendo que el calor total de entrada del arco es en promedio 2000 W y sustituyendo los valores previamente calculados y concentrados en la Tabla 4.3, en la ecuación 13, página 31; obtenemos un calor total depositado en el ánodo de 995.97 W. La eficiencia de transferencia de calor es de tan sólo 49.80 por ciento, casi la mitad del calor generado en el arco es efectivamente transferido al ánodo. Las pérdidas por

convección, conducción y radiación que ocurre en toda la región del arco, representan relativamente muy poco del total del balance 98.37 W, siendo sólo el 4.92 por ciento del total del calor de entrada, en el caso de la radiación en el ánodo y la caída en el ánodo, representan 294.21 W siendo el 14.71 por ciento.

Tabla 4.3 Parámetros implicados en el balance general de transferencia de calor.

Función de trabajo, I_{ϕ}	529 W
Efecto Thompson, IV_a	74.39 W
Caída en el ánodo, IV_{th}	230 W
Conducción, H_{cd}	29.68 W
Convección, Q	48.69 W
Radiación del plasma, R_p	20 W
Radiación del ánodo, R_a	64.21 W

Para poder evaluar si la cantidad de calor que llega al ánodo es suficiente para que se lleve a cabo el proceso de fundición de la arcilla, se realizó un balance de energía en el material a tratar. Éste balance se calculó con los datos de la Tabla 2.3 y la ecuación 14 de la sección 2.5. Las entalpías resultantes de cada especie de la mezcla se presentan en la siguiente Tabla 4.4:

Tabla 4.4. Resultados de las entalpías específicas de cada especie contenida en la mezcla².

Especie	Entalpía específica (H_i) kJ/kg	Especie	Entalpía específica (H_i) kJ/kg
Ca	11615.44	Ti	20125.53
Fe	44588.07	K	1115.39
Na	2086.56	O	81.38
Si	23903.87	Mg	19094.16
Al	18061.11	C	23269.34

Para poder obtener la entalpía total del material a tratar, se obtuvieron las masas molares (M_i) y fracciones molares (x_i) de cada especie que forma el material, Tabla 4.5.

² El calculo de C_p se obtiene en cal/kgmol de la Tabla 2.3 y en la Tabla 4.4 se presentan en kJ/kg.

Sustituyendo los valores de H_i , M_i , x_i (Tabla 4.5) en la ecuación 14, obtenemos finalmente una entalpía másica total del material:

$$H = 462.10 \text{ kJ/kg}$$

o bien,

$$128.36 \text{ Whr/kg}$$

Tabla 4.5. Valores de masa, fracción mol y entalpías específicas de cada especie contenida en la mezcla.

Especie	Fracción peso	Masa, gmol (M_i)	Fracción mol (x_i)	Entalpía específica (H_i) kJ/kg	$x_i H_i$	$x_i M_i$
Ca	0.0020	0.0489	7.62×10^{-4}	11615.44	8.85	3.7×10^{-5}
Fe	0.0168	0.301	4.69×10^{-3}	44588.07	209.12	0.0014
Na	0.0387	1.68	0.03	2086.56	62.59	0.0504
Si	0.0845	3.00	4.68×10^{-2}	23903.87	1118.70	0.1404
Al	0.0078	0.289	4.51×10^{-3}	18061.11	81.46	0.0013
Ti	0.0114	0.238	3.71×10^{-3}	20125.53	74.66	0.0009
K	0.0121	0.309	4.82×10^{-3}	1115.39	5.38	0.0015
O	0.4570	28.9	0.45	81.38	36.62	13.005
Mg	0.0058	0.238	3.71×10^{-3}	19094.16	70.84	0.0009
C	0.3543	29.5	0.46	23269.34	10703.89	13.57
				Σ	12371.46	26.77

Considerando que el calor neto que llega al ánodo es de 995.97 W y la energía necesaria para que se lleve a cabo el proceso de fundición es de 0.1284 kWhr/kg (128.26 Whr/kg), asumimos que el calor que llega al ánodo es el suficiente para lograr la fundición inmediata de la mezcla. Ya que la entalpía calculada abarca una temperatura desde un estado sólido hasta el punto de fusión de cada especie, se realizó otro cálculo considerando la temperatura de fusión hasta una temperatura más elevada con el objeto de observar el comportamiento de la energía requerida una vez fundido el material, en la Tabla 4.6. se muestran los resultados.

Las entalpías de muchas de las especies de la mezcla aumentan considerablemente, sin embargo, tomando en cuenta el calor total de la mezcla, podemos asumir que el calor que llega al ánodo (995.97 W) es el suficiente para poder

cambiar de fase sólida a fase líquida, es decir, aumentando la temperatura de cada elemento en el cálculo de entalpía hasta el punto de ebullición, podemos observar que el calor necesario para éste cambio de fase, es decir 648.47 Whr/kg, no supera el calor que llega al material, por lo que no es necesario suministrar más energía.

Tabla 4.6. Entalpías específicas de cada especie contenida en la mezcla a temperaturas mayores del punto de fusión.

Especie	Entalpía específica (H_i) kJ/kg	x_iH_i	x_iM_i
Ca	6192.65	4.72	3.7x10 ⁻⁵
Fe	12718.02	59.65	0.0014
Na	7717.63	231.53	0.0504
Si	100396.25	4698.54	0.1404
Al	10054.8	45.35	0.0013
Ti	20125.53	313.59	0.0009
K	8022.38	38.67	0.0015
O	26646.32	11990.84	13.005
Mg	3885	14.41	0.0009
C	97731.23	44956.36	13.57
	Σ	62498.78	26.77

$$H = 2334.49 \text{ kJ/kg}$$

o bien,

$$648.47 \text{ Whr/kg}$$

Respecto al tiempo promedio de tratamiento, experimentalmente se obtiene un tiempo de 90 segundos, este es el tiempo promedio que tarda en realizarse toda la prueba, desde que el arco hace contacto con el material y comienza a fundirse, hasta que se funde por completo el material contenido en el ánodo.

Una vez realizado el balance de energía y de materia, e identificado los parámetros importantes que intervienen en la transferencia de calor, se argumentó que la distribución de calor y las pérdidas involucradas son determinantes en la eficiencia del proceso.

4.5 Tratamiento con plasma térmico

4.5.1 Evaluación del plasma

Para realizar las pruebas se requirió de un gas que permitiera: una entalpía elevada (contenido energético transmitido a la masa), que permitiera aumentar la densidad de energía, optimizar la capacidad de transferencia térmica y que pudiera ser aprovechada para la destrucción de desechos radiactivos con costos de operación reducidos. Por éstas razones y por la disponibilidad para realizar pruebas en el laboratorio, se eligió el gas argón.

4.5.2. Pruebas de tratamiento con plasma

4.5.2.1 Degradación experimental del residuo por plasma térmico

Se realizaron varias pruebas preliminares con la arcilla 1, en un sistema de arco transferido, Figuras 3.7 y 3.8, con el objeto de sondear el comportamiento del material en presencia del plasma, la manera de introducir dicho material al sistema y el comportamiento de los parámetros a definir como el voltaje, corriente, flujo del gas y cantidad del material. En todas las pruebas se trabajó en vacío, aspecto que no permitió mantener la mayor cantidad del material en el crisol, por la fuerza del vacío el material se esparce negando que el arco entre en contacto con todo el material y que éste se funda, Figura 4.23.



Figura 4.23. Arcilla sin fundir fuera del crisol, sistema de arco transferido.

El poco material que se vitrificó se muestra en la Figura 4.24. Se percibió porosidad en la superficie, esta característica puede hacer muy frágil para el propósito que se persigue. Los resultados de la caracterización del producto vitrificado se presentan mas adelante, en la sección 4.6, Evaluación del tratamiento.



Figura 4.24. Arcilla 1 vitrificada en el sistema de arco transferido.

En el caso de las pruebas 2 y 3 del material vitrificado con plasma de alta frecuencia, inciso a, Tabla 3.2, se observó poco vitrificado, quedando gran porcentaje del material en forma de polvo (60 porciento en promedio). Los materiales vitrificados se muestran en la Figura 4.25.

En el material vitrificado utilizando plasma de radio frecuencia, inciso b, Tabla 3.2, se pudo apreciar que se vitrificó todo el material, se podría suponer que lo único que se pierde es la humedad que contiene la arcilla cerámica.

Posteriormente, se realizaron varias pruebas con el plasma de arco transferido a presión atmosférica. Estas pruebas son las más importantes en la aplicación de plasma para degradación y vitrificación de desechos. En las pruebas 4.1 y 4.1, Tabla 3.2, se observó que la cantidad del material en el crisol debe ser mayor de 2.0 g para que el mismo material se funda más fácilmente, es decir, la transferencia de calor se da con mayor facilidad. Se observó que se empieza a formar un tipo magma cuando se inicia el arco y éste entra en contacto con un poco del material, el material se funde poco a poco hasta cubrir toda la superficie del crisol. Finalmente con ayuda del intercambiador de

calor se logra instantáneamente la vitrificación. La distancia empleada entre los dos electrodos fue de 13 mm.

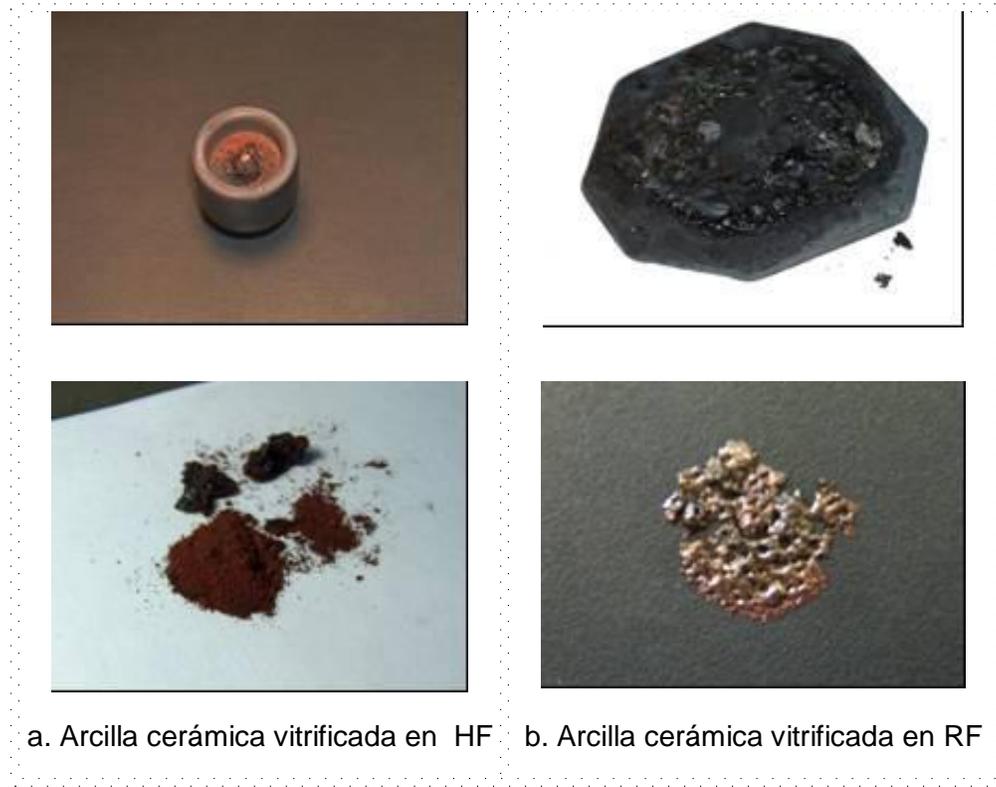


Figura 4.25. Arcilla 1 tratada con el sistema de alta frecuencia (HF), *inciso a*, y radio frecuencia RF, *inciso b*. Laboratorio de aplicaciones de Plasma Térmico.

En la siguiente Figura se muestran los materiales vitrificados de las dos pruebas, 4.1 y 4.2.



Figura 4.26 Material vitrificado con arco transferido a presión atmosférica, pruebas 4.1 y 4.2.

Se observó que tienen apariencia de obsidiana y con una superficie no porosa (cabe mencionar que no se realizaron pruebas de porosidad, se asume la no porosidad por apreciación del vitrificado). El porcentaje de vitrificación del total del material fue mayor del 50% llegando hasta un 71 % en la prueba 4.1. La caracterización de ambos materiales por MEB y DRX se presentan en la siguiente sección.

El objetivo de tratar los materiales con el plasma, fue el observar el grado de vitrificación que tienen ya que éstos contendrán en su interior la resina de intercambio iónico ya degradada, para posteriormente pensar en su disposición final. De tal forma que, la intención de tratar la resina con el plasma fue el buscar su degradación y reducción de volumen hasta un 80 por ciento, como lo mostró el análisis termogravimétrico. Claramente se observó que el tiempo de tratamiento es mínimo y la reducción de volumen de la resina es evidente, hasta 80 por ciento de su peso, lado derecho de la imagen, Figura 4.27.



Figura 4.27 Resina degradada con plasma frío, prueba 5.1.

Se realizó la prueba con éste tipo de plasma ya que, el sistema de arco transferido estaba siendo modificado por las observaciones de las pruebas anteriores. Cabe mencionar que se observaron mejores resultados utilizando el arco transferido (pruebas 4.1 y 4.2) por lo que, se piensa que al tratar la resina con éste tipo de plasma,

los resultados serán aún mejores de los ya obtenidos. Sin embargo dicho análisis se realizará en otro estudio.

4.6. Evaluación del Tratamiento

4.6.1 Caracterización del residuo y matriz vítrea

Así como se caracterizaron la muestra modelo y la matriz vítrea antes del tratamiento, se analizó también el producto vitrificado empleando las técnicas de Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) y Difracción de Rayos X (DRX).

4.6.1.1 Microscopía Electrónica de Barrido

Por medio de MEB podemos precisar el tamaño promedio que tienen las esferas de la muestra modelo, antes y después de se tratada con el plasma. Las micrografías de la Figura 4.28, muestran que las esferas sufrieron fracturas y reducción de tamaño, el diámetro inicial era de casi 600 μm y se redujo en promedio hasta menos de 400 μm . La mayoría de las partículas fueron deformadas debido a la pérdida de agua que existe, gran porcentaje del grupo sulfónico y de los materiales orgánicos que se tienen y posiblemente a la descomposición del copolímero estireno-divinilbenceno como se comprobó con la simulación realizada, sección 3.3.

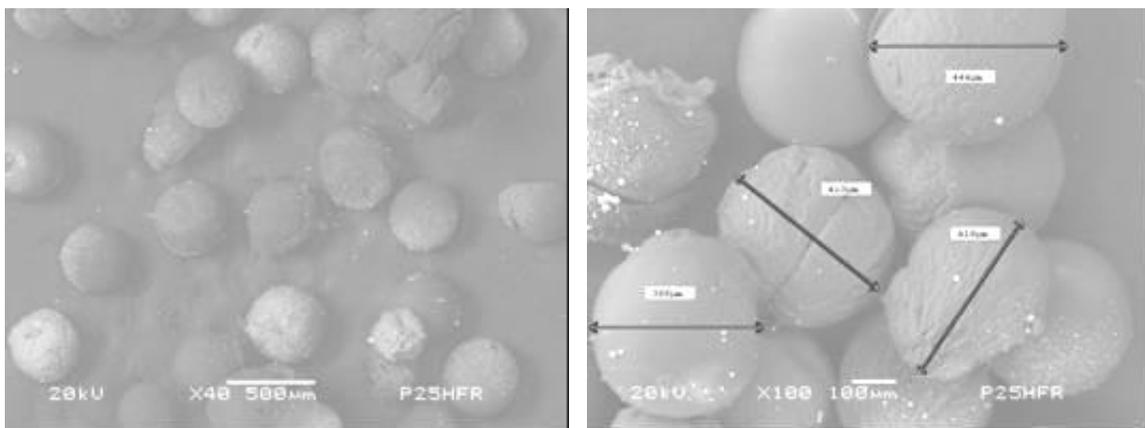


Figura 4.28. Micrografías de la resina degradada, prueba 5.1.

Antes del tratamiento, la resina presentó en su composición pequeñas cantidades de Al y Si, suponiendo con esto que existe contaminación de la misma ya que en su composición se observó C, H y O. Después del tratamiento la cantidad de Al es despreciable y el Si desaparece totalmente. La composición semicualitativa de la resina se muestra en el espectro siguiente y se enlista en la Tabla 4.7.

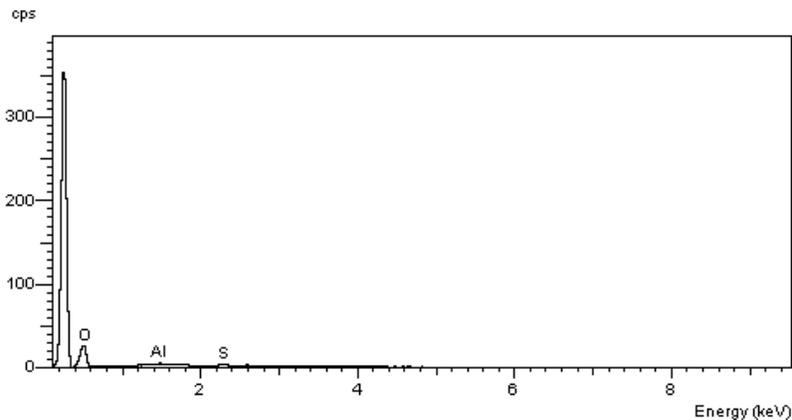


Figura 4.29. Espectro de la resina degradada, prueba 5.1 MEB.

Tabla 4.7. Composición semicuantitativa de la Resina antes y después del tratamiento.

Elemento	Peso %	
	Antes del tratamiento	Después del tratamiento
C	78.6686	77.7423
O	21.1054	22.0960
Al	0.1032	6.33e-02
Si	4.92E-02	
S	0.0627	9.84e-02

Es importante mencionar que se realizarán en futuros trabajos más pruebas de degradación y vitrificación de la resina bajo condiciones de atmósfera reducida con el objeto de obtener una textura completamente no porosa.

Respecto a los resultados del porcentaje atómico de la Arcilla Cerámica antes del tratamiento y la pérdida del porcentaje atómico de cada elemento después del tratamiento, se muestran en la siguiente Tabla 4.8. Posteriormente se muestran las micrográficas y los espectros de cada prueba.

Tabla 4.8. Composición semicuantitativa de la arcilla cerámica antes y después del tratamiento.

Elemento	Porcentaje atómico (%)					Pérdida del porcentaje atómico %
	Antes del tratamiento	Después del tratamiento				
		Pruebas 1.1-1.3	Pruebas 2.1-2.3	Pruebas 3.1-3.3	Pruebas 4.1 y 4.2	
C	35.43	27.92	35.20	29.16	32.89	7.15
O	45.70	53.41	45.95	50.52	48.86	6.92
Na	3.87	3.24	3.55	5.61	3.50	9.58
Mg	0.58	0.11			7.5E-2	86.99
Al	0.78	0.94	1.08	1.13	0.74	5.30
Si	8.45	9.21	9.73	7.60	8.33	1.40
K	1.211	4.3E-2	0.28	0.15	8.8E-2	92.72
Ca	0.19	2.31	1.42	2.66	2.02	10.36
Ti	1.14	5.5E-2	5.2E-2	7.2E-2	5.9E-2	94.78
Fe	1.68	2.6935	1.32	2.67	2.85	70.22
Cu		6.5E-2	1.43		0.50	
Zn				0.43	4	

Con los datos de la Tabla 4.8 junto con el análisis termogravimétrico de la sección 4.3.4 podemos opinar que dependiendo de los puntos de fusión y ebullición de cada elemento, es como se fue definiendo la composición del material vitrificado.

En las siguientes micrografías, Figura 4.30, se muestra el producto vitrificado con el arco transferido a presión reducida, pruebas 1.1 – 1.3. El vitrificado se observó en MEB a 500 y 100 μm y en ambas micrografías se puede apreciar claramente que el material presenta poros en toda la superficie. En la micrografía de la derecha, el tamaño de los poros van desde 33.8 μm los más pequeños, a 68.3 μm . Ésta particularidad que presenta el material no es buena ya que da al vitrificado características propias de un material no apto para ser confinado finalmente.

El producto degradado que se contenga en el interior del material vitrificado quedará sin elementos peligrosos al ambiente una vez que se haya tratado con el plasma, sin embargo, la poca radiactividad que contenga se mantendrá hasta que la

misma decaiga naturalmente. Es por eso que se buscó un material capaz de contener el material degradado; el material se vuelve frágil al tener porosidad, y con el paso del tiempo la poca radiactividad que puede contener en su interior podría contaminar el medio que rodea al material.

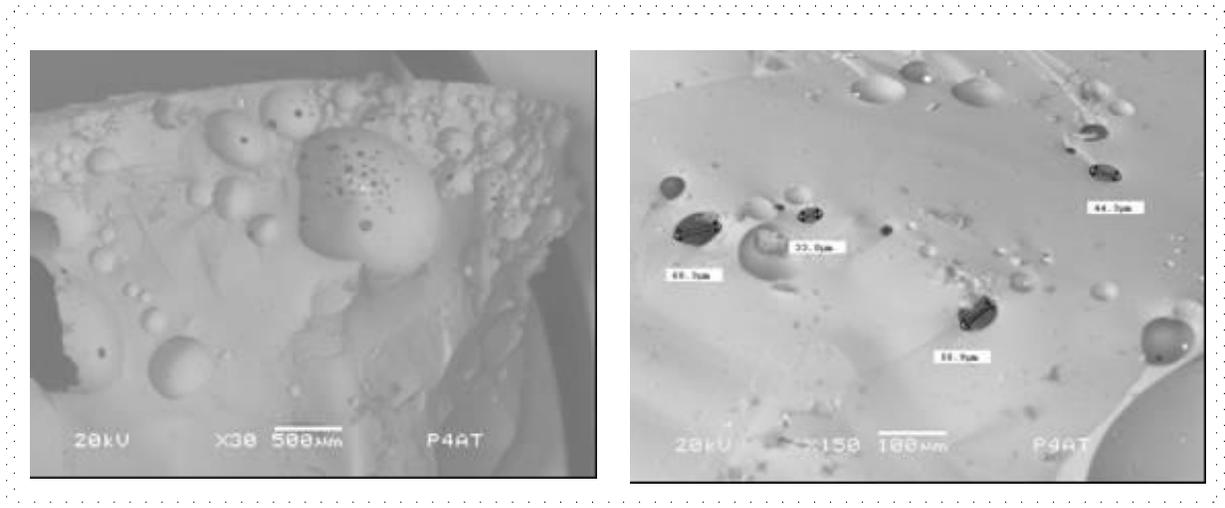


Figura 4.30. Micrografías del producto vitrificado, pruebas 1.1 - 1.3 realizadas con el arco transferido, ambas micrografías son del producto vitrificado.

Con el análisis semicualitativo por MEB se confirmó la composición del vitrificado. El espectro que se muestra a continuación, Figura 4.31. representa la composición del material antes del tratamiento, se muestra para efectos de comparación con el material ya tratado con plasma, Figura 4.32. Las tres pruebas realizadas con el plasma de arco transferido 1.1 –1.3, presentaron la misma composición es por eso que sólo se muestra un espectro.

Se observó que la composición se mantiene, lo que varía un poco son las cantidades de cada elemento en el producto final, por lo que se explicó en anteriormente, cierta cantidad de cada compuesto se retiene en el material y otra se pierde en el reactor, Figura 2.2.

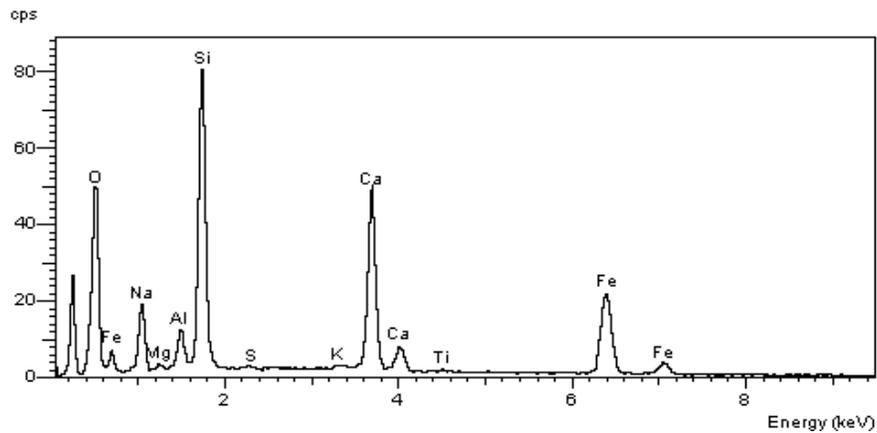


Figura 4.31. Composición del material, MEB.
Antes del tratamiento

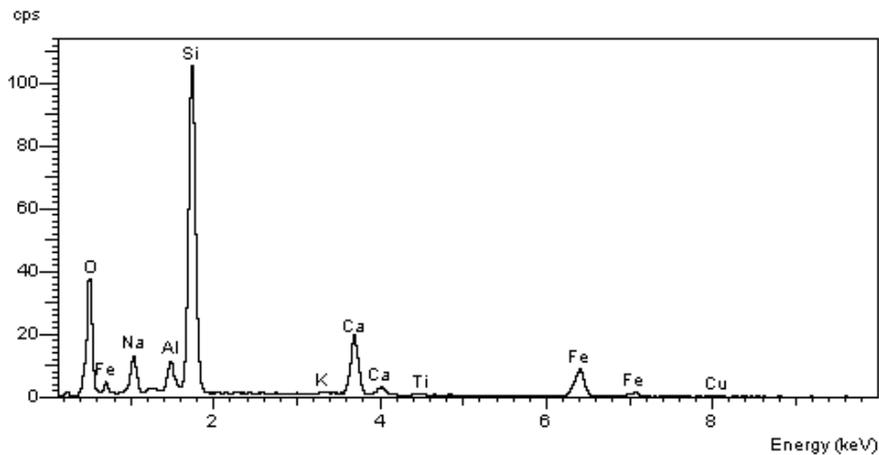
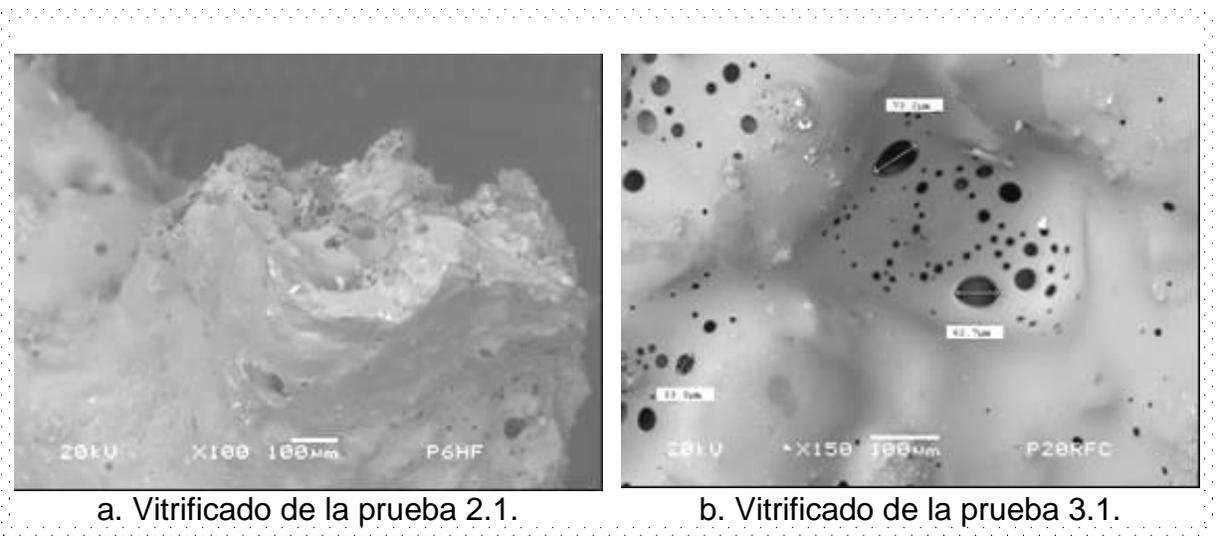


Figura 4.32. Composición del material vitrificado, MEB, prueba 1.1.

En la Figura 4.33. se presentan las micrografías de las pruebas 2.1 y 3.1. Como se constató anteriormente, el material al ser tratado por éste tipo de plasma no se vitrifica en su totalidad, y el poco material que sí se vitrifica, refleja mucha porosidad. La micrografía del lado derecho muestra que el tamaño de los poros van desde 33.3 μm o menos hasta 73.2 μm . El tamaño de los poros en determinado momento es intrascendente, lo que hay que hacer notar, es que el producto final presenta una textura porosa.

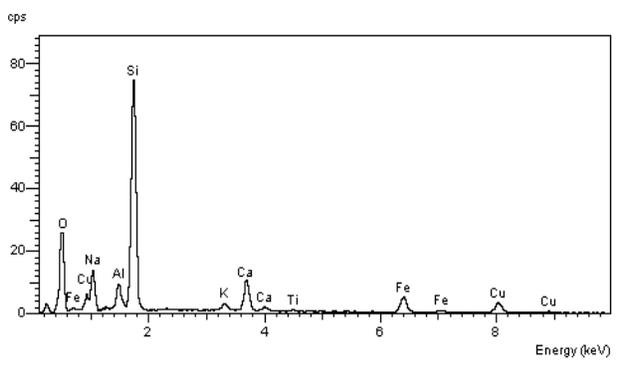


a. Vitrificado de la prueba 2.1.

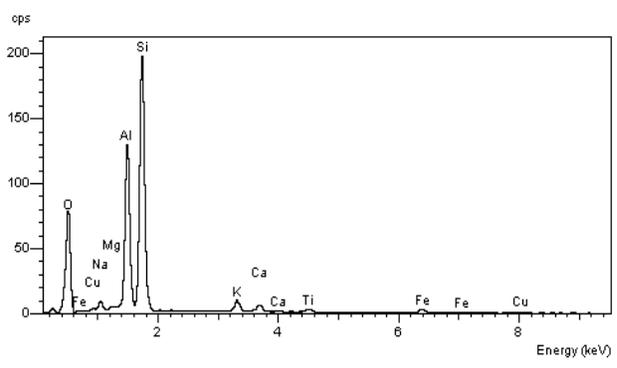
b. Vitrificado de la prueba 3.1.

Figura 4.33. Micrografías del producto vitrificado, pruebas 2.1 y 3.1 realizadas con plasma frío.

La composición final de la arcilla en ambas pruebas al compararla con la composición inicial, es prácticamente la misma, Figura 4.34. Sin embargo, se observa que la cantidad de Fe aumenta un poco y que se detecta un poco de cobre, esto puede deberse a la erosión que sufren los electrodos. Los datos de la composición se muestran en la Tabla 4.8



a. Prueba 2.1.



b. Prueba 3.1.

Figura 4.34. Espectros del material vitrificado, MEB.
 Inciso a. Prueba 2.1, plasma de HF; Inciso b. Prueba 3.1, plasma de RF.

Se presentaron anteriormente unas fotografías, Figura 4.26, del material vitrificado con el plasma de arco transferido a presión atmosférica, pruebas 4.1 y 4.2.

Así pues, con ayuda del MEB, se puede constatar que la textura del material después del tratamiento es muy poco porosa, micrografías de la Figura 4.35.

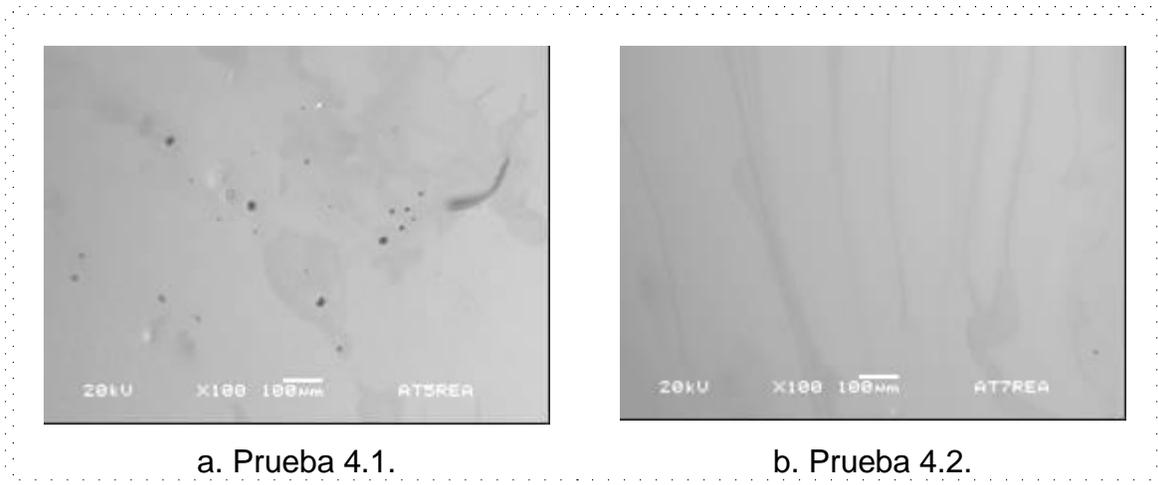


Figura 4.35. Micrografías del producto vitrificado, pruebas 4.1 y 4.2 realizadas con plasma térmico.

En relación con la composición de la arcilla cerámica, antes y después del tratamiento se mantuvo casi en la misma proporción, proporción deseada para un material vítreo, Figura 4.36. Aparecen sólo algunas impurezas de Cu y Zn que probablemente provienen de la erosión provocada en los electrodos debido a las altas temperaturas empleadas durante el tratamiento, Tabla 4.8. Es importante notar que no se detectó ningún compuesto tóxico.

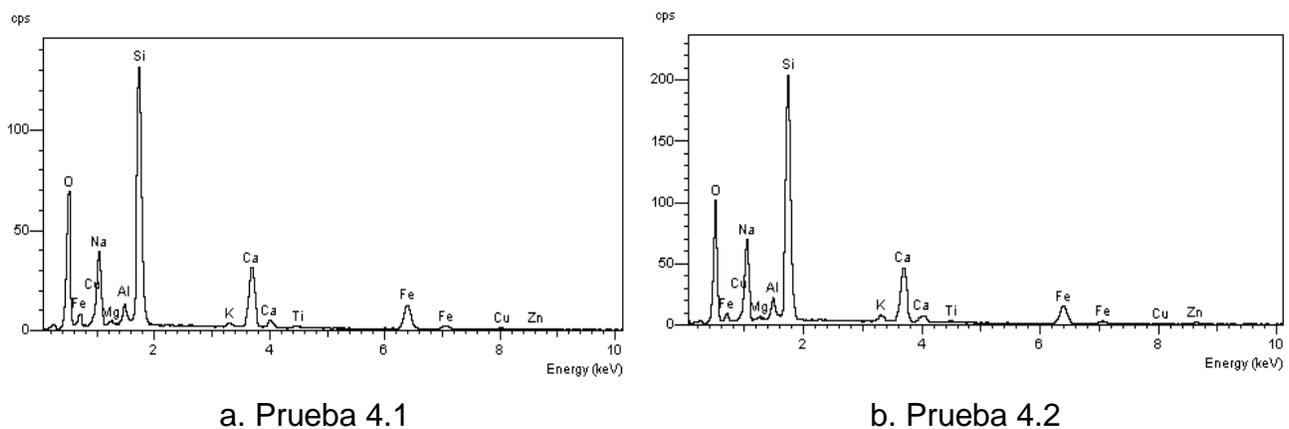


Figura 4.36. Espectros del material vitrificado, MEB.
Inciso a. Prueba 4.1, plasma de HF; Inciso b. Prueba 4.2, plasma de RF.

4.6.1.2 Difracción de Rayos X

En la primera sección de resultados, se mostraron los resultados de la caracterización inicial de los materiales, es decir, las diferentes fases cristalinas de las que están compuestos antes del tratamiento: hematita, rutila, óxidos de calcio y potasio, zincita y schorlomita. Una vez tratados los materiales con el plasma térmico, dichas fases cristalinas desaparecieron a causa de las altas temperaturas que se alcanzan durante el tratamiento Figura 4.37.

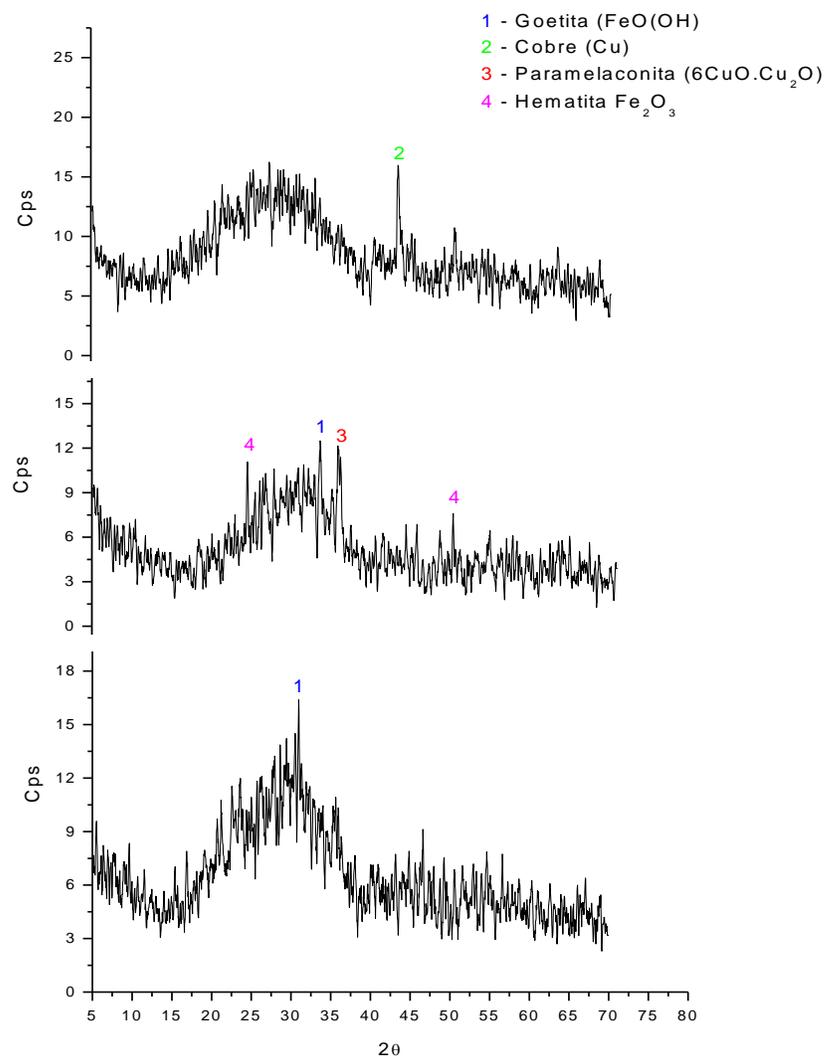


Figura 4.37. Difractogramas del producto vitrificado.

Las altas temperaturas provocaron que los átomos se desordenen y no se reacomoden debido al acelerado enfriamiento que se provoca en el sistema, justamente, para inducir la vitrificación del material. La vitrificación, o alteración de las fases cristalinas, se confirmó con los difractogramas de la Figura 4.37. Los difractogramas se presentan en orden descendente: prueba 1.1, prueba 2.1 y prueba 3.1. Los materiales una vez tratados con el plasma térmico, se convirtieron en materiales amorfos, sin embargo, se percibió todavía unas fases cristalinas: Hematita (una de las fases iniciales) y Goetita, compuestos formados con Hierro. También se encontró unas nuevas fases cristalinas: Cobre y Paramelaconita, compuestos con cobre. Éstas cuatro fases pueden ser generadas por elementos provenientes de la erosión de los electrodos causada por la alta corriente y alta temperatura que alcanza el plasma durante el tratamiento.

La siguiente Figura muestra el difractograma de la prueba 4.1. La caracterización inicial se muestra en línea negra y el producto vitrificado en línea azul. La rapidez de enfriamiento fue lo suficientemente grande para impedir el reacomodo de los átomos en el material, es decir, la formación de las fases cristalinas. La única fase cristalina que se puede distinguir es la hematita, la cual puede ser generada por elementos proveniente de la erosión de los electrodos o por contaminación del producto final.

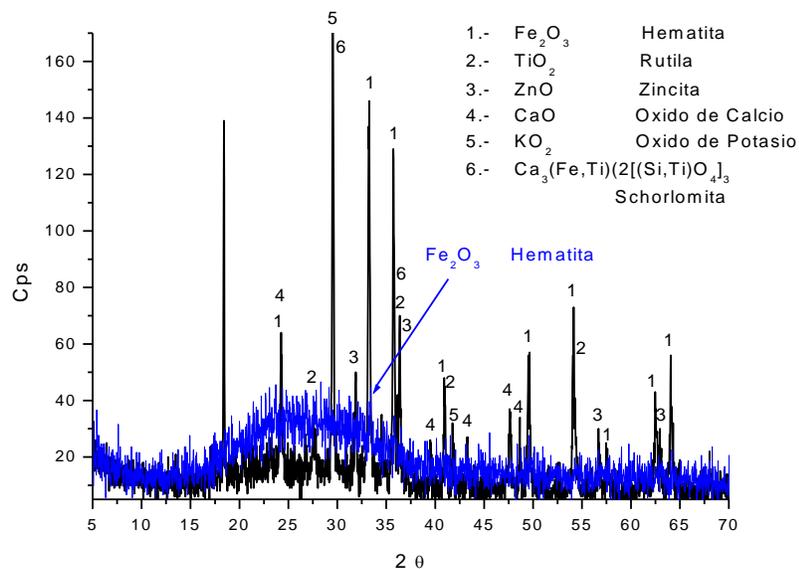


Figura 4.38. Difractograma de la arcilla cerámica antes (línea negra) y después del tratamiento (línea azul).

V. CONCLUSIONES Y DISCUSIÓN

La técnica de plasma térmico para la aplicación de la vitrificación no genera residuos secundarios tóxicos y permite obtener una matriz inerte para la disposición final de los desechos mixtos y por supuesto, que cumpla con los límites establecidos por la Comisión Nacional de Seguridad Nuclear y Salvaguardias. Además, es posible vitrificar dichos desechos, haciéndolos resistentes a esfuerzos mecánicos, evitando la lixiviación de estos desechos a los mantos freáticos y con una reducción de volumen considerable.

Los sistemas en los que se trabajó y en especial el reactor de plasma térmico son compactos y trabajan a presión atmosférica e inercia térmica reducida. Cabe mencionar que en el sistema en el que se hicieron las pruebas 4.1 y 4.2 se trabajó a presión atmosférica, y que en estudios futuros se tiene planeado utilizar una presión por debajo de la atmosférica lo que ayudará a concretar los parámetros óptimos para obtener un producto 100% vítreo y evitar posibles emisiones de compuestos tóxicos al ambiente. El sistema está compuesto del reactor, un cañón de plasma y una unidad de monitoreo y de control. La forma de los electrodos permite el tratamiento de compuestos muy variados y sin importar su agresividad; sin embargo, la interacción del plasma con éstos provoca contaminación del producto final dado que el cátodo se usa como crisol para contener la muestra tratada y tiende a erosionarse por las altas temperaturas. Además del diseño, se describieron algunos resultados experimentales del material adecuado para poder formar la matriz vítrea en la que se contendrá en futuros trabajos el desecho degradado. Estos resultados preliminares, han confirmado la necesidad de aplicar un proceso de vitrificación sin inercia térmica, ya que se correría el riesgo de formar productos tóxicos sin antes haber logrado la vitrificación del resto del material. Las altas temperaturas que alcanza el plasma permiten cubrir los diferentes puntos de fundición y ebullición de los compuestos que conforman el material a tratar.

Las diferentes técnicas de análisis ayudaron a determinar las características de los materiales antes y después del tratamiento con el plasma. Tales características

fueron: pérdida de peso por efecto del calor con la Termogravimetría; composición semicuantitativa por Microscopía Electrónica de Barrido; vibraciones y estiramientos de los enlaces con la espectroscopia infrarroja y la capacidad de vitrificación del material con la conversión de las fases cristalinas a un material amorfo con Difracción de Rayos X:

En el caso de la Termogravimetría se pudo constatar que:

- Los materiales para formar la matriz vítrea sufren principalmente pérdida de agua antes de llegar a los 200°C y a partir de 600°C se empieza a evaporar cierto porcentaje de los elementos que alcanzan su punto de ebullición, manteniéndose aún así gran porcentaje de la masa total de la arcilla arriba del 70%.
- La resina de intercambio iónico sufre también pérdida de humedad antes de llegar a los 200°C y descomposición del grupo sulfónico y del copolímero cerca de los 500°C. Este comportamiento de ambos materiales se pudo constatar al ser analizados por DRX después del tratamiento.

Respecto a MEB, se pudo observar que:

- Los materiales para la matriz vítrea conservan su composición inicial, con las características adecuadas de un material vítreo; sin embargo, en relación a la porosidad del material, que no es mala, habrá que hacer ajustes en las condiciones de operación (corriente, flujo de gas, presión, etc) hasta conseguir un producto que prácticamente no contenga poros en su superficie.

Espectroscopia Infrarroja y Difracción de Rayos X:

La identificación de los enlaces de la resina y movimiento de los mismos, como estiramiento, rotación y contracción, se pudo constatar por medio de la espectroscopia infrarroja, y con ayuda de la simulación con HyperChem se corroboró la degradación del desecho al existir deformación de dichos enlaces. Con estas dos herramientas así

como con DRX, se pudo reafirmar la degradación de la resina de intercambio iónico. Respecto a la arcilla cerámica, con el proceso del plasma:

- Las fases cristalinas presentes en el material inicial desaparecen obteniendo un material amorfo, característica clara de un vitrificado.
- También es importante reafirmar que no contiene en su composición productos tóxicos a excepción del plomo y cobre, y puede ser dispuesto finalmente con plena seguridad y acorde a la reglamentación ambiental.

Respecto a las condiciones de operación:

Para la resina de intercambio iónico o muestra representativa no se pueden definir las mejores condiciones de operación ya que se utilizó otro tipo de plasma, plasma frío. Sin embargo, cabe mencionar que se buscará degradar la resina ajustando las condiciones ya definidas en las pruebas que se realizaron para la vitrificación de la arcilla cerámica. Con estos resultados de caracterización del producto final, se puede concluir que:

1. Las condiciones de operación más aceptables hasta el momento, utilizando gas argón para la vitrificación de la arcilla cerámica se muestran en la Tabla 5.1. Es importante remarcar que se trabajó con presión atmosférica, sin embargo sigue la intención de trabajar a presiones reducidas con el objeto de obtener un mejor vitrificado.

Tabla 5.1. Condiciones de operación para vitrificación de arcilla cerámica

Flujo del gas	5 L/min
Potencia del cañón	Menos de 2 kW
Corriente	90 – 140 A
Cantidad del material	2-4 gramos
Presión	atmosférica
Distancia entre electrodos	13 mm

2. La distancia óptima entre los electrodos para este trabajo fue de 13 mm, a esta distancia se observó que el arco trasferido se mantiene estable y cumple con la transferencia de energía requerida para que el material se funda instantáneamente.

3. Respecto al balance de materia y energía resultará de gran ayuda para hacer aún más eficiente el sistema, ajustando los parámetros involucrados en el dispositivo, como lo son: el voltaje, la corriente, la distancia entre los electrodos y la cantidad de material; una óptima combinación de estos parámetros se podrá pensar llevar el sistema a gran escala y económicamente competitivo. Dichos análisis están fuera del alcance de este trabajo por lo que se pondrán como sugerencia para trabajos futuros.

4. El aplicar la técnica de plasma térmico para vitrificación permite aprovechar dos de las mejores ventajas que tiene: las altas temperaturas y que se evita la inercia térmica, lo que con otras técnicas de incineración no se logra. La temperatura puede ser elevada como se desee y las velocidades de reacción química son muy rápidas. Además, un reactor de plasma es mucho menos voluminoso que un incinerador convencional.

5. Conformando la infraestructura necesaria para una unidad específicamente dedicada a dicho propósito e instalada en un lugar que cumpla con los requisitos de licenciamiento, permitiría el tratamiento de diversos desechos mixtos y radiactivos de bajo nivel.

LITERATURA CITADA

- Audeen W. Fentiman, et al. 2001. What Materials Can and Cannot Be Placed in a Low-Level Radioactive Waste Disposal Facility?, The Ohio State University, Extension Research, Rer-46.
- Audeen W. Fentiman et al. 2001. Who creates Low Level Radioactive Waste and What are they doing with it?, The Ohio State University, Extension Research, Rer-12.
- Badillo A. Verónica, Pérez Juan A. 2004. Los desechos nucleares: de donde vienen y hacia donde van?, Ciencia, Vol. 55 núm. 2, México.
- Boulos, M. I. 1991. "Thermal Plasma Processing", en IEEE Transactions on Plasma Science, Vol 19, No. 6 pp. 1078 – 1079.
- Boulos M. 1994. Thermal Plasmas fundamentals and applications. Vol 1.NY.
- Cicero-Hermn. Connie A., R. Kevin Poole, Donald L. Erich, "Vitrification Demonstration with Argentine Ion Exchange Material in the Stir-Melter (U), Westinghouse Savannah River Company Savannah River Technology Canter.
- CMPS&F-ENVIRONMENT AUSTRALIA. 1997. Appropriate technologies for the treatment of Scheduled Wastes- Pretreatment Technologies, Review Report Num. 4.
- Chang Jen-Shih. 2001. Recent development of plasma pollution control technology: a critical review, Science and Technology of Advanced Materials 2, 571-576.
- Chang R., 2002. Química, Mc Gras Hill y Williams College, 7ª Ed., Colombia.
- Day U., Química analítica cuantitativa, Ed. Prentice Hall, México D.F., 1995.
- Díaz S. 1996. "Fuente de alimentación controlada para la generación de un plasma" Tesis de licenciatura, Instituto Tecnológico de Toluca, México. p 17.
- Escobar A. Luis et al. 2004. Plasmas producidos por un láser para la formación de películas delgadas, Contacto Nuclear, No. 35.
- Fieser L. y Fieser M., 1960. Química Orgánica, Editorial Grijalbo S.A., 2ª. Ed. México.
- Frank P. I., David P. D. 1999. Fundamentos de Transferencia de Calor, 4ª Ed. Edit. Pearson Prentice Hall, México.
- Francis F. Ch., Jane P.Ch. 2002. Principles of plasma processing, University of California, Los Angeles, Plenum/Kluwer Publishers.

- Gilbert H. A. 1970. Análisis Químico Cuantitativo, Harper & Row Publishers Inc. 2ª. Ed., pág. 204.
- Harvey E. White. 1969. Introducción a la física atómica y nuclear, Universidad de California, Edit. Alhambra, S. A.
- Himmelblau David M., Balances de Materia y Energía, 4ª Ed., Edit. Prentice Hall, México 1998.
- ININ. 2001. Curso de Microscopia Electrónica, Gerencia de Ciencias de Materiales, Departamento de Síntesis y Caracterización de Materiales, Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares, México.
- Inaba Tsuginori W. Yoshimoto, N. N. Masayoshi, I. Takayuki, E. Masao. 1998. Arc torch plasma characteristics and its application to waste treatment; Thin Solid Films 316 pp 111-116.
- Iturbe G. José L. 2001. Fundamentos de radioquímica, Universidad Autónoma del Estado de México, México.
- Irving Granet, Termodinámica, P.E., 3ª. Edición, Prentice Hall, México, pp. 599-633.
- Jong Kil Parck, M-J Song. 1998. Feasibility study on vitrification of low-and intermediate-level radioactive waste from pressurized water reactors; Waste Management 18. 157-167.
- Jean Pierre Moncouyoux., J-P Nabot. 2002. "La Vitrification des déchets ajoute des cordes à son arc", Clefs CEA-N°46, CEA/Valrhó-Marcoule, France.
- Kil J. P., Jae M. S., 1998. Feasibility study on vitrification of low-and intermediate-level radioactive waste from pressurized water reactors, Waste Management, 18 158-161.
- Kip F. Arthur. 1977. Fundamentos de electricidad y magnetismo, Universidad de Salamanca California, Berkeley, Edi. Mc Graw Hill.
- Koenig J. L., 1992. Spectroscopy of Polymers, ACS Professional Reference Book, U.S. pág. 2.
- Langue H., Huczko A., Chojecki G., Golimowski J., Plotczyk W., Ostrega B., Ziadko D., Pacheco J., Ishigaki T., Tanaka H. 2002. Plasma treatment of incineration ashes, Advances in Plasma Chemistry, Lublin. Acta Agrophysica 80, 327-334.
- Leconte P. 2002. Recherche pour la gestion des déchets, Clefs CEA-N°46, CEA/Saclay, France.

- Lifanov F. A., Sobolev I. A., Dmitriev S. A., Stefanovsky S. V., 2004, Vitrification of Low and Intermediate waste : Technology and glass performance, Conference WM'04, Tucson, AZ.
- Medina C. O. L. 2005. "Estudio de las propiedades térmicas de algunos vidrios y policristales de la forma A_2BX_4 ", Tesis de Maestría en Ciencias en Física, Universidad de Puerto Rico.
- Mollah M.Y.A. et al. 2000. Plasma chemistry as a tool for green chemistry, environmental analysis and waste management, Journal of Hazardous Materials, B79 301-320.
- Pierre Jean T. 2001. Incineration de dechets nucleaires en plasma d'arc, These de Doctorat, Laboratoire de Chimie des Plasmas, Centro de Physique Atomique, Universite Paul Sabatier, Francia.
- Pacheco S. Joel O. 2002. El plasma, ese universo de todos...tan desconocido, Contacto Nuclear, No. 28.
- Pacheco S. Joel O., Responsable. Proyecto PCCECNA-031504. 1988. Desarrollo de un Prototipo Industrial de un Horno de Arco eléctrico al vacío (Horno VAR), CONACYT y Proyecto P21CCON-881230 "Construcción de Horno VAR Prototipo Industrial". Responsable.
- Pecsok S., 1977, Métodos modernos de análisis químicos, Ed. Limusa, México.
- Pistone L¹., Ferruccio T²., Mujeebur R⁴., Stanislav M³. Destruction technologies for polychlorinated biphenyls (PCBs), ¹c/o SiiRTEC NIGI S.P.A., ²University of Bologna, ^{3,4}Internacional Center for Science and high Technology; Italy.
- Quigley M. B. C. et al. 1973. Heat flow to the workpiece from a TIG welding arc, J. Physics D, Vol. 6 pp 2250-2259.
- Rao C. N. R. 1963. Chemical Applications of infrared spectroscopy, Academic press New York.
- Schuelke T., 1999, "Comparison of DC and AC arc thin film deposition techniques", Surface and Coatings Technology.
- Stloberg R., Faith F. H. 1971. Física fundamentos y fronteras, Publicaciones Cultural, S. A., 1ª. Ed., E.U.
- Talleg Michèle. 2002. Vers un conteneur universel por les déchets B, Clefs CEA-N°46, CEA/Valrhó-Marcoule, France.
- Torres Reyes C. et al. 2007. Magnetically-Assisted transferred plasma torch applied to vitrification of ceramic clay.

- Torres C. 2003. "Pantalla de control del proceso de funcionamiento de un cañón de plasma térmico" Tesis de licenciatura, Instituto Tecnológico de Toluca, México.
- Tsuginori, W. Yoshimoto, N. Masayoshi, I. Takayuki, E. Massao; 1998. Arc torch plasma characteristics and its application to waste treatment; Thin Solid Films, 316 pp 111-116.
- Willard H. Hobart, Merritt Jr., L. Lynne, Dean A. John. 1968. Instrumental methods of analysis, D. Van Nostrand Company, Inc., 4a. Ed., E.U.