

Muestreo y Caracterización de Desechos Líquidos Radiactivos

Carla Zepeda Rojas, Fabiola Monroy Guzmán, Trinidad Reyes Alva, David Lizcano.
Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares
Carretera México-Toluca S/N, La Marquesa, Ocoyoacac Edo. de México. C.P. 52750. México.
carla.zepeda@inin.gob.mx; fabiola.monroy@inin.gob.mx; trinidad.reyes@inin.gob.mx;
david.lizcano@inin.gob.mx

Angélica Candelaria Cruz Castro
Instituto Tecnológico de Orizaba Av. Oriente 9 Num. 852, colonia Emiliano Zapata
C.P. 94320 Orizaba, Veracruz, México
gely_530@hotmail.com

Resumen

Para definir la gestión de desechos líquidos radiactivos almacenados en bidones de 200L es imprescindible su caracterización isotópica y fisicoquímica. Un adecuado muestreo, es decir, representativo y homogénea, es fundamental para obtener resultados analíticos fiables, por ello en este trabajo se propone el uso de un mecanismo de muestreo que permite recolectar alícuotas homogéneas, en forma segura y minimizando la generación de desechos secundarios. Con dicho mecanismo se muestrearon 56 bidones de desechos líquidos radiactivos, los cuales fueron caracterizados por espectrometría gamma, centelleo líquido, y determinadas las siguientes propiedades fisicoquímicas: pH, conductividad, viscosidad, densidad y composición química por cromatografía de gases. El 67.86% de los desechos líquidos radiactivos contienen H-3 y de éstos, el 47.36% pueden ser liberados incondicionalmente, pues presenta actividades menores a 100 Bq/g. El 94% de los desechos son ácidos y el 48% poseen viscosidades < 50 mPa*s.

1. INTRODUCCIÓN

Los desechos radiactivos deben ser caracterizados isotópica y fisicoquímica a fin de poder definir su gestión [1]. Para ello se utilizan métodos analíticos que permiten conocer con precisión y exactitud la actividad del desecho, su composición y algunas de sus propiedades químicas como el pH, la conductividad, la densidad, la viscosidad, etc. La selección del método de análisis isotópico depende estrechamente del tipo de radioisótopo contenido en el desecho, por ejemplo, un desecho conteniendo un radioisótopo emisor beta puro, como el H-3 ó el C-14, se cuantificará en un contador de centelleo líquido, pero si está presente un radioisótopo emisor gamma-beta o gamma-alfa se analizará preferentemente por espectrometría gamma.

El paso siguiente es la obtención de la muestra, cuya composición deberá ser la misma que el resto del material del cual se obtuvo, a fin de tener información significativa. A este proceso se le conoce como “muestreo” y su fin es obtener una pequeña masa de un material cuya composición represente con exactitud a todo el material muestreado [2].

El muestreo es la etapa más difícil de un análisis, pues la fiabilidad de los resultados depende fundamentalmente de que el material analizado sea representativo de nuestro universo. El muestreo en materiales homogéneos es relativamente sencillo, sin embargo, cuando el material es heterogéneo, de difícil acceso o es peligrosa su manipulación, la toma de muestra es compleja. En particular, la caracterización de los desechos radiactivos posee problemáticas especiales de muestreo, primeramente, por las medidas de seguridad que deben aplicarse para manipular el material, que dependerá estrechamente del tipo de radionúclido presente en ello, de su actividad, y por supuesto del estado físico del desecho. Por ello, en este trabajo se propone el uso de un mecanismo sencillo de muestreo de desechos líquidos radiactivos, almacenados en bidones de 200L cuya homogeneidad se desconoce, a fin de caracterizarlos radiológica y físico-químicamente.

2. METODOLOGÍA

En esta sección se presenta el método de muestreo utilizado para coleccionar alícuotas de desechos líquidos radiactivos almacenados en bidones de 200L de polietileno de alta densidad. Posterior se describe las metodologías de caracterización radiológica: la espectrometría gamma y conteo por centelleo líquido; así como las fisicoquímicas aplicadas a estos desechos: pH, conductividad, densidad, viscosidad y composición química por cromatografía de gases.

2.1. Muestreo

Previo al muestreo se acondicionó el piso con una lona protectora de plástico, se identificaron todas las muestras, se etiquetaron los contenedores de muestreo y se preparó la bitácora de registro [3]. Así mismo se verificó el buen funcionamiento de los equipos de monitoreo radiológico: monitores para rapidez de exposición y contaminación; y se preparó el equipo de protección personal para el muestreo: dosímetro personal, mascarilla, guantes de vinilo, cubretodo, zapatos de seguridad y lentes al menos para 6 personas. De acuerdo al inventario de estos desechos, la mayor parte contienen H-3 y C-14, son de origen hospitalario y del resultado de trabajos de investigación, por lo que se presume posiblemente se trata de mezclas de agua con líquidos de centelleo [3, 4].

El mecanismo de muestreo diseñado se presenta en la Figura 1; consiste de una bomba de vacío, contenedores para muestreo (al menos 57), tapa para contenedor con 2 orificios (1.6 cm de diámetro interno), mangueras de plástico (1.5 cm de diámetro interno) y 3 tubos de vidrio: (1) muestreador (70 cm de largo), (2) de succión y (3) de alícuota (8 cm de largo) y una base de

plástico para tubo muestreador (50x50x6mm de espesor y un orificio de 1.6 cm), que tiene la función de limpiar el tubo muestreador, después de cada muestreo.

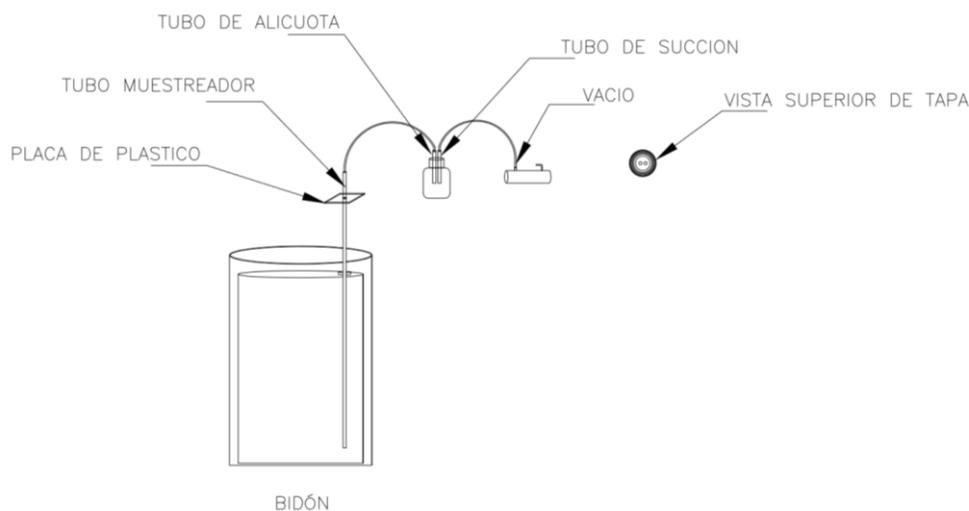


Figura1. Mecanismo de muestreo para desechos líquidos radiactivos almacenados en bidones de 200L.

Para la recolección de muestras es necesario al menos 6 personas para ejecutar el siguiente proceso:

- Registrar en la bitácora: número de bidón, origen, tipo de radionúclido, número de muestreo, fecha y personal que colabora.
- Determinar los niveles de exposición a contacto y registrarlos en la bitácora.
- Destapar el bidón metálico y el bidón de plástico interno (55cm de largo).
- Tomar la tapa con dos orificios (Figura 1), colocar los tubos de vidrio para la alícuota y para la succión y enroscar al contenedor.
- Insertar la placa de plástico a 5 cm de la boca del tubo muestreador. Esta es la altura límite para que el muestreador no toque el fondo del bidón de plástico.
- Colocar la punta de la manguera en la entrada del tubo de alícuota; y la otra punta de la manguera al tubo muestreador.
- Introducir lentamente el tubo muestreador al contenedor interno del bidón; dejar afuera del bidón aproximadamente 5 cm de tubo, cuyo objeto es no tocar el fondo.
- Conectar la manguera al tubo de vacío de la bomba (encenderla) y la otra punta de la manguera al tubo de succión.
- Apagar la bomba cuando el nivel del líquido alcanza el 60% de capacidad del contenedor.
- Retirar la tapa de muestreo y cerrar el contenedor con una tapa limpia.
- Desconectar la manguera que unía el tubo de la alícuota con el tubo muestreador y resguardarla en una bolsa de desechos activos previamente etiquetada.
- Deslizar firmemente hacia arriba el tubo muestreador a través de la placa de plástico para retirar el líquido que se encuentra adherido a las paredes.
- Retirar la placa de plástico del tubo muestreador y lavarlo con thinner.
- Cerrar el bidón de plástico y metálico.

2.2 Caracterización Isotópica

La caracterización isotópica tiene por objeto definir la actividad de las muestras, y el tipo de radionúclidos presentes. Se utilizaron dos métodos de análisis: la espectrometría gamma y el contador de centelleo líquido para los emisores beta [5].

2.2.1 Espectrometría gamma

Con el objeto de determinar la presencia de radioisótopos emisores gamma en los desechos líquidos radiactivos muestreados, fueron vertidos 10 mL de muestra en viales de vidrio de 20 mL y cuantificadas por 14400 segundos en dos sistemas de espectrometría gamma [2]:

- a) Sistema de Espectrometría 1: Detector de Germanio Hiperpuro Coaxial marca Canberra de 10% de eficiencia, unido a un preamplificador Canberra 2001C, un amplificador Tennelec TC243, un HV ORTEC 659, un multicanal ASPEC MCA 927 y software de análisis Maestro Versión 7.01 para Windows de ORTEC.
- b) Sistema de Espectrometría 2: Detector de Germanio Hiperpuro Coaxial marca GEM-1095, unido a un preamplificador ORTEC 402A, un amplificador Canberra 2020, un HV ORTEC 315, un multicanal ORTEC 659 y software de análisis Maestro GENIE 2000 para Windows de ORTEC.

Ambos sistemas fueron calibrados en energía y en eficiencia con las siguientes fuentes puntuales: 1) Cs-137 de 97.07 kBq, CE-CB-LPR-24/F/2012 No. Serie 137PP667, 2) Co-60 de 45.3 kBq CE-CB-LPR-10/F/2013 No. Serie 60PP670 y 3) Am.241 de 1.73 kBq, CE-CB-LPR-25/F/2012 No. Serie 241PP668; y 4) fuente líquida en frasco de vidrio de 20 mL CE.CB.LPR-22/F/2014, No. de Serie MULTLF686; preparadas por el Departamento de Metrología de Radiaciones Ionizantes del Laboratorio de Patrones Radiactivos del ININ [4].

2.2.2 Centelleo líquido

A los viales conteniendo la alícuota de los desechos, se adicionaron 10 mL de líquido de centelleo INSTA-GEL@XF, y se homogenizaron perfectamente. Posteriormente fueron analizadas por 30 minutos en el Contador de Centelleo Líquido MikroWin 2013 Version 5, previamente calibrado [4].

2.3 Caracterización Físicoquímica

Las siguientes pruebas físicoquímicas fueron realizadas a 20 ° C, en una campana de extracción: Para la determinación de *pH*, se utilizó un potenciómetro calibrado marca Termo Orion, modelo 230Aplus. Para la *conductividad*, se empleó un conductímetro calibrado marca Conductronic, modelo CL8. En el caso de la viscosidad se usó un viscosímetro de Ostwald, la muestra problema se introduce al viscosímetro y con ayuda de una bomba peristáltica se succiona por el tubo de menor diámetro hasta rebasar la marca superior del viscosímetro; posteriormente con ayuda de un cronometro se determina el tiempo consumido para que el líquido llegue a la marca inferior del viscosímetro. La densidad relativa fue determinada en un picnómetro de 10 mL (peso constante), el procedimiento consiste en poner a peso constante el picnómetro, cada que se haga una lectura,

posteriormente, depositar la muestra en el picnómetro, tapar y pesar en una balanza analítica; se calcula la densidad relativa considerando la densidad del agua a temperatura constante (20°C). [6]

2.3.1. Cromatografía de gases

La caracterización química se realizó en un cromatógrafo de gases GC-2010 marca SHIMADZU, utilizando una columna polar marca RESTEK de 0.1 mm de ID, y un detector de ionización de llama (FID) a una temperatura constante de 250 °C, inyectando 1 µL de muestra, preparada con 50 µL de la muestra mezclada con 500 µL de metanol grado cromatográfico. El análisis se realizó en 20 min tiempo a temperaturas de 45 a 230 °C, como se muestra en la tabla I.

Tabla I. Rampas de temperatura para el análisis por cromatografía de gases.

	Velocidad °C/min	Temperatura °C	Hold Time
0		45.0	1.0
1	15.00	100	1.0
2	15.00	180	1.0
3	12.00	216	2.0
4	12.00	230	1.0

Se realizaron 4 análisis de muestras no radiactivas en un Cromatógrafo de Gases (7890) acoplado a un Espectrómetro de Masas (5977B) con una columna DB-WAS de 30 metros de longitud y diámetro interior de 250 µm con espesor de 0.25 µm, bajo las siguientes condiciones: Método Full Scan, inyección automática, modo de entrada Splitless, delay 0 min, siguiendo las mismas rampas de temperatura mostradas en la Tabla 1.

3. RESULTADOS

Se lograron obtener muestras longitudinales de los bidones, por lo que los materiales analizados contenían todas las posibles fases presentes en los desechos radiactivos, de forma que la muestra es representativa del material almacenado dentro de los bidones; reduciéndose el riesgo radiológico al personal y disminuyéndose la generación de desechos secundarios por la operación de muestreo.

3.1 Caracterización Isotópica

Para determinar los radioisótopos emisores gamma presentes en los desechos líquidos radiactivos se utilizó la espectrometría gamma.

Los análisis por espectrometría gamma mostraron que no hay presencia de radioisótopos emisores gamma en ninguno de los desecho líquidos radiactivos muestreados. La figura 2 presenta un espectro gamma típico de estos desechos, el cual es similar al obtenido en un conteo de fondo. Los fotopicos definidos en el espectro corresponden a radionúclidos naturales presentes

en el medio como son el K-40 y los hijos de U-238, como el Th-234, Ra-226, Pb-214, Bi-214, etc,[5].

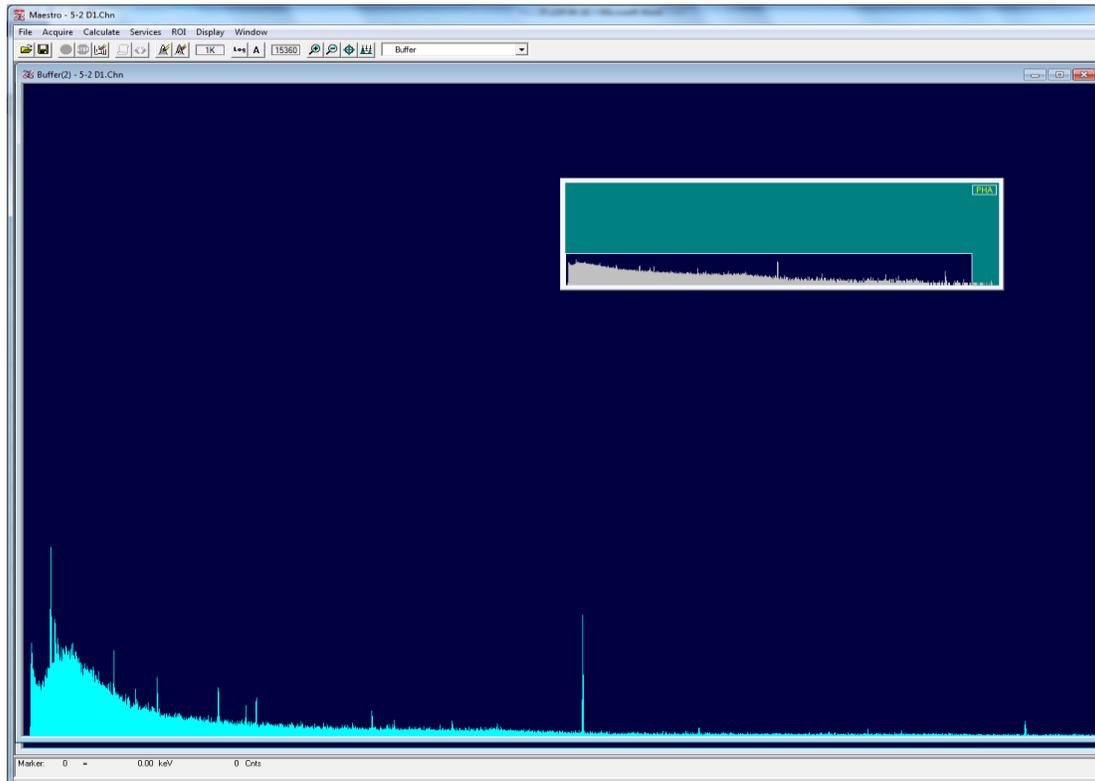


Figura 2. Espectro gamma típico de los desechos líquidos radiactivos

La presencia de radioisótopos emisores beta fue realizado mediante un contador de centelleo líquido. La Figura 3, presenta un espectro beta típico del fondo natural de laboratorio y las Figuras 4 y 5 exhiben los espectros beta de los estándares de referencia de H-3 y C-14. A partir de estos espectros, se identificaron los radioisótopos presentes en los desechos líquidos radiactivos muestreados. Las Figuras 6 y 7 presentan espectros betas característicos de desechos que contenían H-3 y C-14. Existen variaciones en los espectros beta de los estándares y de los desechos, resultado del “quenching” o apagamiento por el medio y color de los desechos líquidos radiactivos. Algunas muestras contenían mezclas de radioisótopos, como las mostradas en la Figura 8, que son difíciles de analizar, pues el espectro beta suma la contribución de los radioisótopos presentes, más el apagamiento debido a las propiedades químicas y físicas del medio en el que se encuentra el desecho.

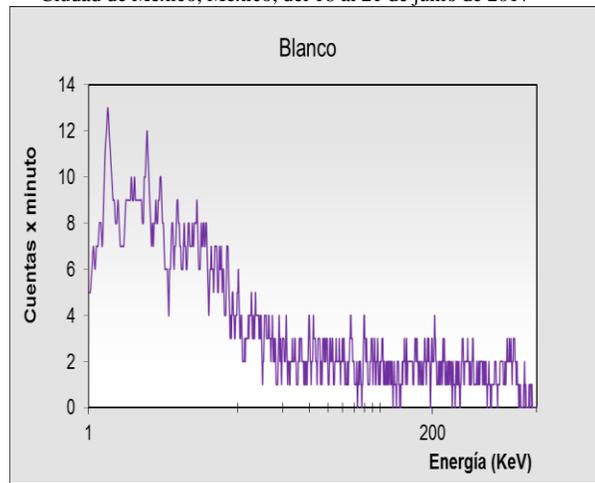


Figura 3. Espectro Beta del fondo natural.

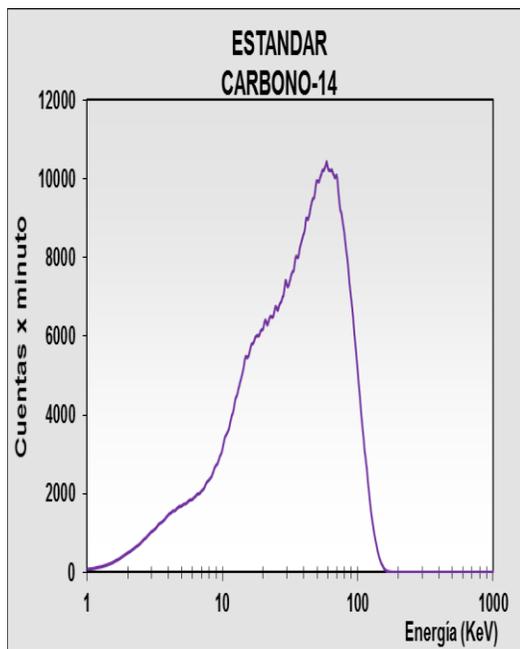


Figura 4. Espectro Beta de C-14.

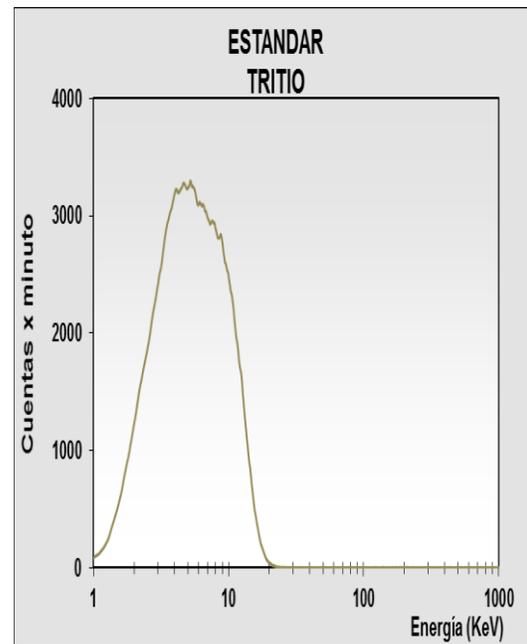


Figura 5. Espectro Beta de H-3.

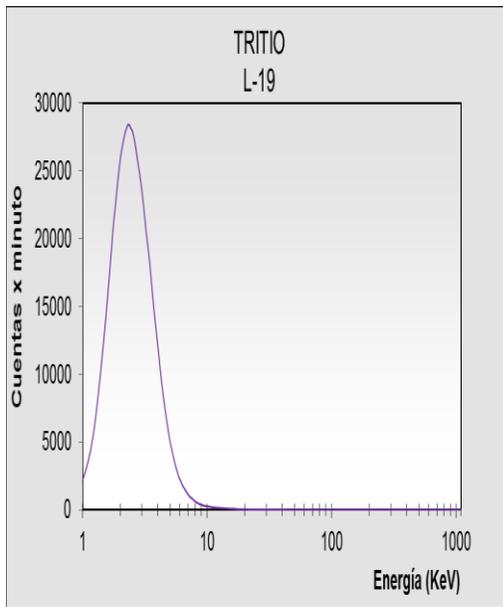


Figura 6. Espectro Beta de muestra L-19.

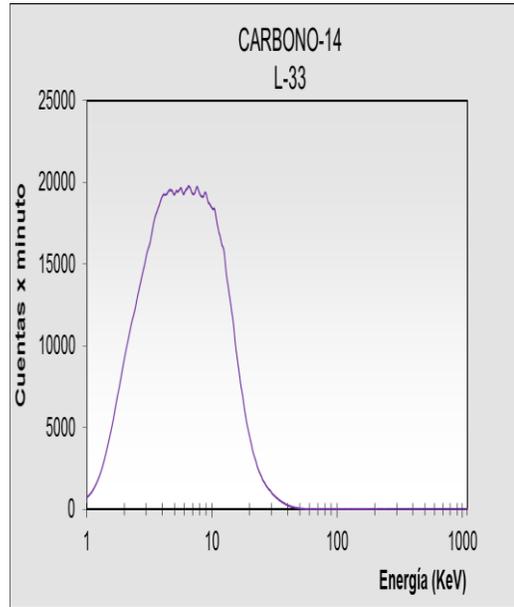


Figura 7. Espectro Beta de muestra L-33.

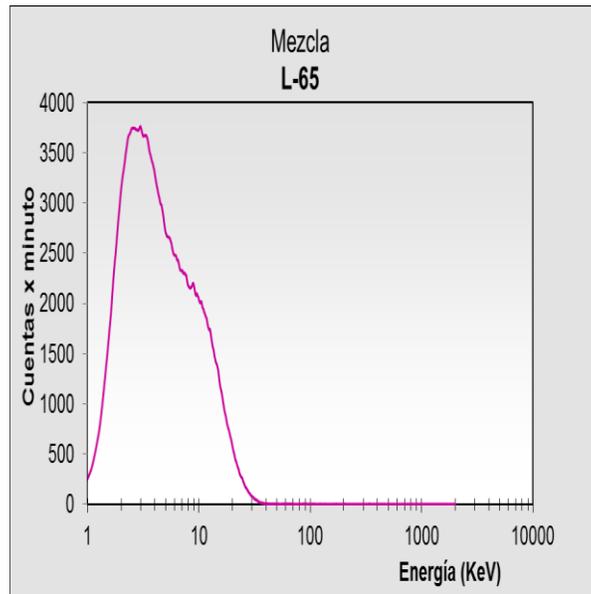


Figura 8. Espectro Beta de muestra L-65.

De acuerdo a la identificación de radioisótopos en los desechos líquidos radiactivos, en el universo de los 56 bidones muestreados se tiene que el 67.86% de los desechos contienen H-3, el 16.07% C-14 y el resto presentan mezclas de radioisótopos aún no identificados (Ver Figura 9).

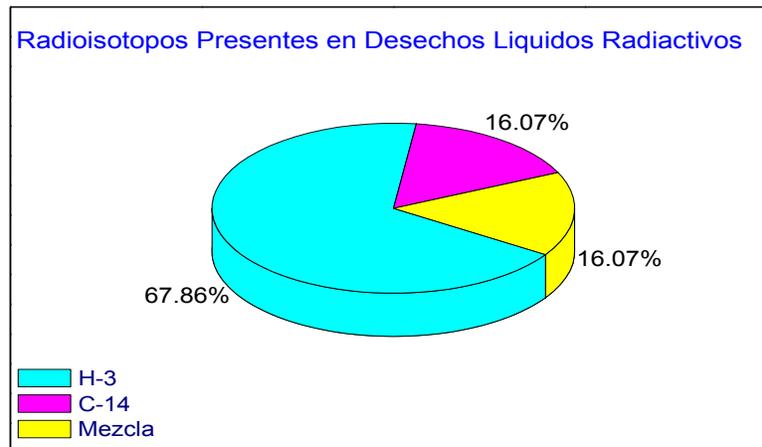


Figura 9. Radionúclidos presentes en los desechos líquidos radiactivos muestreados

Las actividades de los desechos líquidos radiactivos conteniendo únicamente H-3, se distribuyen de la siguiente manera (Ver figura 10): 47.37% posee actividades menores a 100Bq/g, por lo que, de acuerdo con la norma NOM-035-NUCL-2013 [7], estos desechos podrán ser dispensados incondicionalmente. El 52.63% deberán ser gestionados; de éstos el 28.95% poseen actividades entre 100 y 500 Bq/g y el 2.6 % entre 1000 y 1500 Bq/g.

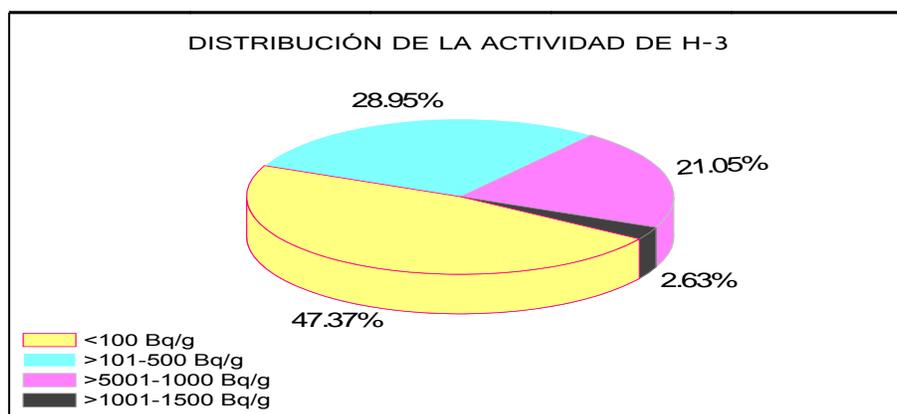


Figura 10. Actividades de H-3 en los desechos líquidos radiactivos muestreados.

3.2 Caracterización Físicoquímica

La figura 11 presenta la distribución de valores de pH de los desechos líquidos radiactivos muestreados: el 21.43% de los desechos son ácidos fuertes ($0 < \text{pH} < 3$), el 60.71% ácidos débiles ($3 < \text{pH} < 5.5$), el 12.5% neutros ($5.5 < \text{pH} < 7.0$) y el 5.36% alcalinos débiles ($7.1 < \text{pH} < 11$).

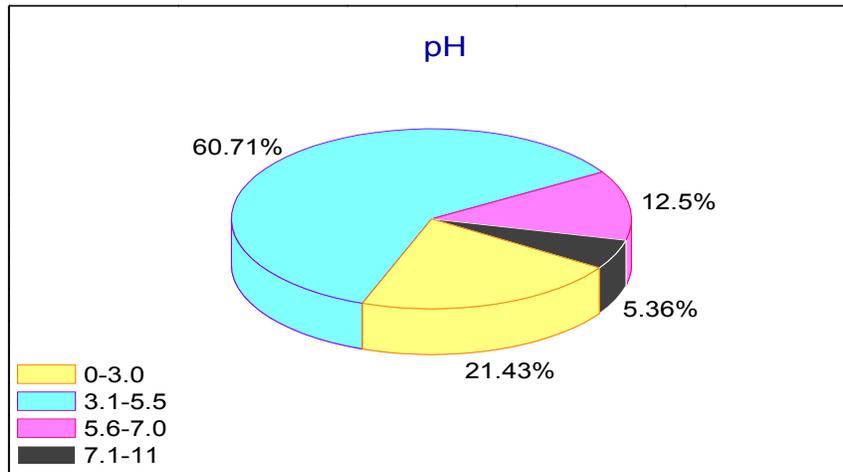


Figura 11. Distribución de valores de pH de los desechos líquidos radiactivos muestreados.

La Figura 12 muestra la densidad relativa de los desechos líquidos radiactivos: el 50% se encuentra en un intervalo de 0.98 y 1.0 g/mL, el 44.64% entre 1 y 1.03 g/mL, y el 5.36% poseen densidades menores a 0.98 g/mL.

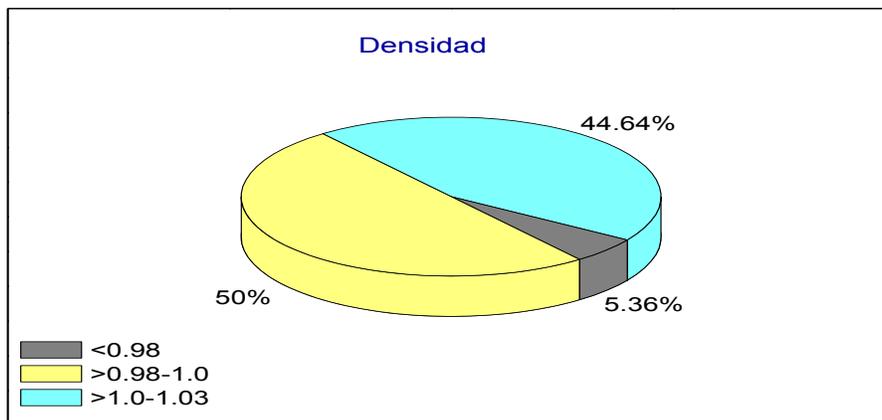


Figura 12. Distribución de valores de densidad de los desechos líquidos radiactivos muestreados.

Respecto a la conductividad, el 21.43% de los desechos líquidos radiactivos poseen conductividades menores a 2 mS/cm, valor semejante al del agua potable; y el 41.07%, está en un intervalo de 10 a 20 mS/cm y el 37.5% entre 2 y 10 mS/cm, estos valores tan altos se pueden asociar a la presencia de sales.

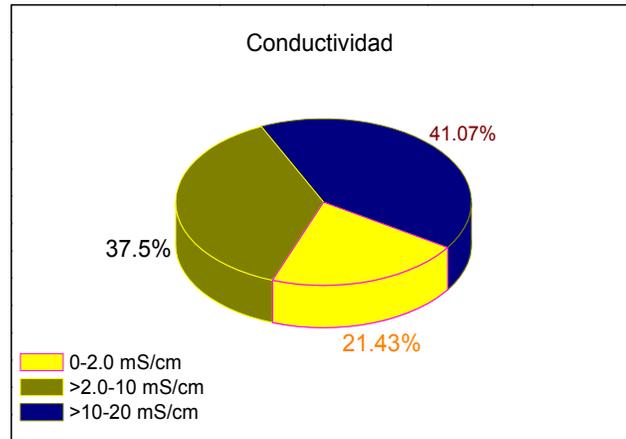


Figura 13 Distribución de valores de conductividad de los desechos líquidos radiactivos muestreados.

La viscosidad de los desechos líquidos radiactivos muestreados presenta la siguiente distribución: el 48 % poseen valores menores a 50 mPa*s, el 25% entre 50 y 100 mPa*s, el 8.9% entre 100 y 150 mPa*s y el 17.86% mayores a 150 mPa*s.

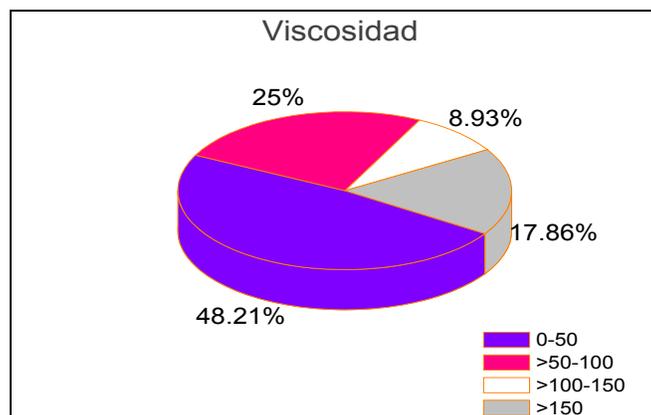


Figura 13 Distribución de valores de viscosidad de los desechos líquidos radiactivos muestreados.

3.2.1 Composición química de desechos líquidos radiactivos

La comparación de los cromatogramas resultantes de los análisis por cromatografía de gases-masas y gases-FID se determinó la composición química de los desechos líquidos radiactivos muestreados de sus componentes más importantes. De acuerdo a la composición química de los compuestos principales de las muestras, éstas se clasificaron en cuatro grupos: el Grupo A está constituido mayoritariamente por ácido acético; el B por ácido acético y dimetilsulfóxido; el C por 2,6-diisopropilnaftaleno y 1,2-etanodiol y el D prácticamente por 2,6-diisopropilnaftaleno (Ver Tabla II) [8].

Tabla II. Agrupación de desechos líquidos radiactivos en función de su composición

Grupo	No. Muestras	Componentes principales
A	3	Ácido acético $\leq 90\%$, 1,2-Etanodiol $\leq 4.0\%$, Fenol $\leq 6.0\%$
B	22	Ácido acético $\leq 60\%$, Dimetilsulfoxido $\leq 32\%$, 2,6-Diisopropilnaftaleno $\leq 7.0\%$
C	30	1,2-Etanodiol $\leq 30\%$, Ácido heptanóico $\leq 5\%$, 1-Butanol $\leq 8\%$, 2,6-Diisopropilnaftaleno $\leq 53\%$
D	1	2,6-Diisopropilnaftaleno $\leq 100\%$

4. CONCLUSIONES

Se realizó la caracterización fisicoquímica y radiológica de desechos líquidos radiactivos de 56 bidones. El dispositivo de muestreo utilizado en este trabajo permite obtener muestras representativas, reduciendo la generación de desechos secundarios y los riesgos por contaminación del personal que realiza el muestreo, y posibles contaminaciones por salpicaduras o derrames por manipulación.

Del total de desechos líquidos radiactivos, 38 muestras contienen H-3; de éstos el 47.36% poseen actividades menores a 100 Bq/g de H-3, que de acuerdo a la NOM-035-NUCL-2013 podrían ser dispensados incondicionalmente y liberados como desechos convencionales.

Los desechos líquidos radiactivos se clasificaron en 4 grupos en función de su composición química: grupo A contiene mayoritariamente ácido acético; el B ácido acético y dimetilsulfóxido; el C 2,6-diisopropilnaftaleno y 1,2-etanodiol y el D 2,6-diisopropilnaftaleno. El 80% de los desechos poseen una conductividad eléctrica > 2.0 mS/cm. El 48.21% de las muestras poseen una viscosidad menor a 50 mS/cm; y el 44.64% de las muestras son al menos 1.03 veces más densas que el agua.

El 94% de los desechos son ácidos, dada su naturaleza corrosiva y su peligrosidad se recomienda que la manipulación para su liberación final se haga al menos entre dos personas, que deberán verificar la integridad del contenedor debido a que los ácidos dan lugar a reacciones fuertemente exotérmicas.

AGRADECIMIENTOS

Se agradece a todo el personal del Departamento de Desechos Radiactivos por su apoyo para la realización de este trabajo, en particular a: Tito Morelos Gutiérrez, Serafín Reyes Gómez, Temístocles Policroniades Rueda, Catalina Beltrán Arias y al Tec. Ángel Juárez Neri por la realización del dibujo del mecanismo de muestreo.

REFERENCIAS

1. Cruz-Castro, A., Galicia-Caballero, F.J., Rivera-Sánchez, A.A., Monroy-Guzman, F., Contreras Hernández, B.E., Zárate Montoya, N., Duarte Alaniz, C., Quintero Ponce, E., Ortiz Oliveros, H.B. "Caracterización de desechos líquidos orgánicos radiactivos", Memorias del XXV Congreso Técnico Científico ININ-SUTIN, ININ, 8 al 10 de diciembre de 2015, México, 95-98.
2. Keith Laurence, Principles of environmental sampling, ACS Professional Reference Book, Washington DC, Estados Unidos, 1987.
3. Monroy-Guzmán, F., Zárate Montoya, N., Hernández-Arce, J., Duarte Alaniz, C., Galicia Caballero, F.J., Quintero Ponce, E., "Informe de la caracterización de desechos líquidos orgánicos radiactivos de la PATRADER: Campañas de muestreo 1^a (2013), 2^a y 3^a (2014). I.D.R(LDR)-03/14", Departamento de Desechos Radiactivos, Laboratorio de Desechos Radiactivos, ININ, México, (2014).
4. Zaharescu Train, "Principles and Applications of Liquid Scintillation Counting. National Diagnostic Laboratory Staff". USA, (2004).
5. IAEA, "Handling and Processing of Radiactive Waste from Nuclear Applications. Technical Reports Series" No. 402, Vienna, (2001).
6. ASTM D1217-12 Standard Test Method for Density and Relative Density (Specific Gravity) of Liquids by Bigham Pycnometer. Book of Standards Volume 05.01.
7. Norma Oficial Mexicana, NOM-035-NUCL-2013. Criterios para la dispensa de residuos con material radiactivo. Diario Oficial, martes 7 de mayo de 2013.
8. Norma Oficial Mexicana, NOM-052-SEMARNAT-2005. Características, procedimiento de identificación, clasificación y listados de los residuos peligrosos.

