

# EL DESARROLLO DE LAS TECNOLOGIAS DE VITRIFICACION PARA LA INMOVILIZACION DE RESIDUOS RADIATIVOS<sup>(1)</sup>

**E. A. MARI**

INTI, CIIM, Laboratorio de Vidrios, Buenos Aires (Argentina).

## RESUMEN

El objeto de este trabajo es plantear la inmovilización de los residuos radiactivos como la mejor respuesta posible al problema de su acumulación dada su peligrosidad y la imposibilidad de eliminarlos. Se analizan los criterios para la selección de sistemas y materiales y las ventajas de la devitrificación. Se sacan de ello algunas conclusiones, en particular referidas al caso de la Argentina.

### Development of vitrification technologies for immobilizing radioactive waste.

The objective of this work is to set out the immobilization of radioactive waste as the best possible answer to the problem of their accumulation because of their danger and impossibility of elimination.

The criteria for the selection of systems and materials are analysed together with the advantages of devitrification. Hence, some conclusions are reached at, which are particularly related to the case of Argentina.

### Developpment des techniques de verification pour l'immobilisation des dechets radioactives

Le présent travail voit dans l'immobilisation des déchets radioactifs la meilleure réponse possible au problème de leur accumulation vu les dangers qu'ils représentent et l'impossibilité de leur élimination. L'auteur analyse les critères de sélection des systèmes et matériels et les avantages de la dévitrification. Il en tire quelques conclusions, en particulier en ce qui concerne le cas de l'Argentine.

### Entwicklung von Technologien zur Prüfung der Fixierung von radioaktiven Rückständen

Gegenstand dieser Untersuchung ist die Frage der Fixierung von Atommüll als die bestmögliche Lösung des Problems der Häufung radioaktiver Rückstände angesichts ihrer Gefährlichkeit und der Unmöglichkeit ihrer Beseitigung. Es werden die Kriterien für die Wahl von Systemen und Stoffen sowie die Vorteile der Entglasung erörtert. Es werden abschließend einige Schlußfolgerungen, speziell in Hinblick auf die Verhältnisse in Argentinien abgeleitet.

## 1. PLANTEO DEL PROBLEMA

La acumulación de residuos radiactivos de diversos orígenes (centrales nucleares, procesos de reprocesamiento, reactores experimentales, aplicaciones industriales, medicinales y otras de radioisótopos, etc.), plantea el problema de su almacenamiento durante períodos de tiempo muy prolongados (cientos a miles de años) en condiciones de máxima seguridad. A nivel mundial, a estos residuos deben agregarse los provenientes de la fabricación de armas nucleares, cuya entidad se desconoce, pero que seguramente debe ser mayor que la de los provenientes de los usos pacíficos de la energía nuclear. Dado que los residuos radiactivos no se pueden eliminar, pues la desintegración nuclear es un proceso fuera de las posibilidades del control humano, la única opción es almacenarlos de forma tal que queden inmovilizados y aislados del medio ambiente hasta que pierdan peligrosidad.

Esta peligrosidad se evalúa desde diversos puntos de vista. Uno es la actividad de los residuos, en base a la cual

se los clasifica en residuos de baja, media y alta actividad. La tabla I muestra, a título ilustrativo, una de estas clasificaciones, que si bien es utilizada por muchos autores, está lejos de ser aceptada universalmente. Ella se refiere a la actividad global de los residuos, que es relativamente sencilla de medir. Sin embargo, y dado que la mezcla de residuos está formada por radioisótopos de muchos elementos de períodos de semidesintegración muy diferentes (ver tabla II), y cuya concentración molar, relativa y absoluta, varía con el tiempo, hay que estimar cómo variará dicha actividad. Si bien la actividad global en un período prolongado de tiempo tenderá a disminuir, pueden presentarse «picos» por la aparición de núclidos radiactivos no presentes inicialmente.

Otro criterio de clasificación es el de la toxicidad, que depende de la interacción de cada radioisótopo con el organismo; en la tabla II se dan los valores de toxicidad para algunos radioisótopos comúnmente presentes en los residuos radiactivos.

La consideración de los datos de las tablas I y II, así como el conocimiento del comportamiento químico de los elementos presentes, es la base para definir un sistema adecuado de almacenamiento y de seguridad frente a eventuales transformaciones geológicas y del medio

(1) Original recibido el 20 de noviembre de 1985.

TABLA I  
CLASIFICACION DE LOS RESIDUOS RADIACTIVOS SEGUN SU ACTIVIDAD

Tipo de residuo	Estado	Denominación*	Actividad	Observaciones
Baja actividad	Líquido Sólido	LALW LAW	Menor de $3.7 \times 10^9$ Bq	No contiene Pu ni transplutónidos; pueden contener algo de U.
Media actividad	Líquido Sólido	MALW MAW	Entre $3.7 \times 10^9$ Bq y $3.7 \times 10^{14}$ Bq	Pueden contener actínidos en pequeñas concentraciones
Alta actividad	Líquido	HAW (HALW)	más de $3.7 \times 10^{14}$ Bq	Contienen actínidos

(\*) Denominación en inglés: A (activity); L (low); H (high); M (medium); W (waste); L (liquid)

TABLA II  
PERIODOS DE DESINTEGRACION Y ABSORCION ANUAL  
MAXIMA ADMISIBLE, EN FORMA SOLUBLE, PARA LA  
POBLACION EN GENERAL, DE ALGUNOS RADIONUCLIDOS  
PRESENTES EN RESIDUOS RADIACTIVOS

Radionúclido	Periodo de semi-desintegración*	Absorción anual máxima admisible**	
		Ingestión/Bq	Inhalación/Bq
Productos de fisión:			
Sr - 90	28.5 a	$1.2 \times 10^4$	$1.1 \times 10^4$
Zr - 97	16.8 h	$5.2 \times 10^5$	$1.1 \times 10^6$
Tc - 99	$2.1 \times 10^5$ a	$9.6 \times 10^6$	$2.0 \times 10^7$
Ru - 106	368 d	$3.6 \times 10^5$	$7.0 \times 10^5$
Cs - 137	30.17 a	$4.4 \times 10^5$	$6.0 \times 10^5$
Ba - 139	83.06 m	s/d	s/d
Ce - 144	248.8 d	$3.6 \times 10^5$	$8.9 \times 10^4$
Sm - 151	93 a	$9.3 \times 10^5$	$5.9 \times 10^5$
Eu - 154	8.8 a	$6.7 \times 10^5$	$3.5 \times 10^4$
Actínidos:			
U - 235	$7.0 \times 10^8$ a	$1.1 \times 10^5$	$4.4 \times 10^3$
U - 238	$4.5 \times 10^9$ a	$1.7 \times 10^4$	$6.6 \times 10^2$
U - 239	23.5 m	s/d	s/d
Np - 237	$2.1 \times 10^6$ a	$9.3 \times 10^4$	37
Np - 239	2.4 d	$3.7 \times 10^6$	$7.8 \times 10^6$
Pu - 239	$2.4 \times 10^4$ a	$1.3 \times 10^5$	15.9
Pu - 240	$6.6 \times 10^3$ a	$1.3 \times 10^5$	15.9
Am - 241	432.6 a	$1.1 \times 10^5$	55.5
Am - 243	$7.4 \times 10^3$ a	$1.3 \times 10^5$	51.8
Cm - 244	18.1 a	$2.1 \times 10^5$	85.1

Notas.— s/d: sin datos;  $1 \text{ Bq} = 1 \text{ s}^{-1} = 2.7 \times 10^5 \text{ } \mu\text{Ci}$

Fuentes: (\*) Tabla de núclidos, Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH/CNEA (1981).

(\*\*) Normas básicas de seguridad radiológica y nuclear, CNEA. Publicación S.I. N.º 11 (1966). (Datos recalculados en Bq).

(CNEA: Comisión Nacional de Energía Atómica, República Argentina).

ambiente, intervenciones humanas, etc. Es evidente que la decisión sobre la adopción de un sistema adecuado ha de tener las más diversas consecuencias, no sólo sobre la sociedad actual, sino también sobre las futuras generaciones, por lo que se trata de un problema único.

## 2. CRITERIOS PARA LA SELECCION DE MATERIALES Y SISTEMAS

El objetivo fundamental de todo sistema de almacenamiento de residuos radiactivos es el de proteger al

hombre y demás seres vivos de las consecuencias directas e indirectas de la radiación; para ello se los debe inmovilizar y aislar del medio ambiente hasta que pierdan peligrosidad.

Inmovilizarlos significa disminuir al mínimo su movilidad, o sea la posibilidad de su migración para impedir que contaminen el medio ambiente incorporándose al mismo o generando en él procesos indeseables.

Aislarlos significa disminuir al mínimo la posibilidad de que cambios producidos en el medio ambiente (temperatura, presión, infiltración de aguas u otros) pueden por cualquier mecanismo, incrementar su movilidad. Los sistemas de aislamiento propuestos y en uso se basan en general en la construcción de sistemas con múltiples interfases (por ejemplo: vidrio/acero/plomo/repositorio natural), para dificultar al máximo la migración hacia el exterior del sistema.

Otros aspectos a contemplar en un sistema de almacenamiento de residuos radiactivos son la disipación térmica y el control continuo de los residuos inmovilizados y de las condiciones del repositorio. En este sentido, el escollo más grave con el que se tropieza es el de la extrapolación de los resultados obtenidos en laboratorio, en períodos de tiempo necesariamente breves, a los tiempos correspondientes a muchas generaciones humanas. El auxilio de disciplinas como la arqueología y la geología es indispensable para poder predecir el comportamiento de materiales y sistemas en períodos de tiempo tan prolongados.

El primer paso del proceso es la etapa de inmovilización de los residuos radiactivos, a la que nos referiremos exclusivamente en lo que sigue. Los residuos deben incorporarse a un medio que impida su movilidad, es decir, su difusión hacia el exterior del mismo, por cualquier mecanismo. Los medios para inmovilizar deben reunir ciertas características, siendo la principal que deben retener a los radioisótopos presentes durante todo el tiempo que sea necesario, impidiendo su migración al medio ambiente. Por lo tanto, se descartan los medios gaseosos y líquidos; los residuos radiactivos deben incorporarse en un medio sólido que cumpla con las siguientes condiciones:

- muy buena estabilidad química, es decir, mínima atacabilidad por el agua y soluciones acuosas de variada composición;
- buena conductividad térmica, para permitir la rápida disipación del calor producido permanentemente dentro del medio inmovilizador por las reacciones nucleares;

- c) buena estabilidad estructural en el tiempo, y frente a variaciones de temperatura y presión;
- d) buena resistencia mecánica;
- e) buena resistencia a la radiación (alfa, beta y gama);
- f) facilidad de fabricación y de incorporación (solubilización) de residuos de composición química compleja (del orden de 50 elementos químicos);
- g) seguridad en el transporte hacia el repositorio definitivo;
- h) posibilidad de admitir una proporción relativamente importante de residuos, compatibles con una densidad de radiación aceptable, para asegurar un volumen mínimo de almacenamiento.

De los materiales sólidos posibles, los metales y los plásticos se descartan por no cumplir uno o varios de los requisitos anteriores (salvo ciertas resinas utilizadas para fijar residuos de muy baja actividad). Los que se han mostrado más adecuados son los materiales cerámicos (en el sentido más amplio de la palabra), en particular los cementos (para residuos de baja actividad) y los vidrios (para residuos de actividad media conteniendo U y Pu y de actividad alta); también se han propuesto materiales cerámicos especiales obtenidos por sinterización, y rocas sintéticas.

### 3. PROCESOS DE VITRIFICACION

La inmovilización de los residuos radiactivos, especialmente los de alta actividad, en un sólido vítreo, está cobrando una difusión creciente y parece ser hasta el momento el método que presenta más ventajas, tanto desde el punto de vista de la seguridad como de la factibilidad a escala industrial. Los residuos líquidos provenientes del reprocesamiento u otros orígenes se deben evaporar y transformar en un residuo sólido; ésta es una operación delicada por el desprendimiento de vapores contaminados. Los residuos sólidos se incorporan, en diversas formas, a una mezcla vitrificable de composición adecuada y se funden, formando un vidrio. El vidrio fundido se cuela en cilindros de acero que luego se cierran soldando la tapa. Los bloques de vidrio así obtenidos pueden contener entre el 5 y el 25% de residuos radiactivos en peso, según los diversos procesos, y quedan listos para su procesamiento ulterior, para lo cual existen diversas variantes; la más común consiste en encamisarlos en plomo, incluirlos en bloques de hormigón y, después de un período de algunos años para que alcancen la temperatura adecuada, trasladarlos al repositorio para su almacenamiento definitivo.

Si bien se han estudiado una enorme variedad de composiciones del vidrio base o matriz, los que han dado mejores resultados hasta el momento son los del tipo borosilicato o aluminoborosilicato, por la posibilidad de fusión a temperaturas relativamente bajas, y su buena resistencia al ataque químico por parte de soluciones acuosas. Estos procesos comenzaron a desarrollarse en la década del 50, pero las primeras publicaciones, sobre experiencias realizadas en EE.UU. Canadá y Checoslovaquia, datan de los años finales de esa década y comienzos de la siguiente. La primera planta funcionó en Gran Bretaña, entre 1960 y 1966; se la denominó FINGAL, funcionó en Harwell, y fundía, en escala piloto, en crisoles

(proceso discontinuo). Los crisoles debían también destruirse e incorporarlos al vidrio. Hasta 1966 se hicieron allí unos 400 kg de vidrio, con un contenido variable de residuos de alta actividad. Se suspendió luego hasta 1972, en que se retomó la vitrificación con el proceso HARVEST; hay una planta piloto que hace bloques de 500 kg de vidrio con un 15 a 20% de residuos, en un proceso semicontinuo. Existe un proyecto de pasar a gran escala con el mismo proceso y vitrificar así todos los residuos de alta actividad existentes en ese país; sin embargo, aún no se ha tomado esta decisión, pues también hay propuestas para trabajar con licencia del proceso francés AVM.

En Francia se vitrifican los residuos de alta actividad desde 1963, en bloques de 10 a 15 kg de vidrio. Se comenzó con proceso discontinuo, fundiendo en crisoles, y en 1978 se inauguró la planta de Marcoule, gestionada por la COGEMA, que es única en el mundo. Si bien hay varios países (EEUU y europeos) interesados en trabajar bajo licencia con el proceso AVM, hasta 1984 no se había concretado ningún contrato al respecto. La planta de Marcoule vitrifica también residuos radiactivos de otros países de la CEE. No se han publicado muchos detalles del proceso AVM. En líneas generales, se sabe que los residuos líquidos de alta actividad se concentran y calcinan en hornos eléctricos rotativos hasta 650°C; los residuos se incorporan a una frita de vidrio de borosilicato, se funden en un crisol de Inconel, calentado por inducción, se afinan (eliminación de burbujas), y se cuegan periódicamente en cilindros de acero inoxidable, en un proceso continuo. Los gases del horno rotativo y del horno de fusión pasan por un burbujeador y un condensador; la solución es reciclada. Los gases no condensables pasan por filtros que retienen los isótopos radiactivos. La planta trata unos 30 l de solución de HAW por hora, que originan unos 20 kg de vidrio (con un contenido promedio del 15% en peso de residuos radiactivos) por hora. Se prepara un cilindro por día, con unos 450 kg de vidrio, de unos 50 cm de diámetro y 1m de altura (aprox. 170 l).

Tratan unas 100 t de vidrio por año, que envasan en unos 200 cilindros, correspondientes a unas 4.000 t de combustible agotado de los reactores. Los cilindros se descontaminan y se dejan 4 años en una pileta con agua, luego se almacenan definitivamente en minas abandonadas.

Recientemente la American Nuclear Society ha discernido un premio «por los logros excepcionales en la tecnología del aislamiento de los residuos nucleares» a los investigadores del Service Ateliers Pilote de l'Établissement CEA de la Vallée du Rhone, que con sus investigaciones a lo largo de 25 años han llevado al desarrollo de un procedimiento industrial exitoso. Actualmente la COGEMA está equipando en Le Hague (Francia) una planta completamente automática, del doble de capacidad de producción que la de Marcoule, y se piensa tratar allí residuos radiactivos de otros países de la CEE.

En la República Federal Alemana se estudiaron varios proyectos, y a partir de 1977 se decidió centrar los esfuerzos en el denominado PAMELA, en los Laboratorios de Investigación Nuclear de Karlsruhe. Se está construyendo una planta demostrativa en Mol (Bélgica), donde ya existe una planta de reprocesamiento que opera para varios países de la CEE. Se hicieron también ensayos piloto con materiales cerámicos especiales de

alúmina-fosfato, pero ahora tienden a imitar al proceso de vitrificación francés, y está en discusión un acuerdo de licencia con la CEA de Francia.

En Italia, URSS, y otros países se tiende también a la vitrificación, pero aún no en gran escala. En Suecia se ha desarrollado un material silicático denominado «Syn-rock» (roca sintética), con muy buenas propiedades de resistencia a la corrosión por el agua, pero aún está en etapa de estudio. En Bélgica y Holanda hay proyectos de plantas de vitrificación.

En los EEUU hay una importante planta de vitrificación en Savannah River; usan un vidrio de borosilicato con alto contenido de  $TiO_2$ , pero que tiene mucha tendencia a desvitrificar. Le agregan hasta un 45% de residuos. Esta planta está lejos de tener capacidad para procesar todos los residuos radiactivos de ese país, pero aún no se ha tomado una decisión, a nivel gubernamental, sobre el procedimiento a seguir a escala nacional. El problema es de gran envergadura pues es el país que posee mayor cantidad de residuos radiactivos en piletas de agua, y depósitos en zonas desérticas y minas abandonadas.

Finalmente, en Canadá se hace vitrificación a escala piloto; se trata de uno de los primeros países que estudió estos procedimientos, pero aún no hay decisión de implantarlos a escala industrial. En Japón, finalmente, los procedimientos de vitrificación son objeto de intensos estudios y hay una planta piloto en funcionamiento. En la India se desarrolló un proceso especial de vitrificación, denominado PUREX, con vidrio con alto contenido de óxido de plomo; ello se debe al elevado contenido de sulfatos en los líquidos de alta actividad provenientes de las plantas de reprocesamiento.

Como puede apreciarse, el proceso de vitrificación, con características diferenciadas adaptadas a cada caso particular, se está difundiendo en todo el mundo, aceptándose como la mejor de las soluciones encontradas hasta el momento para inmovilizar los residuos radiactivos de alta actividad.

#### 4. CARACTERISTICAS DE LOS VIDRIOS UTILIZADOS

##### 4.1. Composición química

En la tabla III se recopilan las composiciones químicas típicas de algunos vidrios base utilizados para inmovilizar residuos radiactivos de alta actividad. Como puede observarse, las mismas varían dentro de límites bastante amplios, tanto cualitativa como cuantitativamente, pero predominando los vidrios de borosilicatos y de fosfatos. Los vidrios cerámicos están comenzando a investigarse, y a ellos nos referiremos más adelante.

Los vidrios de borosilicatos son los únicos que han tenido hasta ahora aplicación en escala industrial para estos fines. La razón de ello es que el agregado de  $B_2O_3$  entre un 9 y un 20% a un vidrio de silicato mejora la resistencia hidrolítica, disminuye la temperatura de fusión, y coadyuva a la disolución de otros óxidos. Algunos componentes cumplen una función específica, como el  $TiO_2$ , que se agrega para disminuir la volatilización del  $Cs_2O$ .

Los vidrios de fosfatos figuran entre los primeros que se desarrollaron en escala de laboratorio en varios países;

TABLA III

#### COMPOSICIONES QUIMICAS TÍPICAS DE VIDRIOS BASE PARA INMOVILIZAR RESIDUOS RADIATIVOS (% en peso)

Tipo de vidrio Óxidos	Borosilicato	Fosfato	Cerámico (fase cristalina celsiana)
Oxidos formadores:			
$SiO_2$	30 - 60	0 - 20	20 - 40
$B_2O_3$	9 - 20	0 - 15	0 - 10
$P_2O_5$	--	40 - 70	--
Oxidos intermedios:			
$Al_2O_3$	0 - 2	5 - 40	10 - 20
$TiO_2$	0 - 8	--	0 - 5
$Fe_2O_3$	--	5 - 40	--
Oxidos modificadores:			
CaO	0 - 5	--	0 - 10
BaO	--	--	10 - 20
$Li_2O$	0 - 5	--	0 - 10
$Na_2O$	0 - 20	0 - 30	0 - 5
ZnO	0 - 20	0 - 5	0 - 5
PbO	--	0 - 30	0 - 5

si bien presentan una muy buena capacidad de disolución de los residuos radiactivos (en particular del  $MoO_3$ ), y sus temperaturas de fusión son favorables bajas, su resistencia al ataque por soluciones acuosas no es muy buena, y son altamente corrosivos en estado fundido, lo que podría acarrear dificultades en escala industrial. Por tal motivo los vidrios fosfatos han sido prácticamente dejados de lado.

Como se mencionó, el bloque de vidrio final contiene entre un 5 y un 25% en peso de residuos radiactivos; la composición química de estos últimos puede ser de lo más variada, según su origen y el tiempo transcurrido desde su formación. Por lo tanto, el bloque de vidrio final presenta una composición química extremadamente compleja, con más de 30 ó 40 componentes.

##### 4.2. Viscosidad

La viscosidad de los vidrios fundidos es un parámetro de fundamental importancia tecnológica. Los vidrios no tienen un punto de fusión definido; su viscosidad varía en forma continua y gradual con la temperatura, entre la que corresponde a su punto de ablandamiento ( $10^{7.5}$  dPa.s), hasta  $10^2$  dPa.s o menos, a altas temperaturas. Lo importante es la determinación de la curva completa viscosidad vs. temperatura, de la cual pueden deducirse las temperaturas más adecuadas para llevar a cabo los procesos de conformado, en particular el colado. Es habitual indicar la temperatura para la cual la viscosidad tiene valor de  $10^2$  dPa.s; para los vidrios de borosilicatos está entre 1.200 y 1.500°C, y para los vidrios de fosfatos entre 1.000 y 1.400°C. Es importante que la temperatura de fusión del vidrio no sea demasiado elevada, para evitar la volatilización de componentes tales como el  $Cs_2O$  y el  $RuO_2$ .

### 4.3. Resistencia a la corrosión por soluciones acuosas.

Los mecanismos de ataque químico de los vidrios son sumamente variados, dependiendo de la composición y la estructura del vidrio, de la naturaleza del agente atacante, de la temperatura, del estado de la superficie, del flujo de la solución sobre la superficie, y del tiempo de contacto. Los vidrios de silicatos son en general muy resistentes al ataque por el agua, por los ácidos de cualquier concentración, y por los álcalis diluidos. Las únicas sustancias que los atacan considerablemente son el ácido fluorhídrico en cualquier concentración, el ácido fosfórico concentrado, y los álcalis concentrados, especialmente en caliente. Los vidrios de fosfatos, como ya se mencionó, son muy poco resistentes al ataque por soluciones acuosas.

En el tema particular que nos ocupa, el concepto de «resistencia a la corrosión por soluciones acuosas» cobra un significado particular, pues los bloques de vidrio conteniendo residuos radiactivos colocados en repositorios naturales deben resistir el ataque de dichas soluciones (aguas naturales de diversa composición), durante cientos o miles de años, por lo menos al punto de que no se incorporen a las aguas, y por lo tanto al medio ambiente, radionúclidos que por su radiactividad o su toxicidad química puedan ser nocivos para la población y para los seres vivos en general. Dada la importancia de este tema, le dedicaremos una atención más detallada.

#### 4.3.1. LIXIVIACION POR SOLUCIONES ALCALINAS

El mecanismo consiste en varias etapas. En la primera se produce la rotura de los puentes de oxígeno Si - O - Si y B - O - B, formándose grupos terminales -Si-OH y -B-OH, así como  $-\text{Si-O}^-$  y  $-\text{B-O}^-$ . En la segunda se produce la disolución de los grupos mencionados, en forma de ácidos poliortosilícicos y poliortobóricos. Finalmente, los silicatos y boratos formados sobre la superficie se disuelven. Este mecanismo explica la influencia de dos factores clave en el ataque alcalino: la concentración de  $\text{OH}^-$  y la agitación o flujo de la solución sobre la superficie. Si hay agitación, el ataque se hace más rápido, porque se eliminan de la superficie los productos de la reacción. Si el líquido es estático sobre la superficie, el ataque se hace más lento, porque los productos de reacción se acumulan en la superficie, aunque sin llegar a formar una película protectora adherente. Para una temperatura dada, y con flujo de la solución sobre la superficie, el ataque alcalino (medido por ejemplo en pérdida de peso por unidad de superficie) procede linealmente con el tiempo, lo que indica una disolución progresiva y constante.

La composición del vidrio ejerce una influencia decisiva en la lixiviación por soluciones alcalinas. Los vidrios de borosilicatos térmicos comunes se atacan un 30 a un 50% más de los vidrios silicatos comunes. Los vidrios con altos porcentajes de  $\text{ZrO}_2$  (15 a 20%) son muy resistentes a los álcalis; también actúa favorablemente la presencia de  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y óxidos de los lantánidos. En cuanto a la solución de ataque, se ha determinado que una mezcla de carbonatos e hidróxidos alcalinos es más corrosiva que una solución pura de un hidróxido.

#### 4.3.2. LIXIVIACION POR SOLUCIONES ACIDAS

El mecanismo básico es un intercambio iónico entre los iones  $\text{H}_3\text{O}^+$  de la solución y los cationes monopositivos  $\text{M}^+$  del vidrio. En este caso no hay destrucción de la red; los iones hidronio reemplazan a los  $\text{M}^+$  en sus sitios, de manera que en la superficie del vidrio se forma una capa de ácido silícico hidratado, cuyo espesor puede llegar a varias décimas de  $\mu\text{m}$ . Esta capa protege al vidrio de un ulterior ataque, ya que la prosecución del mecanismo sólo puede realizarse por difusión de los iones a través de la capa. Para una temperatura dada y con flujo de la solución sobre la superficie, el ataque ácido procede parabólicamente con el tiempo, disminuyendo gradualmente de intensidad.

La influencia de la composición del vidrio no es tan importante aquí como en el caso del ataque alcalino, pues una vez formada la capa protectora, todas las superficies se asemejan entre sí. Con todo, los vidrios de borosilicatos se atacan apreciablemente menos que los de silicatos. La composición de la solución tampoco tiene una gran influencia. La película de ácido silícico hidratado es muy fácilmente eliminada por soluciones alcalinas, que la disuelven formando silicatos solubles. Por lo tanto, el peor ataque que puede sufrir un vidrio es la acción alterada de ácidos y álcalis.

#### 4.3.3. LIXIVIACION POR EL AGUA O SOLUCIONES ACUOSAS MUY DILUIDAS

El mecanismo del ataque hidrolítico de los vidrios es la superposición de varios procesos primarios, dependiendo de una serie de factores que actúan en forma simultánea: la composición del vidrio, el estado y composición de su superficie, la temperatura, el tiempo de contacto, la presencia de sales disueltas, la relación superficie/volumen, y el flujo del líquido sobre la superficie.

A bajas temperaturas, el proceso primario predominante es el de intercambio iónico  $\text{M}^+/\text{H}_3\text{O}^+$ ; como resultado del mismo, el agua se hace alcalina, por disminución de la concentración de los iones  $\text{H}_3\text{O}^+$ . Dado que esta última, a temperatura ambiente, es sumamente pequeña, el proceso de intercambio y la formación de la capa protectora, descritos en el ataque ácido, tienen lugar en muy pequeña proporción. Si no hay flujo del líquido sobre la superficie, o si éste es muy lento, el ataque se va transformando paulatinamente en un ataque alcalino, disolviéndose la capa protectora, e incrementándose la lixiviación de los componentes.

A temperaturas más altas, particularmente por encima de los  $80^\circ\text{C}$ , tiene lugar un proceso enteramente diferente: el ataque hidrolítico de los puentes de oxígeno, que lleva a la disolución de moléculas de ácido silícico, y por lo tanto a una mayor lixiviación.

La composición del vidrio es muy importante; la presencia del  $\text{B}_2\text{O}_3$  (vidrios de borosilicatos) incrementa en varias veces la resistencia a la lixiviación, así como la de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$  y óxidos de los lantánidos. La composición de la solución tiene efectos diversos, según cuáles sean los aniones y cationes presentes.

En experiencias de ataque hidrolítico de larga duración, se ha constatado que se produce el desprendimiento de la capa protectora de ácido silícico hidratado al alcanzar un dado espesor. Este efecto es de difícil predicción, y

se presenta generalmente cuando se alterna la acción de capas estáticas de solución con su flujo sobre la superficie. La capa protectora se desprende en forma de escamas muy delegadas, y la superficie del vidrio vuelve a sufrir un ataque más intenso, hasta que se forme una nueva capa protectora. El espesor estable de esta capa es muy variable, dependiendo de las condiciones del ataque y de la composición del vidrio.

Por último, un factor que debe tenerse en cuenta al evaluar los resultados de un ataque a la superficie de un vidrio por soluciones acuosas de cualquier tipo, es la relación superficie/volumen de la solución. Cuanto mayor sea esta relación, con mayor intensidad se producirá el ataque, y mayor será la concentración en la solución atacante de los componentes del vidrio. Esta es la razón por la cual la presencia de fisuras, grietas, resquebrajaduras u otras imperfecciones que aumenten el área superficial, colaboran en el aumento de la intensidad del ataque, en relación con una superficie lisa.

#### 4.3.4. CRITERIOS DE EVALUACION Y DE EXTRAPOLACION DE LOS RESULTADOS

Todo método de ensayo de la resistencia de un vidrio para inmovilización de residuos radiactivos frente al ataque por soluciones acuosas debe cumplir con dos requisitos: reproducir lo más fielmente posible las condiciones que imperarán durante su depósito en un repositorio geológico dado, y permitir la extrapolación de los resultados a tiempos muy prolongados ( $10^3$  -  $10^4$  años como mínimo).

Desde los primeros ensayos sobre la resistencia química de los vidrios llevados a cabo por Lavoisier hasta hoy, pasando por los estudios arqueológicos sobre la durabilidad química de los más antiguos vidrios y esmaltes vítreos fabricados por el hombre (ca. 4000 A.C.) y las investigaciones geológicas sobre el metamorfismo de los vidrios naturales (por ej. obsidianas), se ha acumulado una notable cantidad de información sobre estos materiales, que permite predecir cualitativamente su comportamiento con una relativa seguridad. Asimismo, a partir del auge de la fabricación automática de objetos de vidrio (fines del siglo pasado), se han desarrollado diversos métodos para medir cuantitativamente la intensidad del ataque en condiciones especificadas. Muchos de estos métodos están hoy normalizados y sirven de base para el ensayo, evaluación y clasificación de los vidrios comerciales.

Sin embargo, la información acumulada y los métodos existentes, con toda la importancia que tienen para encarar correctamente el problema, no son suficientes en el caso de los vidrios para inmovilización de residuos radiactivos, cuya compleja composición hace que deban considerárselos como nuevos materiales, poco estudiados hasta el momento. Si a este hecho se suma la trascendencia que puede tener para las próximas generaciones la correcta selección de un material para inmovilizar los residuos radiactivos, se comprende la importancia que adquieren los métodos de ensayo y los criterios de evaluación de los resultados y su extrapolación al futuro.

Existen distintos métodos propuestos para ensayar la resistencia a la corrosión por soluciones acuosas de los vidrios para inmovilización de los residuos radiactivos,

muy diversos entre sí, y se está muy lejos de una uniformidad de criterios con respecto a los mismos. Uno de los problemas es la cantidad de variables a tener en cuenta: composición del vidrio, composición de la solución de ataque, temperatura, tiempo, solución estática o flujo, relación superficie/volumen, estado de la superficie, influencia de la radiación (fenómenos de radiolisis). Para la extrapolación a largos períodos se usan fórmulas del tipo:

$$C = a.t^{1/2} + b.t$$

típicas del proceso de difusión; esto lleva en períodos muy largos a valores constantes de la cesión  $C$ , pero en la práctica hay que ajustar los valores experimentales a los calculados, ya que  $C$  es siempre mayor, por diversas causas. Todas las teorías suponen procesos estacionarios en tiempos geológicos, pero no tienen en cuenta fenómenos de tipo mecánico como desprendimiento de las capas alteradas, influencia de las fisuras, etc., ni tampoco problemas de separación de fases, o cristalización (desvitricación). Estos últimos fenómenos son muy importantes y difíciles de predecir; en principio la desvitricación puede llevar a mayores cesiones.

#### 4.4. Resistencia mecánica

El problema de evaluar la resistencia mecánica de un objeto de vidrio es extremadamente complejo y su discusión cae fuera de los límites de este artículo. Más que la composición química, influyen notablemente en esta propiedad el estado de la superficie, la presencia de tensiones permanentes, la homogeneidad y la temperatura. En el caso de los vidrios para inmovilización de residuos radiactivos, es usual llevar a cabo ensayos de impacto sobre probetas preparadas en laboratorio con la subsiguiente evaluación de la fragmentación, pero la interpretación de los resultados no siempre es sencilla. Menos aún la extrapolación de los mismos a condiciones distintas de las de la experiencia y las previsiones que puedan hacerse en base a los mismos. Mencionaremos sólo un aspecto de las dificultades: el «efecto tamaño», típico en los materiales frágiles. Sólo muy recientemente se ha encargado el estudio de este problema con metodología científica, con base en la fractomecánica.

#### 4.5. Conductividad térmica

Este parámetro es importante para calcular la disipación, en función del tiempo, del calor generado en el bloque de vidrio como consecuencia de las reacciones nucleares que tienen lugar en su seno.

Dado el carácter de este fenómeno en el vidrio (en parte por conducción y en parte por radiación, según la temperatura), su medición es relativamente compleja, y es difícil comparar resultados obtenidos por diversos métodos. Se trata de un parámetro relativamente poco sensible a la composición; sus valores van de 1,4 (vidrio de sílice) a  $0,9 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$  para vidrios comunes sódico-calcicos. Los vidrios de borosilicatos presentan valores entre 1,2 y  $1,4 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$  entre 500 y 900K.

#### 4.6. Resistencia a la irradiación

Los vidrios son materiales que en general presentan

muy buena estabilidad frente a la radiación  $\epsilon$ ,  $\beta$  y  $\gamma$ , aún en intensidades importantes. El efecto más visible es el oscurecimiento gradual por formación de centros de color (proceso que se revierte por calentamiento), pero no se han observado procesos importantes de degradación estructural. La variación de la densidad, después de una irradiación de  $10^{18} \alpha. g^{-1}$ , es menor del  $\pm 1\%$ . La absorción de radiación lleva a un incremento de la energía interna, entre 80 y  $400 J.g^{-1}$ , para cualquier tipo de vidrio. Se considera que la liberación súbita de esta energía no puede tener ningún efecto serio sobre el producto. La radiación muy intensa puede producir cambios locales de estructura por desplazamientos atómicos, que podrían influir en el proceso de corrosión; sin embargo, no se encuentran en la bibliografía datos cuantitativos a este respecto. La transmutación de un elemento en otro podría dar lugar a la aparición de fases cristalinas o a la amorfización de las ya presentes; estos efectos, sin embargo, son inapreciables en experiencias de laboratorio.

#### 4.7. Desvitrificación

Se denomina desvitrificación al proceso por el cual un material vítreo experimenta un ordenamiento cristalino en algún grado, apareciendo una o varias fases cristalinas, según la composición. Tradicionalmente la desvitrificación ha sido un fenómeno temido por los vidrieros, ya que disminuye la calidad del material producido. Actualmente se fabrican vidrios para diversas aplicaciones en los cuales se lleva a cabo una cristalización controlada, y que se los denomina genéricamente «vidrios cerámicos». En el caso de los vidrios para inmovilización de residuos radiactivos, puede ocurrir la cristalización si la temperatura, durante el largo período de almacenamiento, supera la temperatura de transformación. La separación de fases cristalinas sería en estos casos desfavorable, porque empeoraría la resistencia al ataque químico y la resistencia mecánica, al mismo tiempo que podría crear concentraciones locales de radionúclidos con el consiguiente peligro de incrementos locales de temperatura.

Se han desarrollado vidrios cerámicos (e inclusive materiales cerámicos obtenidos por el proceso clásico de sinterizado), con la idea de estudiar la posibilidad de su aplicación a la inmovilización de residuos radiactivos. Estos estudios están en curso de realización en diversos países, pero puede presumirse que la estructura cristalina (ordenada) de estos materiales puede limitar, cualitativa y cuantitativamente, los diversos elementos u óxidos de los mismos que puedan incorporarse.

#### 5. CONCLUSIONES

En el estado actual del desarrollo tecnológico, los vidrios, y en particular los del tipo borosilicato, aparecen como los candidatos preferidos para inmovilizar residuos radiactivos de la más variada composición. Su capacidad para disolver óxidos y otros compuestos de la mayor parte de los elementos, junto a la facilidad y bajo costo de su fabricación, hacen que, por el momento, aparezcan como los materiales más adecuados. Son, por otra parte, los únicos utilizados hasta ahora en escala industrial.

Es obvio que en Argentina y otros países con desarrollo nuclear similar, este tema debe ser encarado a breve plazo. La acumulación de residuos de alta actividad de las centrales nucleares en funcionamiento y de las que se proyectan para el futuro, así como los provenientes de reactores experimentales, etc., exige la implementación de un sistema adecuado de inmovilización de los mismos. Para ello no parece imprescindible, en principio, adquirir tecnología en el exterior, pero sí sería necesario encarar un estudio del tema en profundidad, para elegir el sistema más apropiado al tipo de nuestros residuos radiactivos y a nuestros requisitos de seguridad. Sería necesario llevar a cabo una recopilación de bibliografía e información a nivel mundial (ya se ha dado inicio a este trabajo), y dado que muchos de los aspectos de los procesos utilizados son secretos, habría que realizar una cantidad importante de ensayos a nivel de laboratorio y de planta piloto, así como poner a punto métodos adecuados para ensayar los productos obtenidos y acordar criterios de evaluación de los resultados. Se trata de un tema muy complejo, indudablemente, pero la existencia en la Argentina de laboratorios especializados en los distintos aspectos del proceso permite afirmar que es posible un desarrollo tecnológico autónomo en este campo. Los trabajos que ya han comenzado a realizarse sobre el tema deben, por lo tanto, estimularse y ampliarse, así como debe incrementarse la formación de los recursos tecnológicos necesarios para desarrollar estos procesos.

Diremos finalmente que en Argentina se ha localizado y estudiado una formación granítica en la zona de Gastre, provincia del Chubut, con características que la harían apta como repositorio definitivo.

#### BIBLIOGRAFIA

1. BONNIAUD, R.; PACAUD, F. y SOMBRET, C.: Quelques aspects du comportement de radioéléments confinés à long terme sous forme de verre ou de produit à forte phase vitreuse, *Verres et Réfract.* 29 (1975) 1, 25-33.
2. CHIKALLA, T.D. (Editor): Ceramics in nuclear waste management, *Proc. Symp. Cincinnati (Ohio), Technical Information Center, EE.UU.* (1979).
3. HARVEY, K.B. y JENSEN, C.D.: An intercomparison of leach-testing methods and the effects of waste-form composition on test type and duration, *Nucl. Chem. Waste Management* 3 (1982) 1, 43-50.
4. I.A.E.A.: *Tech. Rep. Ser. N.º 187* (1979).
5. KELLEY, J.A.: Evaluation of glass as a matrix for solidification of Savannah River plant waste, *Du Pont de Nemours, EE.UU.* (1975).
6. LUTZE, W.; BORCHARDT, J. y DE, A.K.: Characterization of glass and glass ceramic nuclear waste forms, en Mc Carthy (Editor): *Scientific basis for nuclear waste management*. Vol. 1 (1979), Edit. Plenum Publishing Corp., New York, 69-81.
7. MALOW, G.; MARPLES, J.A.C., y SOMBRET, C.: Thermal and radiation effects on properties of high level waste products, en: Simon, R. y Orłowski, S. (Editores). *Radioactive waste management and disposal*, Luxemburgo (1980), 341-359.
8. M.C.C. (Materials Characterization Center): *Nuclear waste materials handbook. Waste form test methods*. P.N.L.; Richland (1980-81).

9. MUKERJI, J.: Work done at CGCRI on fixation of high level atomic wastes in glass for ultimate disposal. *Cent. Glass Ceram. Res. Inst. Bull. (India)*, 22 (1975) 4, 152-159.
10. ROUBORT, J.L. y MATZKE, H.J.: The effect of composition and radiation on the fracture of a nuclear waste glass, *Mat. Sci. Eng.* 58 (1983) 2, 229-237.
11. TEMPEST, P.A.: A comparison of borosilicate glass and synthetic minerals as media for the immobilisation of high-level radioactive waste, *Nuclear Technology* 52 (1981) 415-425.
12. PAHISSA, M.; RAMALLO, T.; IPOHORSKI, M.; PALACIOS T.; MARI, E. y HENSE, C.: Primeros Ensayos vinculados a la vitrificación de residuos líquidos de alta actividad, *Actas XII Reunión Anual de la AATN (Asociación Argentina de Tecnología Nuclear)*, Buenos Aires (1984).