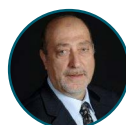


ADSORCIÓN DE TRITIO POR ESTRUCTURAS DE CELULOSA



DR. RAMÓN GRAU GIRONA
Director Técnico
NUCLEANTECH, S.L.



SERGIO TUSET MÉNDEZ
NUCLEANTECH, S.L.



RUBÉN HORTIGÜELA MARTÍNEZ
Ex Jefe de Lab. Radioquímica
CN ASCÓ

INTRODUCCIÓN

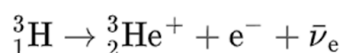
En las operaciones nucleares que se realizan en una NPP es preciso tratar diferentes isótopos generados en las diferentes reacciones nucleares. Estas operaciones se realizan mediante técnicas muy contrastadas (Resinas de intercambio, adsorbentes específicos.) con resultados válidos. Pero hay un isótopo que se resiste a un tratamiento específico y eficaz. Es el tritio. Se han propuesto, desarrollado e implementado diferentes técnicas para su separación de los efluentes operacionales con resultados válidos, pero de aplicación compleja y delicada (bajas temperaturas, elevado consumo energético...).

Esta presentación pretende exponer las conclusiones del trabajo experimental realizado por Ramon Grau Girona (NUCLEANTECH) y Rubén Hortigüela Martínez (NPP Ascó) durante tres años en una Central Nuclear PWR, durante el período 2020-2023. En esta serie de experimentos realizados se ha puesto en evidencia la adsorción de tritio por parte de terminadas estructuras de celulosa. A partir de una cinética de adsorción y mediante filtración, se ha retirado la celulosa tritiada y se ha constatado la disminución de la actividad de la disolución debida al tritio. El siguiente trabajo pretende exponer los diferentes procesos experimentales,

correspondientes a esta primera fase, junto con sus resultados.

El tritio. Proceso de generación

El tritio es un radioisótopo del hidrógeno. Tiene un núcleo formado por un protón y dos neutrones con una masa atómica cercana a 3. Tiene una vida media de 12,3 años y aunque el tritio es un emisor puro, solo emite partículas β de baja energía con un valor medio de 5,69 keV. transformándose en un núcleo estable de helio.



Este hecho es relevante, puesto que solo emite partículas beta y no radiación gamma, lo cual hace posible el apantallamiento de la radiación originada por tritio mediante métodos más sencillos (metacrilato, plástico de alta densidad).

Su capacidad de intercambio con el hidrógeno presente en la molécula de agua hace que su separación sea problemática y difícil.

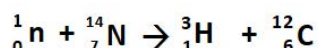
PROPIEDADES CARACTERÍSTICAS DEL TRITIO

Vida media	12,32 años
Constante Decaimiento	1,783 E-9 segundos
Modo desintegración	β (100%)
Energía máxima partículas β	18,59 KeV
Energía promedio partículas β	5,69 KeV
Radiación gamma	No emite
Sección eficaz neutrones térmicos	0,52 milibarns
Sección eficaz neutrones resonancia	0,23 milibarns

Fuente: IAES, NUDA T2 Nuclear Data Tables.

Procesos de generación

El tritio lo podemos encontrar en la naturaleza, si bien en proporciones muy bajas. En concreto se produce en la ionosfera y se produce por la radiación cósmica, según la siguiente reacción;



Pero el origen del tritio es básicamente antropogénico. Lo producen las actividades humanas, en especial los reactores nucleares. En este sentido cabe destacar un tipo de reactores llamados CANDU. Este reactor tiene como principal característica la utilización del agua pesada como moderador y el uranio natural como combustible. La captura neutrónica por parte del deuterio origina tritio. Por este procedimiento se generan de 1 a 2 Kg / GWt-año.

Otra fuente, son los reactores PWR. Estos reactores, de amplia implantación en Europa, producen tritio por activación

neutrónica del refrigerante (agua) y de una serie de reacciones de captura y de fisión que acontecen en el núcleo del reactor y que se exponen de forma resumida a continuación.

Los átomos de tritio producto de las reacciones nucleares ternarias de fisión y de activación, son inestables y se combinan entre si para producir tritio gas. Como el hidrógeno estable, reacciona con el O_2 para formar agua tritiada (T_2O). A su vez el agua tritiada establece el producto iónico en disolución, generando especies tritiadas como hidroxilos tritiados (OT^+) y protones tritiados (T^+).

El tritio se produce en primer lugar en un reactor ligero por reacciones ternarias de fisión, en segundo lugar, por reacciones de activación neutrónica del boro (usado en las barras de control o cuando es usado como agente químico moderador en el refrigerante), en tercer lugar, por reacciones de activación neutrónica con el Li^7OH usado como regulador del pH y en cuarto lugar por activación neutrónica del deuterio presente en el agua natural del refrigerante. En la **Tabla 1** se exponen las diferentes reacciones que generan

Reacciones Nucleares	Rendimiento proporcional reacción (%)	Tipo reacción neutrónica	Sección Eficaz (barns)
${}^1H(n,\gamma){}^2H$	99.99	Térmicos	0.332
${}^2H(n,\gamma){}^3H$	0.0115	Térmicos	0.52 mb
${}^{10}B(n,\alpha){}^7Li$	19.9	Térmicos	3840 b
${}^{10}B(n,{}^3H){}^8Be$	19.9	Rápidos	42 mb
${}^{10}B(n,2\alpha){}^3H$	19.9	Rápidos	45 mb
${}^{11}B(n,{}^3H){}^9Be$	80.1	Rápidos	15 mb
${}^6Li(n,\alpha){}^3H$	7.6	Térmicos	941
${}^7Li(n,n\alpha){}^3H$	92.4	Rápidos	330 mb
${}^7Li(n,{}^5He){}^3H$	92.4	Rápidos	55 mb
${}^{235}U(n,fission){}^3H$	---	Térmicos	0.01% of fission rate

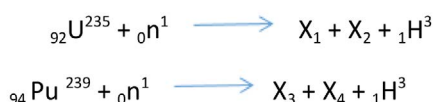
Tabla 1. Principales reacciones nucleares relacionadas con el tritio.

tritio en un reactor PWR, así como su participación en el efluente operacional.

Reacciones ternarias de fisión

Las reacciones ternarias de fisión son uno de los principales mecanismos de formación de tritio en un reactor de agua ligera, pero su contribución está disminuida por la eficacia del revestimiento de combustible y la estanqueidad de las barras. La tasa de liberación de tritio en los reactores de agua ligera que utilizan como combustible UO_2 y revestimiento de zircaloy es aproximadamente la misma 9.10^{-5} a 2.10^{-3} átomos de tritio/ fisión de átomo de U^{235} . Independientemente de la tasa de producción de tritio sólo una pequeña cantidad difunde fuera del combustible y del revestimiento hacia el refrigerante. El material utilizado para el revestimiento del combustible determina la cantidad de tritio generado. En un reactor PWR se estima del orden de 10^{-3} Ci/MW.día.

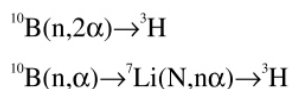
Las reacciones ternarias de fisión producidas por el ${}_{92}\text{U}^{235}$ y el ${}_{94}\text{Pu}^{239}$ generan fragmentos de fisión y consecuentemente tritio, que queda encapsulado en las vainas de combustible;



Efecto del Boro

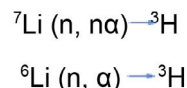
El B^{10} es un buen absorbente de neutrones. Solubilizado en el refrigerante actúa como mecanismo de control de los neutrones rápidos y térmicos. La generación de tritio en el refrigerante guarda una correlación con la disminución de B^{10} . Es el principal mecanismo de contribución del tritio al inventario del efluente operacional.

El boro natural está formado por un 19,9% del isótopo de Boro-10 y un 80,1% del isótopo de Boro-11. El boro-10 tiene una gran sección eficaz, la cual influye de forma importante en la captura de los neutrones térmicos. Estos neutrones con una energía de 0,025 MeV permiten fisiónar el U-235. La principal reacción de captura de neutrones térmicos es ${}^{10}\text{B}(n, \alpha) {}^7\text{Li}$ con una sección eficaz de 3840 barns. Con los neutrones rápidos (0,1MeV -10 MeV) las reacciones que tienen lugar son;



Efecto del Litio

El $\text{Li}^7(\text{OH})$ se utiliza para regular el pH del refrigerante correspondiente al circuito primario. Las reacciones se producen por captura neutrónica según la siguiente secuencia;



Controlar la pureza del ${}^7\text{Li}$ es esencial para minimizar la producción de tritio. Es preciso minimizar la concentración de ${}^6\text{Li}$. En este caso se produce la siguiente reacción;



Generación de tritio a partir del deuterio presente en el agua natural

La abundancia del deuterio en la naturaleza corresponde al 0,015% del total de átomos de hidrógeno. Este hecho es preciso tenerlo en cuenta en el cómputo de tritio correspondiente al refrigerante en el circuito primario de un reactor PWR.

Las reacciones de captura del deuterio con los neutrones producidos en las reacciones de fisión.



De forma resumida, la contribución a las diferentes formas de generación de tritio se puede reunir en la siguiente **tabla 2**;

La producción anual de tritio en un reactor de tipo PWR se estima en, 0,4-0,9 TBq/MWe-año.

El tritio es en cuanto a la radioactividad, el radionúclido dominante en las emisiones líquidas de las centrales nucleares con reactores PWR, tal como se muestra en la siguiente **tabla 3**.

DIFICULTAD EN EL TRATAMIENTO DE TRITIO

Pero el tratamiento del tritio en medio líquido es en extremo dificultoso. En realidad, se trata de separar agua de "agua". Agua convencional de agua tritiada. El punto de ebullición del agua normal y el del agua tritiada son muy similares. Por

Fuentes de tritio	Contribución actividad global (%)
Fisión ternaria	22
$\text{B}^{10}(n, 2\alpha) \text{H}^3$	57
$\text{Li}^7(n, n\alpha) \text{H}^3 + \text{Li}^6(n, \alpha) \text{H}^3$	20,6
$\text{H}^2(n, \gamma) \text{H}^3$	0,4

Tabla 2. Contribución de las fuentes de tritio a la actividad global de un reactor PWR. Fuente: Preliminary Safety Report of Sizewell B, Nuclear Electric.

Isótopo	Vida media	Actividad específica (Bq/m ³)
Cr-51	27.8d	1.2E-6
Mn-54	303d	2.5E-7
Fe-59	45d	2.8E-8
Co-58	71d	4.1E-6
Co-60	5.2a	1.1E-6
Zr-95	65d	1.3E-8
Nb-95	35d	6.3E-8
I-131	8d	4.1E-7
Cs-134	2a	6.3E-7
Cs-137	30a	8.9E-7
Sr-89	52d	8.9E-9
Sr-90	28a	1.4E-9
Xe-133	5.2d	4.4E-7
H-3	12.3a	1.0E-3

Tabla 3. Actividades específicas, tipo de efluentes líquidos procedentes del refrigerante de un reactor. Fuente: NUCLEANTECH.

lo cual, el sistema de separación por destilación es complejo, si bien hay procesos de destilaciones criogénicas en marcha. En concreto la destilación criogénica de isótopos de hidrógeno. El coste económico asociado al coste energético es elevado. Por otra parte, existen investigaciones en curso que revelan una serie de elementos que fijan el tritio como hidruro, por ejemplo, es el caso del uranio. En este sentido, se están desarrollando tecnologías de adsorción sobre aleaciones metálicas. Pero no existe un tratamiento eficaz para separar el tritio de los efluentes líquidos, con lo cual la actividad de estos, aun separando isótopos originados en operaciones nucleares, es elevada.

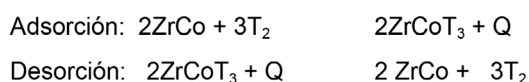
En este punto hay que recordar, la importancia de separar estos isótopos, pues la mayoría son fuentes de emisión gamma y el tritio no lo es. Actualmente se trabaja en diferentes propuestas para reducir la producción de tritio en un reactor PWR.

Una vez se ha formado el tritio, y se genera el agua tritiada, existen una serie de propuestas para realizar la separación del tritio. A continuación, se detallan algunos de los procesos estudiados;

a.-Formación de Hidruros

El hidrógeno gas y por tanto el T₂, reaccionan a elevada temperatura con metales de transición formando hidruros; escandio, ytrio, lantano, actínidos y en especial los elementos del grupo del titanio y vanadio.

La manera más eficiente de captar el hidrógeno para formar hidruros es con el uranio, pero por motivos relacionados con la utilización del uranio se utiliza la aleación ZrCo de forma reversible según;



El problema de este compuesto es la falta de estabilidad y su descomposición térmica según;



La utilización de hidruros ofrece una posibilidad de contención del T₂. Existen procesos operativos desarrollados por el profesor T. Motyka para el confinamiento del tritio (T₂) con hidruros. (CNEA) (1).

b.-La empresa Molecular Separations, Inc (MSI) ha desarrollado la patente de un lecho de partículas que carga de manera selectiva agua tritiada como agua de hidratación a temperaturas cercanas a medio ambiente. Las pruebas se realizaron con una mezcla estándar de 126μCi tritio/ litro de agua. Se mostraron reducciones a 25 μCi tritio/ litro de agua utilizando dos columnas de 2 metros de largo en serie. Se utilizaron muestras de aguas residuales de Hanford indicando una reducción de tritio de 0,3μCi tritio/ litro de agua a 0.07μCi tritio/ litro de agua. El tritio fijado en los lechos se puede liberar con un aumento moderado de temperatura y los lechos se pueden reutilizar. Se ha propuesto un proceso de lecho móvil para tratar cantidades representativas de aguas residuales.

También se ha demostrado que el sistema de separación reduce las concentraciones de tritio en agua de refrigeración a niveles que permiten su reutilización. (Technical University of Brno, Department of Thermal and Nuclear Power Plant) (8), (CNEA) (1).

c.-Desde hace unos años se están realizando estudios relacionados con la adsorción de tritio y el tratamiento de efluentes líquidos tritiados en el Centro Belga de Investigación Nuclear, SCK/CEN. Inicialmente los estudios se centraron en la eliminación de tritio de los efluentes gaseosos originados en los procesos de reprocesamiento.

Si se puede liberar tritio del combustible gastado antes de cualquier operación acuosa, el método de recolección más práctico es la adsorción en tamices moleculares, después de una disolución isotópica con hidrógeno y posterior transformación completa a agua tritiada. Se ha construido una unidad por SCK/CEN de adsorción por oxidación de 15 m³/h con un sistema de regeneración cerrado y con un factor de descontaminación de 1000 en las concentraciones totales de hidrógeno tritiado y de entrada de agua hasta 1000 partes por millón por unidad de volumen. SCK/CEN está desarrollando un proceso de separación de isótopos denominado ELEX basado en combinar la electrolisis del agua y intercambio de tritio entre hidrógeno y agua, siendo promovido el intercambio por un catalizador hidrofóbico. Para la electrolisis en condiciones normales, se obtuvo un factor de separación elemental de tritio de 11.6 con una desviación estándar del 6%. En lo que respecta a la capacidad de intercambio, se ha desarrollado un catalizador hidrofóbico que rinde para los caudales utilizados a presión atmosférica y a 20°C una constante de tasa de cambio global de 9 mol/s.m³ en un reactor de lecho a goteo a contracorriente. La instalación de esta planta piloto consta de dos partes esenciales; un electrolizador de agua de 80kW y una columna de lecho de goteo de 10cm de diámetro. La velocidad de alimentación de agua tritiada es de 5 l/h, la cual contiene una fase acuosa tritiada de 3,7GBq/l de actividad en tritio. (CNEA) (1).

d.-Mediante la separación electrolítica bipolar múltiple de isótopos de hidrógeno por electrodos de Pd/Ag (25% Pd), se demostró la posibilidad de separar tritio y especies tritiada de diferentes tipologías de efluentes. Los procesos bipolares se lograron de forma experimental mediante células en cascada individuales en las que cada electrodo bipolar era de la misma área que otros, en una disposición en serie. Los factores medidos para la separación multipolar H-D estaban cerca de los valores medidos en las mediciones celulares de una sola etapa; para la separación H-T, la fuga entre etapas redujo el factor de separación medido. Sin embargo, en ambos casos se logró una separación de magnitud suficiente para mostrar la viabilidad de una aplicación real en la extracción de tritio de sistemas de gran volumen con una alta densidad de corriente. (CNEA) (1).

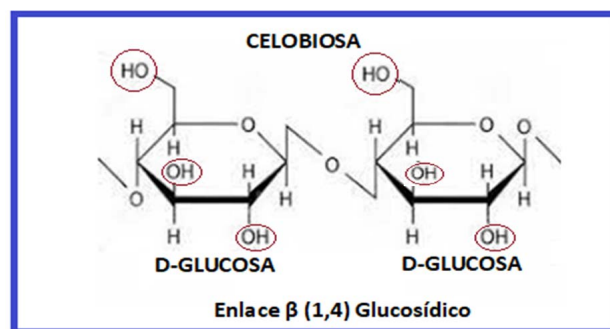
e.-Destilación criogénica. En esta opción debe existir un paso previo a la destilación, un proceso electrolítico que transforme el agua tritiada en moléculas de gas H₂, T₂ y en el caso del deuterio si lo hubiere. Estos gases se pueden almacenar en lechos de titanio. Este proceso de destilación se realiza a 24K y es uno de los métodos probados a escala industrial de enriquecimiento y separación de isótopos de hidrógeno teniendo un buen factor de separación a escala industrial. Los inconvenientes de este tipo de planta residen en el alto costo energético para mantener las temperaturas criogénicas extremas y por otro lado el alto contenido en inventario de tritio. (CNEA) (1).

ADSORCIÓN DE DEUTERIO POR CELULOSA

La celulosa es el material orgánico renovable más abundante producido en la biosfera, teniendo una producción anual que se estima en más de 7,5.10¹⁰ toneladas. La celulosa es una sustancia fibrosa, resistente y insoluble en agua que

juega un papel esencial en el mantenimiento de estructura de las paredes celulares de las plantas. La celulosa estructuralmente es un homopolisacárido compuesto exclusivamente por moléculas de glucosa. El polímero de celulosa es rígido en estado seco, insoluble en agua y contiene miles de unidades de β-Glucosa. (Habibi et al.) (2).

El primer informe sobre experimentos de deutерación con muestras de celulosa data de principios 1930, cuando Bonhoeffer (3) investigó la reacción del agua pesada con la celulosa. Sus experimentos no tenían por objeto abordar la comprensión de la estructura polimérica de la celulosa, determinada por Staudinger algunos años antes en 1920. Sobre la base de mediciones de viscosidad, Staudinger descubrió que la estructura supramolecular de la celulosa tiene una disposición lineal de la molécula polimérica. Se investigó la naturaleza cristalina de la celulosa mediante difracción de electrones y dispersión de rayos X. Estos métodos provocaron discusiones sobre la reactividad de los dominios cristalinos y amorfos, contenidos en la estructura supramolecular de la celulosa. Uno de los primeros intentos de medir la reactividad fue llevado a cabo por Goldfinger et al. (4), quien demostró que hay dos tasas constantes en el curso de la oxidación de varias muestras de celulosa, utilizando disoluciones de peryodato. Las constantes de velocidad así medidas diferían significativamente, y la más rápida de estas constantes estaba relacionada preferentemente con los dominios amorfos, mientras que el segundo estaba relacionado con los dominios cristalinos.



(-OH) → GRUPOS INTERCAMBIABLES POR OT

Es conocido desde hace tiempo que los grupos hidroxilo (-OH) accesibles de la celulosa podrían convertirse de forma reversible a (-OD) cuando las muestras de celulosa fueron sometidas a D₂O en estado de líquido o de vapor (Ponny et al. (5).

Este fenómeno de deutерación es posible monitorizarlo mediante la espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR), que es una de las mejores técnicas para medir la facilidad de intercambio del hidrógeno-deuterio en la estructura de la celulosa. Así mismo también se ha utilizado la técnica de dispersión de neutrones.

Se ha observado en procesos de mercerización que la fibra de celulosa sumergida en hidróxido de sodio deuterados (NaOD) que el registro de diagramas de difracción con neutrones difiere substancialmente de los correspondientes patrones hidrogenados. Todos estudios verifican que hay una substitución efectiva de una parte de los hidrógenos protio

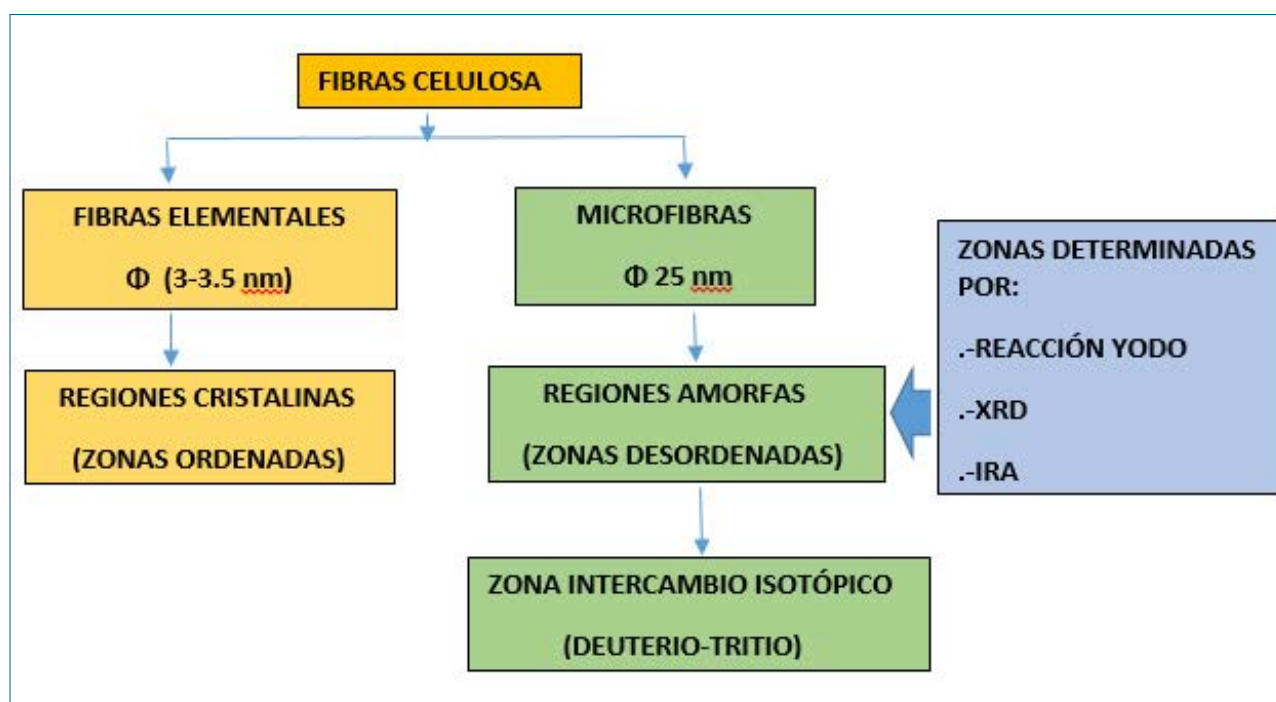
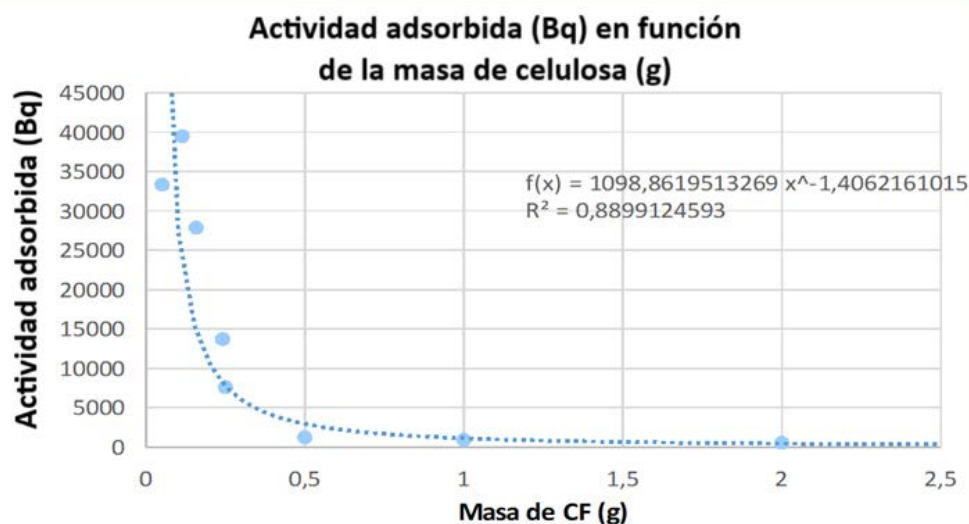
por los hidrógenos deuterio. Esta asociación del deuterio con la estructura de celulosa tiene lugar preferentemente con la fase amorfa de la celulosa. *Frilette et al. (6)*.

ADSORCIÓN DE TRITIO POR ESTRUCTURAS DE CELULOSA

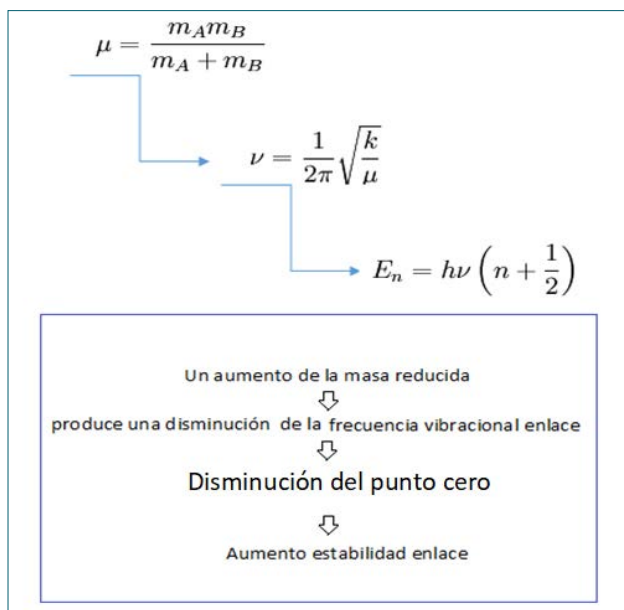
La Empresa NUCLEANTECH está desarrollando desde hace unos años diferentes tratamientos en el campo de los adsorbentes con el objeto de reducir, de forma selectiva la presencia de determinados isótopos radiactivos. Teniendo en cuenta la capacidad de fijar el deuterio en determinadas estructuras de la celulosa, la empresa NUCLEANTECH, se propuso estudiar la posibilidad de extender esta capacidad a la adsorción de tritio en efluentes líquidos procedentes de efluentes operacionales de un reactor PWR. Para ello se utilizaron diferentes estructuras de celulosas con un elevado contenido de estructura amorfa.

Estos 40000Bq adsorbidos por gramo de celulosa, reportados en los primeros trabajos experimentales realizados por la empresa NUCLEANTECH, son referidos exclusivamente al Tritio, medido por centelleo líquido. Esta propiedad pensamos que abre un campo en el tratamiento efluentes tritiados, así como el desarrollo de filtros para el tratamiento de efluentes gaseosos contaminados por tritio.

La base del trabajo experimental que estamos llevando en la empresa NUCLEANTECH desde hace un año en efluentes procedentes de un reactor PWR en operación, se centra en la capacidad de adsorción que presentan determinadas estructuras de celulosas con respecto al tritio (Patente). Estas fibras de celulosa, debidamente tratadas mediante un procedimiento químico, originan microfibras de celulosa con amplias regiones amorfas. Estas regiones amorfas (no cristalinas) permiten el intercambio de los grupos hidroxilo de la celulosa por los grupos OT del agua tritiada.



Molécula Diatómica	μ (Masa Reducida)	Molécula Diatómica	μ (Masa Reducida)
-OH	0.941	-CH	0.92
-OD	1.77	-CD	1.71
-OT	2.52	-CT	2.4



En este sentido pensamos que el fenómeno de fijación del tritio, en condiciones de laboratorio (25°C y 450Bq/g) puede ser debido al efecto de la mayor estabilidad de enlace por puente de hidrógeno, que se produce entre el tritio y el oxígeno presente en los grupos hidroxilos de la celulosa. En casos más extremos, un argumento para explicar la estabilidad del enlace O-T procede del efecto isotópico cinético. Este efecto, justifica numéricamente una menor energía de punto cero y por tanto una mayor estabilidad de enlace, especialmente a nivel vibracional.

La liofilización, el bajo contenido en humedad, el carácter amorfo en una parte de la estructura de celulosa, son parámetros que a nuestro entender ayudan a reforzar la adsorción de tritio. La disminución de la energía del punto cero, puede facilitar la disminución de energía por vibración y la estabilidad del enlace, en el caso de un efecto isotópico cinético. El diferente momento dipolar de la molécula de agua tritiada facilitaría, así mismo a nuestro entender, un enlace por puente de hidrógeno más estable).

PLANTEAMIENTO EXPERIMENTAL DEL PROCESO DE ADSORCIÓN

De la misma forma que determinadas estructuras de celulosa pueden adsorber en su estructura el deuterio en forma de (-OD), tal y como queda expuesto en extensa bibliografía, cabría la posibilidad que existiera un mecanismo similar que actuara sobre el tritio (-OT). Sin embargo el principal mecanismo de interacción del agua y especialmente del agua tritiada es el de enlaces por puente de hidrógeno.

La hipótesis de trabajo desarrollada por la empresa NUCLEANTECH consiste en determinar si la celulosa tiene capacidad de adsorción de tritio, y en el caso que sea así, determinar la cantidad de tritio adsorbido y las condiciones de operación.

Determinación experimental

Para determinar esta posibilidad se establece un protocolo experimental en el laboratorio de Radioquímica de una C.N. PWR. En este laboratorio se testarán diferentes estructuras celulósicas y se evaluará en primer lugar la confirmación de adsorción de tritio y en segundo lugar las diferentes condiciones de operación.

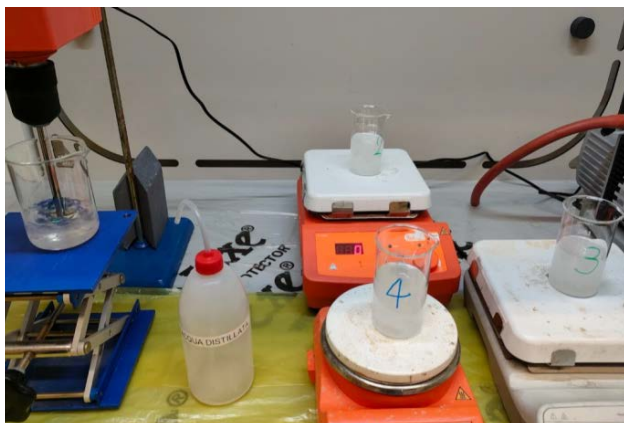
Se parte de una disolución de tritio de unos 41000 Bq/g, procedente de un efluente operacional del circuito primario de un reactor PWR. Previamente se realiza una dilución 1/100, trabajando directamente con valores de actividad de tritio de 410 Bq/g (415Bq/g) a este nivel de actividad con objeto de poder trabajar en condiciones de seguridad (Criterio ALARA). El trabajo experimental se realiza en el laboratorio de radioquímica del propio reactor. La determinación del tritio se determina por centelleo en el propio laboratorio del reactor, con detector de Germanio (Perkin Elmer Tri-Carb 4910 model), según Normativa ISO 9698 (UNE-EN-ISO-9698-2010. Actualizada 2016).

En todos los casos, se pesa una muestra de unos 100 gramos de efluente que se dispone en un vaso de precipitados. Así mismo se pesan las muestras de celulosa y se introducen en el vaso de precipitados, en agitación durante un tiempo determinado (entre 3 y 5 horas).

Posteriormente las muestras se filtran al vacío (Embudo Büchner).

En última instancia se pesa la muestra filtrada y se determina la actividad de tritio mediante la técnica de centelleo.





El resumen del trabajo experimental realizado a lo largo de este tiempo permite verificar la adsorción de tritio por parte de las estructuras de celulosas microfilamentadas, con estructuras internas preferiblemente de carácter amorfo. La liofilización y el bajo contenido en humedad son parámetros que a nuestro entender ayudan a reforzar la adsorción de tritio.

El máximo de valor de tritio adsorbido hallado en estas series iniciales experimentales fue de 4500 Bq para una concentración de celulosa de 1g/l de disolución. El rendimiento masico expresado en Bq/g fue del 11%. En esta fase de la experimentación se tiene en cuenta el proceso de evaporación, el agua tritiada retenida por la propia celulosa y el tritio retenido por la estructura de celulosa. Los resultados de esta primera experimentación se exponen en la siguiente **tabla 5**.

La gráfica representada en la **tabla 6** nos permite observar en primer lugar la adsorción de actividad de tritio por parte de determinadas estructuras de celulosas y en segundo lugar, un hecho no menos interesante; que este efecto tiene lugar a bajas concentraciones de celulosa. Es decir, presenta un máximo de adsorción que disminuye al aumentar la concentración de celulosa.

En el siguiente gráfico (**Tabla 7**) se expresa la capacidad de adsorción en Bq de tritio por gramo de adsorbente, frente los gramos de adsorbente. Se puede observar que, para una franja relativamente baja de concentración de celulo-

Adsorbente (Filamentada) CF1	Adsorbente(g)	Concentración de Celulosa (g/l)	Actividad Tritio Adsorbida (Bq)	Relación Bq(adsorbida)/g. adsorbente	Rendimiento %
1	0,051	0.5	1700	33333,33	4
2	0,114	1,14	4500	39473,7	11
3	0,158	1,58	4400	27848,1	11
4	0,241	2,41	3300	13693	8
5	0.5	5	600	1200	1,45
6	1	10	900	900	2,18
7	2	20	1100	550	2,66

Tabla 5. Adsorción de tritio (415 Bq/g). Fuente: NUCLEANTECH.



Tabla 6.



sa, alrededor de 1 g/l, se obtienen los mejores valores de adsorción. A medida que la cantidad de celulosa crece disminuye la cantidad de tritio adsorbida.

A partir de estos indicios se desarrollaron diferentes series experimentales, como la que se muestra en la **tabla 8**. En serie experimental se trabajó a un pH operacional de 6,7 y se añadió, a intervalos regulares de tiempo, cada 1h, 0,1 g de celulosa a 100 ml de disolución tritiada con una actividad de 443 Bq/g. Se mantuvo la disolución agitada y posteriormente se filtró en embudo Büchner. Finalmente se cuantificó la actividad de tritio mediante centelleo líquido en el propio laboratorio de radioquímica de la Central.

En esta serie experimental se obtuvo confirmación experimental de la adsorción de tritio por parte de celulosa, en las condiciones de temperatura y pH de laboratorio. Se realizaron series experimentales a pH básico, observando que prácticamente no había adsorción significativa. A pH ácidos se producen rendimientos significativos, pero al mismo tiempo se degrada la celulosa, fragmentándola y dificultando el proceso de filtración. Así mismo, a temperaturas elevadas (70°C-80°C), no se produce adsorción significativa pudiendo

ser debido a alteraciones en la estructura del polímero de celulosa. Los valores más prometedores se han obtenido a pH operacional, entre 6 y 7. Este hecho es interesante pues permite la mínima alteración para el tratamiento del efluente. En todos los experimentos se produce una adsorción de agua en la celulosa (valores entre 2,4% y 3,8% en condiciones de laboratorio). En toda la experimentación se produjo descenso de la actividad másica.

La hipótesis sobre los mecanismos de adsorción del tritio, se centran en dos vías de trabajo; en condiciones de pH neutro y temperaturas de 25°C opera el enlace puente de hidrógeno (la energía de enlace de puente de hidrógeno de OT es mayor que la energía de enlace por puente de hidrógeno de OH).

En esta primera fase experimental el rendimiento obtenido se encuentra alrededor del 27% de adsorción, en condiciones de pH neutro y temperatura media de 25°C y desde NUCLEANTEH seguimos trabajando para optimizar el proceso. En la actualidad se está trabajando en segundas fases, donde se mejora el rendimiento de adsorción, experimentales y posibles aplicaciones.

EXPERIMENTO N° 1	100 g DISOL.TRITIADA	443 Bq/g	5 ETAPAS	1H /ETAPA	pH 6,7	0,1g celulosa/etapa
------------------	----------------------	----------	----------	-----------	--------	---------------------

Nº ETAPA	Evolución actividad másica (Bq/g)	(Bq) Retirados de la disolución
0	443	0
1	443-421	2452,6
2	421-411	4446,4
3	411-365	6887
4	365-369	2986,6
5	369-361	2835
TOTAL		19607,6

1.-Rendimiento respecto el total (Bq/g) = 18,51%

Tabla 8 (y siguientes).

EXPERIMENTO Nº 2	100 g DISOL.TRITIADA	443 Bq/g	5 ETAPAS	5H /ETAPA	pH 6,7	0,1g celulosa/etapa
------------------	----------------------	----------	----------	-----------	--------	---------------------

Nº ETAPA	Evolución actividad másica (Bq/g)	(Bq) Retirados de la disolución
0	443	0
1	443-395	5037
2	395-382	4501
3	382-377	4715,1
4	377-354	5408,5
5	354-322	4996,4
TOTAL		24658,0

1.-Rendimiento respecto el total (Bq/g) = 27,31%

EXPERIMENTO Nº 3	100 g DISOL.TRITIADA	440 Bq/g	4 ETAPAS	10H /ETAPA	pH 6,7	0,1g celulosa/etapa
------------------	----------------------	----------	----------	------------	--------	---------------------

Nº ETAPA	Evolución actividad másica (Bq/g)	(Bq) Retirados de la disolución
0	440	0
1	440-379,1	12710,7
2	379,1-336,9	11251,3
3	336,9-304,1	8658,2
4	304,1-229,1	7890,2
TOTAL		40510,4

1.-Rendimiento respecto el total (Bq/g) = 47,93%

EXPERIMENTO Nº 4	100 g DISOL.TRITIADA	453 Bq/g	4 ETAPAS	5H /ETAPA	pH 7	0,3g celulosa/etapa
------------------	----------------------	----------	----------	-----------	------	---------------------

Nº ETAPA	Evolución actividad másica (Bq/g)	(Bq) Retirados de la disolución
0	453	0
1	453-436	7995,4
2	436-432	5789,6
3	432-422	6432,78
4	422-409	5739,62
5	409-405	4932,1
TOTAL		30889,5

1.-Rendimiento respecto el total (Bq/g) = 10,6%

EXPERIMENTO Nº 5	100 g DISOL.TRITIADA	453 Bq/g	4 ETAPAS	5H /ETAPA	pH 3	0,3g celulosa/etapa
------------------	----------------------	----------	----------	-----------	------	---------------------

Nº ETAPA	Evolución actividad másica (Bq/g)	(Bq) Retirados de la disolución
0	453	0
1	453-409	8783,8
2	409-420	5199,5
3	420-410	8158
4	410-402	6101,66
5	402-395	5160,24
TOTAL		33403,2

1.-Rendimiento respecto el total (Bq/g) = 12,8%

CONCLUSIONES

Las operaciones nucleares con efluentes líquidos y gaseosos conllevan a trabajar con isótopos procedentes de la activación neutrónica, la corrosión o en menor medida de la propia fisión. Sea cual sea la matriz con la que se trabaje, esta siempre incluye una determinada cantidad de tritio que complica el tratamiento del efluente. La facilidad con la que el tritio se incorpora en la molécula de agua dificulta en exceso el tratamiento para reducir la actividad del efluente. Se han utilizado diferentes procesos a nivel de laboratorio y sólo unos pocos han trascendido a nivel industrial (destilación criogénica). A partir de una propiedad ampliamente referenciada por la bibliografía, que presentan determinadas estructuras de celulosa, en la cual intercambian isótopos de protio por deuterio, la empresa NUCLEANTECH está desarrollando un proceso de captación de tritio de efluentes líquidos. A partir de cinéticas de adsorción en las cuales se han puesto en contacto disoluciones diluidas (400 Bq/g) procedentes del refrigerante de un reactor nuclear PWR con determinadas estructuras de celulosa. Este intercambio del protio presente en la celulosa por el tritio parece estar relacionado con una preferencia relativa (a nivel energético) por el enlace por puente de hidrógeno. A partir de unos experimentos iniciales de cinética de adsorción donde se confirmó el proceso de adsorción, se está desarrollando un estudio tendente a la aplicación en efluentes operacionales. Actualmente se están desarrollando otras fases experimentales donde se mejoran los valores de adsorción obtenidos.

Queremos mostrar nuestro agradecimiento a ANAV y a la dirección de la C.N.Ascó por las facilidades prestadas para la realización de esta investigación. Así como agradecer a Rubén Hortigüela Martínez (Jefe de Radioquímica de la

C.N.Ascó), Jordi Climent Arcadio (Técnico de Radioquímica de la C.N. Ascó) y Sergi Mourón (Jefe de Química y Radioquímica en el momento de realizar la primera fase experimental) el trabajo de laboratorio realizado y la aplicación de sus conocimientos al desarrollo de este proyecto.

REFERENCIAS

- [1] Lucia Beatriz Ramilo ,Susana Marta Gómez.Unidad de actividades "Reactores y Centrales Nucleares".Comisión Nacional Energía Atómica (CNEA)
- [2] Habibi Y, Lucia LA, Rojas OJ (2010) Cellulose nanocrystals: chemistry, self-assembly, and applications. Chem Rev 110:3479–3500
- [3] Bonhoeffer, Z.Electrokem 40,469 (1934)
- [4] Goldfinger,Siggia and Mark,Ind.Eng,Chem,35,1083 (1943)
- [5] Ponni R, Kontturi E, Vuorinen T (2013) Accessibility of cellulose: structural changes and their reversibility in aqueous media. Carbohydr Polym 93:424–429
- [6] Frilette VJ, Hanle J, Mark H (1948) Rate of exchange of cellulose with heavy water. J Am Chem Soc 70:1107–1113
- [7] Patent.US9051684B2/en.<https://patents.google.com/patent/US9051684B2/en>.
- [8] Tritium in liquid releases of nuclear power plants with VVER and PWR reactors and some ways to solutions of its reduction Dalibor SIMEK, Frantisek DUBSEK, Technical University of Brno, Department of Thermal and Nuclear Power Plant
- [9] J.M.Miller, W.T.Shmayda, S.K.Sood, D.A.Spagnolo . "Technology Developments for Improved Tritium Management" . AECL-10964. June 1994. ■