TERMODEGRADACIÓN DE RESINAS AGOTADAS DE INTERCAMBIO IÓNICO DE LECHO MIXTO

Rosa María FLORES-ESPINOSA*, Huemantzin Balan ORTIZ-OLIVEROS, Juan BONIFACIO-MARTÍNEZ e Ignacio RIVERO-ESPEJEL

Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares, Gerencia de Ciencias Ambientales, Apartado Postal 18-1027, Col. Escandón. Delegación Miguel Hidalgo. C.P. 11901. México, D.F., México. *Correo electrónio: rosamaria. flores@inin.gob.mx

(Recibido junio 2010, aceptado mayo 2011)

Palabras clave: residuos radiactivos, TGA, degradación de resinas, resinas de intercambio iónico

RESUMEN

Para seleccionar un método de tratamiento para la disposición final de resinas de intercambio iónico usadas en plantas nucleares, se realizó el estudio térmico de resinas de estireno-divinilbenceno basadas en grupos funcionales sulfónicos y cuaternarios de amonio, para determinar su descomposición y estabilidad térmica relativa se estudió por análisis termogravimétrico (TGA). Se utilizó el método diferencial de Kissinger para calcular la energía de activación térmica. La espectroscopia infrarroja (IR) se utilizó para caracterizar las etapas de degradación de las resinas. Las resinas experimentan la degradación de 293 a 770 K, con la deshidratación a 331 K, seguida por la descomposición de resinas aniónicas en aminas terciarias (453 K y *Ea* = 104.06 kJmol⁻¹) y las resinas catiónicas en compuestos de azufre (610 K y *Ea* = 144 kJmol⁻¹). La despolimerización de las resinas catiónicas (667 K y *Ea* = 270 kJmol⁻¹) y las aniónicas (707 K y *Ea* = 228.7 kJmol⁻¹), se determinó por la identificación de compuestos aromáticos y alifáticos por IR. La correlación de estos análisis permitió desarrollar las reacciones químicas de la descomposición térmica.

Key words: radioactive waste, TGA, resin degradation, used ion-exchange resins

ABSTRACT

In order to select a treatment method for the final disposition of ion-exchange resins used in nuclear power plants, a thermal study of styrene-divinylbenzene resins based on sulfonic and ammonium quaternary groups was carried out to determine their mode of decomposition as well as their relative thermal stability using thermogravimetric analysis (TGA). The Kissinger differential method was used to calculate thermal activation energy. Infrared spectroscopy (IR) was used to characterize the resin degradation steps. The resins undergo thermal degradation from 373 to 770 K through a dehydration (331 K), followed by a chemical decomposition. Anionic resins decompose releasing tertiary amines (453 K and $Ea = 104.06 \text{ kJmol}^{-1}$) while cationic resins decompose releasing sulfur compounds (610 K and Ea = 144 kJmol}^{-1}). Depolymerization of cationic (667 K and $Ea = 270 \text{ kJmol}^{-1}$) and anionic (707 K and Ea = 228.7 kJmol}^{-1}) resins was evaluated by IR identification of aliphatic and aromatic

compounds. The correlation of these analyses allowed developing the chemical reactions of thermal decomposition of resins.

INTRODUCCIÓN

Para mantener la integridad química de un reactor nuclear se recurre al uso de agua desmineralizada de alta pureza. El agua se purifica con resinas de intercambio iónico de lecho mixto, grado nuclear. Las resinas usadas sólo se utilizan una vez, por el alto grado de contaminación radiactiva que adquieren. Lo que conlleva problemas asociados con el manejo y tratamiento adecuado, para su disposición final. Existen básicamente dos aspectos a considerar para el tratamiento de las resinas: almacenamiento y acondicionamiento (IAEA 2002). El almacenamiento se realiza durante un tiempo razonable con el fin de reducir el nivel de radiactividad. El acondicionamiento consiste en la inmovilización empleando la vitrificación y matrices con cemento, bitumen, polímeros, entre otros. En general, las resinas se tratan por centrifugación, filtración al vacío, pulverización y secado como un paso previo a tratamientos térmicos, de oxidación, biodegradación, inmovilización y combustión. La preparación de espumas antecede a los procesos de pirólisis, incineración, degradación por plasma térmico y vitrificación. También son utilizados otros métodos: procesos termoquímicos, elución de contaminantes, extracción catalítica, digestión ácida, oxidación y procesos en desarrollo que incluyen microondas, degradación biológica, fusión en frío, entre otros (IAEA 2002, Hutson et al. 2002, Plecas y Dimovic 2006 y Plecas 2003).

Sempere (2002), señala que las resinas de lecho mixto se degradan térmicamente en forma simultánea por dos tipos de mecanismos.

- a) Reacciones de modificación de grupos funcionales que contienen NH₂⁻, OH⁻, Cl⁻, etc. Estos productos pueden ser eliminados de la cadena polimérica al inducirse la formación de NH₃, H₂O, HCl, H₂SO₄, (CH₃)₃N, etc.
- b) Despolimerización.

Por su parte, Singare *et al.* 2009 utilizaron el análisis termogravimétrico y la espectroscopia infrarroja para determinar la degradación del poliestireno sulfónico, a través de la deshidratación y la descomposición del grupo funcional y la liberación de SO₂. León y Ramírez (2007), estudiaron la degradación térmica de resinas catiónicas de poliestireno sulfonado entrecruzado por análisis termogravimétrico, los autores describen cuatro etapas, tres de éstas

relacionadas con la presencia de grupos sulfona, sulfónicos y cadenas de hidrocarburos del copolímero. Otros autores identificaron tres etapas de descomposición de resinas mixtas en atmósfera oxidativa y dos etapas bajo atmósfera reductora (Dubois et al. 2000, Agueda y González 2008). Con respecto a las temperaturas de los puntos de inflexión de cada etapa, todas ellas difieren en el mecanismo de eliminación de los grupos funcionales, coincidiendo únicamente con la eliminación de agua no intersticial y con la despolimerización de la matriz de las resinas. Como puede observarse los resultados discrepan entre autores, particularmente en el número de etapas de descomposición térmica. El Centro Nuclear de México cuenta con un reactor nuclear de investigación TRIGA Mark III, tipo piscina de 1 MW de potencia térmica. De este reactor se han generado diversos lotes de resinas que hasta la fecha se han almacenado. Con el objeto de estudiar una alternativa térmica para su disposición final.

En este trabajo se estudió la termodegradación de resinas usadas de lecho mixto, grado nuclear, por medio de TGA e IR, con el objeto de correlacionar las técnicas anteriores para proponer las posibles reacciones químicas de descomposición térmica, la temperatura umbral a las que ocurren, así como la energía de activación necesaria para llevar a cabo la desintegración de las mismas.

MATERIALES Y MÉTODOS

Materiales

Se utilizaron resinas regeneradas de grado nuclear de lecho mixto (LM) del tipo IRN-150 de Rohm & Hass, conformadas por: resinas catiónicas (RC) de ácido fuerte (IRN-77) con grupos funcionales de ácido sulfónico (R-SO₃H⁺) y resinas aniónicas (RA) de base fuerte (IRN-78) que derivan su funcionalidad de los sitios de intercambio de amonio cuaternario (R – N⁺ (CH₃)₃ OH⁻). Ambas resinas son de polímero entrecruzado entre el estireno y el divinilbenceno (PS-DVB) y se encuentra la mezcla en la relación en % peso de 1:1.

Caracterización

La identificación de las bandas de absorción características de las resinas de lecho mixto, causadas por diferentes grupos funcionales, se realizó por la interpretación del espectro infrarrojo, utilizando un espectrofotómetro infrarrojo con transformada de Fourier, marca Nicolet, modelo Magna 550. Las muestras de las resinas en polvo fueron calentadas a 373 K. El polvo se mezcló con polvo de KBr, con el objeto de elaborar una pastilla y ser analizada por el equipo de IR, la relación que se utilizó para la preparación de la pastilla fue de 1 mg de resina por 100 mg de KBr.

El estudio de la descomposición térmica de las resinas se realizó mediante análisis termogravimétrico (TGA) de las resinas previamente molidas y secadas en un deshumidificador. Los análisis se realizaron en un equipo termogravimétrico TGA 51 modelo TA Instruments bajo atmósfera de nitrógeno a 50 mL min⁻¹ a distintas rampas de calentamiento. Los experimentos dinámicos de descomposición térmica se llevaron a cabo a velocidades de calentamiento de 0.03 a 0.83Ks⁻¹en el intervalo de temperaturas entre 293 y 773 K.

Método cinético de degradación térmica

Para determinar los parámetros de la cinética asociada al proceso químico del calentamiento de resinas de lecho mixto se recurrió al método diferencial de Kissinger (Kissinger 1957, García 2005, Marlin et al. 2009). Este método se aplicó para establecer el comportamiento de los polímeros y tiene la ventaja de no requerirse el conocimiento a priori del mecanismo de reacción y permite calcular la energía de activación por medio de las velocidades de calentamiento. Cuando ocurre la máxima rápidez de reacción, existe una relación entre la temperatura máxima (Tm) y la rapidez de calentamiento constante (β) que permite obtener la energía de activación (*Ea*), así como el grado de reacción o conversión (α), que es proporcional al calor generado durante la reacción e independiente de la conversión, con todo esto no es necesario conocer el orden de reacción (n). Kissinger obtuvo la siguiente relación entre los parámetros antes mencionados:

$$\ln \frac{\beta}{Tm_2} = \left[\frac{AR}{Ea}n(1-\alpha)^{n-1}\right] - \frac{Ea}{RTm}$$
(1)

Donde,
$$\left[\frac{AR}{Ea}n(1-\alpha)^{n-1}\right] = C$$
 es una constante,

A es el factor pre-exponencial de Arrhenius, *R* es la constante universal de los gases (kJmol⁻¹K⁻¹), β es la velocidad de calentamiento (Ks⁻¹), *Ea* la energía de activación (kJmol⁻¹), *Tm* la temperatura máxima

(K) del pico del termograma obtenido por el análisis termogravimétrico.

Mediante TGA se obtuvo la cinética de termodegradación, la cual relaciona la conversión (α) en función de la pérdida de masa producida como consecuencia de variaciones en la velocidad de calentamiento, que es dependiente de la temperatura. Por lo tanto se puede utilizar el modelo cinético propuesto para describir la degradación térmica del sistema para cada uno de los productos de degradación de las resinas gastadas. La energía de activación *Ea*, se obtiene a partir de la representación grafica del ln (β/Tm^2) en función de 1/Tm, que tiene un comportamiento lineal cuya pendiente es -Ea/R. La temperatura máxima de inflexión (Tm) se calcula de los termogramas determinados por TGA, correspondiente a cada una de las velocidades de calentamiento (β) propuesto. Con las ecuaciones de dichas rectas y la ecuación (3) se determina la energía de activación correspondiente (Mi-Shin et al. 2009).

RESULTADOS Y DISCUSIONES

Análisis de resinas de lecho mixto usando IR y TGA

Mediante IR se identificó los grupos funcionales de las resinas de lecho mixto. En el espectro de las resinas, mostrado en la **figura 1**, se pueden observar las bandas de la presencia de agua, del copolímero (PS-DVB) y los grupos funcionales de las RC y RA, cuyas bandas asociadas se presentan en el **cuadro I**.



Fig. 1. Espectro infrarrojo de las resinas de lecho mixto

La señal de vibración de estiramiento del enlace O-H a 3449 cm⁻¹, indicó la presencia de agua. El copolímero de las resinas mixtas fue identificado

No. de onda (cm ⁻¹)	Tipo de enlace	Vibración	Тіро
3449	О-Н	Estiramiento	Agua
3028	C-H	Estiramiento	Aromático
2926	C-H	Estiramiento simétrico delCH	Alifático
2855	C-H	Estiramiento asimétrico del –CH ₂	Alifático
1637	C=C	Estiramiento (cuando existe un sustituyente polar en el anillo aromático)	Aromático
1486	С-Н	Estiramiento (cuando el anillo aromático tiene sustituyentes alquílicos)	Aromático
1650	C=O	Estiramiento (banda sobrepuesta)	Amida
1600	C=C	Estiramiento (sobrepuesta)	Aromático
1453	C-C	Flexión (Scissor) del –CH ₂	Alifático
1413	$-CH_2-SO_2$	Metilenos activos	Metilenos
1381	C-H	Flexión (Rock) del –CH ₂	Alifático
1223	C-O	Estiramiento	Alcohol
1190	C-N	Estiramiento	Amina alifática
1129	S=O	Estiramiento del sulfito	Compuestos de azufre
1042	S=O	Estiramiento (derivado del ácido sulfónico)	Compuestos de azufre
1013	SO_2	Estiramiento	Compuestos de azufre
927	S-O-	Flexión fuera del plano	Compuestos de azufre
891	S-O-	Flexión fuera del plano	Compuestos de azufre
837	С-Н	Flexión fuera del plano disustitución 1,4 del isómero para	Aromático
775	S-O-	Flexión fuera del plano	Compuestos de azufre
670	N-H	Flexión fuera del plano	Aminas
678	S-O-	Flexión fuera del plano	Compuestos de azufre

CUADRO I. BANDAS CARACTERÍSTICAS DE LA RESINA DE LECHO MIXTO (IRN-150)

por la presencia de grupos aromáticos y alifáticos, como sigue:

- El enlace C-H se identificó con la banda a 3028 cm⁻¹de estiramiento de los aromáticos. y el C-H de los alifáticos con las bandas a 2926 cm⁻¹ y 2855 cm⁻¹ del estiramiento simétrico y asimétrico del -CH₂, respectivamente. Una banda a 1637 cm⁻¹ de estiramiento que denota el enlace C=C del anillo aromático con un sustituyente polar, que procede de grupos amínicos o sulfónicos. Además a 1486 cm⁻¹ se presenta el enlace C-H de estiramiento, cuando el anillo aromático tiene un sustituyente alquílico. También se identificó una banda a 1453 cm⁻¹ de flexión (Scissor) del -CH₂ del enlace C-C, y en la banda a 1381 cm⁻¹ de flexión (Rock) del -CH₂, ambas vibraciones se atribuyen a los alifáticos (Conley 1979). Asimismo existe un enlace (C=C) sobrepuesto de los aromáticos a 1600 cm⁻¹. La flexión fuera del plano del enlace C-H de los aromáticos muestra la disustitución 1,4 (isómero para) que está presente en la banda a 837 cm⁻¹.
- Los grupos funcionales del amonio cuaternario de las RA se identificaron mediante la banda

sobrepuesta a 1650 cm⁻¹ de estiramiento del enlace carbonilo (C=O), la banda a 1190 cm⁻¹ de estiramiento del enlace C-N de la amina alifática, y la banda a 670 cm⁻¹ de flexión fuera del plano del enlace N-H (Zaragodni *et al.* 2001).

 La existencia del grupo sulfónico de las RC se pudo detectar mediante las bandas atribuibles a los compuestos de azufre: la banda a 1413 cm⁻¹ muestra los metilenos activos (-CH₂-SO₂); las bandas a 1129 cm⁻¹ y 1042 cm⁻¹ de estiramiento del sulfito del enlace S=O; la banda a 1013 cm⁻¹ de estiramiento del SO₂; las bandas a 927 cm⁻¹, 891 cm⁻¹, 775 cm⁻¹, y 678 cm⁻¹ son de flexión fuera del plano del enlace S-O- (Pouchert 1981).

La **figura 2a** muestra la curva termogravimétrica de pérdida de masa (%) que experimenta una resina de lecho mixto en función de la temperatura a una velocidad de calentamiento de 0.08 Ks⁻¹. En la **figura 2b** se presenta la derivada de dicha curva. En ésta se observa que la degradación térmica de las resinas de lecho mixto ocurre en cinco etapas, identificadas con los correspondientes puntos de inflexión. En el primer pico, a 331.15 K, se inicia la eliminación de agua, incluyendo la intersticial de las RA y RC. La



Fig. 2. Termograma de las resinas de lecho mixto: (a) Curva termogravimétrica obtenida al calentar a una velocidad de 10 Kmin⁻¹ una muestra de resina de lecho mixto y la derivada de la curva presentada (b)

segunda pérdida de peso se observó a los 454.28 K, y es debida a la reacción de imidación y formación de trimetilaminas de las RA. La tercera pérdida de peso, se observó cerca de 610.29 K de la curva de la derivada y se atribuye a la degradación de grupos sulfónicos de las RC. En el cuarto pico cerca de los 667.14 K se observa una pérdida de masa que se debe a la descomposición del copolímero de las RC, y el pico cerca de los 706.8 K se debe a la descomposición del esqueleto polimérico (PS-DVB) de las RA, también observado por otros autores (Simpere 2002, Agueda y González 2008).

De acuerdo con las reacciones (2), (3), (4), (5) y (6) y con los resultados obtenidos por IR se puede establecer la existencia de grupos funcionales y de productos de descomposición de las resinas de lecho mixto. Los espectros de IR mostrados en la **figura** 1 permiten corroborar la existencia de agua en las resinas, tal como se indica su existencia al inicio de la degradación térmica de las resinas de lecho mixto al deshidratarse y a la presencia de agua intersticial en



Fig. 3. Termograma de las resinas catiónicas: (a) Curva termogravimétrica obtenida al calentar a una velocidad de 10 Kmin⁻¹ una muestra de resina RC y (b) la derivada de la curva presentada

las mismas. También fue posible obtener la presencia de grupos funcionales derivados del ácido sulfónico de las RC y de las aminas terciarias que provienen del amonio cuaternario de las RA; de igual forma se exhibe la existencia de las absorciones atribuidas a los alcoholes, aromáticos y alifáticos de la matriz polímerica de las resinas. Para poder correlacionar los resultados anteriores con el TGA de las resinas de lecho mixto fue necesario realizar el análisis por TGA de las RC (**figura 3**) para correlacionar los puntos de inflexión de estos termogramas con los obtenidos en la **figura 2**.

Los experimentos dinámicos se llevaron a cabo a las velocidades de calentamiento de 0.03, 0.08, 0.17, 0.33, 0.42, 0.50, 0.67 y 0.83 Ks⁻¹, en un intervalo de temperaturas de 298 a 773 K. En el **cuadro II** se presentan las temperaturas máximas de los puntos de inflexión a diferentes velocidades de calentamiento. Con estos valores se aplica la ecuación de Kissinger para obtener la energía de activación de los productos de descomposición.

Velocidad	Temperatura Tm (K) de los productos de degradación				
de calentamiento (β) (Ks ⁻¹)	Grupo cuaternario de amonio de las RA	Grupo sulfónico de las RC	Copolímero de las RC	Copolímero de las RA	
0.03	437.2	590.31	666.65	688.39	
0.08	454.13	610.14	666.99	706.65	
0.17	457.62	620.00	675.40	717.23	
0.33	467.71	636.46	691.27	731.65	
0.42	473.48	645.12	645.12	737.42	
0.50	473.48	645.12	697.04	738.87	
0.67	483.58	653.00	698.48	740.31	
0.83	492.23	656.98	701.37	743.19	

CUADRO II. VALORES DE LA TEMPERATURA (Tm) A DIFERENTES VELOCIDADES DE CALENTAMIENTO (β)



Fig. 4. $ln(\beta/Tm^2)$ contra 1000/Tm para determinar la energía de activación de descomposición de los grupos amonio cuaternario de las RA

Con los resultados experimentales obtenidos de los termogramas y con el cálculo de la pendiente de la recta estimada a partir de la representación gráfica de la ecuación (3), $ln(\beta/Tm^2)$ en función de 1000/Tm, se determinó la energía de activación Ea de cada una de las etapas identificadas en el análisis termogravimétrico, tal como se presenta en las figuras 4, 5, 6 y 7. Los resultado obtenidos son: 104.06 kJmol⁻¹ ($R^2 =$ 0.99538), 144 kJmol⁻¹, ($R^2 = 0.994$), 270 kJmol⁻¹ (R^2 = 0.908) y 228.7 ($R^2 = 0.9843$), respectivamente para la descomposición de los grupos funcionales de las RA, los grupos funcionales de las RC, la despolimerización de las RC y las RA. La energía de activación *Ea* indica la barrera energética necesaria para llevar a cabo cada una de las etapas de descomposición y despolimerización térmica de las resinas estudiadas.

Por lo tanto se puede establecer que el proceso o mecanismo de degradación térmica de las resinas de lecho mixto ocurre en cinco etapas:



Fig. 5. $ln(\beta/Tm^2)$ contra 1000/Tm para determinar la energía de activación de descomposición de los grupos sulfónicos de las RC



Fig. 6. $ln(\beta/Tm^2)$ contra 1000/Tm para determinar la energía de activación de la despolimerización de las RC

- Eliminación de agua de las RA y RC, a 331.15 K.
- Reacciones de degradación de los grupos funcionales del amonio cuaternario de las RA, a 454.28 K con una energía de activación *Ea* = 104.06 kJmol⁻¹.
- 3. Degradación de los grupos sulfónicos de las RC, a 610.29 K con una energía de activación $Ea = 144 \text{ kJmol}^{-1}$.
- Degradación del copolimero de las RC, a 667.14 K con una energía de activación *Ea* = 270 kJmol⁻¹.
- 5. Despolimerización del estireno-divinilbenceno de las RA, a 706.8 K con una energía de activación $Ea = 228.7 \text{ kJmol}^{-1}$.

Estos resultados ponen en evidencia que la fase o etapa de descomposición que requiere la mayor cantidad de energía está asociada con la degradación del copolímero de las resinas. Así mismo, permitieron establecer que la temperatura de secado, previa



Fig. 7. $ln(\beta/Tm^2)$ contra 1000/Tm para determinar la energía de activación de la despolimerización de las RA

inmovilización, que disminuye el riesgo a la salud y al ambiente debido a la emisión de contaminantes gaseosos tóxicos y de efecto invernadero será de 450 K. De igual manera, se puede prever los medios de contención de contaminantes gaseosos cuando se utilicen medios térmicos para la disposición final de las resinas.

Reacciones químicas por descomposición térmica

De acuerdo a los resultados de IR y TGA se plantean las reacciones químicas de descomposición térmica de las RC y RA.

Los productos de reacción de descomposición térmica de las resinas catiónicas (RC) están dados en las reacciones (2) y (3) y las aniónicas (RC) en la reacciones (4), (5) y (6). La estructura molecular de las RC y RA es similar, conformada por un polímero entrecruzado entre el estireno y el divinilbenceno (PS-DVB). Las RC contienen el estireno sulfonado y las RA aminado.

Las posibles reacciones de descomposición térmica de las RC son las siguientes:

$$R - CH_2 - CH_2 - OH + H_2SO_4 \xrightarrow{\Delta} R - CH = CH_2 + H_2SO_4 + H_2O$$
(2)

$$R - CH_2 - CH_2 - SO_3H \xrightarrow{\Delta} R - CH =$$

$$CH_2 + SO_2 + H_2O$$

$$R - CH_2 - CH_2 - SO_3H \xrightarrow{\Delta} R - CH =$$

$$CH_2 + H_2SO_3$$
(3)

Las aniónicas merecen atención especial debido a la alta toxicidad de las trimetilaminas [(CH₃)₃N] producidas durante el calentamiento.

Las reacciones de descomposición de las RA son:

$$R - CH_2 - CH_2 - N^+ (CH_3)_3 OH^- \xrightarrow{\Delta} R - CH_2 - CH_2 - N(CH_3)_2 + CH_3 OH$$

$$(4)$$

$$\frac{R - CH_2 - CH_2 - N(CH_3)_3 OH^-}{CH_2 - OH + N(CH_3)_3} \xrightarrow{\Delta} R - CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_2 - OH + N(CH_3)_3}$$
(5)

$$R - CH_2 - CH_2 - N^{+}(CH_3)_3 OH^{-} \xrightarrow{\Delta} R - CH_2 = CH_2 + H_2O + N(CH_3)_3$$
(6)

CONCLUSIONES

Fue posible comprobar la concordancia de las reacciones de descomposición térmica de las resinas mixtas con los espectros obtenidos por IR. Las reacciones de descomposición de las RC muestran principalmente la presencia de ácido sulfúrico, o bien de dióxido de azufre y ácido sulfuroso, en tanto por IR se pueden ver los grupos funcionales de la descomposición del ácido sulfónico, por la presencia de los compuestos del azufre, entre ellos las sulfonas, sulfóxidos y metilenos activos. Por lo que respecta a las reacciones de descomposición de las RA se puede notar la formación de las trimetilaminas y de alcohol, y por IR se pudo corroborar la presencia de aminas terciarias y los grupos funcionales del alcohol. El copolímero implicado para ambos tipos de resinas se identificó por IR con la existencia de grupos aromáticos y alifáticos. La descomposición térmica de las resinas estudiadas por TGA, se obtuvo con temperaturas en que ocurre la descomposición térmica de los grupos funcionales de las RC y RA y despolimerización de las resinas. Esta información es primordial para el tratamiento y la disposición de resinas de intercambio iónico gastadas que han sido utilizadas en la industria nuclear principalmente en los procesos de pirolisis, calcinación, calentamiento previo a la molienda e inmovilización. Las energías de activación obtenidas por el método Kissinger, corresponden a un copolímero térmicamente estable hasta una temperatura del orden de 740 K. Los grupos activos de las resinas aniónicas se descomponen a 454 K y los sulfónicos de las resinas catiónicas a 610 K. De los datos anteriores se concluye que la temperatura óptima de secado debe ser menor a 450 K, ya que durante el proceso de secado sólo se permitirá la evaporación del agua, incluyendo la intersticial, además se evitará la vaporización de cualquier traza de ¹³⁷Cs que podría dispersarse a la atmósfera a los 573 K y el desprendimiento de la trimetilamina tóxica. Se establecieron las condiciones de temperatura para controlar el proceso térmico de degradación a diferentes velocidades de degradación.

REFERENCIAS

Ali Ghaderi, Mojtaba Abbasian, Sohrab Rahmani, Hassan Namazi, Habibollah Baharvand Y Ali Akbar Entezami (2006). Preparation of Anion-Exchange Resin from Styrene-Divinylbenzene Copolymer Obtained by Concentrated Emulsion Polymerization Method. Iranian Polym. 15, 497-504.

- Agueda H.C. y González O. (2008). Calcinación de Resinas de Intercambio Iónico como Tratamiento previo a su Inmovilización Definitiva. CNEA-CAB/ CC 439/8400 S.C. Barriloche-Argentina.
- Pouchert C.J., *The Aldrich Library of Infrarred Spectra*, (1981). 3rd ed.. Aldrich Chemical Co, Milwakee, 1873 pp.
- Conley R. T. (1979). Espectroscopia Infrarroja, Ed. Alhambra, Madrid, 527-540B.
- Dubois M.A., Dozol J.F., Nicotra C., Serose J. and Massiani C. (2000). Pyrolysis and Incineration of Cationic Ion-Exchange Resins- Identification of Volatile Degradation Compounds. J. Anal. Appl. Pyrol. 31, 129-140.
- García Fernández C.A. (2005). Study of the Degradation of a Thermoset System Using TGA and Modulate TGA. Prog. Org. Coat. 54, 332-336.
- Hutson N.D., Crawford C.L., Russo D.O. y Sterba M. (2002). Inmobilizatión of the Radionuclides from Spent ion-Exchange Resins Using Vitrification. WM'02 Conference, February 24-28, Tucson, AZ, p 1.
- International Atomic Energy Agency (2002). Application of Ion-Exchange Process for the Treatment of Radioactive Waste and Management of Spent Ion-Exchangers. Technical Reports Series No. 408, Vienna.
- Kissinger H.E. (1957), Reaction kinetics in differential thermal analysis. Anal Chem. 29, 1702-1706.

- León Almaraz R. y Ramírez Cruz M. (2007). Síntesis, caracterización y aplicaciones de PS entrecruzado a partir de residuos de PS. Rev. Iberoam. Polím. 8, 112-137.
- Plecas L. (2003). Leaching of ¹³⁷Cs from Spent Ion-Exchange Resins in Cement-Bentonite Clay Matrix. Vinca Institute of Nucleare Sciences. Acta Chim. Slov. 50, 593-596.
- Plecas L. y Dimovic S. (2006). Influence of Natural Sorbents in Immobilization of Spent Ion-Exchange Resins in Cement". J. Radioanal. Nucl. Chem. 269, 181-185.
- Sempere A. J., (2002) Estudio de los procesos de reticulado espumado y descomposición térmica de formulaciones industriales de copolímeros de EVA y PE. Análisis Cinéticos. Tesis Doctoral, Biblioteca Virtual Miguel de Cervantes, Facultad de Ciencias. Alicante, España.
- Sang Mi Shin, Seong Hun Kim y Jun Kwang Song (2009). Thermal Descomposition Behavior and Durability Evaluation of Thermotropic Liquid Crystalline Polymers. Macromol. Res. 17, 149-155.
- Singare P., Lokhande U. y Madyal R.S. (2009). Thermal degradation studies of polystyrene sulfonic and polyacrylic carboxylic cationites. Russ. J. Gen. Chem. 80, 527-532.
- Zagorodni A.A., Kotova L.D. y Selemnev F.V. (2002). Infrared spectroscopy of ion Exchange resins: chemical deterioration of the resins. React. Funct. Pol. 53, 157-171.