



Universidad de Chile
Facultad de Ciencias
Escuela de Pregrado

“Gestión y caracterización de los desechos líquidos generados en el Laboratorio de Caracterización Química del Centro de Estudios Nucleares Lo Aguirre.”

Seminario de Título entregado a la Universidad de Chile en cumplimiento parcial de los requisitos para optar al Título de Químico Ambiental.

Cindy Catalina Llanos Bustos

Director de Seminario: Sebastián Olave Cortés

Profesor Patrocinante: Antonio Galdámez Silva

Octubre 2019
Santiago – Chile



INFORME DE APROBACIÓN SEMINARIO DE TITULO

Se informa a la Escuela de Pregrado de la Facultad de Ciencias, de la Universidad de Chile que el Seminario de Título, presentado por la candidata:

CINDY CATALINA LLANOS BUSTOS

“Gestión y caracterización de los desechos líquidos generados en el Laboratorio de Caracterización Química del Centro de Estudios Nucleares Lo Aguirre.”

Ha sido aprobado por la Comisión de Evaluación, en cumplimiento parcial de los requisitos para optar al Título de Químico Ambiental.

COMISIÓN DE EVALUACIÓN

Sr. Sebastián Olave Cortes
Director Seminario de Título _____

Dr. Antonio Galdámez Silva
Profesor Patrocinante _____

M. Cs. Sylvia Copaja
Presidente _____

Dr. Pedro Miranda Jaña
Corrector _____

Santiago de Chile, octubre de 2019

AGRADECIMIENTOS

A mi familia por estar siempre presente a lo largo del desarrollo de mis estudios, en especial a mis padres por apoyarme en el camino poco convencional que elegí seguir.

A mis amigos, y compañeros de la universidad, por todo su apoyo, por los buenos y malos momentos compartidos, en especial a mi querida amiga Sofía Landeros, por ofrecerme su amistad en momentos difíciles y por darme el valor de aventurarme a hacer mi seminario fuera de la universidad.

A mi compañero de vida Andrés Robles, por todo el cariño, compañía y comprensión que me ha brindado en los últimos años.

Agradezco a los profesores que me asesoraron a lo largo del desarrollo de mi seminario, en especial a la profesora Sylvia Copaja, que siempre estuvo dispuesta a aconsejarme y a atender mis consultas, y al profesor Julio Hidalgo que me invitó a compartir parte de mi seminario con su clase, lo cual me ayudó a dominar mejor mis conocimientos del tema.

A Marisol Aravena, nuestra querida secretaria, por su orientación en esta última etapa, y por su buena disposición para atender nuestras consultas, y facilitarnos las gestiones de este proceso.

Agradezco profundamente a todas las personas que trabajan en el Centro de Estudios Nucleares Lo Aguirre, por su buena voluntad, y buena acogida durante los meses en los estuve trabajando. En especial al personal que integra el Laboratorio de Caracterización Química, ya que siempre tuvieron la mejor disposición para aclarar mis dudas, y ayudar con el desarrollo de mi trabajo.

Agradecimiento especial al Sr. Sebastián Olave, director de mi seminario, por todas las cosas que me enseñó durante mi estancia en el laboratorio, por su gran asesoría durante el desarrollo de mi trabajo, por su simpatía, y su infinita paciencia. Gracias.

INDICE DE CONTENIDOS

INDICE DE CONTENIDOS	iv
INDICE DE TABLAS	vii
INDICE DE FIGURAS	ix
Resumen	x
I. INTRODUCCIÓN	1
1.1 Antecedentes Generales.....	1
1.1.1 Comisión Chilena de Energía Nuclear.....	1
1.1.2 Laboratorio de Caracterización Química (LCQ).....	1
1.2. Antecedentes específicos.....	4
1.2.1 Generación de desechos al interior del LCQ.....	4
1.2.2. Generación de desechos líquidos.....	5
1.3 Problemática ambiental.....	10
1.3.1 Sistema de Gestión Interno.....	11
1.4 Técnicas instrumentales aplicadas en la caracterización.....	13
1.4.1 Espectroscopia de Absorción Atómica (EAA) con atomización por llama.....	13
1.4.2 Espectrometría Ultravioleta – Visible.....	14
1.4.3 Cromatografía líquida de alta eficiencia (HPLC).....	15
1.5 Objetivos.....	17
1.5.1 Objetivo general.....	17
1.5.2 Objetivos específicos.....	17
II. MATERIALES Y MÉTODOS	19
2.1 Inventario, clasificación, y selección de los desechos líquidos.....	19
2.2 Muestreo de los desechos.....	20
2.3 Pretratamiento de muestras.....	20
2.3.1 Identificación.....	20

2.3.2 Digestión de muestras orgánicas	21
2.3.3. Filtrado de muestras acuosas	22
2.4 Análisis químicos	22
2.4.1 Determinación de densidad, pH, acidez y alcalinidad	22
2.4.2 Determinación de Uranio.....	24
2.4.3 Determinación de metales.....	26
2.4.4 Determinación de Cromo.....	28
2.4.5 Determinación de aniones	29
2.5 Evaluación de la peligrosidad de los desechos	32
2.5.1 Actividad	32
2.5.2 Componentes mayoritarios	34
2.6 Optimización del proceso de gestión.....	34
III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	35
3.1. Verificación del método analítico	35
3.1.1 Verificación de la espectroscopia de absorción atómica con atomización por llama	35
3.2 Métodos validados.....	40
3.2.1 Espectroscopía ultravioleta-visible (UV-Vis)	40
3.2.2. Cromatografía Líquida de Alta Eficiencia (HPLC)	41
3.3 Inventario, selección y clasificación de los desechos líquidos	41
3.4. pH, alcalinidad y acidez	43
3.5. Determinación de Uranio.....	45
3.6 Determinación de metales.....	47
3.8 Determinación de aniones	50
3.9 Evaluación de la peligrosidad.....	51
3.9.1. Actividad	51
3.9.2 Determinación de los componentes mayoritarios	55
3.9.3 Clasificación relativa en base al riesgo.....	59
3.10 Gestión y optimización del proceso.....	61
IV. CONCLUSIONES.....	70
V. BIBLIOGRAFÍA Y REFERENCIAS.....	72

VI. ANEXOS.....75

ANEXO 175

ANEXO 277

ANEXO 378

ANEXO 479

ANEXO 579

ANEXO 680

INDICE DE TABLAS

Tabla 1. Clasificación e identificación de los desechos líquidos	19
Tabla 2. Condiciones experimentales para la lectura de uranio en espectrofotometría UV-Visible	26
Tabla 3. Rango de concentración de los estándares para las curvas de calibración de los metales.....	27
Tabla 4. Supresores de ionización empleados en la determinación de metales.....	27
Tabla 5. Condiciones experimentales para el espectrofotómetro de Absorción Atómica con Atomización por Llama.....	28
Tabla 6. Condiciones experimentales para el ICP-OES.....	29
Tabla 7. Condiciones experimentales HPLC	31
Tabla 8. Características de la columna aniónica	32
Tabla 9. Norma para clasificar los desechos por niveles de actividad.....	34
Tabla 10. Parámetros de la ecuación de la recta para los metales medidos por EAA	36
Tabla 11. Sensibilidad del método para cada metal determinado	37
Tabla 12. Coeficiente de variación obtenido para los distintos metales medidos por absorción atómica.....	38
Tabla 13. Exactitud determinada para los metales medidos por absorción atómica.....	39
Tabla 14. LD y LC para los metales medidos.....	40
Tabla 15. Clasificación, contenido estimado y origen de los desechos acuosos.....	42
Tabla 16. Clasificación, contenido estimado y origen de los desechos orgánicos.....	43
Tabla 17. pH en desechos orgánicos y acuosos.	44

Tabla 18. Acidez y alcalinidad determinada en las muestras.....	45
Tabla 19. Uranio en desechos orgánicos y acuosos.....	46
Tabla 20. Metales disueltos medidos en desechos acuosos	47
Tabla 21. Metales totales medidos en desechos orgánicos	47
Tabla 22. Cromo disuelto en los desechos orgánicos y acuosos.....	49
Tabla 23. Aniones en desechos acuosos.	50
Tabla 24. Datos recopilados para el cálculo de la actividad específica	52
Tabla 25. Cálculo de la actividad del Uranio Natural.....	52
Tabla 26. Actividad calculada para los desechos acuosos.....	53
Tabla 27. Actividad calculada para los desechos orgánicos	53
Tabla 28. Estimación del contenido de los desechos de la fase acuosa de la extracción.	56
Tabla 29. Estimación del contenido de los desechos de la fase orgánica de extracción..	56
Tabla 30. Estimación del contenido de los desechos de la solución complejante	57
Tabla 31. Estimación del contenido de los desechos de HPLC	58
Tabla 32. Estimación del contenido de los desechos de potenciometría ligados a la metodología de Davies and Gray.	59
Tabla 33. Clasificación relativa de los desechos según el riesgo que presentan.....	60
Tabla 34. Analitos relevantes para la caracterización.....	67
Tabla 35. Caracterización diferenciada entre desechos radiactivos, y no radiactivos.	68

INDICE DE FIGURAS

Figura 1. Organigrama CCHEN resumido.....	2
Figura 2. Diagrama de flujo de la generación de desechos líquidos en el LCQ.	6
Figura 3. Esquema de la generación de desechos en la determinación de uranio mediante EAM.....	8
Figura 4. Diagrama de un equipo de Absorción Atómica con Atomización por Llama (Skoog D.A., 1998).....	14
Figura 5. Esquema de un equipo de Cromatografía Líquida. (INVIMA, 2016).....	16
Figura 6. Gráfico de la actividad en los desechos líquidos.....	55
Figura 7. Esquema del proceso de gestión interno que pasan los desechos generados al interior del LCQ.....	62
Figura 8. Etapas del análisis y caracterización química de las muestras orgánicas y acuosas	64

Resumen

El presente trabajo consistió en realizar un estudio de los desechos líquidos generados al interior de las instalaciones del laboratorio de caracterización química perteneciente al centro de estudios nucleares Lo Aguirre, con el fin de completar el actual instructivo técnico de gestión interna para el descarte de los desechos derivados de procesos con uranio.

El estudio realizado se centró mayormente en la caracterización química de los desechos donde se determinaron los siguientes analitos/parámetros: pH, Acidez, Uranio, Aluminio, Hierro, Cobre, Cadmio, Cromo, Molibdeno, Vanadio, Cloruro, Sulfato, Fosfato, Nitrato, y, además, se determinó la actividad de los desechos a partir de las concentraciones de Uranio. Entre los resultados obtenidos a través del proceso de caracterización, se determinó que la mayoría de los desechos generados al interior del laboratorio de caracterización química son altamente ácidos, poseen una composición química altamente variable en función de su origen, y suelen tener un nivel de actividad superior a la norma interna impuesta por la Sección de Gestión de Desechos Radiactivos (SEGEDRA).

Además de la caracterización química, en este estudio se evaluó la peligrosidad de los desechos, lo cual se realizó en base a la determinación de los componentes mayoritarios, y a la actividad calculada, tras lo cual se realizó una clasificación de los desechos donde se encontró que la mayoría se clasifica como inflamable, corrosivo y/o radiactivo.

I. INTRODUCCIÓN

1.1 Antecedentes Generales

1.1.1 Comisión Chilena de Energía Nuclear

La comisión Chilena de Energía Nuclear (CCHEN) es un organismo de administración autónoma del estado cuya labor se centra en atender los problemas relacionados con la producción, adquisición, transferencia, transporte y uso pacífico de la energía atómica y de los materiales fértiles, fisionables y radiactivos derivados del uso de esta. Actualmente la CCHEN se ha encargado de desarrollar en Chile, casi la totalidad de las aplicaciones pacíficas de la energía nuclear que hoy se conocen en el mundo, además de proporcionar diversos servicios y productos a la comunidad que se encuentran relacionados con estas aplicaciones.

La CCHEN también juega un importante rol en la investigación y desarrollo de nuevos usos y mecanismos de control para la energía nuclear, por este motivo, dentro de sus instalaciones existen diversos laboratorios donde se desarrollan proyectos que abarcan temas que van desde la vigilancia radiológica ambiental, hasta el control de calidad en las plantas de irradiación multipropósito.

1.1.2 Laboratorio de Caracterización Química (LCQ)

Los laboratorios que trabajan al interior de la CCHEN se encuentran repartidos en diversos departamentos y secciones, dependiendo del servicio que presten, o del tipo de investigación que realicen. En el caso del Laboratorio de Caracterización Química

(LCQ), este se encuentra asociado a la Sección de Caracterización (SC), la cual depende a su vez del Departamento de Caracterización e Irradiaciones, cuyas funciones se encuentran enmarcadas dentro de la División de Producción y Servicios. A continuación, se presenta un organigrama resumido de la CCHEN:

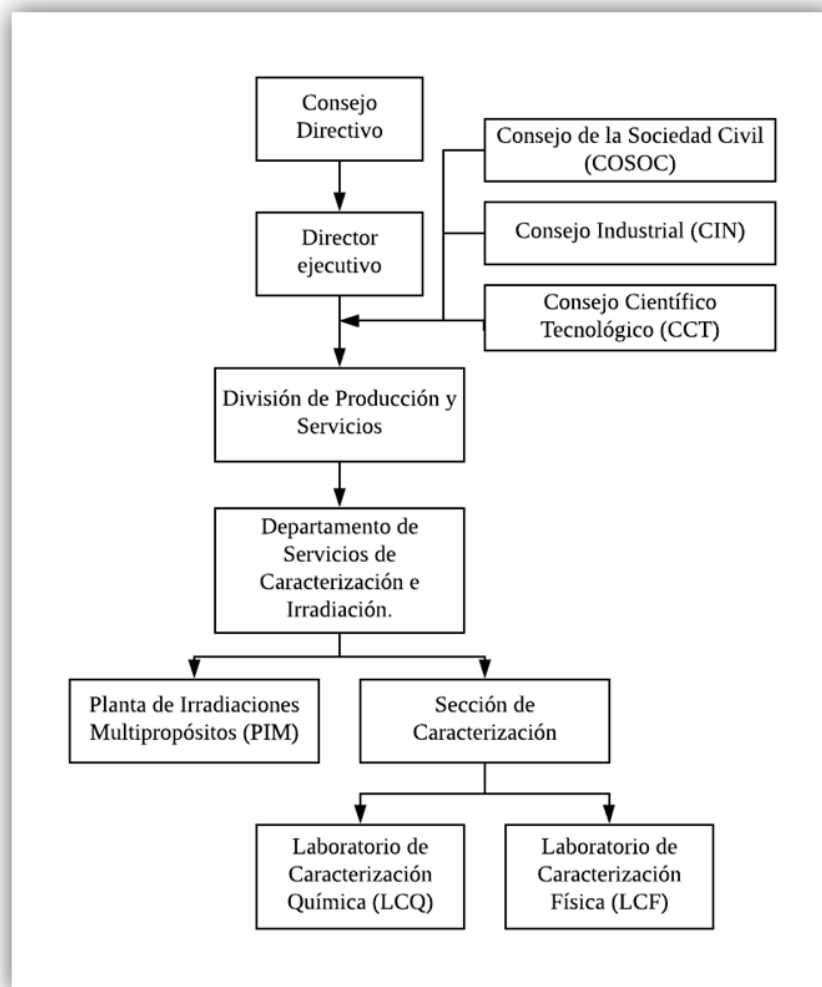


Figura 1. Organigrama CCHEN resumido

La principal función de la Sección de Caracterización consiste en entregar los servicios de caracterización físicos y químicos a los distintos proyectos internos de la CCHEN, y a empresas, o clientes externos que lo soliciten. El trabajo realizado en esta sección se divide

entre dos laboratorios que son los encargados de prestar los servicios de análisis: el Laboratorio de Caracterización Física (LCF), y el Laboratorio de Caracterización Química (LCQ), mencionado anteriormente.

Los servicios analíticos que presta el LCQ se basan principalmente, en la determinación y cuantificación de elementos mayoritarios y elementos trazas en distintas matrices. Con el fin de satisfacer las diversas demandas de trabajo, el laboratorio utiliza varias técnicas instrumentales para llevar a cabo los análisis, entre las cuales se encuentran: La Espectrometría de Emisión Óptica con Plasma Inductivamente Acoplado (ICP-OES), la Espectrofotometría de Absorción Molecular (EAM), la Espectrometría de Absorción Atómica (EAA), la Cromatografía Líquida de Alta Resolución (HPLC), Técnicas clásicas como : volumetría, gravimetría, digestiones entre otras, y además Técnicas de titulación potenciométricas.

Además de cubrir las demandas de análisis químicos, el LCQ también se encarga de desarrollar, implementar, validar y actualizar las metodologías analíticas orientadas a asegurar la calidad de los servicios de dichos análisis (Memoria Anual LCQ, 2017). Si bien es cierto que actualmente el Laboratorio de Caracterización Química no se encuentra debidamente acreditado, este trabaja bajo un estricto control de calidad analítica regulado por el estándar de la norma NCh-ISO 17025 “Requisitos generales para la competencia de los laboratorios de ensayo y calibración”.

1.2. Antecedentes específicos

1.2.1 Generación de desechos al interior del LCQ

Producto de las diversas actividades que desarrolla el laboratorio de caracterización química se generan distintos tipos de desechos, los cuales se pueden clasificar como:

- Desechos compactables: todos aquellos que pueden disminuir su volumen por acción mecánica, tales como guantes, papeles, mascarillas, cotonas, etc.
- Desechos granulares: todos aquellos sólidos con aspecto granular, tales como restos de muestras sólidas, reactivos caducados, etc.
- Desechos líquidos, o soluciones de desecho: son todos los desechos acuosos químicos resultantes de algún proceso de análisis al interior de laboratorio.
- Desechos radiactivos: son todos aquellos líquidos o sólidos que presentan índices de actividad elevados conforme a lo señalado en la ley de seguridad nuclear (Ley N°18302).

También existen otros tipos de desechos radiactivos, los cuales no se consideran dentro de esta clasificación por tener elevados niveles de actividad, sino que se consideran de esta forma por estar contaminados con especies radioactivas, y se generan a través del descarte de insumos utilizados en la manipulación de especies, reactivos, o muestras con contenido de uranio, u otros elementos que presenten actividad. Dentro del LCQ, un porcentaje importante de los análisis realizados tiene que ver con la determinación de uranio en diversos tipos de muestras, por lo que es común que se generen desechos estos desechos producto de la contaminación o el contacto con este elemento.

Otra fuente importante en la generación de desechos radiactivos, son los análisis relacionados con la determinación de uranio, donde el proceso en sí mismo genera una cantidad importante de vertidos residuales acuosos. De todos los desechos que se producen al interior del LCQ, son los remanentes líquidos los que se generan con mayor frecuencia, y los que presentan un problema a la hora de ser descartados.

1.2.2. Generación de desechos líquidos

En general, en los laboratorios de análisis y caracterización química se manejan una gran cantidad de productos, y se llevan a cabo diversas operaciones, las cuales conllevan a la generación de desechos líquidos de naturaleza química. Estos remanentes suelen ser variados y altamente complejos debido a la matriz que los conforma; por lo tanto, presentan una mayor dificultad a la hora de ser tratados en comparación con los residuos líquidos industriales o las aguas residuales domésticas, ya que es difícil identificar sus constituyentes (Lou, 2007). A continuación, se presenta un diagrama de flujo de la generación de estos desechos al interior del LCQ:

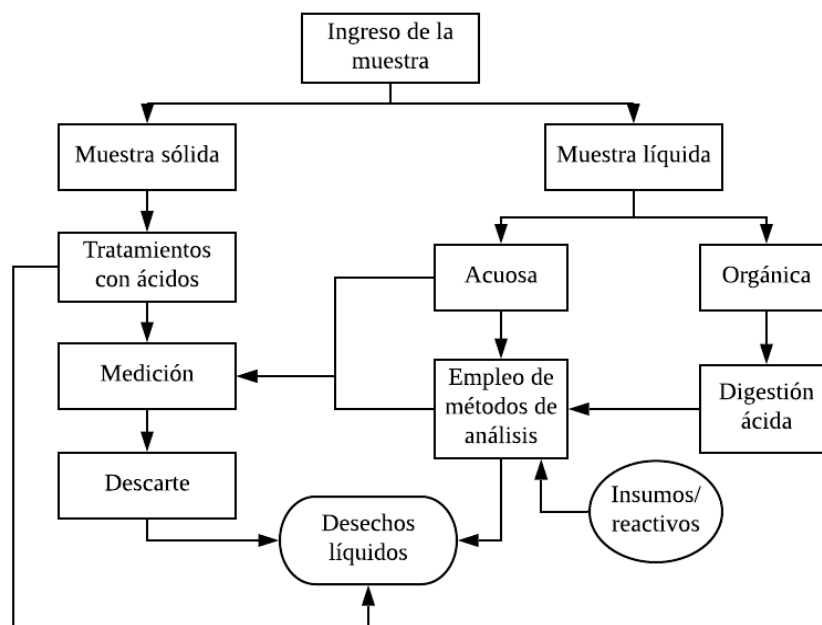


Figura 2. Diagrama de flujo de la generación de desechos líquidos en el LCQ.

Como se puede ver en la figura 2, los desechos líquidos se generan principalmente a partir del análisis, tratamiento y descarte de las muestras que ingresan al laboratorio. Muchas veces las muestras requieren de alguna preparación previa que las deje en condiciones para su análisis, generalmente estas preparaciones o pretratamientos corresponden a procesos de dilución, filtración, o digestiones ácidas, las cuales, dependiendo de la muestra, pueden involucrar el uso de diferentes tipos de ácidos, ya sea de forma individual o por una mezcla de ellos. Entre los ácidos más utilizados se encuentran el Ácido Nítrico (HNO_3) y el Ácido Sulfúrico (H_2SO_4), y en algunos casos particulares se utilizan bases como el Hidróxido de Sodio (NaOH), por lo que en normalmente los desechos generados serán de naturaleza ácida (INT-LCQ-019).

Entre los vertidos generados en los procesos de análisis, existen algunos cuya composición es fácil de estimar, ya que, se encuentra ligada a una metodología de análisis, la cual, a su vez, está asociada a una técnica instrumental. En este tipo de metodologías, se suelen utilizar los mismos reactivos, en cantidades similares durante cada ensayo, lo cual permite hacer una estimación de los componentes mayoritarios del desecho basándose en el número de ensayos que se han vertido en cada contenedor. Este es el caso de los remanentes generados por las técnicas de Cromatografía Líquida (HPLC), Potenciometría, y Espectrofotometría de Absorción Molecular (EAM).

Desechos líquidos de HPLC

Estos desechos poseen una composición química poco variable, ya que se generan principalmente a partir del descarte de la fase móvil de aniones o cationes durante los análisis, y en los procesos de purga del equipo. Como las fases móviles poseen una composición bien definida, es posible estimar en parte la composición del vertido, en el caso de los remanentes generados a partir de la fase móvil aniónica, se estima que al menos un 12% v/v corresponde a Acetonitrilo, y un 2% v/v es de Butanol. Debido a la cantidad de Acetonitrilo que contienen, estos restos se analizan como desechos orgánicos, pero se clasifican como “Desecho acuoso con Acetonitrilo al 12%”. Otro factor importante por considerar en la generación de estos desechos, son los procesos de dilución, filtración y/o descarte de muestras que fueron analizadas por cromatografía, y el descarte de reactivos utilizados en la preparación de la fase móvil.

Desechos líquidos de espectrofotometría UV- Visible

La espectrofotometría de absorción molecular (EAM) o UV-Vis, es la técnica instrumental que genera la mayor variedad de desechos al interior del laboratorio, ya que su uso se encuentra ligado a la extracción química del uranio a través de una mezcla de solventes orgánicos, y al posterior desarrollo de un complejo colorimétrico formado por el ion uranilo y el reactivo 2-(5-Br-2 piridilazo)-5-dietilaminofenol, más conocido como Br-PADAP (Brcic & col., 1985).

Producto de las dos etapas de análisis, en esta determinación, se generan tres tipos de desechos líquidos, dos que corresponden a las fases de separación en la extracción de uranio en fase orgánica, y uno derivado del desarrollo del complejo colorimétrico. A continuación, se muestra un esquema que ilustra de forma más clara el origen de cada desecho:

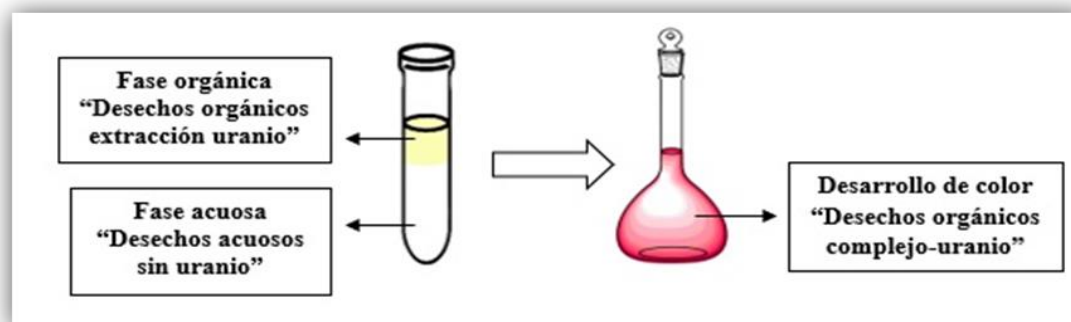


Figura 3. Esquema de la generación de desechos en la determinación de uranio mediante EAM

A partir de la figura 3, se observa que en la etapa de extracción se realiza en un tubo de ensayo, mientras que el desarrollo del complejo se realiza en un matraz, estos ensayos siempre se realizan con las mismas cantidades de reactivos, por lo que la composición química de los desechos es prácticamente invariable.

Los desechos generados en la fase de extracción se clasifican como: acuosos sin uranio, y orgánicos con uranio. Los acuosos sin uranio están compuestos principalmente por ácidos, y reactivos complejantes como: el ácido etilendiamino tetrácetico (Titriplex III), y el ácido hexilendinitrilo tetrácetico (Titriplex IV), cuya función es retener los interferentes que puedan formar el complejo colorimétrico, además del uranio. (Florence & col., 1969). En cuanto a los desechos orgánicos con uranio, estos se componen de la mezcla extractante de ciclohexano con oxido de trioctilfosfina (ciclohexano-TOPO), más una cantidad de uranio no cuantificada, la cual depende del contenido que hayan tenido las muestras analizadas.

La fase posterior a la extracción del uranio consiste en el desarrollo del complejo colorimétrico a partir del Br-PADAP, el cual es un colorante comercial que presenta una elevada absorptividad molar en presencia del uranio (VI), a un pH cercano a las 8 unidades. (Correia & col., 1977). En esta etapa se generan los desechos orgánicos denominados como “Complejo-Uranio”, los cuales se componen por elevados niveles de etanol (60% v/v), un remanente de ciclohexano-TOPO, el reactivo Br-PADAP, y una cantidad indefinida de uranio. Los elevados niveles de etanol en estos desechos se deben a que, en la formación del complejo, el reactivo Br-PADAP se prepara en etanol al 95%, y, además, se utiliza para la disolver la fase orgánica en el matraz.

Desechos líquidos de Potenciometría

La potenciometría es la técnica analítica que genera la mayor cantidad de desechos líquidos al interior del LCQ, y su principal uso, está centrado en la determinación de uranio en distintos tipos de muestras.

La determinación electro analítica del uranio, está ligada a una titulación potenciométrica conocida como método Davies and Gray (Davies, & col., 1964), el cual consiste básicamente en la reducción directa del uranio (VI) a uranio (IV) a través de un exceso de hierro (II), para posteriormente titular el uranio (IV) con una solución estandarizada de dicromato de potasio. Para propiciar las condiciones de reducción del U(VI) con sulfato ferroso, se deben agregar diversos ácidos a la muestra: Ácido Sulfúrico, Sulfámico, y Fosfórico, principalmente, por lo que gran parte de la composición de estos vertidos es de naturaleza ácida. A diferencia de la determinación de uranio por espectrofotometría UV-Vis, que genera tres tipos de desechos, la determinación de uranio a través de la titulación de Davies & Gray sólo genera uno.

La mayoría de los desechos generados en potenciometría provienen de la digestión, dilución, y descarte de muestras, sumado a la valoración potenciométrica de uranio, sin embargo, también existen otros desechos que provienen de la determinación de la acidez en muestras acuosas por medio del método del Oxalato de Sodio, donde la muestra se titula con Hidróxido de Sodio usando Oxalato de Sodio como medio para la reacción. Este tipo de desechos son casi los únicos de carácter básico que se generan en el LCQ.

1.3 Problemática ambiental

Un aspecto clave dentro de la organización de todo laboratorio es el control, tratamiento y eliminación de los desechos generados, ya que estas acciones propician las condiciones adecuadas de trabajo y seguridad para los operadores (Gadea & col., 1991). Actualmente las soluciones de desecho constituyen un problema para el personal que opera en el laboratorio, ya que, para poder gestionar su retiro y posterior tratamiento, es necesario

hacer diversos análisis de carácter inorgánico para evaluar el contenido de cada solución. Estos análisis contemplan una gran variedad de analitos y técnicas, por lo que completar la caracterización de una solución residual implica tiempo y trabajo adicional para el operador. Debido al amplio espectro de análisis que se deben realizar y a las limitaciones de tiempo, las soluciones de desecho tienden a acumularse al interior de las instalaciones del laboratorio.

Actualmente, al interior del laboratorio, existen un total de 46 bidones, que contienen soluciones de desecho, cuya caracterización y posterior gestión se encuentran pendientes o en proceso.

1.3.1 Sistema de Gestión Interno

El sistema de gestión interno de los vertidos líquidos de naturaleza química que rige al interior de la CCHEN se basa en realizar una caracterización química de carácter inorgánico de estos remanentes, para posteriormente separarlos en: desechos radiactivos y desechos no radiactivos. Una vez realizada la separación entre los desechos líquidos radiactivos de los no radiactivos, estos son enviados a distintas secciones al interior de la comisión, en donde se encargarán de brindar el tratamiento y/o acondicionamiento correspondiente, y de su disposición final. Para este fin existen dos secciones a parte, las cuales son: la Sección de Gestión Ambiental (SEGESAM) encargada de gestionar los desechos no radiactivos, y la Sección de Gestión de Desechos Radiactivos (SEGEDRA), que se encarga de procesar y gestionar los desechos radiactivos.

1.3.1.1. SEGESAM

Se encargan de los desechos no radiactivos. Esta sección no realiza tratamiento, ni acondicionamiento de los desechos, sino que básicamente son los encargados de realizar las gestiones con empresas externas que sean capaces de realizar los tratamientos necesarios para abatir las posibles cargas contaminantes en estos desechos. Actualmente SEGESAM, no tiene requerimientos de caracterización claros para gestionar los desechos, por lo que se trabaja con los mismos parámetros / analitos que se le entregan a SEGEDRA.

1.3.1.2 SEGEDRA

Esta sección esta encargada de ver el tratamiento, acondicionamiento, almacenamiento temporal, y confinamiento definitivo, de los desechos que sobrepasen los niveles permitidos de radiactividad.

Actualmente esta sección se encarga de la investigación de nuevas opciones de tratamiento y acondicionamiento para los desechos líquidos, y entre las opciones más rentables y efectivas se encuentran: el uso de resinas de intercambio iónico para la extracción de uranio, y la extracción de uranio a través de solventes orgánicos. Es por ello por lo que SEGEDRA, ha desarrollado una lista de requerimientos específicos para la caracterización química de los desechos líquidos, ya que se necesita conocer bien la composición de estos desechos antes de iniciar un tratamiento para abatir la carga radiactiva. Entre los actuales requerimientos de análisis sugeridos por SEGEDRA, se encuentran los siguientes analitos/ parámetros:

- pH

- Acidez / Basicidad
- Metales: Al, Cd, Cr, Cu, Fe, Mo y V.
- Uranio
- Aniones: Cloruro, Sulfato, Fosfato y Nitrato.

1.4 Técnicas instrumentales aplicadas en la caracterización

La caracterización de los desechos líquidos al interior del LCQ, se realiza a partir de las distintas técnicas instrumentales que se encuentran disponibles en las instalaciones del laboratorio:

1.4.1 Espectroscopia de Absorción Atómica (EAA) con atomización por llama

Se usa en la determinación y cuantificación de metales. Se basa en la absorción selectiva de longitudes de onda de los átomos de la muestra, de manera que, sólo absorben los átomos cuya diferencia de energía corresponda en valor a la energía de los fotones incidentes (Rocha Castro E., 2000). La cantidad de fotones absorbidos se relaciona con la concentración a través de la ley de Lambert-Beer, por lo que básicamente, es la diferencia en la intensidad del haz de luz incidente, lo que se traduce a unidades de concentración.

Estos equipos generalmente se componen por: una fuente de radiación, un quemador que cumple la función de atomizar la muestra, un monocromador que mejora la resolución del ancho de banda, y un transductor que transforma la intensidad de la radiación electromagnética en señales eléctricas.

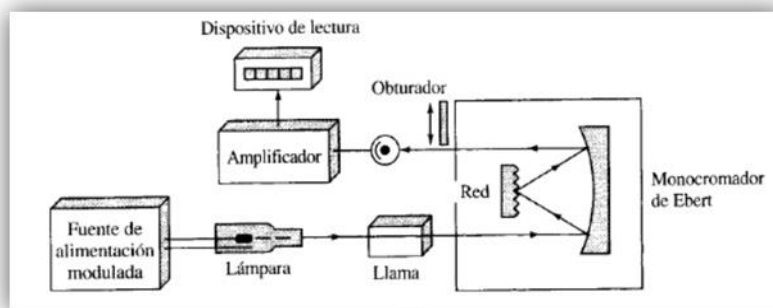


Figura 4. Diagrama de un equipo de Absorción Atómica con Atomización por Llama (Skoog D.A., 1998)

En cuanto a la fuente de radiación, en absorción atómica se usa una lámpara que emite en una línea específica correspondiente a la necesaria para efectuar una transición electrónica en los átomos del elemento analizado. El tipo de lámpara más usado es el de Cátodo Hueco (LCH), que consiste en un cilindro sellado al vacío que porta un gas inerte en su interior, y se compone de dos filamentos: un cátodo y un ánodo, donde es el cátodo el que porta en su interior una capa del elemento metálico que se excitará para realizar el análisis.

1.4.2 Espectrometría Ultravioleta – Visible

El fundamento de esta técnica es similar al de la espectroscopía de absorción atómica, y se basa, en el proceso de absorción de la radiación UV-Visible por parte de una molécula, lo que causa la promoción de un electrón hacia un estado excitado. Esta absorción por parte de las moléculas produce una diferencia de intensidad que se traduce en una señal (Skoog D.A., 1998). La composición del espectrofotómetro UV-Vis, es muy similar a la que se observa en el esquema de la figura 4, con las salvedades de que, en lugar de tener

un quemador, el UV-Vis tiene una celda, y usa una fuente de radiación que no es específica para cada elemento, donde se fija la longitud de onda máxima ($\lambda_{\text{máximo}}$).

La coloración de las soluciones que se analizan a través de esta técnica puede ser natural o inducida, y el análisis se basa en medir la intensidad del color a una longitud de onda específica comparándola con otras soluciones de concentración conocida (estándares), que contengan la misma especie absorbente. Para tener esta relación también se emplea la ley de Lambert-Beer, donde se establece que la absorbancia es directamente proporcional a la concentración. En el caso del LCQ, la espectrofotometría UV-Vis se utiliza para determinar uranio, por lo cual se induce la formación de un complejo colorimétrico, que absorbe en el espectro visible, y es específico para este elemento.

1.4.3 Cromatografía líquida de alta eficiencia (HPLC)

La cromatografía es una técnica de separación, pero con el acople de un detector adecuado, puede transformarse en una técnica analítica de cuantificación. En esta técnica, la fase móvil circula al interior de la columna teniendo un mínimo de contacto con su relleno (fase estacionaria), al inyectar una muestra, esta se moviliza a través de la fase móvil, y al momento de atravesar la columna, los componentes de la muestra que tengan mayor afinidad con la fase estacionaria quedarán retenidos en la columna por tiempos más largos que los compuestos con menor afinidad. De esta forma, cada elemento que compone la muestra inyectada en el sistema, eluirá con un tiempo diferente, conocido como tiempo de retención (t_r), el cual, al ser característico de cada elemento, permite identificar y separar los diversos componentes de la muestra. La cuantificación en cromatografía se

realiza comparando las señales obtenidas con el área integrada en las señales resultantes de una curva de calibración previamente ingresada en el sistema.

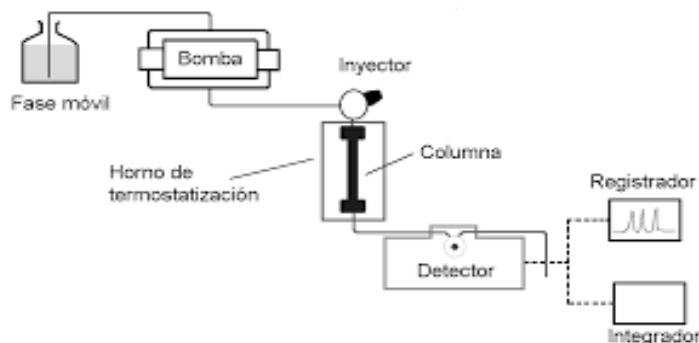


Figura 5. Esquema de un equipo de Cromatografía Líquida. (INVIMA, 2016)

A partir del esquema de la figura 5 se pueden observar los componentes básicos de un HPLC, los cuales incluyen: una bomba, la columna, un horno, un detector acoplado, un transductor para registrar la señal, y un software para integrar la señal, y determinar la concentración.

Dentro del LCQ, la cromatografía se utiliza en la detección y cuantificación de aniones en los desechos líquidos, por lo que se utiliza un detector de conductividad. Estos detectores, miden de forma continua la conductividad de la fase móvil, por lo que detectan la salida de un compuesto a partir de los cambios producidos en la conductividad de la fase móvil modificada por la presencia de un analito.

1.5 Objetivos

1.5.1 Objetivo general

Actualizar y completar el procedimiento e instructivo de gestión y descarte de los desechos líquidos generados de procesos con uranio, especificando un orden para las etapas de análisis que deben llevarse a cabo para realizar la caracterización. Este documento debe contener los analitos que se deberán cuantificar, las técnicas, los criterios de descarte, y las gestiones que se deben realizar para asegurar el retiro de los bidones por las secciones encargadas de su tratamiento, acondicionamiento y/o descarte.

1.5.2 Objetivos específicos

- Actualizar el inventario de los bidones que se encuentran dentro de las instalaciones del laboratorio y clasificarlos según el origen de su contenido, y la naturaleza química del desecho que contienen (orgánico, inorgánico, con uranio, sin uranio)
- Seleccionar una cantidad determinada de bidones para trabajar
- Caracterizar los desechos seleccionados en base a los parámetros químicos exigidos.
- Evaluar y clasificar el tipo de peligrosidad de los desechos, a través de la actividad calculada, y la estimación de los componentes mayoritarios.
- Ordenar las fases de análisis del proceso de caracterización, en base a los métodos químicos utilizados.

- Optimizar el procedimiento de gestión considerando los analitos poseen relevancia según la NCh N°382, y el DS N°148.
- Gestionar el retiro efectivo de los desechos del LCQ, mediante el envío de las planillas de caracterización a las secciones que deben encargarse de su tratamiento, descarte, y /o disposición final.

II. MATERIALES Y MÉTODOS

2.1 Inventario, clasificación, y selección de los desechos líquidos.

El inventario se realizó considerando las distintas secciones del laboratorio (LAQ), los cuales son: el laboratorio de Potenciometría, de Absorción atómica, de análisis UV-Visible, de cromatografía líquida y la sala de preparación de muestras (Sala de Ataque). Entre estos cinco laboratorios se reunieron un total de 46 bidones, algunos de los cuales ya se encontraban previamente numerados y clasificados, y otros a los cuales se les asignó un número correlativo y una clasificación según el origen y composición del desecho. A continuación, se muestran las categorías de clasificación utilizadas:

Tabla 1. Clasificación e identificación de los desechos líquidos por origen

Origen	Contenido	Tipo	Clasificación
Espectroscopia de Absorción Atómica/ ICP	Soluciones acuosas ácidas sin uranio	Acuoso	LAQ-EAA
	Soluciones acuosas ácidas con uranio	Acuoso	LAQ-ICP
Espectrofotometría de Absorción Molecular	Ciclohexano Br-PADAP + Etanol + Uranio	Orgánico	LAQ-EAM
	Ciclohexano + Oxido de trioctilfosfina	Orgánico	
	Solución acuosa sin uranio	Acuoso	
Potenciometría	Solución acuosa con uranio	Acuoso	LAQ-POT
Cromatografía Líquida	Solución orgánica de la fase móvil	Orgánico	LAQ-HPLC

A partir de los 46 bidones inventariados, se seleccionaron un total de 16 para realizar este trabajo. Entre los criterios de selección que se emplearon se encuentran: el volumen del desecho contenido en cada bidón al momento de realizar el inventario (se dio preferencia a los bidones llenos); la ausencia de precipitado, ya que los análisis que se realizarán se enfocan en el estudio de la matriz líquida, no de los sólidos. Y, por último, también se consideró el tipo de desecho contenido para tener una cantidad similar de bidones acuosos y orgánicos.

2.2 Muestreo de los desechos

El muestreo se efectuó en botellas plásticas con contratapa, previamente rotuladas de 125 mL cada una. Antes de tomar las muestras, los bidones fueron homogenizados agitando el contenido de forma manual, tras lo cual se dejaron en reposo durante 2 horas para precipitar cualquier tipo de partícula o sólido suspendido.

El muestreo consistió en tomar 4 alícuotas de 25 mL por cada bidón a distintas profundidades, por lo que el volumen final de la muestra es de 100 mL.

2.3 Pretratamiento de muestras

2.3.1 Identificación

Las muestras tomadas fueron ingresadas al laboratorio y se les asignó un código de identificación interno.

2.3.2 Digestión de muestras orgánicas

Las muestras orgánicas se sometieron a un proceso de digestión, el cual puede ser simple o con calcinación dependiendo del contenido estimado de materia orgánica.

➤ Digestión simple

Se tomaron 20 mL de muestra en un vaso precipitado, para posteriormente ponerlo a secar bajo campana sobre una placa calefactora a 160 °C. Una vez que se evaporaron los solventes, se agregaron 2,5 mL de Ácido Nítrico (65 % calidad p.a), se trasvasijo la muestra a un matraz de 50 mL y se aforó con agua desionizada grado Mili-Q.

➤ Digestión con calcinación de muestra

Inicialmente se tomaron 10 mL de muestra en una capsula de platino, la cual se sometió a secado en una placa calefactora bajo campana de extracción a 160 °C hasta evaporar la mayor cantidad de solvente. Una vez que se evaporó el solvente, se agregaron otros 10 mL de muestra a la capsula, y se aumentó la temperatura de la placa a 200 °C por dos días, quedando un residuo negro y húmedo. Posteriormente las muestras se llevaron al Horno mufla (Linderberg/ Blue mod. BF51794C-1) a 500 °C, donde se procedió a calcinar las muestras, teniendo cuidado que los vapores emitidos en la calcinación no fueran a encenderse. Una vez que se logra secar bien la muestra, para evitar la crepitación, se aumentó la temperatura del horno mufla a 900 °C y se calcinaron las muestras por 24 horas no consecutivas. A continuación, se agregaron 2,5 mL de Ácido Nítrico (65% calidad P.A.) a las capsulas de platino, y se calentaron a 100°C sobre la placa calefactora

para disolver los residuos, finalmente se trasvasijaron las muestras a matraces de 50 mL y se aforo con agua desionizada grado Mili-Q.

2.3.3. Filtrado de muestras acuosas

El filtrado de las muestras acuosas para su posterior análisis por HPLC se llevó a cabo tomando 2 mL de cada muestra con una jeringa, para filtrarlos con filtros de membrana MF-Milipore de 0,45 μm de poro, y 47 mm de diámetro. Las muestras filtradas fueron almacenadas en microtubos.

2.4 Análisis químicos

2.4.1 Determinación de densidad, pH, acidez y alcalinidad

Densidad

Se colocaron 80 mL de muestra en una probeta, se sumergió un hidrómetro (marca Brand, Mod. 10351), y una vez que estese despegó del fondo, se registró la medida de la densidad

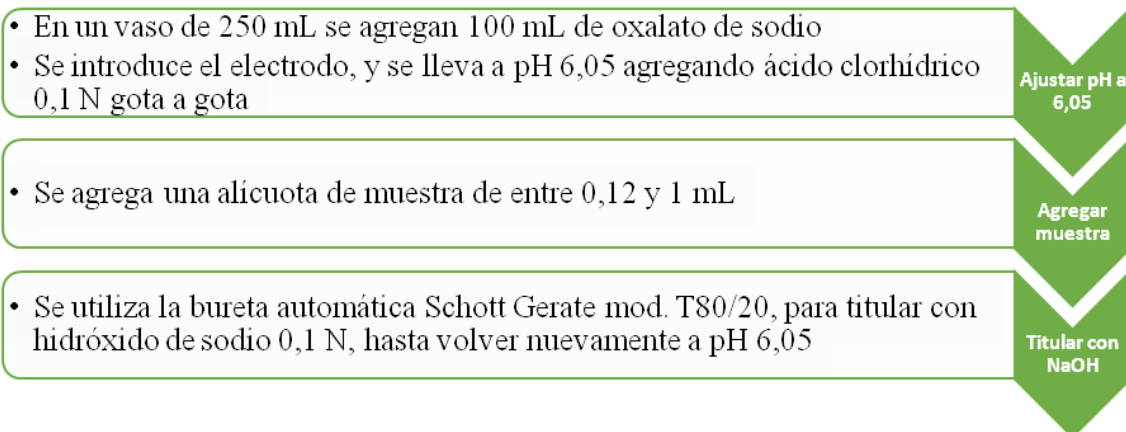
pH

En las muestras acuosas el pH se determinó con un electrodo de vidrio a base de KCl, conectado al multímetro Cx-701, el cual se ajustó para medir pH.

Acidez

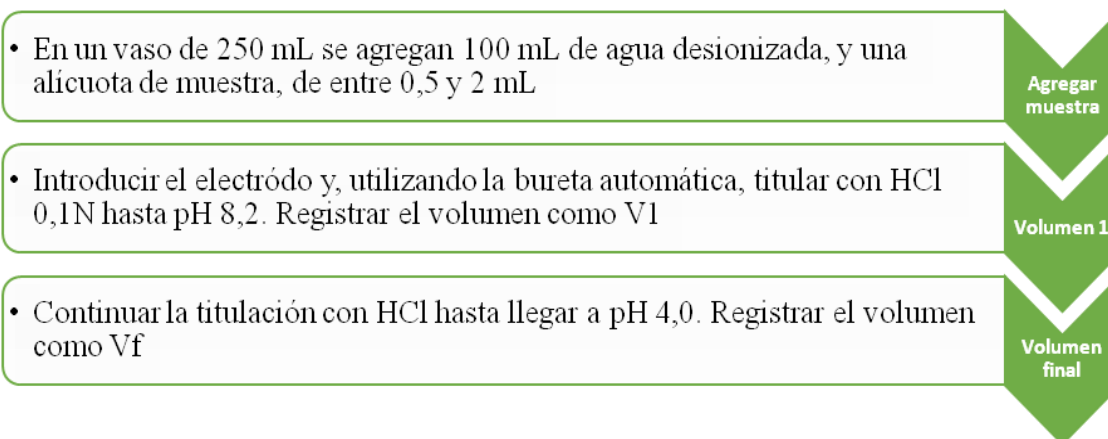
La acidez se determinó a partir del método del Oxalato de Sodio, en duplicados para cada muestra. Este ensayo sólo se realizó en las muestras acuosas, ya que la digestión realizada en las muestras orgánicas altera mucho este parámetro.

A continuación, se presenta el procedimiento realizado:



Alcalinidad

La alcalinidad se determinó a partir de una titulación de las especies alcalinas con HCl 0,1 N. Al igual que la acidez, este ensayo sólo se realizó en las muestras acuosas. A continuación, se muestra el procedimiento realizado:



La forma en la que se expresa la alcalinidad varía según la relación observada entre los volúmenes determinados, en el Anexo 5 se detallan las fórmulas utilizadas.

2.4.2 Determinación de Uranio

La determinación y cuantificación de Uranio se realizó a través de la técnica de espectrofotometría de absorción molecular (EAM) tanto para las muestras acuosas, como para las muestras orgánicas.

2.4.2.1 Preparación de la curva de calibración y muestras

La curva de calibración se preparó en un intervalo lineal de 0 – 100 μg de uranio, con una solución estándar de uranio de 1 g/L. En cuanto a las muestras, las de naturaleza acuosa se prepararon tomando alícuotas de entre 0,005 y 5 mL, mientras que las orgánicas se prepararon todas tomando la misma alícuota de 10 mL. A continuación, se describe el procedimiento de extracción y desarrollo de color:

Extracción de la fase orgánica:

- En tubos de extracción previamente rotulados, se tomaron las alícuotas de muestra o de solución estándar con una micropipeta. Se les agregó 1 mL de Ácido Nítrico p.a. marca Merck más 10 mL de agua desionizada, para posteriormente homogenizar en el agitador vorter.
- Con pipeta repetidora se agregó 1 mL de los siguientes reactivos (en el mismo orden descrito): Ácido tartárico 40% p/v (Merck), Fluoruro de sodio al 4% p/v (Merck), Titriplex IV (Ácido Helixendinitrilo Tetracético) (Merck) y Titriplex III (Ácido Etilendiamino Tetracético) (Merck).
- Posteriormente se agregaron 5 mL de una solución ciclohexano-TOPO 0,05 M y colocaron los tubos en el agitador rotatorio mecánico por 3 minutos.

- Terminado este tiempo se dejaron los tubos en reposo por 20 minutos para la separación de fases.

Desarrollo de color:

- Una vez pasados los 20 min, se tomaron 2 mL de la fase orgánica y se depositaron en matraces de 25 mL y se agregaron los siguientes reactivos utilizando la pipeta repetidora: 1mL de solución complejante diluida, 4 mL de Br-PADAP 0,05% y 1 mL de solución tampón (pH=8,35).
- Los matraces se dejaron reposar por 10 min y a continuación, se les agrego 16 mL de etanol absoluto, y se aforó con agua desionizada grado Mili-Q.
- Se homogenizó el contenido de los matraces, y se dejaron una hora en reposo para el desarrollo de color. Una vez transcurrido este tiempo, se realizaron las lecturas correspondientes.

2.4.2.2 Condiciones experimentales

El equipo utilizado para efectuar la medición es un espectrofotómetro UV-Vis Thermo Spectronic, modelo Helios Beta. A continuación, se describen las condiciones en las que se efectuaron las lecturas:

Tabla 2. Condiciones experimentales para la lectura de uranio en espectrofotometría UV-Visible

Longitud de Onda	574,0 nm
Ancho de banda	2,0 nm
Tiempo de integración	1 s
Cantidad de repeticiones	3
Tipo de curva	lineal
Cantidad de estándares	8
Unidades	µg

2.4.3 Determinación de metales

La detección y cuantificación de la mayoría de los elementos metálicos se realizó mediante la técnica de espectrofotometría de absorción atómica con atomización por llama, utilizando el espectrofotómetro A-200. Los metales que fueron objeto de estudio son: Al, Cd, Cu, Fe, Mo, y V.

2.4.3.1 Preparación de curvas de calibración y muestras

Curvas

Las curvas de calibración se prepararon en matraces de 50 mL a partir de soluciones TITRISOL (Merck 1000 mg/L, calidad Nist), donde las distintas alícuotas de las soluciones estándar fueron agregadas a través de micropipetas. El rango de concentraciones para cada elemento se encuentra descrito a continuación:

Tabla 3. Rango de concentración de los estándares para las curvas de calibración de los metales

Metal	Cu, Fe	V	Al	Mo	Cd
Concentraciones [mg/L]	0 - 5,0	0 - 50	0 - 20	0 - 40	0 - 2,0

Una vez agregadas las alícuotas de las soluciones estándar, se adicionaron 2,5 mL de ácido nítrico, y se aforo con agua desionizada grado Mili-Q. Para evitar interferencias durante la medición, a algunos elementos se les agrego un supresor de ionización en las concentraciones tabuladas a continuación:

Tabla 4. Supresores de ionización empleados en la determinación de metales.

Elementos	Supresor de ionización
Mo	2% NH ₄ Cl
V, Al	0,1% CsCl
Cu, Fe, Cd	-

Preparación de muestras

Las muestras fueron diluidas según las unidades de absorbancia arrojadas en la estimación previa a la medición, siendo la dilución más pequeña de un factor 5 y la más alta de un factor 500. Los matraces de las muestras, al igual que los matraces con los puntos de las curvas, se prepararon de tal forma que la concentración final del matraz fue de un 5% de Ácido Nítrico, y se agregaron los supresores correspondientes a cada elemento (Tabla 4).

2.4.3.2 Condiciones experimentales

El gas que se utilizó durante las lecturas fue una mezcla compuesta de aire/acetileno o de Óxido nitroso/acetileno dependiendo del elemento a medir. Los flujos de ambos gases fueron variándose en función del elemento, ya que en algunos casos la sensibilidad está muy influenciada por la naturaleza oxidante o reductora de la llama. A continuación, se tabularon las condiciones experimentales mediante las cuales se efectuaron las lecturas:

Tabla 5. Condiciones experimentales para el espectrofotómetro de Absorción Atómica con Atomización por Llama.

Parámetro	Cu	*Cd	Fe	Mo	Al	V
Longitud de Onda (nm)	324,8	228,8	248,3	313,3	309,3	318,4
Tipo de Llama	Aire/ Acetileno			Óxido Nitroso/ Acetileno		
Flujo de gases (L/min)	10 / 2,5	10 / 1,7	10/4,1	6,0/6,7	6,8/6,8	6,0/6,8
Intensidad lámpara (μA)	15	8	30	30	25	40
Tipo de lámpara	LCH (Lámpara de cátodo hueco)					
Largo del quemador (cm)	10			5		

*En el caso del cadmio además se utilizó un corrector de fondo (BGC)

2.4.4 Determinación de Cromo

La determinación de este elemento se realizó mediante la técnica de ICP-OES. A continuación, se detallan las condiciones en las que se utilizó el equipo:

Tabla 6. Condiciones experimentales para el ICP-OES

Longitud de Onda		267,7
Vista		Axial
Gas (L/min)	Plasma	15
	Auxiliar	0,2
	Nebulizador	0,8
Bomba Nebulizador (mL/min)		1,5
Nebulizador		Concéntrico con cámara ciclónica

2.4.5 Determinación de aniones

La determinación de los aniones se realizó mediante la técnica de cromatografía líquida de alta eficiencia o HPLC, y sólo se analizaron las muestras acuosas. Los aniones que fueron objeto de estudio son: Cl^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , y NO_3^- .

2.4.5.1 Preparación de las muestras

Las muestras acuosas previamente filtradas (sección 2.3.3), fueron diluidas en agua desionizada grado mili-Q. Estas diluciones se efectuaron por duplicado con distintos factores de dilución, los cuales fueron calculados en base a la concentración de aniones que se estimó en la muestra.

2.4.5.2 Preparación de Fase Móvil

Para preparar la fase móvil de aniones, primero se debe preparar una solución concentrada de Borato/Gluconato de Sodio, posteriormente esta solución se diluye para originar la fase móvil.

Solución concentrada de Borato/Gluconato de Sodio:

- En un matraz aforado de 500 mL, se agregan 9 g de ácido bórico, 8 g de gluconato de sodio, y 12,5 g de tetraborato de sodio decahidratado. A continuación, se adicionaron 250 mL de agua desionizada grado Mili-Q, y se agitó el contenido hasta disolver los reactivos.
- Se agregaron 125 mL de glicerina, y se aforó con agua desionizada, invirtiendo el matraz de vez en cuando para homogenizar la solución
- Posteriormente, se filtró la solución utilizando un sistema de filtración al vacío, con un filtro de membrana Milipore de 0,45 μm , y 47 mm de diámetro.
- Una vez filtrada, la solución se transfirió a un envase de polipropileno previamente ambientado, y se guardó bajo refrigeración.

Solución diluida de Borato/Gluconato de Sodio:

Esta solución corresponde a la fase móvil utilizada en la separación iónica que se realiza en la columna, y debe prepararse de forma diaria

- En un matraz de 500 mL se agregan 200 mL de agua desionizada grado Mili-Q, 10 mL de la solución concentrada de Borato/Gluconato de Sodio, 10 mL de 1-Butanol, y 60 mL de Acetonitrilo grado isocrático.
- Se aforó con agua desionizada, y se agitó el matraz para homogenizar la solución

- Posteriormente, la solución se filtró utilizando el sistema de filtración al vacío, con un filtro de membrana Durapore de 0,22 μm , y se almacenó al interior de un frigorífico, en un frasco de plástico previamente rotulado.

2.4.5.3 Condiciones experimentales

Las mediciones se efectuaron utilizando un equipo de HPLC compuesto por: el controlador Waters 600, el detector de conductividad Waters 432, la columna aniónica IC Pak A HR, y la pre-columna IC-Pak Anión Guard-Pak Insert. A continuación, se tabularon las condiciones generales en las que se operó el HPLC al efectuar los análisis, y las características de la columna (Care and use Manual, 1994)

Tabla 7. Condiciones experimentales HPLC

Condiciones	
Fase móvil	Solución diluida de Borato/Gluconato
Flujo fase móvil	1 mL/ min
Conductividad	250 $\mu\text{S}/\text{cm}$
Volumen de inyección	50 μL
Purga gas Helio ultra puro	20 mL/ min
Tiempo de barrido	18 min
Temperatura modulo calefactor de la columna	25 $^{\circ}\text{C}$

Tabla 8. Características de la columna aniónica

Columna aniónica IC-Pak A HR	
Dimensiones	4,6 x 75 mm
Tamaño partícula	6 μm
Capacidad	30 \pm 3 $\mu\text{eq} / \text{mL}$
Relleno	Resina de poliacrilato con una amina cuaternaria como grupo funcional

2.5 Evaluación de la peligrosidad de los desechos

La peligrosidad de los desechos originados al interior de la CCHEN se determinó a partir de dos factores, los cuales son: el nivel de actividad calculado, de modo que, si un desecho presenta un nivel de actividad lo suficientemente elevado como para ser radiactivo, se le considera peligroso. El otro parámetro utilizado para evaluar la peligrosidad, son los componentes mayoritarios, los cuales permiten clasificar a los desechos según los riesgos estos que presentan dentro de las instalaciones del laboratorio.

2.5.1 Actividad

Determinación de la actividad en el uranio natural y en los desechos

La actividad que presentan los desechos líquidos se calculó a partir de la actividad que presenta el uranio natural, la cual, a su vez, se determinó a partir de la actividad específica que presentan los distintos isótopos que componen este elemento. A continuación, se presenta la ecuación utilizada para el cálculo de la actividad específica en cada isótopo:

$$A.E \left(\frac{Bq}{g} \right) = \frac{\ln(2) * NA \left(\frac{1}{mol} \right)}{semiperiodo (s) * Masa atomica \left(\frac{g}{mol} \right)} * \% A.R. \quad Ec. (1)$$

Donde:

A.E.: Actividad específica

NA: Número de Avogadro

% A.R: es la abundancia relativa de cada isótopo

Para determinar la actividad del uranio se utilizó la siguiente ecuación:

$$A.Uranio = \left(\frac{Bq}{g} \right) U - 234 + A.E. \left(\frac{Bq}{g} \right) U - 235 + A.E. \left(\frac{Bq}{g} \right) U - 238 \quad Ec. (2)$$

Donde:

A.E: Corresponde a la actividad específica de un isótopo

Para determinar la actividad de los desechos líquidos, se multiplicó la concentración de uranio encontrada en los bidones (mg/L) por la actividad específica calculada para el uranio natural (Bq/g), y el valor resultante se dividió por la densidad de los bidones. A continuación, se muestra la ecuación resumida:

$$\text{Actividad en desecho} \left(\frac{Bq}{g} \right) = U \left(\frac{mg}{L} \right) \times A.U \left(\frac{Bq}{g} \right) \times \frac{1}{\rho} \left(\frac{mL}{g} \right) \times FC \left(\frac{g \cdot L}{mg \cdot L} \right) \quad Ec. (3)$$

Donde:

FC: Factor de conversión de unidades igual a 1×10^{-6}

ρ : Densidad

A.U: Actividad del uranio

U: Concentración de uranio hallada en la muestra

Clasificación por niveles de actividad

Los desechos líquidos provenientes del laboratorio se deben clasificar entre desechos radiactivos y desechos no radiactivos. Esta clasificación se realizó a partir de los límites de actividad estipulados en la Ley de Seguridad Nuclear (N°18302). A continuación, se muestran los valores que definen la actividad en los desechos:

Tabla 9. Norma para clasificar los desechos por niveles de actividad.

Actividad	Desecho
>74 Bq/g	Radiactivo
< 74 Bq/g	No Radiactivo

2.5.2 Componentes mayoritarios

Para determinar los componentes mayoritarios, se calculó el contenido estimado de los desechos que se encuentran ligados a las metodologías de análisis, que son: los de Espectroscopía de Absorción Molecular (EAM), Cromatografía Líquida de Alta Eficiencia (HPLC), y Potenciometría (POT), de modo que el o los componentes que presenten el mayor porcentaje del contenido del bidón (% V/V), se consideran como mayoritario.

2.6 Optimización del proceso de gestión

Para la optimización del proceso de gestión, se completaron las etapas faltantes, y se ordenaron las fases de análisis según los métodos químicos empleados en cada una de ellas. Además, se consideraron los analitos con relevancia según el potencial peligro que presentan, para lo cual se hizo una revisión del DS N°148 de sustancias peligrosas, y la

NCh N°382 de clasificación de las sustancias peligrosas. Tras lo cual se realizaron sugerencias para mejorar el proceso de gestión, y lo hacerlo más expedito.

III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Verificación del método analítico

La verificación de los distintos métodos analíticos empleados en ese estudio se realizó evaluando en mayor medida la repetibilidad, por sobre la reproducibilidad, la cual sólo se evaluó de forma parcial en los resultados obtenidos. Para realizar la verificación, se consideraron los siguientes parámetros:

- Intervalo lineal: evaluado a través de la correlación que presentan los puntos en las curvas de calibración
- Sensibilidad: mediante el análisis de las pendientes en las curvas de calibración, o a través de la sensibilidad recíproca
- Precisión: a través del coeficiente de variación
- Exactitud: mediante el porcentaje de recuperación aparente obtenido en la preparación de un estándar dentro de la misma matriz de análisis
- Límites de cuantificación y detección (LC y LD)

3.1.1 Verificación de la espectroscopia de absorción atómica con atomización por llama

Metales analizados: Al, Cd, Cu, Fe, Mo, y V

- a) Linealidad

Se realizó una curva de calibración para cada metal, las cuales se midieron diez veces cada una y se calculó un promedio de los parámetros de cada ecuación para evaluar la linealidad, y el intervalo de trabajo. A continuación, se presentan los parámetros que componen una ecuación lineal:

Tabla 10. Parámetros de la ecuación de la recta para los metales medidos por EAA

Metal	Pendiente	Intercepto	R ²
Al	0,0047 ± 0,0002	0,0011 ± 0,0016	0,9999
Cd	0,0806 ± 0,0011	0,0018 ± 0,0003	0,9998
Cu	0,0512 ± 0,0070	0,0025 ± 0,0008	0,9987
Fe	0,0386 ± 0,0324	0,0007 ± 0,0008	0,9998
Mo	0,0072 ± 0,0012	0,0013 ± 0,0006	0,9999
V	0,0029 ± 0,0008	0,0004 ± 0,0006	0,9999

En la tabla 10 se puede observar que los valores de R² son cercanos a la unidad, lo que demuestra que existe un buen equilibrio entre los puntos de la curva, por lo que hay una buena correlación entre ellos.

b) Sensibilidad

Para determinar la sensibilidad, en este caso, se analizó la sensibilidad recíproca, la cual en absorción atómica se define como la concentración (mg/L) de un elemento capaz de producir una señal de absorbancia de 0,0044 UA, equivalente a 1% de absorción. (Bruhn, F., 1989). Para determinar la sensibilidad recíproca, se midió una solución de concentración conocida para cada elemento, y se efectuó el

cálculo a partir de la ecuación (3), (ver detalles del cálculo en el anexo I). A continuación, se tabularon los resultados obtenidos:

Tabla 11. Sensibilidad del método para cada metal determinado

Metal	Sensibilidad Recíproca (mg/L)	Metal	Sensibilidad Recíproca (mg/L)
Al	0,93	Fe	0,10
Cd	0,05	Mo	0,66
Cu	0,08	V	1,52

En base a los resultados observados, se puede deducir que la espectroscopia de absorción atómica presenta una mayor sensibilidad en la determinación de metales como el cadmio, el cobre y el hierro, y una menor sensibilidad en la determinación de vanadio y aluminio. Otra forma de analizar la sensibilidad es a través de la pendiente, al analizar los resultados de la tabla 11, se observa que los valores de las pendientes medidas confirman los resultados calculados en relación con la sensibilidad recíproca, ya que mientras mayor sea la pendiente de la curva para un analito mayor será la sensibilidad. En base a los resultados observados, se puede deducir que la espectroscopia de absorción atómica presenta una mayor sensibilidad en la determinación de metales como el cadmio, el cobre y el hierro, ya que poseen una mayor pendiente que los metales como el vanadio y el aluminio, los cuales presentan una menor sensibilidad analítica.

c) Precisión

Para determinar la precisión, se analizó una solución de concentración conocida para cada metal. El análisis se efectuó tres días distintos no consecutivos para poder evaluar la reproducibilidad de los valores a través del cálculo del coeficiente de variación. A continuación, se muestran los valores obtenidos:

Tabla 12. Coeficiente de variación obtenido para los distintos metales medidos por absorción atómica

Metal	Conc. Ref. (mg/L)	Conc. día 1 (mg/L)	Conc. día 2 (mg/L)	Conc. día 3 (mg/L)	Prom. Conc. (mg/L)	SD	CV (%)
Al	20,00	20,47	20,47	20,17	20,37	0,17	0,85
Cd	2,00	2,02	2,00	2,05	2,02	0,03	1,24
Cu	5,00	4,94	4,97	4,95	4,95	0,02	0,31
Fe	5,00	4,98	4,99	4,97	4,98	0,01	0,20
Mo	40,00	39,96	40,44	40,58	40,33	0,33	0,81
V	50,00	49,59	50,03	49,87	49,83	0,22	0,45

En la tabla 12 se observa que todos los valores calculados del coeficiente de variación son menores al 2%, por lo que se consideran como valores analíticamente aceptables, y se puede decir que el método empleado posee buena precisión.

d) Exactitud:

Como no existe un material de referencia adecuado para la determinación del sesgo en la exactitud, para realizar el estudio se prepararon tres muestras de concentración conocida por cada metal. La preparación se efectuó en una matriz acuosa de naturaleza ácida (5% de ácido nítrico) añadiendo supresores de ionización en los casos

correspondientes (tabla 4) al igual que en la preparación de las muestras acuosas. A continuación, se presentan los resultados obtenidos:

Tabla 13. Exactitud determinada para los metales medidos por absorción atómica

Metal	Concentración añadida (mg/L)	Concentración medida (mg/L)	% Recuperación aparente	Promedio %R
Al	20,0	19,3	96,5	96,7 ± 0,2
	15,0	14,4	96,0	
	3,0	2,9	96,6	
Cd	0,5	0,4	97,4	98,9 ± 1,4
	1,0	0,9	99,3	
	2,0	2,0	100	
Cu	1,0	0,9	99,0	99,4 ± 0,3
	3,0	2,9	99,2	
	5,0	4,9	99,5	
Fe	1,0	0,9	99,6	98,5 ± 1,6
	3,0	2,9	96,6	
	5,0	4,9	99,2	
Mo	8,0	7,9	99,2	99,1 ± 0,8
	20,0	19,9	99,8	
	30,0	29,5	98,2	
V	8,0	7,9	98,8	98,6 ± 0,9
	30,0	29,3	97,6	
	50,0	49,8	99,5	

Según los cálculos registrados en la tabla 13, se puede afirmar que el método analítico posee una concordancia aceptable entre los valores determinados y el de referencia, por lo que se puede decir que el método posee buena exactitud.

e) Límites de detección y cuantificación

Para la determinación de ambos límites, se midieron un total de 10 blancos enriquecidos fabricados en una matriz acuosa ácida (ácido nítrico 5%) más los

correspondientes supresores (tabla 4), a los cuales se les añadió una cantidad previamente calculada de las soluciones estándar para obtener un mínimo de 0,010 UA (unidades de absorbancia) durante la lectura de cada metal.

Los cálculos para la determinación de ambos límites se efectuaron con las ecuaciones (4) y (5) (Anexo 1). A continuación, se presentan los resultados obtenidos:

Tabla 14. LD y LC para los metales medidos (mgL^{-1})

	Al	Cd	Cu	Fe	Mo	V
LD	0,946	0,102	0,208	0,287	1,466	2,804
LC	1,282	0,117	0,234	0,322	1,611	3,170

A partir de los resultados de la tabla 15, se observa que en general todos los límites se encuentran bajo los 2 mg/L, exceptuando los límites del vanadio. Ésta diferencia se debe a que la sensibilidad para la detección del vanadio es menor en comparación con los demás metales, razón por la cual la curva de calibración del vanadio fue realizada en concentraciones más altas, y no se pudieron determinar límites de detección y cuantificación más bajos.

3.2 Métodos validados

Existen dos métodos que actualmente se encuentran validados y sometidos bajo el control de calidad analítica del laboratorio de caracterización química (LCQ).

3.2.1 Espectroscopía ultravioleta-visible (UV-Vis)

Esta técnica instrumental se utiliza en la determinación de uranio. Actualmente se encuentra validada por el laboratorio (ver parámetros en el anexo 3), y además, se lleva

un control de calidad analítica de esta técnica, a partir de dos soluciones de uranio de concentración conocida (44,5 y 32,9 mg/L), las cuales se analizan junto a las muestras cada vez que se utiliza el método de extracción ciclohexano-TOPO, y la posterior lectura del complejo Br-PADAP-Uranio por la técnica de UV-Vis. Los resultados obtenidos en la lectura de estas soluciones se van recopilando en una carta de control, la cual consiste en un gráfico donde se encuentra definido el rango de valores que se consideran analíticamente aceptables para estas concentraciones. Estos rangos son definidos estadísticamente a través de los intervalos de confianza, que se van calculando a medida que se van agregando datos. Actualmente los valores aceptables para la solución de concentración conocida de uranio de 32,9 mg/L, van desde los 29,8 mg/L, hasta los 36,0 mg/L, por lo que cualquier valor obtenido para esta solución durante una determinación analítica que se encuentre dentro de este rango, es analíticamente admisible, y por consiguiente también se consideran admisibles los resultados obtenidos para las muestras analizadas junto con dicha solución.

3.2.2. Cromatografía Líquida de Alta Eficiencia (HPLC)

Esta técnica instrumental se usa en la determinación y cuantificación de iones, en este caso se usó en la determinación de los aniones: sulfato, cloruro, fosfato y nitrato. Al igual que la espectroscopía UV-Vis, la cromatografía es una técnica validada (ver Anexo 2), y se encuentra sujeta a los mismos mecanismos de control de calidad analítica.

3.3 Inventario, selección y clasificación de los desechos líquidos

Al realizar el inventario de los desechos bidones con desechos líquidos apilados en las instalaciones del LCQ, se encontraron un total de 46 bidones, donde 28 ya se encontraban

caracterizados, mientras que de los restantes habían 12 que están por completar su máxima capacidad.

Para la realización de este trabajo se usaron los 16 bidones no caracterizados, de los cuales 11 poseen soluciones de desecho de naturaleza acuosa y 5 son de tipo orgánicas. En las siguientes tablas se presentan los desechos seleccionados, su origen, clasificación y contenido estimado:

Tabla 15. Clasificación, contenido estimado y origen de los desechos acuosos

Clasificación Interna/ número ID	Código asignado	Contenido estimado	Origen
LAQ-EAA N°59	EAA-1	Solución acuosa acida + uranio	Digestión de muestras y diluciones
LAQ-EAA N°62	EAA-2	Solución acuosa acida sin uranio	Dilución de muestras
LAQ-EAM N°67	EAM-1	Solución acuosa: Ac. Tartárico, NaF, Titriplex IV, Titriplex III	Descarte de la fase acuosa en la extracción de uranio
LAQ-POT N°65	POT-1	Solución acuosa + uranio	Preparación y digestión de muestras
LAQ-POT N°69	POT-2	Solución acuosa + uranio	Titulación potenciométrica de uranio
LAQ-POT N°70	POT-3	Solución acuosa + uranio	Preparación y digestión de muestras
LAQ-POT N°72	POT-4	Solución acuosa	Titulación con bases
LAQ-POT N°73	POT-5	Solución acuosa	Titulación con bases
LAQ-POT N°74	POT-6	Solución acuosa + uranio	Titulación potenciométrica de uranio
LAQ-POT N°75	POT-7	Solución acuosa + uranio	Preparación y digestión de muestras
LAQ-POT N°88	POT-8	Solución acuosa + uranio	Titulación potenciométrica de uranio

Tabla 16. Clasificación, contenido estimado y origen de los desechos orgánicos.

Clasificación Interna/ número ID	Código asignado	Contenido estimado	Origen
LAQ-EAM N°24	EAM-2	Solución orgánica: ciclohexano TOPO + uranio	Descarte fase orgánica en la extracción de uranio con ciclohexano TOPO
LAQ-EAM N°66	EAM-3	Solución orgánica: ciclo hexano TOPO, etanol, uranio, Br-PADAP	Desechos orgánicos de la formación del complejo uranio- Br-PADAP
LAQ-EAM N°81	EAM-4	Solución orgánica: ciclo hexano TOPO, etanol, uranio, Br-PADAP	Desechos orgánicos de la formación del complejo uranio- Br-PADAP
LAQ-HPLC N°68	HPLC-1	Solución acuosa con acetoniitrilo	Desechos de fase móvil, descarte de muestras, curvas de calibrado, etc.
LAQ-HPLC N°86	HPLC-2	Solución acuosa con acetoniitrilo	Desechos de fase móvil, descarte de muestras, curvas de calibrado, etc.

La mayoría de los desechos seleccionados provienen de potenciometría (POT), donde los 8 bidones seleccionados corresponden a los residuos generados en la determinación potenciométrica de uranio. También se tienen 4 bidones con desechos provenientes de espectrofotometría de absorción molecular (EAM), 2 generados en el laboratorio de cromatografía (HPLC) y 2 correspondientes a los desechos generados en espectroscopía de absorción atómica (EAA).

3.4. pH, alcalinidad y acidez

pH

La determinación de pH sólo se realizó en las muestras acuosas. A continuación, se presentan los resultados obtenidos:

Tabla 17. pH en desechos orgánicos y acuosos.

ID	Tipo	pH	ID	Tipo	pH
EAA-1	Acuoso	< 1	POT-4	Acuoso	8,2
EAA-2	Acuoso	< 1	POT-5	Acuoso	7,7
EAM-1	Acuoso	< 1	POT-6	Acuoso	< 1
POT-1	Acuoso	< 1	POT-7	Acuoso	< 1
POT-2	Acuoso	< 1	POT-8	Acuoso	< 1
POT-3	Acuoso	< 1	-	-	-

A partir de los resultados de la tabla 17, se observa que la mayoría de los desechos presentan un pH inferior a la unidad, salvo dos excepciones correspondientes a las muestras de POT-4 y POT-5, las cuales tienen un pH que se ubica dentro del rango alcalino. Estas diferencias se deben a que estos vertidos se originaron a partir del descarte de muestras sin tratamiento, y de las técnicas potenciométricas que usan titulantes de naturaleza básica.

Alcalinidad y acidez

AL igual que en el caso del pH, la determinación de la alcalinidad y la acidez sólo se realizó para los desechos acuosos, debido a que la digestión realizada a las muestras orgánicas altera su composición ácida. Los cálculos para la acidez se expresaron en forma de g/L de ácido nítrico y ácido sulfúrico, ya que son las especies ácidas más comunes en la composición de los desechos. En cuanto a la alcalinidad esta se expresó en forma de concentración de HCO_3^- y CO_3^{2-} . A continuación, se tabularon los resultados obtenidos:

Tabla 18. Acidez y alcalinidad determinada en las muestras.

ID	Alcalinidad		Acidez	
	HCO_3^- (g/L)	CO_3^{2-} (g/L)	HNO ₃ (g/L)	H ₂ SO ₄ (g/L)
EAA-1	-	-	78,0	-
EAA-2	-	-	48,3	-
POT-1	-	-	-	30,1
EAM-1	-	-	103,1	-
POT-2	-	-	-	251,3
POT-3	-	-	-	276,8
POT-4	1,6	0,2	-	-
POT-5	0,6	0,0	-	-
POT-6	-	-	-	241,9
POT-7	-	-	-	134,3
POT-8	-	-	-	47,0

A partir de estos resultados se observa que la mayoría de los desechos son de naturaleza ácida, y que los vertidos originados en potenciometría son los que presentan los mayores niveles de acidez. También se puede observar que hay dos muestras de potenciometría que son alcalinas (POT-4, y POT-5), lo cual se debe a que, como se mencionó anteriormente, estas corresponden a residuales de titulaciones realizadas con sustancias básicas.

3.5. Determinación de Uranio

La determinación de uranio se realizó para ambos tipos de desecho a partir del desarrollo del complejo colorimétrico con Br-PADAP. A continuación, se muestran los resultados obtenidos:

Tabla 19. Uranio en desechos orgánicos y acuosos.

RILES Acuosos		RILES Orgánicos	
ID	Uranio (mg/L)	ID	Uranio (mg/L)
EAA-1	789	EAM-2	5,8
EAA-2	132	EAM-3	< 0,25
POT-1	119	HPLC-1	< 0,25
EAM-1	1,10	HPLC-2	0,1
POT-2	146	EAM-4	< 0,25
POT-3	150	-	-
POT-4	236	-	-
POT-5	154	-	-
POT-6	108	-	-
POT-7	177	-	-
POT-8	2,1	-	-

Tal como se muestra en la tabla 19, los desechos orgánicos casi no contienen uranio, mientras que los desechos acuosos contienen cantidades que van por sobre los 100 mgL⁻¹. El valor más alto se registró en un desecho derivado de la espectroscopía de absorción atómica (EAA), lo cual es inusual considerando que estos desechos generalmente son mezclas de ácidos que se encuentran altamente diluidas. Otro resultado inesperado, fue la baja concentración de uranio hallada en las muestras orgánicas derivadas de la técnica de espectroscopía de absorción molecular (EAM), donde dos muestras registraron valores cercanos a cero.

Entre los desechos acuosos, los que registraron las mayores concentraciones son los desechos derivados de potenciometría, ya que esta técnica se usa específicamente para la determinación de uranio.

3.6 Determinación de metales

La determinación de metales se realizó a través de dos técnicas distintas:

Por Espectroscopia de Absorción Atómica

Se detectaron e identificaron los siguientes metales: Al, Cd, Cu, Fe, Mo y V. A continuación, se presentan los resultados obtenidos en la determinación para los desechos acuosos y orgánicos:

Tabla 20. Metales disueltos medidos en desechos acuosos

Muestra	Cu (mg/L)	Cd (mg/L)	Fe (mg/L)	Mo (mg/L)	Al (mg/L)	V (mg/L)
EAA-1	74,7	4,3	413	20,5	177	< 5,0
EAA-2	103	0,6	31,4	2,5	672	< 5,0
POT-1	4,6	< 0,02	507	51,0	7,4	29,4
EAM-1	87,1	< 0,02	298	1,9	401	< 5,0
POT-2	5,6	0,1	920	66,3	3,4	130
POT-3	3,8	0,2	880	142	< 2,0	145
POT-4	< 0,2	< 0,02	< 0,2	< 2,0	< 2,0	< 5,0
POT-5	< 0,2	< 0,02	1,4	< 2,0	< 2,0	< 5,0
POT-6	0,4	0,1	723	166	< 2,0	146
POT-7	4,4	0,1	838	72,0	8,7	125
POT-8	0,3	< 0,02	109	< 2,0	8,2	< 5,0

Tabla 21. Metales totales medidos en desechos orgánicos

Muestra	Cu (mg/L)	Cd (mg/L)	Fe (mg/L)	Mo (mg/L)	Al (mg/L)	V (mg/L)
EAM-2	0,5	< 0,1	1	< 1,9	2,9	< 2,5
EAM-3	< 0,24	< 0,1	< 2,0	< 1,9	< 2,0	< 2,5
HPLC-1	< 0,24	< 0,1	< 2,0	< 1,9	< 2,0	< 2,5
HPLC-2	< 0,24	< 0,1	< 2,0	< 1,9	< 2,0	< 2,5
EAM-4	< 0,24	< 0,1	< 2,0	< 1,9	< 2,0	< 2,5

A partir de los resultados tabulados en las tablas 20 y 21, se observa que los desechos orgánicos casi no contienen metales, ya que en su mayoría se encuentran todos bajo el límite de detección. En cuanto a los desechos acuosos, observa que los desechos de potenciometría presentan elevados niveles de hierro, molibdeno, y vanadio (POT-1, 2, 3, 6 y 7), lo cual se debe a que en la metodología de Davies and Gray para la determinación de uranio, se utilizan reactivos que contienen estos metales: sulfato de hierro (II) como titulante, molibdato de amonio, como catalizador de una reacción secundaria, y sulfato de vanadilo, para mejorar la obtención del punto final. También se puede inferir, que los demás desechos derivados de potenciometría (POT-4, 5, y 8) presentan una composición más diluida, ya que presentan estos metales bajo el límite de detección, o en valores pequeños comparados al resto de los desechos.

En cuanto a los desechos derivados de la espectroscopía de absorción atómica, estos presentaron elevados niveles de cobre y aluminio, en conjunto con los desechos de UV-Visible. Estos valores elevados se deben a la composición química de las muestras, en el caso de los desechos de EAM, ya que especies como el aluminio, el hierro y el cobre, suelen ser interferentes en la determinación de uranio, por lo que, durante la fase de extracción, estos quedan retenidos en la fase acuosa por la acción de los reactivos derivados del EDTA (Titriplex III, y Titriplex IV), lo cual provoca que se vayan concentrando en el desecho.

Por ICP-OES

La determinación del cromo se realizó a partir de la técnica de Espectroscopia de Emisión Atómica de Plasma Acoplado Inductivamente (ICP-OES). A continuación, se presentan los resultados obtenidos:

Tabla 22. Cromo disuelto en los desechos orgánicos y acuosos.

Muestra Acuosa	Cr (mg/L)	Muestra Orgánica	Cr (mg/L)
EAA-1	8,19	EAM-2	<0,25
EAA-2	6,27	EAM-3	<0,25
POT-1	22,0	HPLC-1	<0,25
EAM-1	4,82	HPLC-2	<0,25
POT-2	28,0	EAM-4	<0,25
POT-3	31,5	-	-
POT-4	< 1,0	-	-
POT-5	< 1,0	-	-
POT-6	20,2	-	-
POT-7	21,1	-	-
POT-8	102,0	-	-

A partir de la tabla 22, se observa que los desechos orgánicos presentaron niveles de cromo bajo el límite de detección, mientras que los desechos acuosos presentaron niveles relativamente altos. Entre los desechos que presentaron los mayores niveles de cromo, se encuentran los de potenciometría, donde la muestra POT-8 presentó la concentración más alta, de 102,0 mg/L, seguido por las muestras POT-3, POT-2, POT-7. Estas concentraciones se deben a que durante la titulación de Davies and Gray, se utiliza dicromato de potasio como titulante, por lo que es natural encontrar este elemento en altas concentraciones. En cuanto a las otras muestras derivadas de los desechos de potenciometría (POT-4 y POT-5), se obtuvieron niveles de cromo menores a 1 mgL⁻¹, lo

cual se atribuye a que estas muestras pueden provenir de los desechos de otras técnicas, como la titulación de la acidez por medio del método del oxalato, o pueden corresponder a restos de salmueras.

3.8 Determinación de aniones

La determinación de aniones sólo se realizó para los desechos de naturaleza acuosa. A continuación, se presentan los resultados:

Tabla 23. Aniones en desechos acuosos.

Muestra	Cl ⁻ (g/L)	NO ₃ ⁻ (g/L)	PO ₄ ⁻³ (g/L)	SO ₄ ⁻² (g/L)
EAA-1	4,56	52,19	18,87	8,23
EAA-2	10,47	42,88	0,12	2,19
POT-1	0,65	30,27	6,04	11,78
EAM-1	3,71	60,49	1,05	10,23
POT-2	0,07	24,36	291,79	76,29
POT-3	ND	25,60	305,15	75,79
POT-4	0,10	0,56	0,21	0,23
POT-5	0,05	0,22	0,03	0,04
POT-6	ND	33,01	251,14	73,21
POT-7	0,22	19,39	145,36	41,60
POT-8	0,21	0,10	27,34	37,15

A partir de los resultados obtenidos, se observa que la mayoría de los desechos provenientes de potenciometría presentan elevadas concentraciones de fosfato, sulfato y nitrato (POT-1, 2, 3, 6, y 7), lo cual concuerda con las mezclas de ácidos que se utilizan en la determinación de uranio. En estos resultados también se observa el mismo patrón que se presentó en los resultados del análisis de metales, donde los desechos POT-4, y 5, presentaban bajas concentraciones en relación con el resto de los desechos de

potenciometría, lo cual refuerza la idea de que estos desechos provienen de la aplicación de otras técnicas de análisis.

La mayor concentración de nitrato se registró en el desecho EAM-1, lo que se atribuye a la acidificación que se debe realizar a las muestras antes de la extracción orgánica de uranio. Los desechos de EAA, también presentaron elevados niveles de nitrato, fosfato (EAA-1), y cloro, donde EAA-2 obtuvo la mayor concentración. Esto se atribuye a la preparación que se les realiza a las muestras antes de la medición instrumental, en la cual deben ser acidificadas para mejorar las determinaciones.

3.9 Evaluación de la peligrosidad

3.9.1. Actividad

Para evaluar la peligrosidad de los desechos líquidos, primero se debe determinar la actividad del uranio natural.

Determinación de la actividad del uranio natural

Para determinar la actividad de un radio nucleido, se deben considerar todos los isótopos que los componen, la abundancia relativa de estos, el semiperiodo de descomposición que presentan, y su masa atómica. A continuación, se presentan los datos recopilados para el caso del uranio natural:

Tabla 24. Datos recopilados para el cálculo de la actividad específica

Isótopo	Abundancia Relativa (%)	Semiperiodo (s)	Masa atómica (g/mol)
U-234	0,0058	7,763E+12	234,1140
U-235	0,7200	2,221E+16	235,1175
U-238	99,2742	1,410E+17	238,1252

Para realizar el cálculo de la actividad, primero se debe determinar la actividad específica que presenta cada isótopo, para lo cual se aplica la ecuación (1) (sección 2.5.1), considerando siempre 1 gramo de uranio como masa (Ver ejemplo en el Anexo 3). Posteriormente, se puede determinar la actividad del uranio natural a partir de la suma de las actividades específicas calculadas para cada isótopo, tal como se muestra en la ecuación (2) (sección 2.5.1). A continuación, se presentan los resultados obtenidos de los cálculos de la actividad específica de los isótopos, y la actividad del uranio natural:

Tabla 25. Cálculo de la actividad del Uranio Natural

Isótopo	Actividad Específica (Bq/g)	Actividad del Uranio Natural (Bq/g)
U-234	1,3316E+04	2,623E+04
U-235	5,753E+02	
U-238	1,234E+04	

Determinación de la actividad en los desechos

La actividad en los desechos se determinó a partir de las concentraciones de uranio determinadas en las muestras. A continuación, se tabularon los resultados obtenidos para los desechos acuosos y orgánicos:

Tabla 26. Actividad calculada para los desechos acuosos.

Muestra	Uranio (g)	Actividad (Bq)	Volumen Bidón (L)	Actividad (Bq/mL)	Densidad (g/mL)	Actividad (Bq/g)
EAA-1	23,67	6,21E+05	30	2,07E+01	1,052	19,67
EAA-2	3,96	1,04E+05	30	3,46E+00	1,045	3,31
POT-1	3,57	9,36E+04	30	3,12E+00	1,031	3,03
EAM-1	0,033	8,66E+02	30	2,89E-02	1,053	0,03
POT-2	4,38	1,15E+05	30	3,83E+00	1,205	3,18
POT-3	4,5	1,18E+05	30	3,93E+00	1,216	3,24
POT-4	7,08	1,86E+05	30	6,19E+00	1,013	6,11
POT-5	4,62	1,21E+05	30	4,04E+00	1,011	4,00
POT-6	3,24	8,50E+04	30	2,83E+00	1,188	2,38
POT-7	4,425	1,16E+05	25	4,64E+00	1,11	4,18
POT-8	0,021	5,51E+02	10	5,51E-02	1,035	0,05

Tabla 27. Actividad calculada para los desechos orgánicos

Muestra	Uranio (g)	Actividad (Bq)	Volumen Bidón (L)	Actividad (Bq/mL)	Densidad (g/mL)	Actividad (Bq/g)
EAM-2	0,116	3,04E+03	20	1,52E-01	0,79	0,19
EAM-3	0,006	1,57E+02	30	5,25E-03	0,84	0,01
HPLC-1	0	0,00E+00	30	0,00E+00	0,99	0
HPLC-2	0,003	7,87E+01	30	2,62E-03	1,00	0,00
EAM-4	0	0,00E+00	30	0,00E+00	0,84	0

A partir de los resultados tabulados, se observa que los desechos orgánicos poseen niveles de actividad muy bajos o nulos, mientras que los desechos acuosos presentan niveles más elevados. Entre los desechos con mayores niveles de actividad, se encuentran los de potenciometría, lo cual se debe a que la mayoría de las muestras de potenciometría provienen de los bidones donde se descartan remanentes de las titulaciones realizadas por el método de Davies and Gray, que se usa exclusivamente para la determinación de uranio

en muestras que poseen concentraciones por sobre los 100 mgL^{-1} , por lo que es normal que estos desechos tengan niveles de actividad moderados / altos.

El desecho que presentó el mayor nivel de actividad fue el que proviene de la espectroscopía de absorción atómica (EAA-1), lo cual es curioso, considerando que esa técnica no se aplica a muestras con elevadas concentraciones de uranio debido al riesgo de contaminación.

Clasificación de los desechos según su actividad

La clasificación de los desechos se realizó según el criterio presentado en la tabla 9, donde se define que cualquier material que presente una actividad superior a los 74 Bq/g , incluyendo los líquidos, se considera radiactivo. A continuación, se presenta un gráfico comparativo de la actividad calculada para los desechos, y la legislación que define su clasificación:

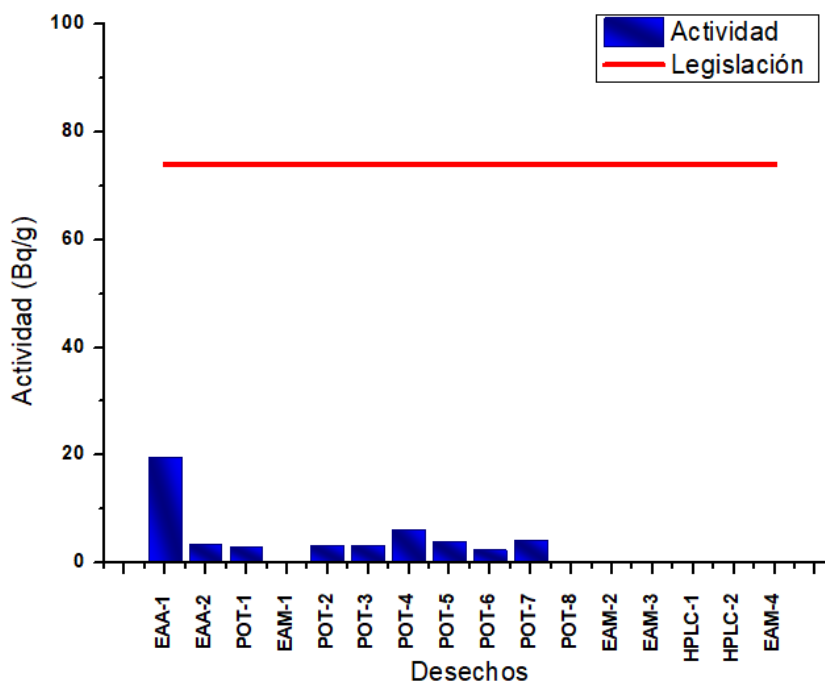


Figura 6. Gráfico de la actividad en los desechos líquidos

En el gráfico de la figura 6 se observa que los desechos de naturaleza acuosa presentan niveles de actividad altos, pero que no superan el criterio legislativo en ningún caso, mientras que los desechos orgánicos prácticamente no presentan actividad.

3.9.2 Determinación de los componentes mayoritarios

Para realizar la estimación del contenido de los desechos, se replicaron los cálculos presentados en el “Instructivo de descarte de desechos de procesos con uranio” (INT-LCQ-019), los cuales se basan en el procedimiento que se lleva a cabo al aplicar las diversas metodologías de análisis. En dichos cálculos, se consideran los volúmenes de reactivo utilizados en cada determinación, su concentración inicial, y se estima el contenido por bidón, en base a la cantidad aproximada de ensayos que puede contener un bidón lleno. A continuación, se presentan los resultados obtenidos para los desechos que

proviene de las diversas metodologías de análisis que se aplican en el LAQ, siempre considerando bidones de 30 L a su máxima capacidad:

Desechos de la extracción de Uranio por Ciclohexano-TOPO, y el posterior desarrollo del complejo colorimétrico

A través de esta metodología, se generan 3 tipos de desechos, que son los correspondientes a la fase acuosa de extracción, la fase orgánica, y los que derivan de la formación del complejo colorimétrico entre el uranio y el reactivo Br-PADAP (ver Figura N°3). A continuación, se presentan los componentes estimados en términos de concentración (g/L), y porcentaje volumen / volumen o peso/ volumen, según corresponda:

Tabla 28. Estimación del contenido de los desechos de la fase acuosa de la extracción.

EAM: Desecho acuoso sin uranio	Concentración estimada	
	(g/L)	%
Ácido Nítrico	-	6,66 (v/v)
Ácido Tartárico	27,6	2,76 (p/v)
Fluoruro de sodio	2,7	0,27 (p/v)
Acido 1,2-ciclohexilendinitrilo tetracético, Titriplex IV	6,7	0,67 (p/v)
Sal disódica del ácido etilendiamino tetracético, Titriplex III	6,7	0,67 (p/v)

Tabla 29. Estimación del contenido de los desechos de la fase orgánica de extracción

EAM: Desecho orgánico: Ciclohexano-TOPO	Concentración estimada	
	(g/L)	%
Ciclohexano	-	100 (v/v)
Oxido de trioctilfosfina (TOPO)	19,3	-
Uranio	NC	NC

*NC: No Cuantificado

Tabla 30. Estimación del contenido de los desechos de la solución complejante

EAM: Desecho solución complejante con uranio	Concentración estimada	
	(g/L)	%
2-(5-Br-2-piridilazo) -5-dietil-aminofenol (Br-PADAP)	0,08	-
Ácido Sulfosalicílico	1,04	-
Acido 1,2-ciclohexilendinitrilo tetrácetico, Titriplex IV	0,40	-
Ciclohexano	-	8 (v/v)
Etanol	-	80 (v/v)
Fluoruro de Sodio	0,08	-
Oxido de trioctilfosfina (TOPO)	1,54	-
Uranio	NC	NC

*NC: No Cuantificado

Desechos de HPLC

A pesar de ser una técnica instrumental, los desechos que se generan a través de la cromatografía líquida de alta eficiencia poseen una composición escasamente variable, ya que durante todo el proceso de análisis la fase móvil actúa como medio de transporte de las muestras que se inyectan en la columna, por lo que, durante el proceso de descarte, la fase móvil se descarta junto con la muestra. Como la fase móvil se mantiene atravesando continuamente la columna durante el tiempo que se utiliza el HPLC, el desecho que se genera de esta técnica estará compuesto en su mayoría por los reactivos que componen esta fase. A continuación, se presenta la estimación realizada para los desechos de HPLC, considerando un bidón de 30 L a su máxima capacidad:

Tabla 31. Estimación del contenido de los desechos de HPLC

HPLC: Desecho orgánico	Concentración estimada	
	(g/L)	%
Acetonitrilo	-	12 (v/v)
Ácido Bórico	0,36	-
Gluconato de Sodio	0,32	-
Tetra borato de Sodio Decahidratado	0,2	-
1-Butanol	-	2 (v/v)

Desechos de la titulación potenciométrica Davies and Gray:

Esta metodología también se trabaja con volúmenes constantes de reactivos, donde los mayores cambios que pueden presentarse son en la toma de la alícuota de muestra, la cual puede variar entre 0,1 y 15 mL, dependiendo de la cantidad que se estime de uranio, y en la cantidad de dicromato de potasio que se utiliza para como titulante. En general los desechos derivados de la titulación de Davies and Gray presentan una composición sumamente acida, con alto contenido de uranio derivado de las muestras, que se originan principalmente en la digestión, dilución, y el descarte de muestras analizadas. A continuación, se presenta la estimación de los componentes mayoritarios calculados para estos desechos, en base a un bidón de 30 L a su máxima capacidad:

Tabla 32. Estimación del contenido de los desechos de potenciometría ligados a la metodología de Davies and Gray.

POT: Desecho acuoso con uranio natural	Concentración estimada	
	(g/L)	%
Ácido Fosfórico	-	20 (v/v)
Ácido Nítrico	-	2,5 (v/v)
Ácido Sulfámico	4,14	3,0 (v/v)
Ácido Sulfúrico	-	65 (v/v)
Dicromato de Potasio	NC	NC
Molibdato de Amonio	0,02	-
Sulfato de Hierro (II)	7,30	-
Sulfato de Vanadilo	0,64	-
Uranio	NC	NC

*NC: No Cuantificado

A partir de las estimaciones registradas en la tabla 32, se observa que los desechos de potenciometría que derivan de la titulación de Davies and Gray, se componen principalmente por una mezcla de ácidos, donde el que se encuentra en mayor proporción es el ácido sulfúrico (65% v/v), seguido de los ácidos fosfórico (20% v/v), y Sulfámico (3% v/v), por lo que se estima que la matriz de estos desechos es altamente corrosiva, y acida. Los únicos componentes que no se pueden estimar en estos desechos, son el dicromato de potasio y el uranio, ya que el dicromato varía de titulación en titulación, y el uranio este sujeto al contenido aportado por las muestras analizadas.

3.9.3 Clasificación relativa en base al riesgo

Según la composición estimada para cada desecho, es posible establecer una clasificación en base a la peligrosidad que presentan, la cual permitirá establecer parcialmente el tipo del riesgo en el que radica dicha peligrosidad.

Las sustancias peligrosas se definen como aquellas que por su naturaleza producen o pueden producir daños momentáneos o permanentes a la salud humana, animal o vegetal, y a elementos materiales, tales como instalaciones, maquinarias y edificaciones (NCh 382 Of. 2003). Estas sustancias se encuentran listadas en la Norma Chilena N°382, junto con el riesgo que representan, y la clasificación que reciben. A continuación, se presenta una tabla con los componentes mayoritarios de los desechos, y el riesgo más significativo (riesgo primario) que presentan según el listado anexado en la NCh 382 (Anexo IV):

Tabla 33. Clasificación relativa de los desechos según el riesgo que presentan

Desecho	Componente mayoritario	Clasificación/Riesgo
HPLC: Desecho orgánico	Acetonitrilo 12% (v/v)	Inflamable
EAM: Desecho acuoso sin uranio	Ácido Nítrico 6,6 % (v/v)	Corrosivo Comburente*
EAM: Solución complejante con uranio	Etanol 80% (v/v) Ciclohexano 8% (v/v)	Inflamable Radiactivo**
EAM: Solución de Ciclohexano-TOPO	Ciclohexano 100% (v/v)	Inflamable Radiactivo**
POT: Desechos acuosos con uranio natural	Ácido Fosfórico 20% (v/v) Ácido Sulfúrico 65% (v/v)	Corrosiva Tóxico* Radiactivo**

*Riesgo secundario ligado a un componente

**La radiactividad está sujeta a la cuantificación de uranio

En la tabla 33, se observa que el peligro más frecuente, tiene que ver con que los desechos son inflamables, corrosivos, o pueden ser radiactivos. Esto implica que pueden existir riesgos asociados a su almacenamiento al interior del laboratorio, ya que las condiciones no son las más propicias para mantener sustancias con estas características al interior de

sus instalaciones. Dentro del laboratorio, no existe ninguna zona destinada exclusivamente al almacenamiento de los bidones que contienen estos desechos, si no que estos se apilan bajo los mesones de trabajo, y las campanas de extracción a medida que se van llenando, tampoco se separan según la clase de peligrosidad que presentan, ni se consideran las incompatibilidades que podrían existir entre ellas.

Es importante destacar que la clasificación que se le dio a la peligrosidad en este caso, sólo se encuentra basado en los componentes mayoritarios que fueron estimados para cada desecho, en ningún caso se consideraron las posibles interacciones entre los elementos que los componen, ni los posibles efectos sinérgicos, o de anulación que puedan originarse por dichas interacciones, ya que, para llevar a cabo un estudio más detallado, habría que analizar a fondo la matriz de cada desecho.

3.10 Gestión y optimización del proceso

Actualmente el sistema de gestión interno de desechos que rige al interior de la comisión se basa en separar los desechos según sus índices de radiactividad, para posteriormente derivarlos a las secciones que se encargaran de su tratamiento y disposición final. En este punto, son los laboratorios de la comisión quienes se encargan de realizar esta separación, al hacer una caracterización de los desechos y definir sus niveles de actividad específica en base a la cuantificación de uranio, u otros elementos radioactivos. A continuación, se muestra un esquema del proceso que se aplica para la gestión de los desechos generados de forma interna en el laboratorio de caracterización química, y en otros laboratorios de la comisión:

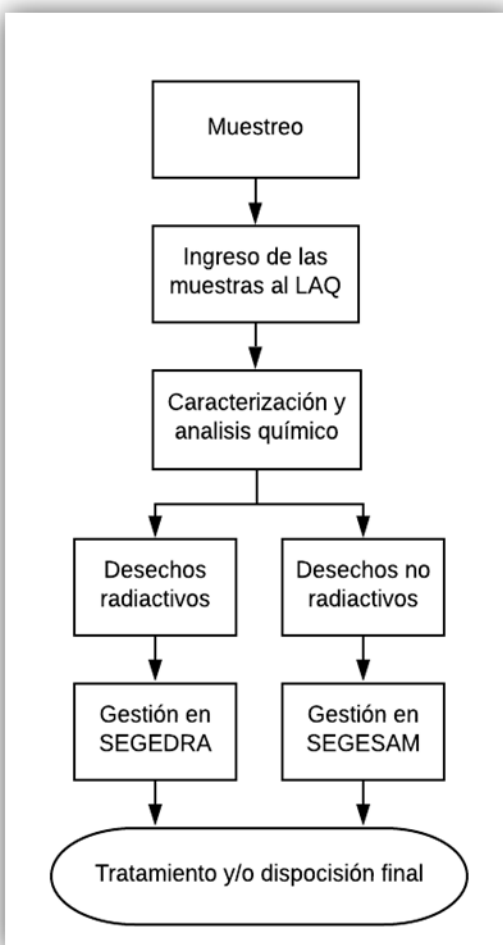


Figura 7. Esquema del proceso de gestión interno que pasan los desechos generados al interior del LCQ

Como se observa en la figura 7, una vez que los vertidos se encuentran caracterizados, y que se ha realizado la separación entre los desechos radiactivos y los no radiactivos, el personal del laboratorio se encarga de enviar las planillas con los analitos cuantificados a las secciones encargadas de procesarlos: SEGESAM para los desechos no radiactivos, y SEGEDRA en el caso de los desechos radiactivos. Este paso constituye la última etapa que deben completar los encargados del laboratorio para asegurar el correcto descarte,

tratamiento, y/o disposición final de los desechos generados, y a la vez, es el inicio de las gestiones de retiro de los contenedores por parte de las secciones encargadas de su gestión.

Cuando los contenedores con los desechos son transferidos desde los laboratorios a las secciones encargadas, estas se ocupan de completar el proceso: en el caso de SEGEDRA, ellos se encargan de aplicar tratamiento, acondicionar y/o almacenar los desechos según sea el caso, en cambio SEGESAM, al no contar con plantas de tratamiento, deriva estos desechos a empresas externas para que se encarguen de abatir las cargas contaminantes, o para que eliminen los desechos.

Etapas del Proceso de caracterización

Como se observa en la figura 7, entre las distintas etapas que constituyen el mecanismo de gestión interno de los desechos, existe una que es clave para definir el destino de estos. Esta etapa es la caracterización y análisis químico de los desechos, ya que a partir de los resultados que se obtengan, se define hacia que sección serán enviados los distintos contenedores. Actualmente los análisis químicos que se realizan a los desechos se basan en las exigencias de caracterización presentadas por SEGEDRA, y se aplican a todos los contenedores por igual, independiente de su origen, o contenido estimado.

En base al trabajo realizado, el proceso de caracterización que se realiza al interior del laboratorio de análisis químico constaría de las siguientes etapas:

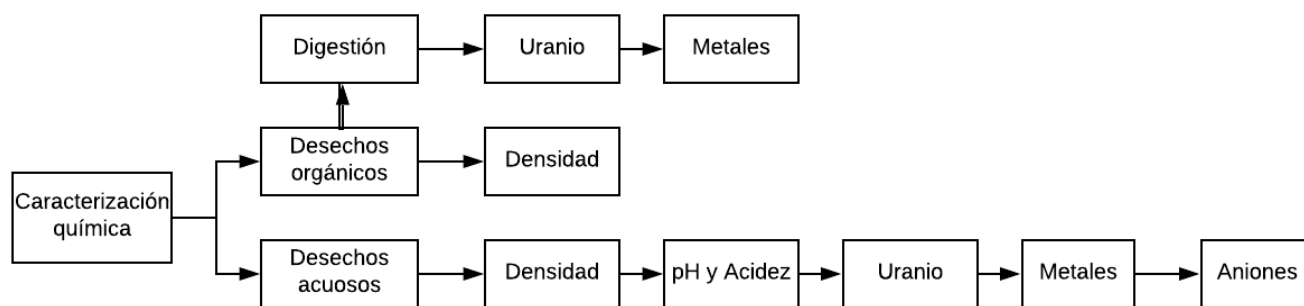


Figura 8. Etapas del análisis y caracterización química de los desechos orgánicos y acuosos

Como se observa en la figura 8, las etapas de análisis no tienen un orden aleatorio, sino que se ordenan en base a los requerimientos de cada tipo de muestra. En el caso de las muestras orgánicas, previo a los análisis, es necesario hacer una digestión ácida, la cual puede ser con o sin calcinación, ya que los análisis que se realizan al interior del laboratorio son siempre de carácter inorgánico, debido a que el LCQ no trabaja con muestras orgánicas de forma directa porque no cuenta con el equipamiento necesario. Por lo mismo a las muestras orgánicas no se les puede realizar una determinación de pH, ni de acidez, ni se les pueden cuantificar los aniones, ya que al realizar la digestión se agregan ácidos a la muestra, lo cual altera su composición aniónica, y lógicamente, también su nivel de acidez.

En cuanto al orden en que deben realizarse de los análisis (figura 8), el primero siempre debe ser la determinación de uranio, ya que las muestras que presenten una concentración elevada, generalmente sobre los 100 mgL^{-1} , deben manipularse con cuidado para evitar contaminar el ambiente al realizar otros ensayos. Por ejemplo, es conveniente determinar uranio antes de cuantificar los metales y los aniones, ya que de esta forma a las muestras

que presenten concentraciones de uranio por sobre los 100 mgL^{-1} ppm, se les puede aplicar una dilución más alta para evitar contaminar las instalaciones del laboratorio o los instrumentos.

Otro punto importante a considerar es que durante la determinación y cuantificación de aniones por HPLC, la primera dilución que se realiza debe ser por lo menos de un factor de 1000, en especial con los desechos provenientes de potenciometría, los cuales tienen un gran contenido de aniones, esto debido a que las columnas usadas en la separación de componentes son delicadas, y medir muestras con altas concentraciones puede dañarlas o disminuir su efectividad a largo plazo debido a la saturación que podría sufrir.

Sugerencias para la optimización

Una de las desventajas que presenta el proceso de gestión que se realiza en la CCHEN para los desechos originados al interior de sus instalaciones, es que el proceso de caracterización exigido que se realiza en los laboratorios es demasiado extenso, y a la vez es una etapa decisiva dentro del proceso de gestión, sin la cual no se puede iniciar el retiro de los contenedores con los desechos, por lo que si la caracterización se retrasa, el retiro de los contenedores también se pospone.

Uno de los factores que hace que esta etapa sea tan lenta, es la cantidad de análisis que deben realizarse para completar las planillas de caracterización, básicamente deben usarse al menos cuatro técnicas instrumentales (UV-VIS, HPLC, EAA, y POT), las cuales están a cargo de un operador diferente cada una, por lo que es difícil que los tiempos de análisis coincidan entre sí para poder completar las planillas de una forma eficiente. Sin mencionar

que la caracterización de los desechos es una función a parte dentro de los deberes de cada operador, por lo que además de tomar tiempo, realizar esta tarea retrasa el avance en la respuesta en la demanda de análisis de otros proyectos de la CCHEN. Es por ello por lo que, como medida de optimización, se propone disminuir los analitos a analizar que son solicitados por las secciones encargadas de procesar los desechos.

La propuesta para realizar esta disminución consiste en dejar los requisitos pedidos por SEGEDRA sin cambios, y evaluar los analitos relevantes para aplicar esta disminución en las planillas que son enviadas a SEGESAM. El criterio seleccionado para evaluar los analitos es la peligrosidad que presentan según el criterio de la legislación chilena actual, por lo cual se aplicará el DS N°148 de “Manejo de Residuos Peligrosos”, y la mencionada NCH 382 “Sustancias Peligrosas – Clasificación en General”, ya que en ambas legislaciones se considera la peligrosidad que presentan los analitos en relación a la salud de las personas y el medio ambiente, además de que ambas cuentan con listados donde se detallan las sustancias que consideran peligrosas.

A continuación, se presenta una tabla con los analitos/parámetros seleccionados en relación con la revisión del DS N°148 y la NCh 382:

Tabla 34. Analitos relevantes para la caracterización

Legislación	Analito/Parámetro
DS N°148	pH
	Cobre
	Cadmio
	Cromo hexavalente
	Acidez
NCh 382	Compuestos de Cadmio
	Compuestos de Vanadio

Como se observa en la tabla 34, en base a la revisión de la normativa vigente en relación con la clasificación de las sustancias peligrosas, y al manejo de estas, se identificaron seis parámetros y/o analitos que están catalogados dentro de los listados adjuntos a este marco regulatorio, los cuales son: pH, acidez, y algunos metales (cromo hexavalente, cadmio, vanadio, y cobre). Siguiendo con el criterio de selección escogido, son estos parámetros y analitos, los que deben ser considerados para ser analizados en los desechos que estén destinados a ser gestionados por SEGESAM. A continuación, se ilustran las diferencias que se presentan entre la caracterización llevada hasta ahora, que es la que correspondería a SEGEDRA, para los desechos radiactivos, y la que se propone para SEGESAM, para los desechos no radiactivos:

Tabla 35. Caracterización diferenciada entre desechos radiactivos, y no radiactivos.

Parámetros/ analitos para la caracterización de desechos radiactivos	Parámetros/ analitos para la caracterización de desechos no radiactivos
Uranio pH Acidez Metales (Al, Cd, Cu, Cr, Fe, Mo, V) Aniones (Cl ⁻ , NO ₃ ⁻ , PO ₄ ⁻³ , SO ₄ ⁻²)	Uranio pH Acidez Metales (Cd, Cr, Cu, V)

En la tabla 35 se observa la caracterización actual (SEGEDRA), y la que se propone para SEGESAM, en base a la legislación estudiada. La principal diferencia entre ambas es que la caracterización propuesta no considera la cuantificación de aniones, sólo se pide la determinación de la acidez, la cual puede ser expresada en g/L de ácido sulfúrico en el caso de los desechos de potenciometría, y en g/L de ácido nítrico, en el caso de los demás desechos, ya que son los ácidos más utilizados. Otra diferencia importante, es que la caracterización propuesta no considera a todos los metales, sólo se consideran aquellos que se encuentran registrados en la normativa vigente de sustancias peligrosas, además, en el caso del cromo, se hace una diferencia entre el cromo total y el cromo hexavalente, ya que este último se considera más peligroso para la salud de las personas. Si bien, no se puede hacer una diferenciación analítica entre el cromo (III) y el cromo (VI), es importante que la cuantificación de cromo total siga manteniéndose para ambas secciones.

La caracterización diferenciada aporta un cambio sutil, en el orden en que se realizan los análisis de laboratorio, el cual consiste en incluir, inmediatamente después de la determinación de uranio, el cálculo para determinar la actividad de los desechos, ya que

de esta forma se evalúa hacia que sección estarán destinados los desechos, y que caracterización debe aplicarse.

Si bien es necesario aclarar que es importante presentar una caracterización que este lo más completa posible, hay analitos que no presentan mayor peligro, ni son considerados riesgosos bajo el criterio de la legislación chilena, como es el caso del hierro (Fe), el cual se incluye en la caracterización a pedido de SEGEDRA, ya que esta sección realiza investigaciones relacionadas con este elemento.

IV. CONCLUSIONES

- Los niveles de actividad del uranio resultaron ser más elevados para los desechos acuosos, que para los desechos de naturaleza orgánica. Sin embargo, no se encontraron desechos que se pudiesen clasificar como radiactivos, por lo que, según el cálculo de los componentes mayoritarios, el principal riesgo de almacenar estos líquidos al interior del laboratorio, radican en que estos son inflamables y corrosivos.
- Los desechos originados en el uso de metodologías analíticas generalmente poseen una composición definida, la cual puede ser estimada a partir de la aplicación de cálculos sencillos. Esta estimación puede usarse como herramienta para tener una idea de la naturaleza del vertido, su composición, y el potencial riesgo que puede presentar su almacenamiento. Sin embargo, este proceso de estimación no puede reemplazar la caracterización elemental debido a que en los desechos de laboratorio generalmente se encuentran concentraciones elevadas de aniones, metales, y valores muy bajos de pH, por lo que su detección y cuantificación resulta fundamental para prevenir posibles impactos en el medio ambiente
- El procedimiento de gestión de los desechos se completó de forma exitosa al agregarse las etapas faltantes, y se estableció con mayor claridad el proceso de caracterización y gestión que debe llevarse a cabo con los desechos líquidos.
- Como recomendación para optimizar la caracterización, se propone recortar la caracterización de los desechos que son derivados a SEGESAM, de forma que

sólo se deba analizar el pH, la acidez, las concentraciones de uranio, y cuatro metales: Cd, Cr, Cu, y V.

V. BIBLIOGRAFÍA Y REFERENCIAS

Bickel, M. 1997. The Davies-Gray titration for the assay of uranium in nuclear materials: a performance study. *Journal of nuclear materials*, 246(1), 30-36.

Bruhn, F., 1989. “Espectroscopía de Absorción Atómica”, curso regional avanzado en aplicaciones de técnicas analíticas nucleares en recursos minerales. Facultad de Farmacia, Universidad de Concepción, Chile.

Brcic, I., Polla, E. and Radosevic M. 1985. Determination of Uranium in Phosphoric Acid Using 4-(2-Pyridylazo)-resorcinol and 2-(5-Bromo-2-pyridylazo)-5-diethylaminophenol Reagents. INA-Research and Development, Croatia, Yugoslavia. October 1985, Vol. 110, pp 1249-1252

Care and Use Manual Waters. 1994. “Waters IC-Pak Column and Guard Column”.

Correia R. J., De Salas G. N. B., Zucal R., and Capaccioli J. H. 1977. Síntesis de 2-(5-Bromo-2-Piridilazo)-5-Dietilaminofenol (Br-PADAP) y su aplicación en la determinación espectrofotométrica de uranio. Comisión Nacional de Energía Atómica, Dirección de investigación y desarrollo, Dpto. de química. Argentina.

Davies, W., Gray, U. 1964. A rapid and specific titrimetric method for the precise determination of uranium using iron (II) sulphate as reductant. *Talanta*, 11(8), 1203-1211.

Decreto Supremo N°148. 2003. “Reglamento Sanitario Sobre Manejo de Residuos Peligrosos”, Ministerio de Salud, Gobierno de Chile.

Gadea E., Guardino, X. 1991. Notas técnicas de Prevención (NTP) 276: Eliminación de residuos en el laboratorio: procedimientos generales. Ministerio del Trabajo y Asuntos Sociales, Instituto Nacional de Seguridad e Higiene en el trabajo. Centro Nacional de Condiciones de trabajo. España.

INT-LCQ-019. Instructivo Técnico: Descarte de desechos de procesos con uranio. Laboratorio de Análisis Químico, Dpto. Servicios de Caracterización e Irradiaciones. Comisión Chilena de Energía Nuclear. Ministerio de Energía. Gobierno de Chile

International Conference Harmonization (ICH), 1995. Note for guidance on validation of analytical methods: methodology. Yokohama, Japón.

INVIMA, 2016. Análisis de conservantes en alimentos por HPLC. Instituto Nacional de Vigilancia de Medicamentos y Alimentos. Ministerio de Salud, Bogotá, Colombia.

Ley N°18.302. Ley de seguridad Nuclear. Diario Oficial de la República de Chile, Santiago, Chile, 2 de mayo de 1984.

Lide, D. R., 1995. CRC handbook of chemistry and physics: a ready-reference book of chemical and physical data. CRC press.

Lou J., Chang, C. 2007. Completely treating heavy metal laboratory waste liquid by improved ferrite process. Separation and purification technology. Vol. 57. Pp 513-318.

Memoria Annual SC. 2017. Memoria anual de la sección de caracterización. Dpto. Servicios de Caracterización e Irradiaciones. Comisión Chilena de Energía Nuclear. Ministerio de Energía. Gobierno de Chile

NCh 382 Of.2013. “Sustancias Peligrosas – Clasificación en General”, Instituto Nacional de Normalización, Chile.

Rocha Castro E. 2000. Principios básicos de espectroscopía. Editorial UACH, México (2000), pág. 123-203.

Sanhueza A. 2011. Gestión de desechos radiactivos en Chile. Sección Gestión de Desechos Radiactivos, Comisión Chilena de Energía Nuclear. Ministerio de Energía, Gobierno de Chile

Skoog, D.A., Holler, F.J., Crouch, S.R. 1998. Principios de Análisis Instrumental. 5^oed., Editorial McGraw-Hill (1998).

Stanford University. 1998. Hazardous chemical waste management reference guide for laboratories. Department of environmental health and safety.

Florence, T.M., Johnson, D.A. & Farrar, Y.J. 1969. Analytical procedure for the spectrophotometric determination of uranium in ores and Waters. Analytical Chemistry, 1969, 41, 1652.

Olivares Gallardo, A. 2010. Consideraciones sobre los residuos radiactivos en el debate de la energía nuclear y su inclusión en el modelo energético de Chile. Revista chilena de derecho, 37(3),429-4.

VI. ANEXOS

ANEXO 1

Parámetros de Validación/ Verificación

- Sensibilidad: Es la variación de la respuesta del instrumento que corresponde a una variación de la magnitud medida, es decir, corresponde al gradiente de la curva de respuesta. Se puede determinar a través del análisis de las pendientes de una curva de calibrado o a través de la sensibilidad recíproca, cuya ecuación se muestra a continuación:

$$\text{Sensibilidad } R. = \frac{\text{Concentración estándar} * 0,0044}{\text{Absorbancia}} \quad \text{Ec. (3)}$$

Donde 0,0044 corresponde al 1% de absorbancia.

- Límite de detección (LD): Se define como la concentración mínima de un analito que puede determinarse con una certeza estadística razonable al aplicar un método analítico a una muestra. Se determina a partir de la siguiente ecuación:

$$LD = \frac{Y_{bl} + 3S_{bl}}{m} \quad \text{Ec. (4)}$$

Donde:

Y_{bl} : Absorbancia del blanco

S_{bl} : Desviación estándar de la Absorbancia del blanco

m : pendiente de la curva de calibración.

- Límite de Cuantificación (LC): Se define como la concentración mínima de un analito que puede ser determinada con una adecuada precisión y exactitud al aplicar un método analítico a una muestra. Se determina a partir de la siguiente ecuación:

$$LC = \frac{Y_{bl} + 10S_{bl}}{m} \quad Ec. (5)$$

Donde:

Y_{bl} : Absorbancia del blanco

S_{bl} : Desviación estándar de la Absorbancia del blanco

m : pendiente de la curva de calibración

- Exactitud: expresa la proximidad de un único resultado a un valor de referencia. Se estudia evaluando los efectos sistemáticos y aleatorios sobre los resultados individuales, por lo que se estudia mediante dos componentes: la veracidad (sesgo), y la precisión.
- Precisión: Es el grado de concordancia entre un conjunto de resultados obtenidos de forma individual. Este parámetro se evalúa comúnmente a través de la desviación estándar de los resultados obtenidos, o a través del coeficiente de variación (CV %).

ANEXO 2

Técnicas instrumentales validadas

Parámetros de validación existentes para la Espectroscopía UV-Visible

Precisión y Sesgo en muestras sólidas

Material de Referencia	Valor de Referencia (µg/g)	Valor obtenido (µg/g)	Precisión %	Sesgo %
MP-1b	20	19,4 ± 3,8	19,5	-3,0
S-12	120	119,9 ± 3,5	2,9	-0,1
PJ-5	4,04 ± 0,36	4,06 ± 0,93	22,9	0,5

Precisión en muestras acuosas

Solución Control	Valor obtenido (mg/L)	Precisión %
CRM-112 A	44,5 ± 1,1	2,5
U-METALICO	32,9 ± 1,5	4,5

Límites de detección y cuantificación en la determinación de uranio

Uranio	LD	LC
	0,64 µg U	2,14 µg U

Parámetros de validación existentes para la Cromatografía Líquida de Alta Eficiencia

Precisión y exactitud determinada en aniones

Analito	Precisión %	Sesgo %
Cloruro	5,6	-2,8
Nitrato	8,1	+4,2
Fosfato	9,4	+6,3
Sulfato	6,6	+5,2

Límites de Detección y Cuantificación determinados en aniones

Analito	Límite de Detección	Límite de Cuantificación
Cloruro	0,015	0,050
Nitrato	0,030	0,100
Fosfato	0,030	-
Sulfato	0,006	0,050

ANEXO 3**Cálculo de la actividad específica**

Ejemplo del cálculo realizado para la actividad específica en el caso del isótopo U-234, a partir de la ecuación (1):

$$\text{Actividad} \left(\frac{\text{Bq}}{\text{g}} \right) = \frac{0,6932 * 6,022 \times 10^{23} (\text{mol}^{-1})}{7,763 \times 10^{12} (\text{s}) * 234,114 \left(\frac{\text{g}}{\text{mol}} \right)} = 2,296 \times 10^8 \left(\frac{\text{Bq}}{\text{g}} \right)$$

$$\text{Actividad Específica} \left(\frac{\text{Bq}}{\text{g}} \right) = 2,296 \times 10^8 \left(\frac{\text{Bq}}{\text{g}} \right) * 0,0058 \% = 1,332 \times 10^4 \left(\frac{\text{Bq}}{\text{g}} \right)$$

ANEXO 4

Sustancias peligrosas

Listado de las sustancias contenidas en los bidones, que se consideran como peligrosas según la NCh 382

Nº NU	Nombre	Clase	Riesgo Secundario	Embalaje	Nº Gre
1648	Acetonitrilo	3	-	II	131
1805	Ácido Fosfórico	8	-	III	154
2031	Ácido Nítrico	8	5.1	I	157
2967	Ácido Sulfámico	8	-	III	154
1831	Ácido Sulfúrico	8	6.1	I	137
1120	1-Butanol	3	-	II	129
1145	Ciclohexano	3	-	II	128
1170	Etanol	3	-	II	127
2931	Sulfato de Vanadilo	6.1	-	II	151

ANEXO 5

Expresión de la alcalinidad

Condición	Contenido de la solución	Fórmulas
Si $V_1 = V_2$	Sólo hay CO_3^{-2}	$CO_3^{-2} \left(\frac{g}{L} \right) = \frac{2V_1 * N_{HCl} * Peq. CO_3^{-2}}{\text{Alícuota de muestra}}$
Si $V_1 > V_2$	OH^- y CO_3^{-2}	$CO_3^{-2} \left(\frac{g}{L} \right) = \frac{2V_2 * N_{HCl} * Peq. CO_3^{-2}}{\text{Alícuota de muestra}}$ $OH^- \left(\frac{g}{L} \right) = \frac{2V_2 * N_{HCl} * Peq. CO_3^{-2}}{\text{Alícuota de muestra}}$
Si $V_1 < V_2$	CO_3^{-2} y HCO_3^-	$CO_3^{-2} \left(\frac{g}{L} \right) = \frac{2V_1 * N_{HCl} * Peq. CO_3^{-2}}{\text{Alícuota de muestra}}$ $HCO_3^- \left(\frac{g}{L} \right) = \frac{V_f - 2V_1 * N_{HCl} * Peq. HCO_3^-}{\text{Alícuota de muestra}}$

ANEXO 6

Extracto del Instructivo Técnico de Descarte de Desechos de Procesos con Uranio, y las ampliaciones realizadas.

1.0 DESCRIPCIÓN DE ACTIVIDADES

1.1 DESECHOS PROVENIENTES DEL MÉTODO ESPECTROFOTOMÉTRICO

1.1.1 Del proceso de extracción

a) Acuosos con uranio

Proviene de algún proceso de dilución, filtración utilizada y/o ambientación en la toma de alícuotas de muestras acuosas. Estos desechos se juntan en un recipiente de polipropileno de 30 litros de capacidad, el cual es debidamente rotulado como: **“Desechos acuosos con uranio”**.

Una vez lleno este recipiente, se envía a la Sección de Gestión de Desechos Radiactivos (SEGEDRA) siguiendo los procedimientos establecidos por ellos para su recepción.

El desecho a enviarse debe encontrarse caracterizado a lo menos con los siguientes analitos y parámetros: ***pH, Acidez, Uranio, Aluminio, Hierro, Cobre, Cadmio, Cromo, Molibdeno, Vanadio, Cloruro, Nitrato, Fosfato y Sulfato*** u otro a considerar que sean solicitados por SEGEDRA.

b) Acuosos sin uranio

Proviene del proceso de separación de la fase acuosa y orgánica que se tiene en los tubos de extracción. Esta separación se realiza en un embudo de decantación de 250 mL, en la parte superior del embudo queda la fase orgánica y en la inferior queda la fase acuosa.

La fase orgánica sigue el proceso descrito en **3.1.2 a)**

Se recibe la fase acuosa en un recipiente de polipropileno de 30 litros de capacidad, el cual es debidamente rotulado como: **“Desechos acuosos sin uranio”**.

Una vez lleno este recipiente, se envía a la Sección de Gestión Ambiental, siguiendo los procedimientos establecidos por esta sección para su recepción.

Además, de los componentes propios de la muestra en la fase acuosa, la cantidad estimada de los constituyentes principales en este desecho es:

Acido tartárico	27.6 g/L
Fluoruro de Sodio	2.7 g/L
Titriplex IV	6.7 g/L
Titriplex III	6.7 g/L
Medio Ácido Nítrico	A lo menos al 10% v/v

El desecho por enviarse debe encontrarse caracterizado a lo menos con los siguientes analitos y parámetros: **pH, Acidez, Uranio, Aluminio, Hierro, Cobre, Cadmio, Cromo, Molibdeno, Vanadio, Cloruro, Nitrato, Fosfato y Sulfato**, u otro a considerar que sea solicitado por Gestión Ambiental.

3.1.2 Desechos Orgánicos

a) Etapa de extracción

Se genera en el proceso de extracción del uranio con ciclohexano-topo, la cantidad estimada de los constituyentes principales en este desecho es:

Uranio	Cantidad por cuantificar
Ciclohexano	100% v/v

Oxido de trioctilfosfina	19.3 g/L
--------------------------	----------

Estos desechos se juntan en un recipiente de polipropileno de 30 litros de capacidad, el cual es debidamente rotulado como: **“Desechos orgánicos extracción-uranio”**.

Una vez lleno este recipiente, se envía a la Sección de Gestión de Desechos Radiactivos (SEGEDRA) siguiendo los procedimientos establecidos por ellos para su recepción.

El desecho a enviarse debe encontrarse caracterizado a lo menos por **Uranio**.

b) Formación del complejo

Se genera en el proceso de desarrollo de color del complejo uranio-Br-PADAP, la cantidad estimada de los constituyentes principales en este desecho es:

Uranio	Cantidad a cuantificar
Ciclohexano	< 8% v/v aprox.
Oxido de trioctilfosfina	1,5 g/L aprox.
Br-PADAP	80 mg/L aprox.
Etanol absoluto	80% v/v aprox.

Estos desechos se juntan en un recipiente de polipropileno de 30 litros de capacidad, el cual es debidamente rotulado como: **“Desechos orgánicos complejo-uranio”**.

Una vez lleno este recipiente, se envía a la Sección de Gestión de Desechos Radiactivos (SEGEDRA) siguiendo los procedimientos establecidos por ellos para su recepción.

El desecho a enviarse debe encontrarse caracterizado a lo menos por **Uranio**.

1.2 DESECHOS PROVENIENTES DEL METODO POTENCIOMETRICO

Los desechos de soluciones de uranio provenientes de esta técnica serán guardados en bidones separados de acuerdo a su procedencia y concentración estimada. La cantidad estimada de los constituyentes principales en este desecho es:

Ácido fosfórico	20% v/v aprox.
Ácido sulfúrico	65% v/v aprox.
Ácido nítrico	2,5% v/v aprox.
Ácido Sulfámico	4,2 g/L
Uranio	No Cuantificado
Sulfato de Vanadilo	0.6 g/L
Sulfato Ferroso	7.3 g/L
Dicromato de Potasio	No cuantificado

Estos desechos se juntan en bidones de polipropileno de 30 litros de capacidad, los cuales son rotulados como se muestran en la tabla.

Una vez lleno los recipientes con soluciones de uranio natural, se envía a la Sección de Gestión de Desechos Radiactivos (SEGEDRA) siguiendo los procedimientos establecidos por ellos para su recepción.

SOLUCION	ROTULO
<ul style="list-style-type: none"> - Proveniente de la digestión de uranio natural - Proveniente de la dilución de muestras - Proveniente de la valoración potenciométrica de uranio natural. 	<p><i>“Desechos acuosos con uranio natural”</i></p>
<ul style="list-style-type: none"> - Solución proveniente de la digestión de uranio enriquecido al 20 % - Proveniente de la dilución de muestras - Proveniente de la valoración potenciométrica de uranio enriquecido al 20 %. 	<p><i>“Desechos acuosos con uranio enriquecido”</i></p>
<ul style="list-style-type: none"> - Proveniente de la valoración potenciométrica para la determinación de de Cloruro. 	<p><i>“Desecho acuoso con uranio y precipitado de Cloruro de Plata”</i></p>

El desecho a enviarse debe encontrarse caracterizado a lo menos con los siguientes analitos y parámetros: **pH, Acidez, Uranio, Aluminio, Hierro, Cobre, Cadmio, Cromo, Molibdeno, Vanadio, Cloruro, Nitrato, Fosfato y Sulfato** u otro a considerar que sean solicitados por SEGEDRA.

Los desechos acuosos con uranio enriquecido deben ser enviados al usuario que envió las muestras para análisis.

Los desechos acuosos con uranio y precipitado de Cloruro de Plata, es filtrado y el precipitado es colectado en un filtro el que es depositado en el envase metálico de color amarillo que se encuentra en el Laboratorio.

1.3 DESECHOS PROVENIENTES DE ESPECTROSCOPIA DE ABSORCIÓN ATÓMICA Y EMISIÓN ATÓMICA (ICP-OES)

3.3.1 DESECHOS ACUOSOS CON URANIO

Proviene de algún proceso de dilución, filtración utilizada y/o ambientación en la toma de alícuotas de muestras acuosas. Estos desechos se juntan en un recipiente de polipropileno de 30 litros de capacidad, el cual es debidamente rotulado como: **“Desechos acuosos con uranio”**.

Una vez lleno este recipiente, se envía a la Sección de Gestión de Desechos Radiactivos (SEGEDRA) siguiendo los procedimientos establecidos por ellos para su recepción.

El desecho a enviarse debe encontrarse caracterizado a lo menos con los siguientes analitos y parámetros: ***pH, Acidez, Uranio, Aluminio, Hierro, Cobre, Cadmio, Cromo, Molibdeno, Vanadio, Cloruro, Nitrato, Fosfato y Sulfato*** u otro a considerar que sean solicitados por SEGEDRA.

3.3.2 DESECHOS ORGÁNICOS CON URANIO

Proviene de los procesos y/o ensayos de extracción de uranio para determinación de impurezas o análisis de algunos componentes, ya sea de muestras sólidas o acuosas. Estos desechos se juntan en un recipiente de polipropileno de 30 litros de capacidad, el cual es debidamente rotulado como: **“Desechos Orgánicos con Uranio”**, teniendo la precaución de identificar el tipo de orgánicos o mezclas de ellos, que se están descartando.

Una vez lleno este recipiente, se envía a la Sección de Gestión de Desechos Radiactivos (SEGEDRA) siguiendo los procedimientos establecidos por ellos para su recepción.

El desecho a enviarse debe encontrarse caracterizado a lo menos por ***Uranio***.

3.5 GESTIÓN DE LOS DESECHOS LÍQUIDOS

Antes de gestionar la recepción de los desechos con las secciones encargadas de su tratamiento y disposición final, el personal de laboratorio debe presentar resultados de la caracterización exigida por estas secciones.

3.5.1 CARACTERIZACIÓN DE LOS DESECHOS LÍQUIDOS

La caracterización de los desechos líquidos debe realizarse en base a los siguientes analitos y Parámetros: **pH, Acidez, Uranio, Aluminio, Hierro, Cobre, Cadmio, Cromo, Molibdeno, Vanadio, Cloruro, Sulfato, Fosfato, y Nitrato**, además se debe determinar la **actividad** de los desechos a partir de las concentraciones de uranio. A continuación, se muestra una tabla con las técnicas que deben emplearse en el análisis de cada analito y/o parámetro:

Analito/parámetro	Técnica/Método	Tipo de desecho
pH, acidez	Potenciométrica	Sólo acuoso
Aluminio, Hierro, Cobre, Cadmio, Cromo, Molibdeno, Vanadio	EAA	Acuoso y orgánico
Cloruro, Sulfato, Fosfato, y Nitrato	HPLC	Sólo acuosos

3.5.2 DETERMINACIÓN DE LA ACTIVIDAD EN LOS DESECHOS

La metodología para la determinación de uranio en muestras líquidas y sólidas mediante Espectrofotometría de Absorción Molecular (EAM), se encuentra descrita en el procedimiento técnico PRT-DMN-SCM-LAQ-002 “Determinación de uranio mediante espectrofotometría de absorción molecular (EAM)”. A continuación, se muestran los cálculos para la determinación de la actividad:

a) Muestras líquidas

Para las muestras líquidas, cuya concentración de uranio se informó en mg/L, se aplica la siguiente fórmula:

$$\text{Actividad desecho} \left(\frac{\text{Bq}}{\text{mL}} \right) = U \left(\frac{\text{mg}}{\text{L}} \right) * A.U. \left(\frac{\text{Bq}}{\text{g}} \right) * FC \left(\frac{\text{g} * \text{L}}{\text{mg} * \text{mL}} \right)$$

Donde:

U = Concentración de uranio en la muestra (mg/L)

A.U. = Actividad del uranio natural o enriquecido (Bq/g)

FC= Factor de conversión de unidades, igual a 1×10^{-6} (g*L/mg*mL)

b) Muestras Sólidas

Para las muestras sólidas, cuya concentración de uranio se informó en mg/g, se aplica la siguiente formula:

$$\text{Actividad del desecho} \left(\frac{\text{Bq}}{\text{g}} \right) = U \left(\frac{\text{mg}}{\text{g}} \right) * A.U. \left(\frac{\text{Bq}}{\text{g}} \right) * FC \left(\frac{\text{g}}{\text{mg}} \right)$$

Donde:

U = Concentración de uranio en la muestra

A.U.= Actividad del uranio natural o enriquecido (Bq/g)

FC = Factor de conversión de unidades, igual a 1×10^{-3} (g/mg)

3.5.3 GESTIÓN

Una vez que se ha realizado la caracterización, lo que determina hacia que sección será derivado cada contenedor es el nivel de actividad calculado. De esta forma los contenedores a los que se les haya calculado un **nivel de actividad superior a 74 Bq/g, serán derivados a SEGEDRA**, mientras que los contenedores que presenten un **nivel de actividad menor a 74 Bq/g serán derivados a SEGESAM**.