

Captura de  $\text{sr}^{2+}$  por electrodeposición con electrodos cu-ni diseñados con asistencia de impresión 3-d.

Capture of  $\text{sr}^{2+}$  using electrodeposition with cu-ni electrodes designed with assisted 3-d printing.

Cornacchiulo, F.<sup>1</sup>

Ávalos, A.<sup>1</sup>

Cangiano, M. d. I. A<sup>2</sup>

Esquivel, M.R.<sup>3/4</sup>

---

<sup>1</sup>Instituto Sábato (UNSam-CNEA), Av. Gral Paz 1499 San Martín Bs. As.,1650, Argentina.

<sup>2</sup> Instituto de Investigaciones en Tecnología Química (INTEQUI-CONICET-(FICA-UNSL) Ruta 148 Ext. Norte (5730) Villa Mercedes, San Luis, Argentina.

<sup>3</sup>Centro Atómico Bariloche (CNEA-CONICET), Av. Bustillo 9500 Bariloche Rio Negro, 8400, Argentina.

<sup>4</sup>UNCo-Bariloche, Quintral 1250 Bariloche Rio Negro, 8400, Argentina.

Contacto: [esquivel@cab.cnea.gov.ar](mailto:esquivel@cab.cnea.gov.ar)



## RESUMEN

Los efluentes acuosos conteniendo  $\text{Sr}^{2+}$  son estudiados para resolver el problema de la captura y remoción de  $^{90}\text{Sr}$ . Actualmente, esta operación se realiza colocando dispositivos estáticos de gran tamaño. En este trabajo, el enfoque es a la inversa, y se diseñan dispositivos que capturen al catión “in situ”. Se diseñaron matrices de PLA (ácido poliláctico) por fundido por deposición (FPD), una técnica de impresión 3-D obteniéndose los mejores resultados a temp. de extrusión igual a  $190\text{ }^{\circ}\text{C}$  y de lecho igual a  $60\text{ }^{\circ}\text{C}$  para un llenado de 40% de polímero. A partir de ellas, se construyeron electrodos de Cu-Ni por prensado a  $5\text{ kg/cm}^2$  y asistencia térmica optimizada en  $\text{Ar(g)}$  a  $700\text{ }^{\circ}\text{C}$  por 5 h. Los reactivos y productos fueron estudiados por microscopía electrónica de barrido (SEM) y difracción de rayos X (XRD). La composición elemental fue estudiada por espectroscopía dispersiva en energías (EDS). El sistema fue probado en una solución patrón de  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  0,1 M y a valores experimentales de  $V = 24\text{ V}$  e  $I = 0,15\text{ A}$ . Se determinaron experimentalmente las reacciones globales en cada electrodo.

**Palabras Clave:** Control de efluentes, Captura de estroncio, Impresión 3-D, SEM, XRD.

## ABSTRACT

The  $\text{Sr}^{2+}$  aqueous effluents containing  $\text{Sr}^{2+}$  are studied to solve the capture and removal of  $^{90}\text{Sr}$ . Currently, this process is done by setting up large capture devices. In this work, the engineering of the problem is different and the devices are designed to “in situ” capture the cation. PLA (poly-lactic acid) matrixes were produced by melting deposition, a 3-D printing technique. The best results were obtained using an extrusion nozzle temperature of  $190\text{ }^{\circ}\text{C}$  and a bed temperature of  $60\text{ }^{\circ}\text{C}$  using a polymer selected infill of 40%. Using these matrixes, Cu-Ni electrodes were fabricated by mechanical press. The best result was

obtained using a press value of 5 kg/cm<sup>2</sup> and an optimized thermal assistance at 700 °C for 5h. The reactants and the products were studied by scanning electron microscopy (SEM) and X-ray diffraction (XRD). The elemental composition was analyzed by energy dispersive spectroscopy (EDS). The system was tested in a pattern solution of Sr(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 0,1 M at experimental values of V = 24 V and I = 0,15 A. The global electrode reactions were experimentally determined.

**Keywords:** Effluents control, Strontium capture, 3-D printing, TEM, SEM, XRD.

## INTRODUCCIÓN

El control, captura y remoción de contaminantes radiactivos en medios acuosos es un problema actual, no sólo asociado a la producción de los isótopos correspondientes utilizados en medicina y producción de energía eléctrica sino a los inconvenientes derivados de la generación de residuos y/o accidentes en plantas nucleares [1-2]. Actualmente, esta problemática se analiza diseñando dispositivos estáticos de tamaño diverso localizados en la cercanía de la generación del isótopo correspondiente. De esta manera las técnicas asociadas para la captura y posterior remoción están mayormente ligadas a procesos de adsorción/absorción en la superficie o en el seno de los materiales de captura [3-4]. Eventualmente, la remoción de los mismos es llevada a cabo y el material captor almacenado. En este proyecto, se utiliza un enfoque diferente. Se diseñan electrodos que eventualmente puedan ser contenidos en dispositivos móviles que se acerquen al sitio de producción o inconveniente y realicen la captura “in situ”. Como el medio involucrado es acuoso y la problemática exige el traslado auto sustentado del móvil, se ha elegido la impresión 3-D como método de diseño para las diferentes partes involucradas en el proceso. En este trabajo, nos enfocamos en el diseño de los electrodos utilizados para el método de captura. Las matrices para fabricar los electrodos

se fabricaron por fundido por deposición (FPD), una técnica de impresión 3-D utilizando ácido poliláctico (un polímero biodegradable) como insumo. A partir de estas matrices se diseñaron los electrodos utilizando Cu, Ni y sus aleaciones obtenidas por el método del citrato-gel [5]. El trabajo describe los resultados iniciales hallados sobre las reacciones de electrodo, la caracterización fisicoquímica de éstos y la evolución de los productos de reacción.

## EXPERIMENTAL

Los electrodos fueron sintetizados a partir de Ni (Alfa Aesar, malla 325, 99,8% metal de referencia), Cu (Aldrich, malla 200, 99% metal de referencia) y aleaciones Ni-Cu fabricadas por el método de citrato-gel [5]. Los electrodos fueron depositados en una matriz diseñada por impresión 3-D utilizando ácido poliláctico (PLA-Grilon3  $\pm$  0.03 mm) como filamento y fabricada por deposición fundida (Impresora Prusa 3D i3 plus c/autonivel) con una temperatura de boquilla de 190 °C, una temperatura de lecho de 60 °C y un porcentaje de llenado (infill) de 40%. Los electrodos fueron prensados a 5 kg/cm<sup>2</sup> y luego tratados en atmósfera de Ar en flujo a 700 °C por 12 h. Los electrodos fueron testeados en solución patrón de Sr(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (Puratronic, 99,9965% metal de referencia) utilizando un equipo multiparámetro (Altronix EZDO-PC pH, cond, TDS). La reacción fue llevada a cabo utilizando una fuente de control de voltaje y corriente ( Amrel PPS-1322) a V = 24 V e I = 0,15 A. La morfología y composición elemental de las muestras fue estudiada por microscopía electrónica de barrido (SEM) usando dos microscopios: SEM -THERMOFISHER -Nova NanoSEM 230 y THERMOFISHER -INSPECT S50. La composición elemental fue estudiada por espectroscopía dispersiva en energías (EDS) un detector asociado al microscopio de barrido (EDAX, Octane pro). La estructura y microestructura de las fases fue analizada por difracción de rayos X (XRD) usando un difractor PANanalytical Empryean Cu K<sub>α</sub> operado a 40 kV y 30 A. La caracterización microestruc-

tural fue realizada utilizando el método Rietveld usando el software FullProf [6]. Como referencia para la caracterización por difracción de rayos X, se utilizó un patrón NYST ( $Al_2O_3$ ).

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### Caracterización inicial de los electrodos

En la Figura 1 a, se presentan los difractogramas correspondientes a los polvos de Cu, Ni y Cu-Ni de partida. En los polvos puros, se observa un muy buen desarrollo cristalino evidenciado por una relación intensidad de pico a fondo alta y un perfil esbelto. En los polvos obtenidos por el método del citrato-gel se presenta un menor desarrollo cristalino. Estos parámetros fueron cuantificados a través del cálculo del tamaño de cristallita ( $D$ ) y la deformación del parámetro de celda ( $s$ ). El resumen de los parámetros calculados se presenta en la Tabla 1. Nótese el mayor desarrollo cristalino en los elementos puros (Cu, Ni) indicados por un mayor valor de  $D$ . Las tres estructuras provienen de síntesis y acondicionamientos en condiciones de equilibrio y presentan valores similares de  $s$ .

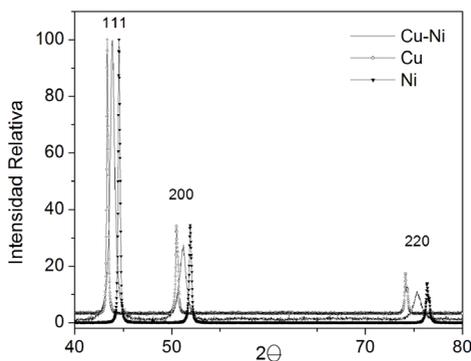


Figura 1. Difractogramas de Cu, Ni y aleación Cu-Ni

Tabla 1. Propiedades micro-estructurales de las fases analizadas.

Fase	hkl	$D$ (Å) $\pm 10$	$s$ (%) $\pm 0,05$
Cu	111	>1000	0,1
	200	>1000	0,1
Ni	111	>1000	0,1
	200	>1000	0,1
Cu-Ni	111	600	0,1
	200	600	0,1

En la Figura 2, se presentan 2 micrografías de los electrodos obtenidos luego de su prensado y su tratamiento térmico a 700 °C en Ar. La micrografía presentada en 2.a corresponde a Ni y la mostrada en 2.b a Cu. Puede notarse la buena homogeneidad y porosidad general de ambos electrodos atribuible a la baja presión de prensado (5 kg/cm<sup>2</sup>) lo que facilita la difusión del fluido y productos de reacción. La temperatura de tratamiento lleva a una difusión de grano que produce una estructura interconectada y estable mecánicamente lo que facilita el montaje de los electrodos en el dispositivo y su buena adhesión a los cables conductores. Las diferencias en morfología son notables. Aunque el Cu y el Ni cristalizan en el mismo grupo espacial (*Fm3m*), el hábito y forma de este grupo son más evidentes en el primero que en el segundo. Esto es debido a la temperatura de tratamiento que favorece una mayor difusión y por ende la aparición de la morfología externa correspondiente al grupo espacial. Nótese, en especial, la morfología de la partícula indicada por una flecha blanca y gris en la figura 2. Ese hábito y forma son característicos del grupo espacial *Fm3m*.

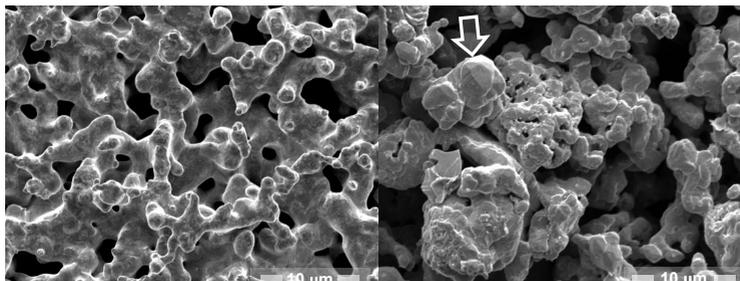


Figura 2. Micrografías SEM. a) Electrodo de Ni. b) Electrodo de Cu.

### Caracterización de los electrodos luego de reacción

La caracterización morfológica de los electrodos luego de operación por 15 min en solución de  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  0,1 M a un  $V = 24 \text{ V}$  e  $I = 0,15 \text{ A}$  y posterior secado en vacío, se presenta en las micrografías SEM de la Figura 3. En esta reacción, se utilizaron electrodos de Cu. El cátodo se presenta en la Figura 3 a y el ánodo en la Figura 3 b. Los análisis de EDS realizados a los electrodos se muestran en la Tabla 2.

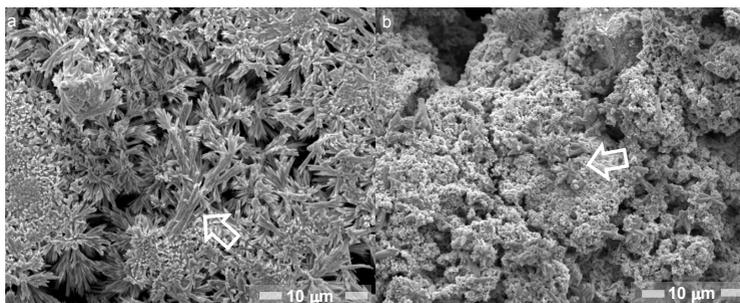


Figura3. Micrografías SEM. a) Cátodo de Cu. b) Ánodo de Cu.

El electrodo de la Figura 3.a muestra la formación de un depósito radicular cercano a la morfología de los coliflores. La distribución de elementos encontrados en el cátodo medidos por EDS se presenta en la Tabla 2. Se puede observar la presencia de Sr y Cu. El electrodo de la Figura 3.b muestra una evolución morfológica diferente, donde se forman superficies accidentadas y terminaciones similares a puntas de estrellas, como se ejemplifica en la Figura con una flecha blanca y gris. La distribución de elementos encontrados en el ánodo, cátodo y residuo de solución de electrodo se presenta en la Tabla 2. Como se encuentra en el sumario de valores distribuidos en la Tabla, en el ánodo sólo se observa Cu, en el cátodo sólo se observa Sr y en las partículas de residuo, se observa la presencia de ambos elementos. La presencia de Cu en el residuo puede obedecer a la violencia con la que se desarrolla la reacción de evolución de gas  $\text{O}_2(\text{g})$  en el ánodo.

Tabla 2. Análisis EDS a los electrodos y residuos sólidos

Zona y Partícula		% At ± 5		
		Cu	Sr	Otros Mg, Al
Ánodo (Fig. 3.b)	Medición 1-superficie	100	-----	-----
	Medición 2-superficie	100	-----	-----
Cátodo (Fig. 3.a)	Medición 1-superficie	-----	100	-----
	Medición 2-superficie	-----	100	-----
Residuo	Medición 1-partícula	10	90	-----
	Medición 2-partícula	10	75	10

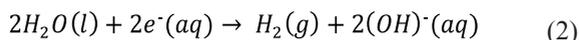
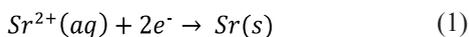
### Reacciones en electrodo

La reacción global en la celda es exotérmica, con un aumento de T de 22 a 56,2 °C y con un aumento de pH de 7 a 13 para un V = 24 V e I = 0.15 A. A partir de una disposición inicial marcada por la disociación de los iones Sr<sup>2+</sup> y (NO<sub>3</sub>)<sup>-</sup> a pH 0 7, la reacción progresa con aumento cualitativo de la conductividad iónica y con evolución lenta de gases observable en ambos electrodos y progresivo cambio en el pH. En la Figura 2 b, se observa que los electrodos de Cu son porosos y de tamaño de poros y de tamaño de partículas relativamente homogéneos. La morfología del cátodo resultante luego de la reacción que se muestra en la Figura 3.a no tiene relación con la de la Figura 2.b y lo que se observa es la deposición de Sr en forma radicular sobre la superficie del electrodo a partir de las observaciones de EDS. La morfología del ánodo, que se muestra en la Fig. 3b, es también diferente de la del electrodo inicial y la del cátodo. El ánodo presenta la formación de distintas topografías entre las que destaca la presencia de terminaciones en punta similares a estrellas. En el ánodo la única especie superficial observada es Cu. En los residuos sólidos de la celda, se observa la presencia de Cu, producto de la evolución vigorosa de los gases en los electrodos y Sr producto del precipitado por aumento de pH en el sistema.

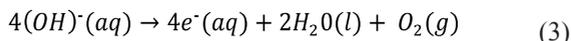
En base a estas observaciones, se proponen las siguientes reaccio-

nes:

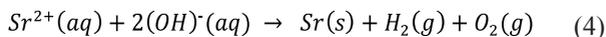
En el cátodo, se reduce el  $Sr^{2+}$  y se produce la reducción de  $H_2O$  con formación de  $H_2(g)$  y  $(OH)^-(ac)$  de acuerdo a las siguientes reacciones:



En el ánodo, ocurren el consumo de  $(OH)^-(ac)$  y la formación de  $O_2(g)$  de acuerdo a:



Para una reacción global:



Lo que implica que con las condiciones experimentales seleccionadas, esta celda puede producir la reducción de  $Sr^{2+}$  a  $Sr$  generando los  $(OH)^-$  necesarios para producir la formación de  $H_2(g)$  y  $O_2(g)$ , dos sustancias inocuas, como co-productos de reacción.

## CONCLUSIONES Y SUMARIO

En este trabajo se optimizaron condiciones experimentales para la producción de electrodos de Cu-Ni asistidos por impresión 3-D. Los electrodos obtenidos presentaron porosidad y distribución de tamaños homogéneas debido a la baja presión de prensado, el control de forma por el diseño de la matriz y las condiciones de asistencia térmica. De esta manera, los electrodos de Cu evidenciaron el hábito y forma del grupo espacial en el que cristaliza la estructura ( $Fm\bar{3}m$ ). Estos electrodos fueron colocados en una solución patrón de  $Sr(NO_3)_2$  y con las condiciones de voltaje y corriente elegidas y con la ayuda de las

técnicas experimentales seleccionadas, se caracterizaron los electrodos, sus productos y se discriminaron las reacciones que conducen a la reducción de  $\text{Sr}^{2+}$ , el objetivo buscado. Esta reacción se produce sin el agregado de otros aditivos y con la co-producción de  $\text{H}_2(\text{g})$  y  $\text{O}_2(\text{g})$ , dos sustancias inocuas en un proceso que se intenta sea factible de realizarse en un dispositivo móvil de captura.

## AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a M.Corte y P. Troyón por asistencia técnica, a UNCo (PI B202-2017) por financiamiento parcial del trabajo. Se agradece al servicio de Microscopía y Difracción de Rayos X del Depto. Caracterización de Materiales (CAB-CNEA).

## REFERENCIAS

1. B.L. Rosenberg, J.E. Ball, K. Shozugawa, G. Korschinek, M. Hori, K.Namba, T. E Johnson, A. Brandl. G. Steinhauser. "Radionuclide pollution inside the Fukushima Daiichi exclusion zone, part 1: Depth profiles of radiocesium and strontium-90 in soil". Appl. Geochem. 85 Part B, 201-208, 2017.
2. J.H. Song. "An assessment of the environmental contamination caused by the Fukushima accident". J. Environm Management. 206, 846-852, 2018. S.
3. Y. Kim, Y.K. Kim, J.H. Kim, M.S. Yim, D. Harbottle, J.W.Lee. "Synthesis of funcionalized porous motmorillonite via solid-state NaOH treatment for efficient removal of cesium and strontium ions". App. Surface Sc. 450, 404-412, 2018.
4. D. Alby, C. Charnay, M. Heran, B. Prelot, J. Zajac. "Recent developments in nanostructures inorganic materials for sorption of cesium and strontium: Synthesis and shaping, sorption capacity, mechanisms and selectivity- A review". J. Hazard. Materials. 344, 511-530, 2018.
5. M. d. I. A. Cangiano, M.W. Ojeda, M.d.C. Ruiz. "Effect of pH

value and calcination temperature on synthesis and characteristics of Cu-Ni nano-alloys” Trans. Nonferrous Met. Soc. Ch., 25, 3664-3677, 2015.

6. J. Rodriguez-Carvajal. “Recent developments of the program FULLPROF”. Comm. Powder Diffr (IUCr). 26, 12-19, 2001.