

**UNIVERSIDAD DE EXTREMADURA**

**FACULTAD DE CIENCIAS**

**DEPARTAMENTO DE FÍSICA**

**ESTUDIO DE LA EFICIENCIA DE  
ELIMINACIÓN DE RADIONÚCLIDOS  
NATURALES EN PROCESOS COMPATIBLES  
CON EL DE POTABILIZACIÓN DE AGUAS**

Tesis presentada por

**ALEJANDRO SALAS GARCÍA**

Para optar al grado de Doctor en Ciencias Físicas

Cáceres, mayo 2005

Edita: Universidad de Extremadura

Servicio de Publicaciones

c/ Caldereros 2, Planta 3ª

Cáceres 10071

Correo e.: [publicac@unex.es](mailto:publicac@unex.es)

<http://www.pcid.es/public.htm>

Antonio Salvador Baeza Espasa, profesor Titular del Área de conocimiento de Física Aplicada, perteneciente al Departamento de Física y adscrito a la Facultad de Veterinaria de la Universidad de Extremadura

**INFORMA:**

**QUE** la presente memoria titulada **“ESTUDIO DE LA EFICIENCIA DE ELIMINACIÓN DE RADIONÚCLIDOS NATURALES EN PROCESOS COMPATIBLES CON EL DE POTABILIZACIÓN DE AGUAS”**, ha sido realizada por el Licenciado en Química D. Alejandro Salas García, bajo mi dirección para optar al grado de Doctor en Ciencias Físicas.

Y para que conste, a petición del interesado, firmo la presente en Cáceres, a 5 de mayo de 2005

## **AGRADECIMIENTOS**

Una vez finalizada la redacción de esta memoria, desearía expresar mi agradecimiento, aunque a veces con palabras no es suficiente, a todas aquellas personas que de una forma u otra han colaborado y ayudado para que ésta fuera una realidad.

En primer lugar, quiero agradecer al Dr. Antonio S. Baeza Espasa, director de esta Tesis Doctoral, por su confianza, orientación y apoyo prestado en la realización de la misma, así como los conocimientos que ha aportado en mi formación académica.

A mis padres, a mis hermanas, a los padres de Raquel, a mi "harén" y sucursales, les agradezco el apoyo que me han ofrecido en todo este tiempo, sin ellos no habría llegado hasta este punto.

A Javier le agradezco el apoyo y ayuda que me ha prestado en los procesos radioquímicos, además de soportarme como compañero de despacho. A Jose Ángel le agradezco toda la ayuda que me ha prestado, para la doma del alfa-beta. A Pepe le agradezco sus consejos informáticos, sin ellos y sus formateos de disco duro no podría haber terminado este trabajo. A Yoli, sin su ayuda todavía estaría perdido, como poco, con el papeleo de la tesis. A Felipe tengo que agradecer, además de sus consejos expertos, el buen humor y talante que contagia a sus compañeros en el trabajo diario. A Elena le agradezco los buenos consejos químicos que me ha dado en ciertos momentos de la tesis. Además tengo que agradecer a muchos más compañeros y excompañeros, pero me extendería demasiado, así que GRACIAS Ana, Antonio, Maria Ángeles, Cristina, Ana Belén, Conrado,...

También quiero agradecer a todos mis amigos, que por suerte no son pocos, el apoyo y comprensión que me han prestado a lo largo de toooooodos estos años.

Al Consejo de Seguridad Nuclear, a la Empresa Nacional de Residuos Radiactivos, al Centro de Investigaciones Energéticas, Medioambientales y Tecnológicas y al Ministerio de Educación, sin cuya financiación de las diversas etapas del desarrollo de la línea de investigación, de la que la presente Tesis Doctoral es una parte, sin duda ésta última nunca habría visto la luz. Los Organismos y las Instituciones son las que oficialmente promueven, pero para que ello sea así, es necesario que personas vinculadas a las mismas creen firmemente en la idea y la impulsen como propia. Eso es lo que en determinados momentos claves hicieron Dña. Lucila Ramos, D. Juan Carlos Lentijo, D. Eugenio Gil y D. Jose Luis Martín Matarranz en el Consejo de Seguridad Nuclear, logrando incluso llegar a desenredar los inexplicables

vericuetos que a veces tiene la administración. Mención especial debe aquí hacerse de la actitud de D. Pedro Carboneras, de la Empresa Nacional de Residuos Radiactivos, quien además de exigirnos y estimularnos a lo largo del desarrollo de nuestro trabajo, hizo que éste se pudiera encajar en el plan de I+D de dicha empresa, que por sus objetivos fundacionales es fácilmente entendible que se necesitaba aportar un convencimiento de que merecía la pena llevar a cabo esta investigación y la suficiente imaginación para buscar su incorporación al citado I+D. Si alguien representa el espíritu que a nuestro entender debe a nivel nacional jugar el Centro de Investigaciones Energéticas, Medioambientales y Tecnológicas, es D. David Cancio, quien mas allá de llevar a cabo su papel de supervisor científico del proyecto de investigación en el que se enmarca esta Tesis, y al que en estos momentos quiero agradecer sus frecuentes observaciones, ha estado siempre receptivo para ayudarnos a superar cuantas dificultades han surgido a lo largo de todos estos años.

A los miembros del Departamento de Ingeniería Nuclear y Mecánica de Fluidos en la Escuela de Ingenieros de la Universidad del País Vasco, desde Fernando a Yolanda,....., quienes además de aportarme sus valiosos conocimientos, sin los que una parte importante de esta Tesis difícilmente habría sido posible llevarla a cabo, me enseñaron el significado de la palabra colaboración, haciéndome sentir en mis desplazamientos a su laboratorio, uno mas de ellos.

A la Consejería de Sanidad de la Junta de Extremadura, quien al encargar en su día al grupo de investigación al que pertenezco, un estudio sobre la potabilidad de las aguas, sembró la motivación impulsora de la línea de investigación en la que he desarrollado mi Tesis. Al Laboratorio Agrario de la Consejería de Agricultura y Medio Ambiente en Cáceres, por su desinteresada y presta colaboración en cuantas determinaciones le hemos solicitado. Al Dr. José Pastor, no sólo por proporcionarnos la materia prima para una parte de nuestro estudio, sino por las provechosas discusiones científicas e intercambio de opiniones, que sin duda han contribuido a mejorar notoriamente mis conocimientos en aspectos básicos para este estudio.

Por todo ello, y a todos ellos, gracias.

**A Raquel,  
por su apoyo, confianza, comprensión,  
durante estos años**

# ÍNDICE

<b>ÍNDICE</b>	<b>Página</b>
<b>I. Introducción.....</b>	1
<b>II. Tratamiento de potabilización de las aguas.....</b>	7
II.1. Procesos en el tratamiento de las aguas.....	9
II.1.1. Captación del agua.....	10
II.1.2. Pretratamiento.....	10
II.1.3. Precloración.....	13
II.1.4. Clarificación.....	13
II.1.4.1. Coagulación y floculación del agua.....	13
II.1.4.2. Decantación.....	15
II.1.4.3. Filtración.....	16
II.1.5. Desinfección.....	16
II.1.6. Tratamientos complementarios.....	16
II.1.6.1. Aireación.....	17
II.1.6.2. Ajuste de pH.....	17
II.1.6.3. Ablandamiento del agua y otros procesos.....	17
II.2. Tratamientos que realizamos a las aguas estudiadas.....	18
<b>III. Estudio a escala en el laboratorio.....</b>	23
III.1. Ensayos preexperiencias tipo.....	24
III.1.1. Procedimiento experimental.....	25
III.1.2. Análisis de los resultados.....	26
III.1.2.1. Coagulantes en base hierro.....	27
III.1.2.1.1. Sulfato férrico.....	27
III.1.2.1.2. Cloruro férrico.....	28
III.1.2.2. Base aluminio: Sulfato de aluminio y polihidroxiclorsulfato de aluminio.....	32
III.1.2.2.1. Sulfato de aluminio.....	33
III.1.2.2.2. Polihidroxiclorsulfato de aluminio.....	33
III.2. Ensayos con agua natural trazada.....	36
III.2.1. Selección de las condiciones de trabajo.....	40
III.2.1.1. Agua de trabajo.....	40
III.2.1.2. Reactivos químicos.....	41
III.2.1.3. Trazadores radiactivos.....	42
III.2.2. Procedimiento experimental.....	46
III.2.3. Análisis de los resultados.....	50



III.2.3.1. Características físico químicas y radiológicas del agua.....	50
III.2.3.2. <sup>233</sup> U y <sup>226</sup> Ra.....	52
III.2.3.2.1. Influencia de la concentración de coagulante..	52
III.2.3.2.2. Influencia del pH de coagulación.....	55
III.3. Ensayos con aguas naturales.....	64
III.3.1. Antecedentes: selección de las aguas de trabajo.....	64
III.3.2. Cuestiones previas.....	65
III.3.3. Aguas naturales estudiadas.....	66
III.3.3.1. Procedimiento experimental.....	67
III.3.3.2. Características físico químicas y especiación química del uranio y radio de las aguas naturales estudiadas.....	70
III.3.3.3. Análisis de los resultados.....	78
III.3.3.4. Influencia de los parámetros físico químicos en la descontaminación radiactiva del agua.....	86
III.3.3.5. Desequilibrio isotópico entre el <sup>234</sup> U y el <sup>238</sup> U.....	89
III.4. Estudio de las mejoras incorporables al proceso de potabilización.....	92
III.4.1. Utilización de reactivos químicos complementarios.....	93
III.4.1.1. Permanganato potásico.....	93
III.4.1.1.1. Procedimiento experimental.....	93
III.4.1.1.2. Análisis de los resultados.....	95
III.4.2. Utilización de lechos filtrantes.....	100
III.4.2.1. Lechos filtrantes de arena.....	101
III.4.2.1.1. Procedimiento experimental.....	101
III.4.2.1.2. Análisis de los resultados.....	103
III.4.2.2. Lechos filtrantes de carbón.....	106
III.4.2.2.1. Caracterización físico química y radiológica de las aguas de trabajo.....	109
III.4.2.2.2. Caracterización del carbón.....	109
III.4.2.2.3. Agua natural (P1) trazada.....	110
III.4.2.2.3.1. Optimización del pH inicial del agua y masa de carbón.....	112
III.4.2.2.3.1a. Procedimiento experimental..	112
III.4.2.2.3.1b. Análisis de los resultados.....	114
III.4.2.2.3.2. Estudio del tiempo de contacto y del volumen de agua que atraviesa el lecho filtrante de	

carbón para el $^{226}\text{Ra}$ .....	123
III.4.2.2.3.2a. Procedimiento experimental..	123
III.4.2.2.3.2b. Análisis de los resultados.....	126
III.4.2.2.3.3. Descontaminación del radionucleido $^{226}\text{Ra}$ mediante la combinación de clarificación y paso por lecho filtrante de carbón.....	129
III.4.2.2.3.3a. Procedimiento experimental..	129
III.4.2.2.3.3b. Análisis de los resultados.....	132
III.4.2.2.4. Agua Natural P2 con contenidos relativamente elevados de radionucleidos naturales.....	133
III.4.2.2.4.1. Procedimiento experimental.....	133
III.4.2.2.4.2. Análisis de los resultados.....	134
<b>IV. Estudio a escala de planta piloto.....</b>	<b>136</b>
IV.1. Procedimiento experimental.....	137
IV.2. Análisis de los resultados.....	140
IV.2.1. Influencia del proceso de potabilización realizado en la planta piloto sobre las características físico químicas de las aguas.....	141
IV.2.2. $^{226}\text{Ra}$ .....	142
IV.2.3. $^{234}\text{U}$ y $^{238}\text{U}$ .....	147
IV.3. Especiación química del fango generado con el agua P2.....	156
IV.3.1. Procedimiento experimental.....	157
IV.3.2. Análisis de los resultados.....	160
<b>V. Dosis por ingesta.....</b>	<b>165</b>
V.1. Criterios para el cálculo de la dosis.....	169
V.2. Análisis de los resultados.....	171
<b>VI. Conclusiones.....</b>	<b>174</b>
<b>VII. Bibliografía.....</b>	<b>186</b>
<b>VIII. Apéndices.....</b>	<b>204</b>
Apéndice A: Procedimientos utilizados para el análisis de magnitudes radiactivas.....	205

A.1. Determinación de los índices de actividad alfa-beta total.....	205
A.2. Determinación de la actividad del <sup>226</sup> Ra mediante espectrometría gamma.....	207
A.3. Determinación de la actividad de <sup>226</sup> Ra, de <sup>234</sup> U y <sup>238</sup> U mediante espectrometría alfa.....	210
Apéndice B: Procedimientos utilizados para el análisis de parámetros no radiactivos.....	216
B.1. Parámetros físico químicos de las aguas.....	216
B.2. Composición física, química elemental, química cuantitativa elemental del carbón vegetal.....	217
Apéndice C: Equipos de medida.....	218
C.1. Detector de flujo de gas.....	218
C.1.1. Descripción del equipo.....	218
C.1.2. Calibrado en eficiencia.....	221
C.2. Espectrómetro gamma.....	222
C.1.1. Descripción del equipo.....	223
C.1.2. Calibrado en eficiencia.....	224
C.3. Espectrómetro alfa.....	228
C.1.1. Descripción del equipo.....	228
C.1.2. Calibrado en eficiencia.....	231
Apéndice D: Patrones radiactivos utilizados.....	234

## **CAPÍTULO I**

# **Introducción.**

## **I. Introducción.**

El agua juega un papel primordial en el desarrollo de los seres vivos sobre la tierra, pudiéndose decir que es la base de la vida, ya que la mayor parte de estos organismos, y por lo tanto también de los seres humanos, está formado por agua. Además de su función biológica, el agua es utilizada por los hombres en multitud de usos: doméstico, comercial, industrial, agrícola y público, entre otros, siendo por tanto primordial el controlar su calidad.

En los últimos años, uno de los aspectos que ha tenido más importancia e incluso ha generado una cierta preocupación social, es la posible contaminación radiactiva de las aguas de consumo público. De entre los diversos tipos de recursos hídricos que abastecen a las poblaciones, uno que está en progresiva mayor utilización, debido a las características climatológicas de nuestro País, con la existencia de periodos prolongados de sequía, son las aguas subterráneas, que dependiendo de las características geológicas de los medios que atraviesen, pueden contener cantidades variables, en algunos casos muy significativas, de diferentes isótopos radiactivos pertenecientes éstos fundamentalmente a las series radiactivas del  $^{238}\text{U}$  y  $^{232}\text{Th}$ . Así, es conocido que los suelos pueden poseer altos contenidos radiactivos de origen natural (Wang, 1993; Suarez 2000) y, que en este tipo de entornos geológicos, una parte relativamente significativa de dichos contenidos radiactivos pueden incorporarse a las aguas (Otton, 1994). Las aguas que más afectadas pueden estar por los contenidos radiactivos naturales, son pues las aguas de origen subterráneo. En este sentido, existen trabajos en los que se atestigua la existencia de niveles de radiactividad relativamente altos en dicho tipo de aguas (Hess, 1985; Orloff, 2004). Por ello, y debido a la creciente demanda de agua que tienen los diferentes grupos de población (IAEA, 2003), y a través de los sistemas de abastecimiento público que éstas poseen, los citados contenidos radiactivos

pueden llegar finalmente al hombre, con el consiguiente efecto negativo que este hecho puede acarrear.

En la bibliografía se recopilan diversos métodos que son utilizados para la eliminación de diferentes radionucleidos en las aguas así tratadas. Unos son aplicables a las plantas de potabilización para la eliminación de Uranio (Sorg, 1990), mientras que otros están diseñados para la eliminación de diferentes radionucleidos, como Radio, Cesio, Estroncio, ya sea mediante la utilización de arcillas (Dyer, 1999), de carbones activados con o sin modificación, con reactivos muy específicos (Kalmykov, 1998), o mediante la combinación de diversas sustancias o tratamientos (Shuddhodan, 1999). Aunque con todos estos métodos se consiguen, en la mayoría de los casos, la eliminación efectiva de los radionucleidos objeto de nuestro estudio, adolecen de dos factores limitantes: la dificultad de su incorporación al método tradicionalmente seguido para el tratamiento con un coste asumible de las aguas y el no respetar las características físico químicas del agua así tratada, para que ésta pueda ser considerada como potable (BOE, 2003).

Por otra parte, el agua una vez potabilizada, ha generado un fango, que es donde a priori estará la mayoría de los contaminantes que poseía inicialmente dicha agua. A este respecto, en la bibliografía se han realizado diversos estudios sobre los radionucleidos que se encuentran en los flóculos que están retenidos en los lechos filtrantes o en los materiales adsorbentes. Estos flóculos poseen una composición variable, encontrándose en ellos la mayoría de los contaminantes que presentan las aguas, tanto los de origen natural, como los procedentes de actividades humanas. Dentro de estos posibles contaminantes, unos que tienen gran interés, son los debidos a una posible contaminación radiactiva de las aguas, en las que se puedan encontrar diversos radionucleidos naturales o artificiales (OMS, 1979). Radionucleidos como  $^{144}\text{Ce}$ ,  $^{91}\text{Y}$ ,  $^{32}\text{P}$ ,  $^{89}\text{Sr}$  y  $^{131}\text{I}$ , son eliminados de las aguas mediante la utilización de distintos coagulantes y/o ayudantes de coagulación, como sulfato

de aluminio, cloruro férrico, hidróxido sódico, carbonato sódico o fosfato sódico, siendo además estos procesos mejorados mediante la utilización de materiales adsorbentes como arcillas y carbones activados. Así, con la dosificación de 100 ppm de arcilla, se obtiene una eliminación del 80% de  $^{144}\text{Ce}$ , del 46% de  $^{91}\text{Y}$ , del 34% de  $^{32}\text{P}$ , del 30% para  $^{89}\text{Sr}$  y del 29% para  $^{131}\text{I}$ , mientras que con 4 ppm de carbón activado, se obtiene una eliminación adicional del 26% para el  $^{131}\text{I}$ , siendo tanto la arcilla como el carbón activado adicionados en el proceso de coagulación, posteriormente retenidos en los flóculos generados (Straub, 1951). En otros estudios de descontaminación radiactiva de las aguas, se hace notar que los radionucleidos que son eliminados se encuentran en los lodos que se forman y que, la descontaminación obtenida mediante el lecho filtrante de arena, se debe a la retención que en ella se produce de los flóculos más ligeros que no se han sedimentado en el proceso de coagulación, actuando la arena como un filtro convencional y no como un intercambiador iónico (Morton, 1955; Real, 2000). Así, se mejora la eliminación de radionucleidos como el  $^{137}\text{Cs}$ , hasta valores del 56% (Goossens, 1989). Por otra parte, después del accidente en de 1986 de la Central Nuclear de Chernobyl, cerca de Kiev, en Ucrania, se ensayaron procesos de descontaminación para las aguas del río Dnieper, mediante la utilización de reactivos como el sulfato de aluminio, las zeolitas y el carbón activado, encontrándose en los lodos que se generaron, una actividad de  $10^{-8} \text{ CiL}^{-1}$  para el índice beta total, con un contenido en agua de estos lodos del 97% (Tsarik, 1993). Todos estos trabajos adolecen de una explicación clara sobre como están asociados los radionucleidos a dichos fangos.

En el presente estudio nos hemos marcado como objetivo general el mejorar la comprensión existente sobre los factores que afectan al proceso de potabilización, enfocado éste hacia la mejora de la eliminación de diversos radionucleidos naturales presentes en diferentes tipos de aguas. Para ello, hemos trabajado con las aguas y los fangos generados por éstas durante el proceso de potabilización. Así, hemos diseñado, probado y puesto a punto un

---

procedimiento de potabilización específico, de forma tal que con él se satisfagan las siguientes condiciones:

- a) Que se obtenga una eficiencia relativamente importante en la eliminación de los contenidos radiactivos naturales.
- b) Que sea compatible o complementario con el procedimiento de potabilización que se aplica en las poblaciones que se surten de las aguas objeto de nuestro estudio.
- c) Que sea fácil de implementar, además de económicamente asumible.
- d) Que proporcionen aguas con unas características físico químicas y organolépticas tales que permitan catalogarlas como potables.

Para conseguir los objetivos marcados anteriormente, nuestro estudio lo hemos dividido en dos partes bien diferenciadas:

- 1º) Estudiar las mejoras que son viables incorporar al proceso de potabilización mediante ensayos en el laboratorio. Para ello, hemos analizado el comportamiento que tiene el principal proceso químico que se produce en la potabilización, la etapa de coagulación-floculación. Así, hemos realizado distintos ensayos, con el fin de mejorar la descontaminación radiactiva de origen natural del agua, analizando la importancia que sobre la misma tiene el tipo de coagulante, su dosificación, el tipo y dosis de floculante, el pH, etc. Después, hemos intentado maximizar dicha descontaminación radiactiva, mediante el uso de reactivos complementarios a los sistemáticamente empleados en la coagulación, mediante el empleo de lechos filtrantes de arena y de lechos filtrantes de carbón vegetal, siempre teniendo en cuenta las características físico químicas de las aguas con las que se ensaya.
- 2º) Analizar como influyen las mejoras más exitosas obtenidas en el laboratorio, al aplicarlas en una planta potabilizadora piloto a escala.



Para ello, hemos adaptado dichas condiciones de trabajo del laboratorio a las de la citada planta piloto, analizando la eficiencia que poseen, en la descontaminación radiactiva de uranio y radio, los procesos ya optimizados en el laboratorio de coagulación-floculación y de filtración mediante arena.

En la presente memoria hemos analizado, en un único capítulo, el proceso de potabilización en su conjunto, para después profundizar en las dos grandes áreas de trabajo anteriormente citadas. Así mismo, se presenta también un capítulo dedicado al cálculo de la dosis incorporada por ingesta de las aguas antes y después de su potabilización en la planta piloto. También se incluyen cuatro apéndices, en los que se describen detalladamente los equipos de medida, los procedimientos utilizados para el análisis de los parámetros radiactivos y no radiactivos y para detallar las características de los patrones radiactivos empleados durante el desarrollo de la parte experimental de este estudio. Por último, se presenta un capítulo destinado a recopilar de forma resumida los principales resultados obtenidos, destacando las principales conclusiones que de éstos se pueden extraer.

## **CAPÍTULO II**

# **Tratamiento de potabilización de las aguas.**

## **II. Tratamiento de potabilización de las aguas.**

El agua es el compuesto químico más importante de la Naturaleza, siendo un factor fundamental para el desarrollo de los seres vivos. En particular, su ciclo natural, se ve frecuentemente alterado por las actividades humanas, siendo en consecuencia imprescindible el disponer de medios adecuados para conseguir un aprovechamiento integral de los recursos hídricos existentes. Uno de estos medios, son los procesos de potabilización del agua, con el fin de dotarla de las características biológicas, físicas, químicas y organolépticas que las hagan aptas para el consumo. Así, según se especifica en la reglamentación técnico-sanitaria para el abastecimiento y control de calidad de las aguas potables de consumo público (BOE, 2003), un agua potable, para denominarse como tal, y poder ser consumida por el ser humano, ya sea directamente o indirectamente (industria alimenticia, limpieza de superficies que puedan estar en contacto con los alimentos, etc.) sin perjuicio alguno para su salud, es aquella que cumple una serie de prescripciones sobre sus características organolépticas, físicas, químicas, microbiológicas y radiactivas, entre otros.

El agua, antes de su potabilización o bruta puede tener principalmente dos orígenes: subterráneo o superficial. Los sistemas de potabilización que poseen las distintas poblaciones están diseñados teniendo en cuenta el tipo de agua que éstas van a tratar. Así, existen multitud de poblaciones que disponen de aguas subterráneas para su abastecimiento público, siendo con frecuencia económicamente muy rentable, al no necesitarse de grandes infraestructuras para su extracción. En este caso, normalmente el proceso de potabilización suele ser una simple desinfección de los posibles agentes patógenos presentes en las aguas, debido a que suelen ser aguas de gran pureza. Por otra parte, existen otras poblaciones que tienen un gran número de habitantes y/o que no poseen aguas subterráneas suficientes para paliar la demanda pública de agua

potable. En estos casos, los responsables del abastecimiento a esas poblaciones, suelen recurrir a embalses en los cursos de los ríos, embalses artificiales o lagos, que se encuentran más o menos próximos a la población a abastecer. Los tratamientos que requieren las aguas superficiales, son mucho más complejos que en el caso de las aguas subterráneas, necesitándose normalmente aplicarles un proceso de potabilización que catalogaremos de completo.

Sea cual sea el origen del agua a utilizar para el abastecimiento a cada población, es necesario estudiar y adaptar el proceso general de su potabilización con respecto a una serie de factores fundamentales, como son el pH, los coagulantes, los floculantes, la dosificación de todos estos reactivos, y en su caso, la de otros reactivos a utilizar, los periodos de duración de las distintas etapas, etc. También es muy importante a la hora de elaborar un estudio como el presente, el conocer los distintos factores que pueden afectar a un agua, para poder predecir e interpretar los resultados que se obtengan durante su potabilización.

Por último debe tenerse en cuenta, que el conocimiento profundo del sistema de potabilización más comúnmente utilizado en las Estaciones de Tratamiento de Aguas Potables (ETAP), es una pieza clave en la adaptación y mejora de estos tratamientos, para conseguir la descontaminación radiactiva de origen natural de dichas aguas. Por ello, a continuación, se muestran los procesos comúnmente utilizados en la potabilización de las mismas.

### **II.1. Procesos en el tratamiento de las aguas.**

Los procesos seguidos durante el tratamiento de las aguas, tal y como se describen en la bibliografía (Degremont, 1979), consideran que éstos deben seguir una serie de pasos generales, que se materializan de una forma u otra, dependiendo de las condiciones del agua a tratar. Estos pasos son: la captación

del agua, su pretratamiento, la precloración, la clarificación y, por último, la postcloración. También es posible, dependiendo del caso, la incorporación a los pasos anteriores de elementos complementarios que pueden requerirse en determinadas circunstancias, como pueden ser la aireación, el ajuste de pH o el ablandamiento del agua. Un esquema general de un proceso de potabilización comúnmente utilizado se muestra en la figura II.1.

### II.1.1. Captación del agua.

Aunque no existe una forma general aplicable a todo tipo de aguas, su captación debe hacerse de forma tal que se consiga el agua con la mayor facilidad posible, con el mínimo gasto económico y con el menor número de medios. Aunque, dicha captación del agua debe cumplir los requisitos anteriores, hay que considerar que ésta condicionará el proceso de su tratamiento posterior, por lo que cuanto mayor sea su pureza, menores tratamientos habrá que realizar sobre ella. Así, ésta se podrá tomar del fondo del abastecimiento, por su lateral, mediante sifonado, etc.

### II.1.2. Pretratamiento.

Aunque hay muchas formas de realizar esta etapa (desbaste, dilaceración, desarenado, tamizado, etc), dependiendo de la carga de materia en suspensión que el agua lleve consigo, la más comúnmente utilizada es el desbaste. Éste tiene como finalidad el de proteger a la estación de tratamiento de la posible llegada de grandes objetos que puedan provocar obstrucciones en sus distintas unidades y, además, el de separar y evacuar las materias que podrían disminuir el rendimiento de los tratamientos que con posterioridad se realizan en la planta. Para efectuar dicha operación, se utiliza una serie de rejillas que tienen distinta separación, según los materiales extraños que lleva

incorporados el agua, y se suele realizar en un tanque situado en el lugar de recepción del agua prepotable.

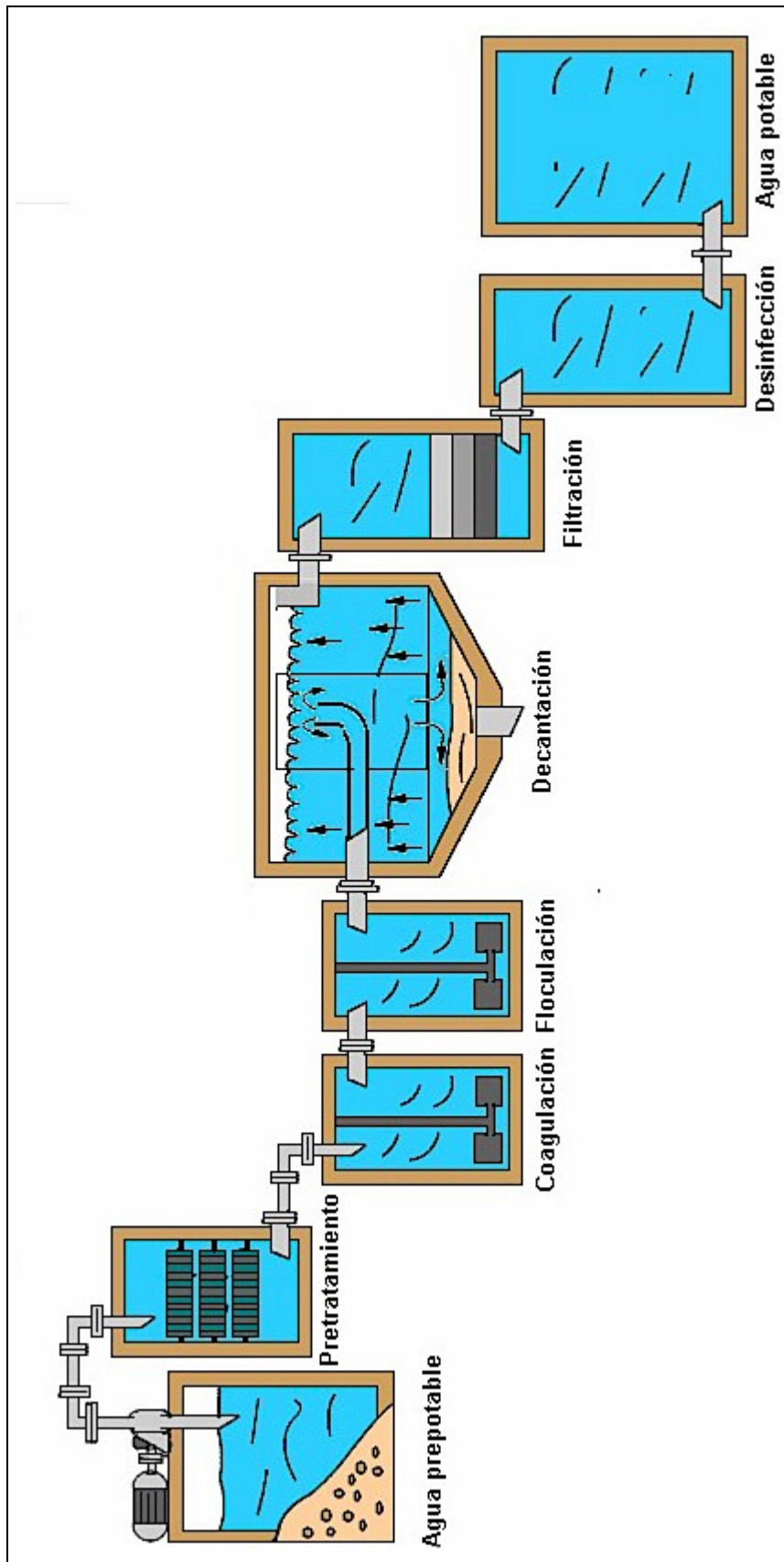


Figura II.1. Proceso de potabilización comúnmente utilizado en las Estaciones de Tratamiento de Aguas Potables.

### II.1.3. Precloración.

Este tratamiento se utiliza cuando se quiere mejorar la eficacia del proceso potabilizador, debido a la presencia de sustancias químicas (iones ferrosos y manganesos, amoníaco, nitritos o materias orgánicas oxidables) y agentes patógenos (bacterias, algas, etc.). La dosificación del cloro, ya sea en forma de gas, líquido o sólido, debe controlarse de tal manera que no provoque la formación de compuestos cancerígenos, como son las cloroaminas, fácilmente evitables cuando se utilizan dosis ligeramente superiores a la del punto crítico, o dosis de cloro para la cual sólo queda en el agua cloro libre y trazas de cloroaminas.

La precloración es utilizada por las plantas potabilizadoras, principalmente en las épocas del año en las que el proceso potabilizador estándar no es capaz de conseguir la calidad requerida para el agua.

Por otra parte, es importante destacar que el proceso de precloración, en ocasiones es sustituido por la utilización de permanganato potásico, que presenta una acción más eficaz que el cloro frente al hierro y al manganeso.

La introducción de la precloración en el proceso de potabilización, se suele ubicar antes del proceso de coagulación, dependiendo de la estructura de las instalaciones.

### II.1.4. Clarificación.

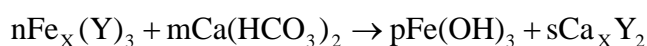
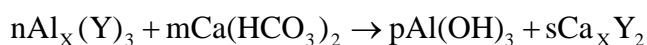
En el proceso de potabilización de las aguas, la fase en donde se producen las principales reacciones químicas, se denomina clarificación. Este proceso consta de una serie de etapas como son la coagulación-floculación, la precipitación química, la decantación y la filtración.

#### II.1.4.1. Coagulación-floculación del agua.



El agua bruta es el resultado de la disolución de las diferentes sales y materias solubles presentes en los suelos por los que ésta transcurre. Así, el agua prepotable posee pequeñas partículas coloidales cargadas, principalmente con carga negativa, que se caracterizan por su gran estabilidad en disolución. Mediante el proceso de coagulación de las aguas, se consigue la desestabilización de dichas partículas coloidales, a partir de la neutralización de sus cargas eléctricas, produciéndose la agrupación de estas partículas, mediante el contacto de unas con otras. A este último fenómeno se le denomina floculación. Tanto para la coagulación, como para la floculación del agua, se suelen utilizar, en las plantas de tratamiento de aguas, reactivos químicos denominados coagulantes y floculantes, respectivamente.

Los coagulantes son sustancias que suelen caracterizarse por ser compuestos químicos en base hierro o aluminio. La elección de uno u otro tipo está regida por criterios tales como la naturaleza y calidad del agua, el tratamiento previsto después de la coagulación, etc. Para la estabilización de las partículas coloidales que posee el agua, estos reactivos actúan mediante la acción del catión de la sal metálica neutralizándolas, antes de precipitarse en forma del hidróxido correspondiente. Las posibles reacciones químicas que se producen en el agua, al igual que las especies intermedias que se forman utilizando estos reactivos son muy complejas, aunque de forma resumida, se muestran a continuación:



en donde  $n\text{Al}_x(\text{Y})_3$  representa a los coagulantes en base aluminio,  $n\text{Fe}_x(\text{Y})_3$  representa a los coagulantes en base hierro,  $m\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$  representa a una de las especies más comúnmente encontrada en el agua,  $p\text{Al}(\text{OH})_3$  y  $p\text{Fe}(\text{OH})_3$

representa a los hidróxidos de aluminio y hierro que se forman tras la reacción química, respectivamente, y  $sCa_xY_2$  a la especie resultante de calcio.

Para que este proceso sea efectivo, el coagulante debe incorporarse al agua de tal forma que se difunda con la mayor celeridad posible, por lo que el proceso de coagulación, viene acompañado de una agitación rápida del agua a tratar.

Por otra parte, cuando el espesamiento de los flóculos y su consiguiente decantación es ineficaz, se suelen utilizar reactivos denominados floculantes o ayudantes de la coagulación. Estos reactivos aglomeran las partículas ya formadas en el proceso de coagulación, pudiendo ser éstos de muy diversos tipos, aunque en la actualidad, con los que se obtienen los mejores resultados son con sustancias denominadas polielectrolitos, que son polímeros orgánicos de cadena larga y que se clasifican atendiendo a su carga eléctrica en aniónico, catiónico ó neutro. Los floculantes, para ser eficaces, necesitan de un proceso de dispersión en el agua, aunque su agitación debe ser menor que la habida en el proceso de coagulación, con el fin de beneficiar el espesamiento de los flóculos que se están formando.

#### II.1.4.2. Decantación.

Después de que se hayan producido las reacciones químicas que eliminan de la disolución a las partículas coloidales, en el agua coexisten flóculos y agua tratada, siendo necesario separarlos para que el proceso de potabilización resulte efectivo. Es por ello que en la fase de decantación, el agua con los flóculos es conducida a unos decantadores, que pueden ser fundamentalmente de dos tipos: estáticos y por contacto de fangos. En todos los decantadores se intenta que la fuerza gravitatoria, que ayuda a la sedimentación, sea mayor que las otras que puedan estar presentes, como las fuerzas de rozamiento, las debidas a las turbulencias, etc.

### II.1.4.3. Filtración.

No obstante lo anterior, en los procesos de coagulación-floculación-decantación se han formado flóculos que pueden no haber sido decantados, ya sea por su pequeño tamaño o por ser éstos muy ligeros, manteniéndose en la superficie del agua. Así, la última etapa de la clarificación, es la filtración, que consiste en la captura de los flóculos que han escapado al proceso de decantación. Ésta puede ser de dos tipos, lenta ó rápida. La filtración lenta, se utiliza normalmente para aguas superficiales, sin coagulación ni decantación previa. Por otra parte, la filtración rápida, es un tratamiento de acabado y de seguridad, necesario para que el agua pueda considerarse como de consumo público, siendo este tipo de filtración el mas comúnmente utilizado en las plantas potabilizadoras.

### II.1.5. Desinfección.

El agua, una vez que ha sido filtrada, ya debe reunir los parámetros físicos y químicos que la legislación requiere, sin embargo, para que el proceso de potabilización sea completo, es necesario eliminar del agua los posibles agentes patógenos, por lo que al agua se le suele dosificar con un desinfectante como cloro, ozono, etc. Normalmente, se suele utilizar cloro, ya sea en estado líquido, sólido o gaseoso, debido principalmente a razones económicas. En cualquier caso, el agua debe contener un máximo de  $1 \text{ mgL}^{-1}$  de cloro libre residual, para poder considerarse como potable (BOE, 2003).

### II.1.6. Tratamientos complementarios.

En este apartado se incluyen los procesos que no son aplicados mayoritariamente pero que, en ocasiones, son fundamentales para garantizar la

eficacia del proceso de potabilización. Como ya se indicó al inicio del capítulo, el uso de un tratamiento u otro, dependerá de las características concretas del agua con la que se trabaja.

#### II.1.6.1. Aireación.

El agua procedente del subsuelo, del fondo de lagos, de embalses estratificados, o de ríos contaminados, contendrá en ocasiones muy poco oxígeno disuelto. Si se permite el paso de un agua anaerobia a la planta de tratamiento, perjudicará a algunas de las etapas del proceso, como la de coagulación, por lo que la eficacia del tratamiento disminuirá. Por esta razón, estos tipos de agua bruta necesitan airearse antes de aplicarle cualquier proceso posterior, por lo que normalmente se la suele poner en contacto con el aire, mediante la formación de una cascada.

#### II.1.6.2. Ajuste de pH.

El pH final del agua puede necesitar ser ajustado de forma que no sea demasiado ácida, lo cuál podría corroer las conducciones metálicas de distribución y las cañerías domésticas, o demasiado alcalina, lo cual provocaría la deposición de sales en el sistema de distribución, originando una reducción del caudal. La regulación del pH puede requerirse en alguna de las etapas del proceso de potabilización, siendo muy importante en la de coagulación, para la que un pH demasiado ácido disminuirá su eficacia. Los álcalis más comúnmente utilizados para incrementar el pH son la cal, el carbonato sódico o la sosa cáustica, mientras que para disminuirlo se suele utilizar el ácido clorhídrico.

#### II.1.6.3. Ablandamiento del agua y otros procesos.

El tratamiento convencional del agua, es incapaz de eliminar de ésta numerosas sustancias inorgánicas y orgánicas no biodegradables. La materia inorgánica soluble se elimina por precipitación, reduciendo la dureza del agua mediante el uso de sustancias como la cal o mediante intercambiadores iónicos, como pueden ser las resinas. Por otra parte, las sustancias orgánicas que no se degradan biológicamente, se pueden eliminar por la adsorción en diversos tipos de sustancias, como son los carbones activados.

## **II.2. Tratamientos que realizamos a las aguas estudiadas.**

Para la realización de nuestro estudio, hemos seleccionado un agua prepotable, que identificaremos como P1 y que es la que se utiliza para el abastecimiento de una de las grandes poblaciones existentes en la Comunidad Autónoma de Extremadura. Dada sus características radiactivas naturales, que serán mostradas más adelante en la tabla III.2.3.1b., las experiencias las llevaremos a cabo tras adicionarle diversos trazadores radiactivos, con el fin de evaluar la eficacia de la descontaminación radiactiva que tiene el proceso de potabilización que hemos ensayado con dicho recurso hídrico. Más tarde, los resultados obtenidos, se compararán con los conseguidos para otras aguas brutas de distintos puntos de la comunidad extremeña. Estos últimos puntos de muestreo se seleccionaron tras el análisis de los resultados y conclusiones, proporcionados por una serie de estudios previos (Baeza, 1995), en los que se caracterizaron radiológicamente la gran mayoría de las aguas de consumo de la Comunidad Autónoma de Extremadura. Además, también se tuvo en cuenta las características geológicas de las zonas geográficas contempladas en dichos trabajos y los parámetros físico químicos de las aguas en ellos analizadas. En definitiva, en dicho estudio previo, se concluyó que existía una serie de poblaciones, en las que los niveles de radiactividad natural de sus aguas eran significativamente elevados, al compararlos con los de referencia establecidos

por las autoridades competentes (BOE, 2003). Por ello, se llegó a la conclusión de que las aguas de especial interés para nuestro estudio, dado sus relativamente elevados contenidos radiactivos naturales, son las que hemos denominado como aguas P2, P3, P4 y P5, todas ellas de origen subterráneo.

A continuación se indican los procesos de potabilización que actualmente se utilizan con las mencionadas cinco aguas, antes de su distribución a sus respectivas poblaciones.

### Agua P1.

El agua que utiliza la estación de tratamiento de aguas potables, o ETAP, para el abastecimiento de la población P1, es un agua superficial procedente de un embalse situado a 6 Kilómetros de la planta potabilizadora. En periodos prolongados de sequía, se recurre al trasvase de agua desde un río algo más alejado. Los procesos que se llevan a cabo en dicha planta potabilizadora, se ajustan de forma general a los ya mostrados en la figura II.1. Para llegar hasta la planta, el agua es bombeada desde el embalse hasta un primer estanque de la misma, en donde se deja decantar, para separar los sólidos más pesados que ésta posee. A continuación, se realiza el proceso de coagulación del agua mediante el uso de sulfato de aluminio con agitación rápida. Más tarde, es transportada por gravedad a otra vasija en la que se realiza la floculación del agua a una menor velocidad de agitación, usándose como reactivo un polielectrolito aniónico. Después, el agua es conducida, también por gravedad, hacia unos decantadores en los que se separa la fase sólida del agua ya tratada. Posteriormente, es filtrada mediante el uso de filtros de arena, para más tarde, desinfectarla por cloración. Por último, el agua potable es almacenada en un depósito para ser distribuida a la población. En la tabla II.2. se muestran los principales procesos de potabilización que en ella se realizan.

Agua P2.

El agua que esta población utiliza para el abastecimiento público, es de tipo superficial, siendo el agua subterránea que hemos estudiado, la que dicha población emplea de forma complementaria en periodos largos de sequía. Como se puede apreciar en la tabla II.2., el único tratamiento que utiliza esta población para la potabilización de este último tipo de agua, es una postcloración previa a su almacenamiento en un depósito, para su posterior distribución. Así, el agua es extraída mediante bombas de sondeo desde distintos pozos relativamente próximos entre sí, hasta un depósito en donde se procede a su cloración.

Agua P3.

El proceso de potabilización que se sigue con este agua, previo a su distribución y consumo en la correspondiente población, consiste en la simple postcloración de la misma, una vez que ésta se extrae de los pozos de los que se surte.

Agua P4.

El agua que en la actualidad utiliza esta población, tiene un origen superficial, estando situada la planta potabilizadora a 20 kilómetros de dicha población, poseyendo el agua objeto de nuestro estudio como refuerzo o alternativa, a partir de una infraestructura de pozos subterráneos ubicados en la misma zona, que pueden abastecer a dicha población en condiciones excepcionales (sequía, averías, etc.). Para ello, el agua subterránea se extrae mediante bombas de sondeo, y posteriormente es conducida a un depósito en el que se le somete a un único proceso de postcloración, antes de ser utilizada para el consumo humano, ver tabla II.2. Hemos utilizado para el presente

estudio el agua subterránea anteriormente citada, debido a su relativamente elevado contenido radiactivo natural, estos niveles se detallan en el apartado III.3.

Agua P5.

Esta población utiliza para su abastecimiento de agua potable, una red de pozos subterráneos situados todos en torno a la misma zona. Así, el agua procedente de estos pozos, es conducida a un depósito desde el cual se distribuye a la población, previa poscloración.



<b>Aguas</b>	<b>Pretratamiento</b>	<b>Coagulación- Floculación</b>	<b>Decantación</b>	<b>Filtración</b>	<b>Desinfección</b>
<b>P1</b>	Desbaste	Sulfato aluminio Polielectrolito aniónico	Decantador cilindro-cónico	Filtros de arena	Postcloración
<b>P2</b>	X	X	X	X	Postcloración
<b>P3</b>	X	X	X	X	Postcloración
<b>P4</b>	X	X	X	X	Postcloración
<b>P5</b>	X	X	X	X	Postcloración

Tabla II.2. Resumen de los tratamientos que realizan para la potabilización de las aguas en las distintas poblaciones estudiadas. X indica que dicho proceso no se realiza.

### **CAPÍTULO III**

## **Estudio a escala en el laboratorio.**

### **III. Estudio a escala en el laboratorio.**

#### **III.1. Ensayos preexperiencias tipo.**

Los procesos que se llevan a cabo en una planta potabilizadora son complejos y dependen principalmente de las características concretas de la Estación de Tratamiento de Aguas Potables que posea la población objeto del estudio, como ya se ha destacado en el apartado II. Para la realización en el laboratorio de procesos que emulen a los que se efectúan en las plantas potabilizadoras, se suelen utilizar una serie de ensayos denominados Jar-test o de coagulación-floculación. Este tipo de ensayos vienen recogidos en la norma ASTM D2035-80 (ASTM, 1980). Con ellos se puede encontrar las mejores condiciones de trabajo para el proceso de coagulación-floculación. Para ello, debe seleccionarse el tipo de coagulante a utilizar, en base hierro o en base aluminio, el tipo de floculante, así como la dosis más adecuada de ambos. También, debe encontrarse los mejores valores para los parámetros físicos como el pH, la turbiedad y la temperatura del agua, o para variables experimentales como, velocidad y tiempo de agitación o el tamaño del flóculo, con el fin de maximizar la eliminación de los agentes indeseables presentes en el agua.

Mediante la realización de una serie de preexperiencias tipo o ensayos que hemos llevado a cabo de forma previa a las experiencias desarrolladas con el agua natural P1 una vez trazada radiactivamente, hemos pretendido, además de encontrar la mejor dosificación de los reactivos a utilizar, tener una visión general y una primera aproximación del comportamiento del agua frente a las distintas variables con las que comúnmente se trabaja en las plantas potabilizadoras.

Dado el presumible bajo contenido radiactivo natural que posee el agua prepotable P1, como mostraremos más adelante en la tabla III.2.3.1b.,

despreciable a efectos prácticos al compararlos con las actividades que se utilizan al trazar radiactivamente un agua, y que ésta es la única agua que está sometida rutinariamente a un proceso de potabilización calificable de completo, la hemos utilizado para llevar a cabo las citadas preexperiencias tipo.

#### III.1.1. Procedimiento experimental.

La recolección del agua prepotable P1 se efectuó en el mismo punto de muestreo en el que lo hace la planta potabilizadora. A este agua le sometimos a un pretratamiento, consistente en su desbaste, mediante la filtración con papel de filtro de laboratorio. A continuación, el pH del agua fue regulado mediante hidróxido sódico y ácido clorhídrico, hasta conseguir los pHs iniciales de 4 y 10, valores extremos para los que pretendemos analizar la evolución de este parámetro en el proceso de coagulación-floculación. Seguidamente, efectuamos los ensayos jar-test según se detalla en la norma ASTM D-2035-80 (ASTM, 1980). En estos ensayos hemos utilizado dos coagulantes en base hierro (sulfato férrico y cloruro férrico) y otros dos en base aluminio (sulfato de aluminio y polihidroxiclorosulfato de aluminio o WAC), comúnmente empleados en las plantas potabilizadoras. Las dosis usadas, fueron las concentraciones límites que comúnmente se suelen manejar en dichas plantas, evaluándose así los dos posibles casos extremos que nos podemos encontrar en la práctica. Por otra parte, los floculantes utilizados fueron un copolímero de acrilamida de ionicidad débilmente aniónico y un homopolímero de acrilamida de ionicidad no iónica. Las concentraciones empleadas fueron también las dos extremas comúnmente usadas en las plantas potabilizadoras. Todas las condiciones de trabajo, anteriormente citadas, se muestran resumidamente en la tabla III.1.1.

Coagulantes	Floculantes	Concentración (mgL <sup>-1</sup> )		pH <sub>inicial</sub>	
Sulfato férrico	-	20	250	4	10
Cloruro férrico	-	5	150	4	10
Sulfato de aluminio	-	20	150	4	10
Polihidroxiclorosulfato de aluminio	-	10	100	4	10
-	Polímero no iónico	0.05	0.5	4	10
-	Polímero débilmente aniónico	0.05	0.5	4	10

Tabla III.1.1. Condiciones de trabajo utilizadas en los ensayos denominados preexperiencias tipo.

Con estos ensayos, pretendemos encontrar el valor óptimo para variables tan importantes como son el tiempo y la velocidad de agitación, el tiempo de coagulación y de floculación, el tiempo de aparición de los primeros flóculos (TFF), el tamaño del flóculo, el tiempo de decantación, la conductividad eléctrica (CE) y los pHs finales del agua.

### III.1.2. Análisis de los Resultados.

Para facilitar el análisis de los resultados obtenidos en las preexperiencias tipo, hemos escogido aquellos que son más relevantes del proceso de coagulación-floculación. Así, hemos seleccionado el tiempo en el que se produce la aparición del primer flóculo, la conductividad eléctrica final del agua y su pH final. El TFF indica si se produce la reacción buscada y el tiempo que ésta tarda en apreciarse por el investigador. La CE muestra la cantidad de sales y sólidos disueltos, siendo este parámetro un buen indicador general del comportamiento de las sales disueltas en el agua. Por último, se

muestra el pH final del agua, ya que éste es fundamental para que las sustancias que se encuentran en disolución puedan permanecer en ella o precipitar y pasar a formar parte del fango generado en el proceso de coagulación-floculación.

Es importante tener presente que el agua prepotable utilizada en todos estos ensayos, inicialmente poseía una conductividad eléctrica de  $472 \mu\text{Scm}^{-1}$  y un pH de 7.7.

Por otra parte, aunque la sedimentación de los flóculos producidos es calificable de buena y rápida, al menos para las mejores condiciones de trabajo, siempre existen flóculos relativamente muy ligeros que permanecen en la superficie del agua, siendo por tanto necesario efectuar una filtración posterior.

#### III.1.2.1. Coagulantes en base hierro.

##### III.1.2.1.1. Sulfato férrico.

Para trabajar con este coagulante, inicialmente hemos realizado una mezcla rápida de los reactivos durante 5 minutos a 100 revoluciones por minuto. A continuación, para la mezcla lenta hemos empleado unos 20 minutos agitando a 20 r.p.m, y finalmente para el proceso de decantación, sin agitación, hemos invertido un tiempo de 120 minutos.

Los resultados más importantes obtenidos en la utilización de sulfato férrico como coagulante, se muestran en la tabla III.1.2.1.1a. Como puede observarse para las dos concentraciones ensayadas, ( $20$  y  $250 \text{ mgL}^{-1}$ ), se producen diferencias en los tres parámetros en ella mostrados. La velocidad de reacción es mayor a pH 10 que a pH 4, siendo de hecho prácticamente instantánea para el primer valor citado del pH,  $t=0$  minutos en la tabla, enmascarándose este efecto cuando aumentamos la concentración de este reactivo. En efecto, en las reacciones con coagulantes que se fabrican en base

hierro, es conveniente, para que se produzca la máxima eficacia en dicha reacción, que la concentración de iones  $\text{Fe}^{3+}$  en el agua esté dentro del mínimo de solubilidad, que se consigue para pHs superiores a 5 (Degremont, 1979). La conductividad eléctrica se ve afectada por las distintas concentraciones utilizadas de coagulante, que aporta una gran cantidad de iones al agua, aumentando consecuentemente dicha conductividad, cuando se utilizan altas dosis, siendo más apreciable este efecto a pH ácido, por estar más dificultada la precipitación de las sales y de los sólidos disueltos en el agua. El pH final del agua sistemáticamente disminuye, siendo este efecto más notable para las altas concentraciones de reactivo, debido a la neutralización de las cargas negativas de las partículas coloidales presentes en el agua.

Por otra parte, respecto a los floculantes utilizados, el que tiene carácter débilmente aniónico, muestra un mejor comportamiento a la hora de aglomerar y decantar los flóculos formados, consiguiéndose una mayor velocidad en la formación y decantación de éstos, cuando se utiliza la mayor de las concentraciones ensayadas de floculante.

#### III.1.2.1.2. Cloruro férrico.

Para este reactivo, inicialmente hemos efectuado su mezcla rápida durante 5 minutos a 100 r.p.m. A continuación, para la mezcla lenta hemos empleado unos 20 minutos agitando a 20 r.p.m, y finalmente para el proceso de decantación, sin agitación, hemos invertido un tiempo de 120 minutos. Para el caso de la concentración de  $5 \text{ mgL}^{-1}$  de reactivo, hemos probado a aumentar el tiempo de la mezcla rápida hasta los 10 minutos y el tiempo de mezcla lenta hasta los 40 minutos, sin que por ello se aprecie que se produzca la reacción.

Los principales resultados obtenidos en los ensayos de coagulación-floculación realizados, utilizando como coagulante al cloruro férrico, se muestran en la tabla III.1.2.1.2a. El comportamiento de este reactivo, es similar

al del sulfato férrico, destacando el hecho de no producirse reacción apreciable para pH 4, cuando se utiliza la menor de las concentraciones de coagulante ensayadas,  $5 \text{ mgL}^{-1}$ , confirmándose este resultado por el hecho de ser el valor del pH final del agua prácticamente el mismo que poseía inicialmente.

Por otra parte, para el pH inicial 10 y la antes citada concentración de coagulante, aunque no se produce la reacción de coagulación-floculación en el agua, ya que no se observan flóculos en su seno, sin embargo si que disminuye el pH final del agua. Esta modificación en el pH indica que se produce la neutralización de las partículas coloidales existentes en la misma, aunque este hecho no es suficiente como para que se formen precipitados claramente visibles.

Para la concentración máxima de  $150 \text{ mgL}^{-1}$ , observamos, al igual que ocurría con el sulfato férrico, diferentes comportamientos dependiendo del pH. Para pH 4, la conductividad eléctrica es mayor que para pH 10, debido a la gran presencia de iones en disolución existentes a pH ácido, produciéndose una disminución acusada en el pH final del agua, cuando se utiliza grandes concentraciones de este coagulante.

Respecto a los floculantes utilizados, se aprecia un comportamiento muy parecido para los dos polielectrolitos ensayados, siendo ligeramente mejor los resultados obtenidos con el polielectrolito aniónico. Además, se obtienen los mejores resultados cuando se utiliza la mayor de las concentraciones de los floculantes ensayados. El proceso de decantación se produce más eficazmente en este último caso, no dejando permanecer a los flóculos de menor peso en la superficie del agua.



Coagulante (mgL <sup>-1</sup> )	Floculante (mgL <sup>-1</sup> )	pH 4			pH 10		
		TFF	CE <sub>final</sub>	pH <sub>final</sub>	TFF	CE <sub>final</sub>	pH <sub>final</sub>
Sulfato férrico	Débilmente aniónico	0.05	603	3.6	0	518	8.7
		0.5	611	3.7	0	518	8.3
	No iónico	0.05	608	3.6	0	515	8.7
		0.5	604	3.7	0	515	8.5
	Débilmente aniónico	0.05	1220	2.8	0	629	3.8
		0.5	1136	2.8	0	622	3.8
No iónico	0.05	1192	2.8	0	639	3.7	
	0.5	1238	2.8	0	651	3.6	

Tabla III.1.2.1.1a. Resultados obtenidos para los ensayos de coagulación-floculación utilizando como coagulante el sulfato férrico. Concretamente, el tiempo de aparición del floculo (TFF), expresado en minutos, la conductividad eléctrica final (CE<sub>final</sub>) en  $\mu\text{Scm}^{-1}$ , y el pH final del agua (pH<sub>final</sub>) en unidades de pH.

Coagulante (mgL <sup>-1</sup> )	Floculante (mgL <sup>-1</sup> )	pH 4			pH 10				
		TFF	CE <sub>final</sub>	pH <sub>final</sub>	TFF	CE <sub>final</sub>	pH <sub>final</sub>		
Cloruro férrico	5	0.05	No	560	3.8	No	559	8.1	
		0.5	No	586	3.9	No	562	8.7	
	No iónico	0.05	No	568	3.9	No	547	8.7	
		0.5	No	550	3.9	No	562	8.6	
	150	Débilmente aniónico	0.05	0	989	2.9	0	610	8.1
			0.5	0	973	2.9	0	612	8.1
No iónico	0.05	0	1010	2.9	0	596	8.1		
	0.5	0	1042	2.9	0	615	8.1		

Tabla III.1.2.1.2a. Resultados obtenidos para los ensayos de coagulación-floculación utilizando como coagulante cloruro férrico. Concretamente, el tiempo de aparición del floculo (TFF), expresado en minutos, la conductividad eléctrica final (CE<sub>final</sub>) en  $\mu\text{Scm}^{-1}$ , y el pH final del agua (pH<sub>final</sub>) en unidades de pH

### III.1.2.2. Base aluminio: Sulfato de aluminio y polihidroxiclorosulfato de aluminio.

#### III.1.2.2.1. Sulfato de aluminio.

Para este reactivo, inicialmente hemos realizado una mezcla rápida de los reactivos durante 5 minutos a 100 r.p.m. A continuación, para la mezcla lenta hemos empleado unos 20 minutos agitando a 20 r.p.m, y finalmente para el proceso de decantación, sin agitación, hemos invertido un tiempo de 120 minutos. Para el caso de pH 4, hemos probado a aumentar el tiempo de la mezcla rápida hasta los 10 minutos y el tiempo de la mezcla lenta hasta los 40 minutos, sin que por ello se aprecie una mejora en la reacción.

Los resultados más importantes obtenidos en los ensayos de coagulación-floculación utilizando como coagulante al sulfato de aluminio, se muestran en la tabla III.1.2.2.1a. Como anteriormente hemos mencionado, para el pH inicial 4, no se produce coagulación, independientemente de las condiciones de trabajo ensayadas, observándose que el pH final del agua es similar al inicial. Este comportamiento se debe a que el aluminio tiene un mínimo de solubilidad a partir del pH 6.3, por lo que para pHs inferiores, el aluminio se encontrará en forma soluble y estable ( $Al^{3+}$ ), no asociándose a los coloides presentes en disolución (Degremont, 1979; AWWA, 2002). Por otra parte, cuando efectuamos los ensayos a un pH inicial 10, se producen dos resultados con diferencias significativas, para las dos concentraciones utilizadas, 20 y 150  $mgL^{-1}$ . Concretamente, el tiempo necesario para que se produzca la reacción de coagulación es mayor para la menor de las concentraciones, y la conductividad aumenta para la mayor de las concentraciones. Esto es debido, al igual que ocurría para los reactivos en base hierro, a que en el último caso se introducen una mayor cantidad de iones en disolución.

Respecto a los floculantes empleados, cabe destacar que se produce una mejora en la decantación a medida que se aumenta la concentración de polielectrolito, produciéndose una mejor floculación y decantación, cuando se utiliza el polielectrolito débilmente aniónico.

#### III.1.2.2.2. Polihidroxiclorosulfato de aluminio o WAC.

Para este reactivo, la mezcla rápida de los reactivos la hemos realizado durante 5 minutos, para la concentración de coagulante de  $100 \text{ mgL}^{-1}$ , y de 10 minutos, para la concentración de reactivo de  $10 \text{ mgL}^{-1}$ , siempre con una velocidad de agitación de 100 r.p.m. A continuación, para la mezcla lenta hemos empleado unos 20 minutos, para la mayor de las concentraciones y 40 minutos para la menor de éstas, agitando en ambos casos a 20 r.p.m. Finalmente para el proceso de decantación, sin agitación, hemos invertido un tiempo de 120 minutos.

Los principales resultados obtenidos al utilizar como el coagulante polihidroxiclorosulfato de aluminio se muestran en la tabla III.1.2.2.2a. En ella puede observarse, que se produce la coagulación tanto para la concentración de  $10 \text{ mgL}^{-1}$ , como para la de  $150 \text{ mgL}^{-1}$ , siendo ésta reacción más lenta cuando se usa la menor de las concentraciones. Cabe destacar dos resultados diferenciales con respecto a todos los otros coagulantes ensayados: no se introduce en el agua gran cantidad de iones en disolución, siendo comparables las conductividades eléctricas para las dos concentraciones de coagulantes utilizadas; y se produce una mínima influencia del polímero de aluminio empleado sobre el pH inicial del agua, resultando pHs finales del mismo orden que los iniciales. Este comportamiento se atribuye a las propiedades excepcionales que poseen este tipo de compuestos (Degremont, 1979). A la hora de comparar este reactivo con el sulfato de aluminio, se aprecia que con el polímero de aluminio se produce la reacción de coagulación-floculación del agua

incluso a pH 4, hecho que no sucedía con el sulfato de aluminio. Por último, analizando los ensayos realizados con los dos floculantes utilizados, observamos que con el polielectrolito débilmente aniónico se consiguen los mejores resultados en la floculación y posterior decantación.

Coagulante (mgL <sup>-1</sup> )	Floculante (mgL <sup>-1</sup> )	pH 4			pH 10				
		TFF	CE <sub>final</sub>	pH <sub>final</sub>	TFF	CE <sub>final</sub>	pH <sub>final</sub>		
Sulfato de aluminio	20	Débilmente aniónico	0.05	No	567	4.1	25	540	8.8
			0.5	No	597	3.7	20	528	8.7
	No iónico	0.05	No	573	4.1	25	517	8.3	
		0.5	No	579	4.1	20	579	8.5	
	150	Débilmente aniónico	0.05	No	656	3.9	0	627	8.3
			0.5	No	686	4.0	0	629	8.4
		No iónico	0.05	No	677	3.9	0	628	8.4
		No iónico	0.5	No	689	3.9	0	618	8.4

Tabla III.1.2.2.1a. Resultados obtenidos para los ensayos de coagulación-floculación utilizando como coagulante sulfato de aluminio. Concretamente, el tiempo de aparición del floculo (TFF), expresado en minutos, la conductividad eléctrica final (CE<sub>final</sub>) en  $\mu\text{Scm}^{-1}$ , y el pH final del agua (pH<sub>final</sub>) en unidades de pH.

Coagulante (mgL <sup>-1</sup> )	Floculante (mgL <sup>-1</sup> )	pH 4			pH 10			
		TFF	CE <sub>final</sub>	pH <sub>final</sub>	TFF	CE <sub>final</sub>	pH <sub>final</sub>	
Polihidroxiclorosulfato de aluminio	10	Débilmente aniónico	45	520	4.6	40	523	9.4
			45	530	4.5	40	514	9.5
	No iónico	45	525	4.4	40	525	9.4	
		45	534	4.4	40	516	9.5	
	100	Débilmente aniónico	7	550	4.2	5	534	9.1
			7	561	4.2	5	527	9.0
	No iónico	7	672	4.5	5	535	8.6	
		7	550	4.4	5	529	8.6	

Tabla III.1.2.2.2a. Resultados obtenidos para los ensayos de coagulación-floculación utilizando como coagulante Polihidroxiclorosulfato de aluminio. Concretamente, el tiempo de aparición del floculo (TFF), expresado en minutos, la conductividad eléctrica final (CE<sub>final</sub>) en  $\mu\text{Scm}^{-1}$ , y el pH final del agua (pH<sub>final</sub>) en unidades de pH

Los ensayos preexperiencias tipo nos han servido para poder seleccionar las mejores condiciones de trabajo, que serán las que sistemáticamente aplicaremos a los restantes ensayos de coagulación-floculación que efectuemos, pudiéndose concluir que:

- Aun cuando los tiempos, empleados de manera estándar para realizar las experiencias han sido de 5 minutos para la fase de “mezcla rápida” y 20 minutos para la fase de “mezcla lenta”, hemos visto que es necesario hacer modificaciones en los mismos, cuando las concentraciones de coagulante o el pH ácido del ensayo perjudicaban a la velocidad de la reacción.
- Los valores de los pH iniciales de ensayo con el agua, de 4 y 10, disminuyeron sistemáticamente tras la reacción de coagulación-floculación. Esta acidez adicional aportada por los reactivos hace que a veces sea necesario la utilización de correctores de pH, mediante los comúnmente utilizados en las plantas potabilizadoras, según el pH de coagulación con el que se quiera trabajar.
- Los dos coagulantes en base hierro ensayados tienen un comportamiento muy parecido, siendo sus principales diferencias las derivadas de las distintas concentraciones utilizadas. Concretamente recomendamos utilizar para aguas como la aquí ensayada, una concentración mínima de cloruro férrico  $10 \text{ mgL}^{-1}$ , ya que para la concentración de  $5 \text{ mgL}^{-1}$  no se produce de manera visible la reacción de coagulación.

Por otra parte, los dos reactivos en base aluminio utilizados, se comportan de forma diferente debido, principalmente, a su estabilidad y a las propiedades excepcionales que poseen los



polímeros de aluminio, siendo el sulfato de aluminio para el que más se dificulta la reacción de coagulación a valores ácidos del pH.

- Los dos floculantes utilizados en los ensayos, el polielectrolito no iónico y el débilmente iónico, mostraron comportamientos parecidos en alguno de los casos, aunque cabe destacar el mejor comportamiento general del floculante con una ionicidad débil. Éste proporciona unos flóculos de mayor tamaño, que benefician a la etapa posterior de decantación. En cualquier caso, el aumento de la concentración del floculante, favorece la aglomeración de los flóculos, pudiendo compensar el uso de concentraciones más bajas de coagulante.
- En el proceso de decantación, el tiempo máximo necesario para que ésta se produzca, fue en todos los casos de dos horas, no consiguiéndose mejores resultados al aumentar el tiempo para los casos en los que se formaba una gran cantidad de flóculos dispersos en suspensión, principalmente cuando se efectúa el ensayo a pH 4.

Por otra parte, siempre se producen una serie de flóculos ligeros en el agua, que permanecen en su superficie, siendo necesaria para su eliminación una etapa posterior de filtración.

Los fangos generados, en todos los ensayos, fueron de carácter acuoso y fácilmente acumulables, debido a su drástica reducción de volumen tras un proceso de deshidratación.

### **III.2. Ensayos con agua natural trazada.**

Una vez que hemos estudiado la influencia de las principales variables que afectan a los ensayos de coagulación-floculación, al igual que el comportamiento de los reactivos a utilizar, vamos a analizar cómo estos procesos afectan a una serie de radionucleidos cuya eliminación del agua es el objetivo final de esta memoria. A lo largo del presente estudio, hemos efectuado una serie de experiencias, con las que pretendemos determinar la influencia que tienen las distintas concentraciones de reactivo y los valores del pH de coagulación utilizados, sobre los radionucleidos con los que hemos trabajado, dos variables éstas que como hemos puesto anteriormente de manifiesto, son limitantes de la eficacia de los procesos de coagulación-floculación en las aguas. Para ello, nos fue necesario seleccionar unas condiciones de trabajo, que basadas en las conclusiones a las que llegamos en las preexperiencias tipo, determinaron la forma de actuar en esta etapa experimental. Para poder efectuar todas estas experiencias, al igual que para el caso de las preexperiencias tipo, los ensayos los llevamos a cabo mediante la aplicación de la norma ASTM D2035-80 (ASTM, 1980).

También fue necesario seleccionar los trazadores más adecuados para emular una posible elevada concentración radiactiva natural que pueden poseer algunas aguas, así como efectuar la caracterización físico química y radiológica de las aguas con las que trabajar, con el fin de poder interpretar los resultados obtenidos en las presentes experiencias.

Así pues, pretendemos desarrollar y poner a punto un conjunto de procedimientos que nos permitan hacer frente a una posible elevada concentración radiológica de origen natural de un recurso hídrico. Para ello, dichos procedimientos radioquímicos deben ser tales que, se puedan integrar fácilmente como una etapa más del tratamiento de las aguas afectadas por los ya citados altos contenidos de radionucleidos naturales. Es por ello que, en la

presente etapa de nuestro estudio hemos intentado abarcar la mayor cantidad de variables posibles, con el fin de encontrar las condiciones óptimas para las que se maximiza la eliminación de los radionucleidos con los que hemos trazado el agua ensayada.

### III.2.1. Selección de las condiciones de trabajo.

#### III.2.1.1. Agua de trabajo.

Inicialmente nos planteamos, el definir el tipo de agua a estudiar y las características físico químicas que ésta debería tener. En principio, el agua objeto de nuestro estudio podría ser artificial o natural. Tanto una como otra presentaban ventajas e inconvenientes. Un agua artificial, sería un agua creada en el laboratorio, en la que estableceríamos a priori, sus condiciones físico químicas, siendo los resultados que se obtuviesen fácilmente reproducibles. La principal desventaja de este agua sería su propio carácter artificial, no pudiendo estar en principio seguro que algunos de los componentes no mayoritarios del agua así fabricada, pudiera en casos reales ser clave en el proceso de eliminación de los radionucleidos en la misma. Por otro lado, la utilización de un agua natural presenta las ventajas e inconvenientes contrarios a los descritos para la artificial. Entre sus ventajas destaca el que un agua natural es más representativa de los procesos que se pueden dar en la naturaleza, por lo que finalmente seleccionamos este tipo de agua para realizar esta fase del estudio, ayudándonos de sus características físico químicas concretas, para interpretar los resultados que obtengamos.

El agua seleccionada para efectuar este estudio es el agua superficial, denominada P1. Se eligió esta agua por las razones ya apuntadas en el apartado II.2., y además por ser ésta la que ya utilizamos para la ejecución de las preexperiencias tipo, lo que constituye una continuación natural de nuestro estudio.

### III.2.1.2. Reactivos químicos.

Los reactivos utilizados en estas experiencias, fueron los mismos que los empleados para las preexperiencias tipo, trabajando dentro del rango habitualmente usado en las plantas potabilizadoras. Así pues, para el coagulante sulfato férrico, su rango de ensayo fue de 10-250 mgL<sup>-1</sup> de reactivo comercial Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>9H<sub>2</sub>O. Para cubrir este intervalo de concentraciones usamos en nuestras experiencias las siguientes: 20, 40, 70, 110, 160 y 250 mgL<sup>-1</sup>. Seleccionamos el valor de 20 mgL<sup>-1</sup> como concentración mínima de trabajo, debido a que en las preexperiencias se observó que con la concentración de 10 mgL<sup>-1</sup> no se producía coagulación en el agua P1. El segundo de los coagulantes utilizados, fabricados en base hierro, es el cloruro férrico. Con él hemos analizado todo el rango de concentraciones comúnmente utilizado en las plantas de tratamiento de aguas potables, 10-150 mgL<sup>-1</sup> de reactivo comercial FeCl<sub>3</sub>6H<sub>2</sub>O. Para cubrir este intervalo, diseñamos la realización de experiencias para las siguientes concentraciones: 10, 20, 30, 70, 100 y 150 mgL<sup>-1</sup>. Por otra parte, los coagulantes en base aluminio que hemos empleado son el sulfato de aluminio y un polímero de aluminio, el polihidroxiclorosulfato de aluminio. Para el sulfato de aluminio, el rango de concentraciones comúnmente utilizado en la potabilización del agua, está entre 20-150 mgL<sup>-1</sup>, por lo que hemos seleccionado para nuestros ensayos las concentraciones de: 20, 30, 50, 75, 110 y 150 mgL<sup>-1</sup>. Por último, para el polihidroxiclorosulfato de aluminio, o WAC, hemos ensayado las concentraciones de: 10, 20, 40, 70 y 100 mgL<sup>-1</sup>, las cuales están dentro del intervalo normalmente utilizado para este reactivo, 10-100 mgL<sup>-1</sup>.

En cuanto al floculante empleado para la ejecución de las presentes experiencias, fue el polielectrolito débilmente aniónico, copolímero de acrilamida, al ser éste el que nos proporcionó los mejores resultados en las preexperiencias tipo. La concentración a emplear en las actuales experiencias,

hemos decidido que sea intermedia entre los límites comúnmente utilizados en las plantas potabilizadoras  $0.05-0.5 \text{ mgL}^{-1}$ , es decir,  $0.25 \text{ mgL}^{-1}$ . El motivo es que como vimos anteriormente, la utilización de una mayor concentración de floculante beneficia en la mayoría de los casos a la decantación, pero también es necesario llegar a un equilibrio entre el coste del reactivo empleado y el beneficio obtenido en la floculación.

Para determinar la influencia que tiene el pH del agua sobre la eliminación de los radionucleidos naturales presentes en la misma mediante los ensayos de coagulación-floculación, hemos abarcado un amplio rango de valores del pH, seleccionando por ello, los pHs de coagulación: 4, 6, 8 y 10. Para variar el pH del agua original, utilizamos reactivos denominados correctores de pH, como el ácido clorhídrico (HCl) y el hidróxido sódico (NaOH).

Para abarcar todas las anteriores citadas variables, el número de experiencias a efectuar lo fijamos en 92, aunque se reservó un volumen de agua para repetir o duplicar las posibles experiencias fallidas. Un resumen de todas las condiciones de trabajo utilizadas en esta parte de nuestro estudio, se muestra en la tabla III.2.1.2a.

### III.2.1.3. Trazadores radiactivos.

Dado el gran número de radionucleidos naturales que en principio se pueden encontrar en las aguas, debemos focalizar el estudio en unos pocos elementos radiactivos. Concretamente, hemos seleccionado para nuestro estudio el uranio y el radio, debido a que sus isótopos, de forma general, son de entre los que en mayor proporción se suelen encontrar de forma natural en las aguas, además de ser considerados de interés, según los criterios de riesgo establecidos por la Organización Mundial de la Salud (OMS, 1979) y en la guía editada por el Consejo de Seguridad Nuclear (CSN, 1994).

Condiciones de trabajo						
pH	Coagulantes (mgL <sup>-1</sup> )				Floculantes (mgL <sup>-1</sup> )	Nº de experiencias totales
4, 6, 8 y 10	Sulfato férrico	Cloruro férrico	Sulfato de aluminio	WAC	Poliectrolito débilmente aniónico (0.25)	92
	C1 =20	C1 =10	C1 =20	C1 =10		
	C2 =40	C2 =20	C2 =30	C2 =20		
	C3 =70	C3 =30	C3 =50	C3 =40		
	C4=110	C4 =70	C4=75	C4 =70		
	C5=160	C5=100	C5=110	C5=100		
	C6=250	C6=150	C6=150			

Tabla III.2.1.2a. Principales condiciones de trabajo empleadas en los ensayos de coagulación-floculación para un agua natural radiactivamente trazada.

En un principio, se pensó en medir por espectrometría gamma el contenido de uranio presente en el agua natural trazada. Para ello, consideramos en primer lugar la posibilidad de incorporar al agua una sal de uranio, de la que determinaríamos la emisión gamma del fotopico  $^{235}\text{U}$  (185.7 keV e intensidad de 57.2%), ya que las otras emisiones razonablemente intensas son de extremadamente baja energía. El  $^{235}\text{U}$ , forma parte del uranio natural, cuya composición en abundancia isotópica es del 99.28% para el  $^{238}\text{U}$ , 0.71% para el  $^{235}\text{U}$  y del 0.0054% para el  $^{234}\text{U}$ . En caso de utilizar el  $^{235}\text{U}$ , y considerando que lográsemos conseguir descontaminaciones muy altas, 99%, habría que añadir aproximadamente 94 BqL<sup>-1</sup> de  $^{235}\text{U}$  para poder efectuar su medida por espectrometría gamma, lo que supondría aproximadamente 1 mgL<sup>-1</sup> de  $^{235}\text{U}$  que iría acompañado de unos 140 mgL<sup>-1</sup> del isótopo  $^{238}\text{U}$ , cantidad que

alteraría significativamente el equilibrio natural de los constituyentes presentes originariamente en el agua.

La solución más aceptable fue pues la de utilizar la emisión alfa del uranio, ya que el límite de detección de esta técnica es muy inferior al que se tiene en espectrometría gamma, por lo que se pueden adicionar actividades mucho más bajas. El radionucleido que hemos utilizado es el  $^{233}\text{U}$ , de periodo  $1.59 \times 10^5$  años y que emite partículas alfa a 4824.2 keV (84.4%). Dada la característica artificial de este radionucleido, está garantizado su inexistencia de forma natural en el agua a ensayar, siendo, como hemos verificado, su recuento inicial en nuestros espectrómetros alfa nulo a todos los efectos, salvo por una contaminación posterior de los mismos, como consecuencia de su uso. La actividad a adicionar se obtiene como resultado del compromiso entre que sea lo suficientemente grande, para reducir los tiempos de contaje y lo suficientemente pequeña, para que su incorporación al agua natural a analizar no modifique sus características iniciales.

Para seleccionar el trazador de radio, tuvimos que elegir entre los isótopos  $^{226}\text{Ra}$  y  $^{228}\text{Ra}$ . El  $^{228}\text{Ra}$  emite fotones de muy baja energía (13.5 keV), por lo que para su medida se suele utilizar un método indirecto mediante la determinación por espectrometría gamma del  $^{228}\text{Ac}$ , que emite fotones para la energía de 911.2 keV (29.4%), para lo cuál hay que esperar unas 100 horas, tras el proceso de su eliminación del agua. El  $^{226}\text{Ra}$ , forma parte de la cadena natural del  $^{238}\text{U}$ , con una emisión gamma a 186.44 keV (3.28%), que está interferida por la emisión gamma del  $^{235}\text{U}$  a 185.7 keV (57.2%). También, el  $^{226}\text{Ra}$  se puede medir por espectrometría gamma mediante un método indirecto, a partir de las fotoemisiones de sus hijos  $^{214}\text{Pb}$ , a la energía de 351.9 keV (35.8%) y  $^{214}\text{Bi}$ , a la energía de 609.3 (44.8%). En definitiva, los dos isótopos posibles a utilizar en este estudio,  $^{226}\text{Ra}$  o  $^{228}\text{Ra}$ , se pueden medir con facilidad por espectrometría gamma, siendo el coste del trazador, el que ha

decidido el uso de uno frente al otro. Concretamente, la adquisición de  $^{226}\text{Ra}$  es mucho más económica que la de  $^{228}\text{Ra}$ .

Para determinar las características del trazador a utilizar, se exigieron que éste cumpliera una serie de requisitos:

1º) Que las actividades que se manejasen estuviesen exentas, según los límites establecidos por las autoridades competentes (BOE, 1999).

2º) Que pudiéramos detectar la actividad remanente en el agua, tras una descontaminación de un 99%, para el tamaño de muestra que previsiblemente íbamos a obtener, y en un tiempo de medida calificable de razonable.

3º) Que el área mínima del fotopico a medir por espectrometría gamma ( $^{226}\text{Ra}$ ) debía ser de 500 cuentas, para un tiempo de medida de 48 horas y un volumen de muestra de 0.25 litros.

4º) Que el área mínima del pico a medir en espectrometría alfa ( $^{233}\text{U}$ ) debía ser de 300 cuentas, para un tiempo de medida de 14 días y un volumen de muestra de 0.25 litros.

5º) Que la adición de los aniones existentes en el trazador no deberían alterar significativamente la composición físico química del agua natural utilizada en los ensayos.

Tras establecer las condiciones anteriormente citadas, hemos empleado unas disoluciones trazadoras, Patrón 1 y 2 del apéndice D, que fueron proporcionadas por el Centro de Investigaciones Energéticas, Medioambientales y Tecnológicas (CIEMAT), que contenían  $0.2862 \pm 0.0023 \text{ Bqmg}^{-1}$  de  $^{233}\text{U}$  y



$2.747 \pm 0.058 \text{ Bqmg}^{-1}$  de  $^{226}\text{Ra}$ , respectivamente, ambas en una disolución ácida mezcla de HCl y  $\text{HNO}_3$ . Estas disoluciones contenían la cantidad necesaria de cloruros ( $<19.5 \text{ mg}$ ) y nitratos ( $<19.5 \text{ mg}$ ) para que a la vez de garantizar la no precipitación, y la no adherencia a las paredes del contenedor de los precipitados radionucleidos, no alterasen tras su adición las características físico químicas del agua natural P1. Esto se consigue con las cantidades de aniones que adicionamos a esta agua durante su trazado ya que éstas son el 9% de los nitratos y el 0.2% de los cloruros existentes de forma natural en la misma, como se verá más adelante en la tabla III.2.3.1a.

### III.2.2. Procedimiento experimental.

Para la ejecución de la parte experimental de este estudio, hemos recolectado un volumen de 220 litros del agua natural P1, en el mismo punto de donde la planta potabilizadora bombea el agua hasta sus instalaciones de potabilización. De este volumen de agua bruta, 40 litros los utilizamos para su caracterización físico química y radiológica, mientras que los restantes 180 litros los destinamos para llevar a cabo las experiencias de coagulación-floculación, tras haberle incorporado los precipitados trazadores radiactivos, además de para otro tipo de experiencias que se analizarán en detalle en el apartado III.4.

Como pretratamiento de dicha agua, hemos filtrado mediante papel de filtro convencional un volumen de 180 litros del agua natural bruta, emulando con este proceso al de desbaste que se realiza en la correspondiente estación de tratamiento de aguas potables. Al agua natural resultante, le adicionamos la disolución ácida trazadora que contenía a los dos radionucleidos a estudiar ( $^{233}\text{U}$  y  $^{226}\text{Ra}$ ). La actividad incorporada al agua, fue calculada experimentalmente mediante el análisis de cuatro réplicas de la misma, resultando ser de  $A_0 = (6.0 \pm 0.2 \text{ (D.S.)}) \text{ BqL}^{-1}$  para el  $^{233}\text{U}$  y de  $A_0 = (47 \pm 4 \text{ (D.S.)}) \text{ BqL}^{-1}$  para el  $^{226}\text{Ra}$ , siendo D.S. la desviación estándar sobre el valor medio. La mezcla fue homogeneizada

durante aproximadamente 12 horas, mediante agitación rápida, y, a continuación, se fueron extrayendo alícuotas de 1.5 litros cada una, para la ejecución de los ensayos de coagulación-floculación.

Las experiencias de coagulación-floculación, al igual que las preexperiencias tipo, se realizaron basándonos en la norma ASTM D2035-80, y consistieron en tres etapas bien diferenciadas. En la primera etapa a cada alícuota del agua a ensayar se le adicionó el correspondiente coagulante en base hierro o en base aluminio, seguido del corrector de pH (ácido clorhídrico o hidróxido sódico), todo ello manteniendo la muestra con una agitación rápida a 100 r.p.m., durante 5 minutos. A continuación, en la segunda etapa, se adicionó el polielectrolito débilmente aniónico y el agua se mantuvo en agitación lenta de 20 r.p.m., durante 25 minutos. En la última etapa de este proceso, se dejó decantar cada alícuota de agua mediante la ayuda de la gravedad y sin agitación, durante un tiempo máximo de dos horas. Un instante del proceso de coagulación-floculación se muestra en la figura III.2.2a.

La realización efectiva de las experiencias de coagulación-floculación se organizó de forma tal que el tiempo máximo que se invirtió fue de 3 días. De esta forma se garantiza que las características físico químicas de las diferentes alícuotas del agua ensayada no varían de forma significativa durante dicho intervalo, para estar seguros de que la respuesta obtenida con cada ensayo, es independiente del momento en que se trata cada alícuota de la muestra acuosa objeto de estudio. Para verificar esta afirmación, hemos medido las características físico químicas del agua antes de efectuar las experiencias y después de haber finalizado las mismas. Además, hemos cuidado de que ningún reactivo o concentración de los mismos, se ensayara exclusivamente durante uno de los tres citados días. Para tener en cuenta esta última condición, diseñamos un organigrama de trabajo en el que las muestras son ensayadas de manera aleatoria. Un esquema del procedimiento experimental utilizado se muestra en la figura III.2.2b.

A continuación, 0.25 litros de cada muestra de agua ya tratada se destinaron para la medida del  $^{226}\text{Ra}$  por espectrometría gamma, y otra parte, 0.25 litros, se destinó para el proceso radioquímico de extracción selectiva del  $^{233}\text{U}$  y su posterior medida por espectrometría alfa.

Los procedimientos y equipos utilizados para la caracterización físico química y radiológica del agua, se detallan en el apartado VIII, "Apéndices".



Figura III.2.2a. Ensayos de coagulación-floculación utilizando coagulantes en base hierro y en base aluminio.

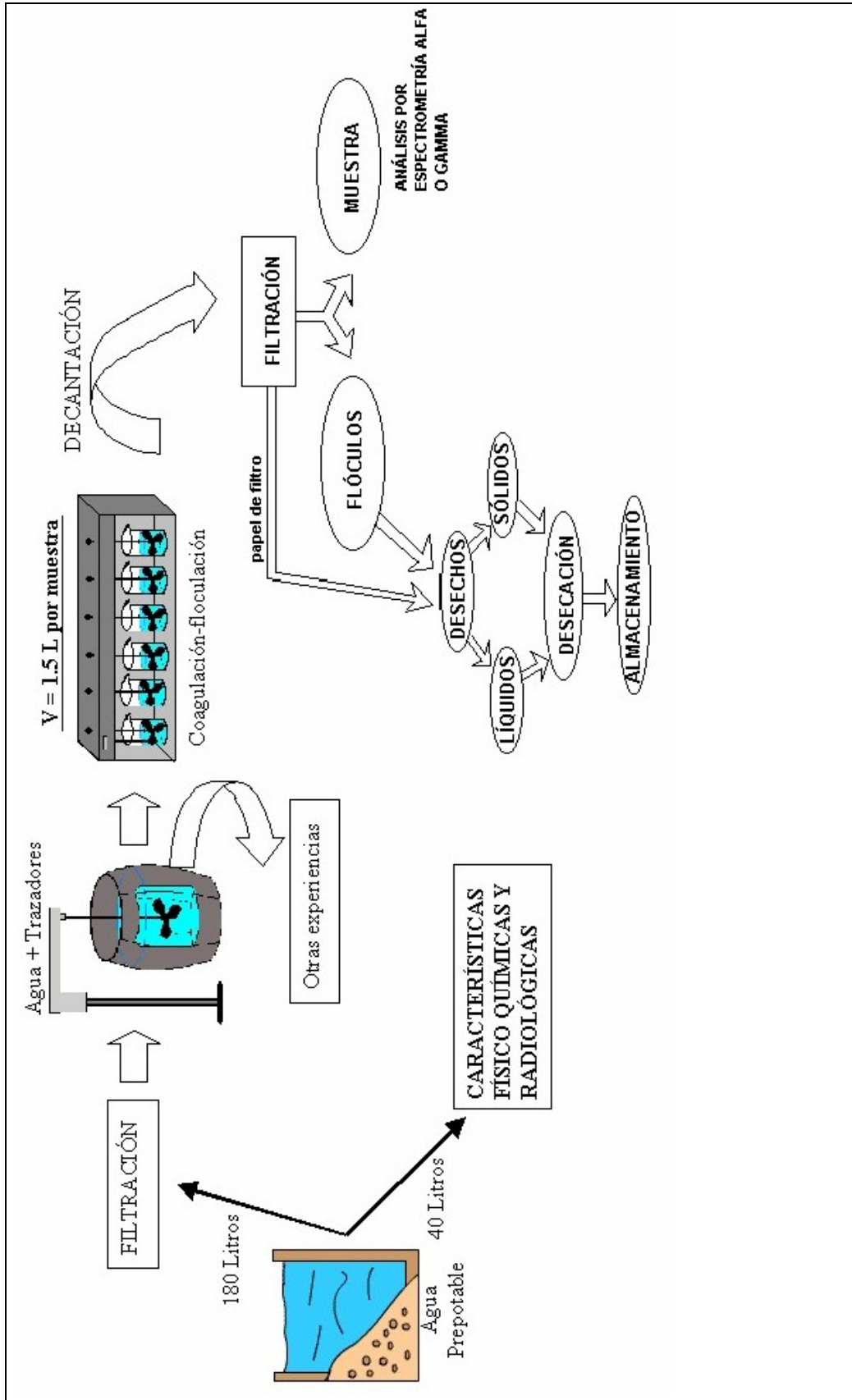


Figura III.2.2b. Esquema general del procedimiento experimental utilizado para el agua natural trazada

### III.2.3. Análisis de los resultados.

#### III.2.3.1. Características físico químicas y radiológicas del agua.

En un agua, se pueden analizar multitud de parámetros, según el objetivo que se persiga en el estudio que con ella se realiza. Así, hemos seleccionado una serie de características que nos pueden ayudar a entender los resultados radiológicos que más adelante se obtienen. Por este motivo, hemos elegido parámetros como la conductividad eléctrica o el residuo seco, que definen, de forma general, la cantidad de sólidos y de sales disueltas en el agua. Por otra parte, el pH juega un papel fundamental en las aguas, ya que su valor determinará el que se beneficie o no la formación de determinados precipitados. También, hemos seleccionado el cuantificar la presencia de los metales alcalinotérreos calcio y magnesio que, junto con los bicarbonatos y carbonatos, son los principales responsables de la dureza de las aguas. Por otro lado, el control de las concentraciones en agua del sodio y del potasio, se debe principalmente a los efectos dañinos que sus altas concentraciones pueden provocar a ciertas partes de nuestro organismo, como pueden ser los riñones (Gray, 1996). La presencia en el agua de aniones como los nitratos y nitritos, proporcionan información sobre las posibles aportaciones al acuífero de nitratos procedentes de la descomposición natural de la materia orgánica o de fertilizantes utilizados en exceso en agricultura. Otros aniones, como los cloruros y los sulfatos, tienen su importancia al contribuir a la salinidad de las aguas. Por último, los metales como hierro, manganeso y aluminio, presentes en suelos y rocas, pueden disolverse y llegar de forma excesiva a las aguas, siendo su estudio de gran importancia para el agua de bebida, debido al desagradable sabor que éstos pueden llegar a proporcionar, además de las correspondientes consecuencias nocivas para la salud.

Por todo ello, se han medido las principales características físico químicas en dos alícuotas del agua natural ensayada P1, que fue recolectada en verano: la primera antes de efectuar las experiencias jar-test, denominada P1<sub>v</sub>(a); y la segunda, tres días después, al haber finalizado los citados ensayos, denominada P1<sub>v</sub>(b), ver tabla III.2.3.1a. También se muestra en dicha tabla la caracterización físico química y radiológica de esta agua P1 recolectada en otra época del año, concretamente en invierno, y que denominamos P1<sub>i</sub>, de la que más adelante, en el capítulo III.4., se describirá su utilización en otro conjunto de experiencias. Dicha caracterización fue realizada gracias a la colaboración del laboratorio agrario de la Junta de Extremadura, y se utilizaron los métodos que se detallan en el Apéndice B de esta memoria. La observación de dicha tabla indica que no se produce variación físico química significativa durante todo el tiempo en el que se desarrollaron las experiencias, que hemos identificado como con agua natural trazada. En esta agua destaca su significativa concentración de sulfatos, los cuales son responsables, en gran medida, de su conductividad y de su residuo seco. Por ello se la puede clasificar, atendiendo a los valores de su conductividad, como un agua de salinidad media, conductividad comprendida entre 250-750  $\mu\text{Scm}^{-1}$ , según la United States Salinity Laboratory Staff (Catalán, 1990). Así mismo, y según las concentraciones de sus principales cationes y aniones, al agua P1 se la puede catalogar también como un agua mixta (Catalán, 1990).

Por otra parte, existe una diferencia apreciable entre sus características físico químicas para las dos épocas del año en que se muestreó dicha agua P1: P1<sub>i</sub> y P1<sub>v</sub>. De hecho, los valores indicativos de su contenido en sales y sólidos en disolución, representados por los parámetros conductividad y residuo seco, así como la concentración de la mayoría de iones presentes en la misma, fueron apreciablemente inferiores en las aguas recolectadas en el invierno. La razón principal de estas diferencias se debe a la gran dilución de sales que provocan las precipitaciones habidas durante el otoño y el invierno.

Así mismo, hemos obtenido las características radiológicas propias del agua P1, con el fin de comprobar que ésta no contiene radionucleidos en proporciones tales que pudieran interferir con los que se van a adicionar en los ensayos,  $^{226}\text{Ra}$  y  $^{233}\text{U}$ , de forma que alteren significativamente los resultados que obtengamos para los valores de la eficiencia de la descontaminación radiactiva de esta agua natural tras ser trazada radiactivamente. Para ello, realizamos un análisis espectrométrico gamma del agua P1, para obtener el valor de la actividad que ésta posee de forma natural para el  $^{226}\text{Ra}$ . En este mismo sentido, efectuamos un análisis por espectrometría alfa del uranio natural presente, y por último, realizamos una medida del contenido global en emisores alfa y beta, mediante un contador proporcional de flujo de gas. Los resultados se muestran en la parte inferior de la tabla III.2.3.1a. De su lectura se deduce que el agua ensayada posee una baja concentración de emisores alfa y beta, siendo consecuentemente también poco significativas las actividades encontradas para los isótopos de uranio y radio existentes normalmente en la naturaleza, pudiendo considerar por lo tanto que a todos los efectos es prácticamente nula la presencia natural del  $^{233}\text{U}$  y del  $^{226}\text{Ra}$  en el agua a ensayar.

### III.2.3.2. $^{233}\text{U}$ y $^{226}\text{Ra}$ .

#### III.2.3.2.1. Influencia de la concentración de coagulante.

Los resultados obtenidos para el agua natural, una vez trazada con  $^{233}\text{U}$  y  $^{226}\text{Ra}$ , los expresamos en tantos por cien, como la relación, R, entre la actividad remanente en el agua,  $A_R$ , después de la ejecución de los ensayos de clarificación, frente a la inicialmente incorporada,  $A_0$ . A la hora de cuantificar la incertidumbre asociada a estos resultados, hemos considerado que la mayor contribución a la misma es la debida a la dispersión en la medida de la actividad

de la muestra original trazada, la cual se calculó a partir de la medida de cuatro alícuotas de dicha agua natural trazada. Así pues, y como vimos en el apartado III.2.2., la incertidumbre de dispersión es del orden del 6% para el  $^{233}\text{U}$  y del 9% para el  $^{226}\text{Ra}$ .

Los resultados obtenidos para las citadas relaciones,  $R$ , en el caso del uranio y del radio, tras el proceso de coagulación-floculación-decantación del agua, se muestran en las tablas III.2.3.2.1a. y III.2.3.2.1b., respectivamente, para los distintos valores del pH y las diferentes concentraciones de los coagulantes empleados. Las incertidumbres totales asociadas a  $R$ , que en ellas aparecen, son el resultado de la propagación de las incertidumbres de contaje y de las antes citadas de dispersión.

Como fácilmente puede desprenderse de la lectura de las precitadas tablas, los resultados obtenidos tanto para el  $^{233}\text{U}$  como para el  $^{226}\text{Ra}$  respecto a la dosis de coagulante usada, no presentan una dependencia clara con las concentraciones de coagulante utilizadas.



Parámetros	P1 <sub>v</sub> (a)	P1 <sub>v</sub> (b)	P1 <sub>i</sub>	Normativa
pH	8.8	8.8	7.0	6.5-9.5
C.E. a 20 °C (mScm <sup>-1</sup> )	0.544	0.544	0.113	<2.5
R. S. a 110 °C (mgL <sup>-1</sup> )	394	396	135	<1500
Carbonatos (mgL <sup>-1</sup> )	17	17	<1	-
Bicarbonatos (mgL <sup>-1</sup> )	37	39	35.4	-
Cloruros (mgL <sup>-1</sup> )	67	70	14.2	<200
Sulfatos (mgL <sup>-1</sup> )	125	113	1	<250
Nitratos (mgL <sup>-1</sup> )	1.20	0.99	9.62	<50
Nitritos (mgL <sup>-1</sup> )	0.03	0.03	0.17	<0.1
Sodio (mgL <sup>-1</sup> )	45.4	45.2	11	<150
Potasio (mgL <sup>-1</sup> )	4.69	4.67	1.93	<12
Calcio (mgL <sup>-1</sup> )	44.81	46.55	7.24	<100
Magnesio (mgL <sup>-1</sup> )	15.84	15.99	3.73	<50
Dureza (mgL <sup>-1</sup> CaCO <sub>3</sub> )	177.15	181.89	33.4	-
Hierro (mgL <sup>-1</sup> )	0.03	0.02	0.24	<0.2
Manganeso (mgL <sup>-1</sup> )	0.02	<0.003	<0.002	<0.05
Aluminio (mgL <sup>-1</sup> )	0.04	0.04	0.30	<0.2
<sup>226</sup> Ra (BqL <sup>-1</sup> )	<0.006		<0.004	-
<sup>234</sup> U (BqL <sup>-1</sup> )	0.050±0.003			-
<sup>235</sup> U (BqL <sup>-1</sup> )	0.0019±0.0002			-
<sup>238</sup> U (BqL <sup>-1</sup> )	0.038±0.002			-
Alfa total (BqL <sup>-1</sup> )	0.017±0.004			0.1
Beta total (BqL <sup>-1</sup> )	0.076±0.004			1

Tabla III.2.3.1a. Características físico químicas y radiológicas del agua prepotable recogida en verano P1<sub>v</sub>, (a), antes de realizar las experiencias, y (b) después de realizar éstas, y del agua P1<sub>i</sub> recogida en invierno. También se muestran los valores máximos permitidos para aguas potables según legislación española (BOE, 2003).

#### III.2.3.2.2. Influencia del pH de coagulación.

Al no existir una dependencia significativa entre la actividad remanente en el agua para los isótopos del uranio y del radio empleados y la dosis de coagulante utilizada, para estudiar si existe alguna dependencia entre la actividad de los ya citados radionucleidos y el pH de coagulación, hemos considerado para cada valor del pH, el valor medio de la correspondiente relación entre la actividad remanente y la inicial,  $\langle R \rangle$ , obtenido para todas las concentraciones utilizadas en los ensayos. A partir de estos valores, hemos calculado la eficiencia de la eliminación media producida,  $EF(\%)$ , para cada valor del pH y el conjunto de las concentraciones ensayadas por coagulante, mediante la expresión:

$$EF(\%) = (1 - \langle R \rangle) \times 100 \quad (III.1.)$$

pH	Concentración (mgL <sup>-1</sup> )	Sulfato férico R (%)	Cloruro férico R (%)	Sulfato de aluminio R (%)	WAC R (%)
4	C1	31.7±2.2	45.8±3.1	23.0±1.6	37.0±2.5
	C2	40.0±2.7	41.7±2.9	23.5±1.6	35.0±2.4
	C3	51.3±3.5	51.2±3.5	9.0±0.6	30.2±2.1
	C4	65.8±4.5	52.0±3.6	11.3±0.8	37.5±2.6
	C5	33.8±2.3	75.3±5.2	25.0±1.7	17.3±1.2
	C6	55.8±3.8	78.3±5.4	29.2±2.0	-
	<b>&lt;R&gt;±SD</b>	<b>46.4±13.5</b>	<b>57.4±15.6</b>	<b>20.2±8.1</b>	<b>31.4±8.4</b>
6	C1	20.3±1.4	15.0±1.0	16.0±1.1	1.0±0.7
	C2	19.2±1.3	23.7±1.6	17.2±1.2	28.2±1.9
	C3	9.8±0.7	18.8±1.3	8.2±0.6	24.8±1.7
	C4	3.7±0.3	6.7±0.5	8.0±0.5	18.2±1.2
	C5	30.0±2.1	5.0±0.3	8.3±0.6	22.5±1.5
	C6	17.0±1.2	4.2±0.3	15.2±1.0	-
	<b>&lt;R&gt;±SD</b>	<b>16.7±9.1</b>	<b>12.2±8.1</b>	<b>12.1±4.4</b>	<b>20.7±7.0</b>
8	C1	80.2±5.5	75.0±5.1	39.2±2.7	2.2±0.1
	C2	40.0±2.7	54.0±3.7	50.3±3.5	29.2±2.0
	C3	60.5±4.2	77.0±5.3	24.2±1.7	56.7±3.9
	C4	36.7±2.5	9.0±0.6	27.0±1.9	46.2±3.2
	C5	49.5±3.4	4.5±0.3	2.2±0.1	8.8±0.6
	C6	50.8±3.5	3.3±0.2	2.0±0.1	-
	<b>&lt;R&gt;±SD</b>	<b>52.9±15.8</b>	<b>37.1±35.5</b>	<b>24.1±19.5</b>	<b>28.6±23.4</b>
10	C1	67.5±4.6	66.8±4.6	61.0±4.2	67.2±4.6
	C2	65.0±4.5	72.5±5.0	14.7±1.0	78.3±5.4
	C3	62.5±4.3	-	13.5±0.9	75.2±5.2
	C4	60.0±4.1	55.3±3.8	24.3±1.7	17.5±1.2
	C5	38.3±2.6	35.2±2.4	13.5±0.9	73.3±5.0
	C6	42.2±2.9	35.3±2.4	19.0±1.3	-
	<b>&lt;R&gt;±SD</b>	<b>55.9±12.4</b>	<b>44.2±26.6</b>	<b>24.3±18.4</b>	<b>62.3±25.4</b>

Tabla III.2.3.2.1a. Relación R en % de la actividad residual,  $A_R$ , de  $^{233}\text{U}$  en el agua, frente a la inicialmente incorporada  $A_0$ , tras el correspondiente tratamiento de potabilización ensayado, para las condiciones de pH y concentración  $C_n$  de coagulante que se detallan. Las concentraciones de cada reactivo vienen expresadas como C1-C6, (ver Tabla III.2.1.2a.).

pH	Concentración (mgL <sup>-1</sup> )	Sulfato férico R (%)	Cloruro férico R (%)	Sulfato de aluminio R (%)	WAC R (%)
4	C1	100.3±12.8	89.3±11.4	99.6±12.7	95.3±12.1
	C2	103.6±13.2	108.6±13.8	86.3±11.0	102.1±13.0
	C3	84.7±10.8	100.6±12.8	72.8±9.3	97.7±12.4
	C4	103.4±13.2	99.5±12.7	90.4±11.5	105.6±13.4
	C5	93.2±11.9	99.6±12.7	93.1±11.9	97.4±12.4
	C6	102.6±13.1	97.2±12.4	107.5±13.7	-
	<b>&lt;R&gt;±SD</b>	<b>97.1±8.1</b>	<b>99.5±6.8</b>	<b>88.4±10.0</b>	<b>99.6±4.1</b>
6	C1	101.0±12.8	99.3±12.6	101.3±12.9	70.4±9.0
	C2	96.5±12.3	92.3±11.7	88.7±11.3	81.4±10.4
	C3	91.2±11.6	96.8±12.3	71.1±9.0	106.3±13.5
	C4	63.0±8.0	99.6±12.7	102.4±13.0	70.9±9.0
	C5	109.0±13.9	102.4±13.0	86.7±11.0	104.7±13.3
	C6	71.3±9.1	99.8±12.7	85.2±10.8	-
	<b>&lt;R&gt;±SD</b>	<b>88.7±17.9</b>	<b>98.4±3.4</b>	<b>89.2±11.6</b>	<b>86.7±17.7</b>
8	C1	61.9±7.9	66.8±8.5	88.4±11.3	78.4±10.0
	C2	94.0±12.0	100.1±12.7	83.9±10.7	75.6±9.6
	C3	108.2±13.8	78.2±10.0	101.7±12.9	86.6±11.0
	C4	62.0±7.9	100.2±12.8	97.6±12.4	109.7±14.0
	C5	109.0±13.9	92.6±11.8	99.6±12.7	78.0±9.9
	C6	105.1±13.4	101.2±12.9	91.4±11.6	-
	<b>&lt;R&gt;±SD</b>	<b>90.0±22.4</b>	<b>89.9±14.3</b>	<b>93.8±7.0</b>	<b>85.6±14.1</b>
10	C1	77.6±9.9	62.5±0	91.0±11.6	63.1±8.0
	C2	76.3±9.7	55.3±7.0	78.4±10.0	84.1±10.7
	C3	68.5±8.7	-	62.3±7.9	82.7±10.5
	C4	35.3±4.5	57.2±7.3	65.3±8.3	61.3±7.8
	C5	44.6±5.7	42.8±5.5	80.1±10.2	60.4±7.7
	C6	32.6±4.1	42.6±5.4	66.4±8.4	-
	<b>&lt;R&gt;±SD</b>	<b>55.8±20.7</b>	<b>52.1±8.9</b>	<b>73.9±11.1</b>	<b>70.2±12.0</b>

Tabla III.2.3.2.1b. Relación R en % de la actividad residual,  $A_R$ , de  $^{226}\text{Ra}$  en el agua, frente a la inicialmente incorporada  $A_0$ , tras el correspondiente tratamiento de potabilización ensayado, para las condiciones de pH y concentración  $C_n$  de coagulante que se detallan. Las concentraciones de cada reactivo vienen expresadas como C1-C6, (ver Tabla III.2.1.2a.).

En la figura III.2.3.2.2a, se muestran los valores porcentuales medios de la eficiencia de eliminación para el  $^{233}\text{U}$ , EF(%), para el agua utilizada en los ensayos, P1, en función del valor del pH al que se llevó a cabo la coagulación. Como vemos, éstos muestran una gran dependencia con el pH utilizado durante la coagulación, de forma que independientemente del coagulante concreto que hemos empleado, las mayores eliminaciones para este radionucleido, se producen a pH 6, encontrándose para todos los coagulantes, eliminaciones iguales o superiores al 80%.

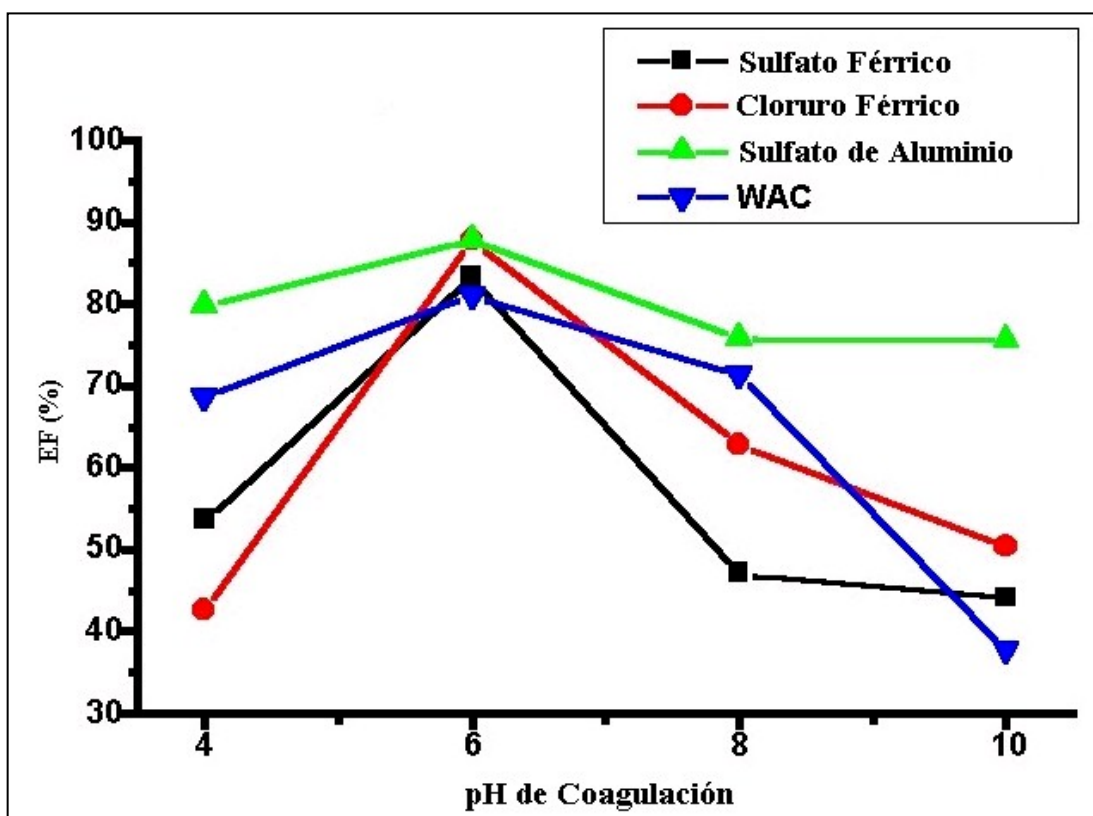


Figura III.2.3.2.2a. Representación gráfica de valores medios de la eficacia de eliminación EF(%) del  $^{233}\text{U}$  frente al pH de coagulación, para los diferentes coagulantes ensayados.

Con el fin de explicar el significado de los citados resultados para el  $^{233}\text{U}$ , que se muestran resumidamente en la tabla III.2.3.2.1a. y en la figura III.2.3.2.2a., es necesario tener en cuenta las especies químicas que más frecuentemente forma el uranio en disolución. Éste posee distintos estados de oxidación:  $\text{U}^{3+}$ ,  $\text{U}^{4+}$ ,  $\text{UO}_2^{2+} (+5)$  y  $\text{UO}_2^{2+} (+6)$ . De todos ellos, las especies  $\text{U}^{3+}$  y  $\text{UO}_2^{2+} (+5)$ , son inestables, y la especie  $\text{U}^{4+}$  tiene tendencia a oxidarse y pasar al estado de máxima oxidación (+6). Consecuentemente, en el agua existirá fundamentalmente la especie  $\text{UO}_2^{2+}$ , que se combina fácilmente con los aniones más comúnmente presentes en las aguas como son  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  y  $\text{CO}_3^{2-}$ , algunos de ellos relativamente abundantes en el agua utilizada en el presente estudio, véase tabla III.2.3.1a. De entre todos ellos, es generalmente con el anión carbonato con el que se forman los complejos más comunes presentes en el agua de bebida. Las principales especies de uranio que se pueden encontrar en el agua en función del pH, se muestran en la parte superior de la figura III.2.3.2.2b. Este diagrama de especiación lo hemos realizado utilizando las bases de datos EQ 3/6 (Wolery, 1992) y WATEQ4F (Ball and Nordstrom, 1991). De su observación se deduce que en las disoluciones acuosas con  $\text{pH} < 2$ , el anión uranilo es muy estable y predominante en forma catiónica. A partir de este pH, la especie dominante pasa a ser el  $\text{UO}_2\text{SO}_4(\text{aq})$ , debido a la gran cantidad de sulfatos existentes en el agua estudiada. Por otra parte, para pH 6, las especies dominantes son  $\text{UO}_2\text{CO}_3(\text{aq})$  y  $\text{UO}_2(\text{OH})_2(\text{aq})$ . Para pH 8, la especie predominante es  $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$ . Finalmente, para pH 10, las especies que se encuentra en mayor porcentaje en el agua son  $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$  y  $\text{UO}_2(\text{OH})_3^-$ .

En definitiva, la especie dominante del uranio en disolución para el pH 6, son los complejos neutros de uranilo  $\text{UO}_2\text{CO}_3(\text{aq})$  y  $\text{UO}_2(\text{OH})_2(\text{aq})$ . Éstos son adsorbidos eficientemente por el precipitado de  $\text{Al}(\text{OH})_3$  o  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  que se está formando, dependiendo del tipo de coagulante usado. Este comportamiento se debe principalmente a que para estos valores del pH, se produce una neutralización efectiva de las partículas coloidales presentes en disolución,

---

favorecida por los compuestos intermedios de hierro o aluminio que forman los respectivos coagulantes utilizados, previamente a la formación final de los correspondientes hidróxidos, ya que éstos aportan a los coloides las cargas necesarias para su neutralización (Degremont, 1979).

Para el pH 4, al igual que para el pH 6, no existen interacciones electroestáticas atractivas entre las correspondientes especies dominantes en disolución y la capa superficial del precipitado, siendo la gran diferencia de entre ambos, el que la estabilidad de dicho precipitado a pH 4 es menor que a pH 10, como ya se puso de manifiesto en el capítulo III.1. Por el contrario, para los pHs 8 y 10, el fenómeno de adsorción está perjudicado por la presencia de fuerzas repulsivas de naturaleza electroestática.

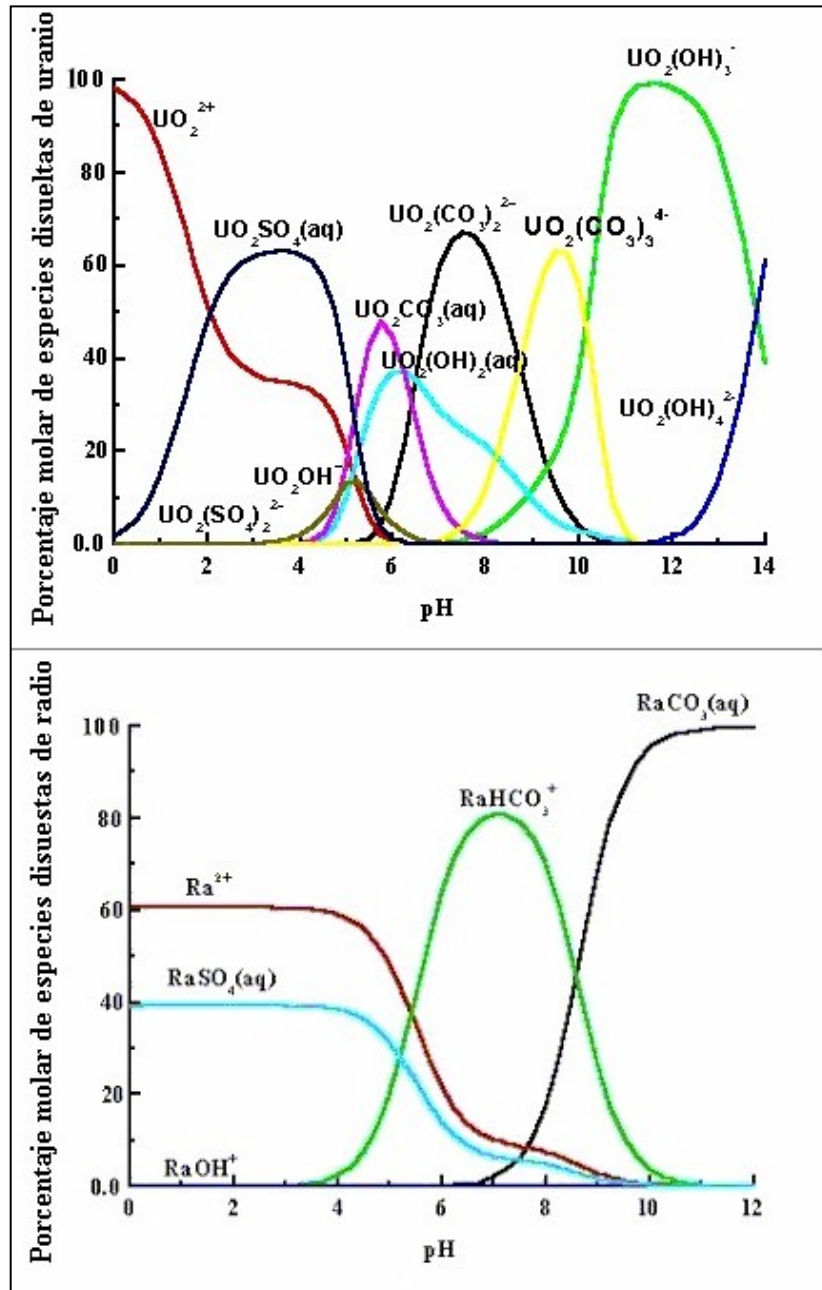


Figura III.2.3.2.2b. Principales formas químicas en las que el uranio (parte superior) y el radio (parte inferior) se encuentran en el agua natural P1 en función del pH.



Por otra parte, los resultados obtenidos para la eliminación media de  $^{226}\text{Ra}$  frente al pH de coagulación se muestran en la figura III.2.3.2.2c. En ella se observa que las eliminaciones para el radio, al igual que ocurría con el uranio, son dependientes con el pH de coagulación, aunque en este caso las eficiencias de la descontaminación son mucho menores, consiguiéndose los mejores resultados a pHs muy básicos. Estos resultados son coherentes con los obtenidos por Valentine y colaboradores (1985), en los que el radio fue adsorbido por el precipitado, de forma que dicha adsorción se incrementaba paulatinamente hacia pHs básicos. Las especies de radio que podemos encontrar en el agua ensayada P1 en función del pH, se representan en la parte inferior de la figura III.2.3.2.2b. Se puede apreciar que las especies predominantes son: para pH 4,  $\text{Ra}^{2+}$  y  $\text{RaSO}_{4(\text{aq})}$ ; para pH 6 y 8, la especie  $\text{RaHCO}_3^+$ ; y finalmente para pH 10 la especie  $\text{RaCO}_{3(\text{aq})}$ . A la vista de los resultados obtenidos, el proceso de adsorción es más efectivo para  $\text{RaCO}_{3(\text{aq})}$  que para el resto de las especies dominantes, para valores del pH menos básicos.

Por último, a diferencia de lo ya apuntado con anterioridad para el caso del  $^{233}\text{U}$ , en donde no se apreciaban grandes diferencias en su eliminación del agua al utilizar coagulantes en base aluminio o en base hierro, esto no ocurre así para el  $^{226}\text{Ra}$ . De hecho, podemos observar en la figura III.2.3.2.2c, que para el pH 10 la descontaminación es claramente más eficiente con los coagulantes fabricados en base hierro, consiguiéndose para éstos coagulantes eliminaciones cercanas al 50%, que para el caso de los fabricados en base aluminio, ya que para estos últimos se obtienen eliminaciones máximas inferiores al 30%.

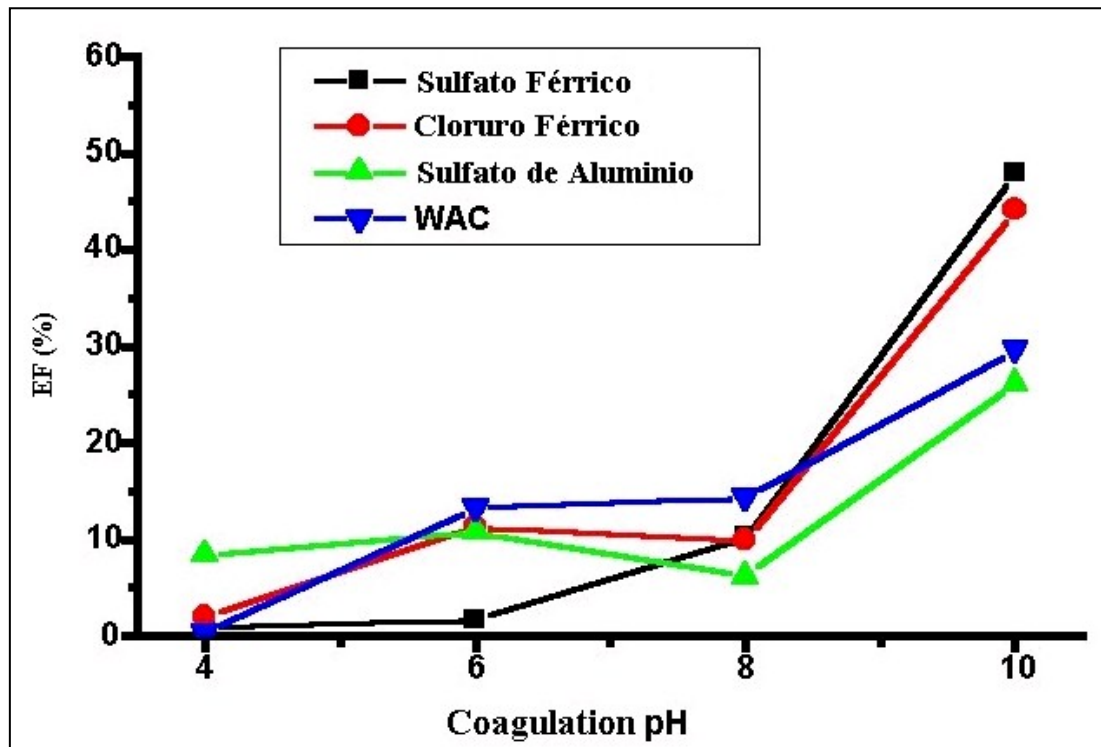


Figura III.2.3.2.2c. Representación gráfica de valores medios de la eficacia de eliminación EF(%) del  $^{226}\text{Ra}$  frente al pH de coagulación, para los diferentes coagulantes ensayados.

### **III.3. Ensayos con aguas naturales.**

#### *III.3.1. Antecedentes: selección de las aguas de trabajo.*

Las autoridades competentes se plantean, cada vez más frecuentemente, la necesidad de responder a los problemas que el entorno plantea al ser humano y viceversa. Uno de los campos, dentro de la salud medioambiental que tiene influencia en la relación hombre-entorno, es el relativo a las radiaciones ionizantes y a las aguas. Es conocido que los suelos pueden poseer altos contenidos de radiactivos de origen natural y, que en este tipo de entornos geológicos, una parte relativamente significativa de dichos contenidos radiactivos pueden incorporarse a las aguas. De esta forma y mediante los sistemas de abastecimiento público que poseen las diferentes poblaciones, los citados contenidos radiactivos pueden llegar finalmente al hombre.

Por ello, estimamos conveniente realizar una revisión de los datos de que disponíamos en el Laboratorio de Radiactividad Ambiental de la Universidad de Extremadura, sobre las características radiológicas naturales de las aguas que utilizan las distintas poblaciones del área de estudio seleccionada que, para nuestro caso fue la Comunidad Autónoma de Extremadura. Durante los años 1994 a 1997, se llevaron a cabo por diversos miembros de nuestro laboratorio, diferentes estudios a este respecto. Estos estudios son consecuencia de distintos convenios de colaboración suscritos en su día con la Consejería de Sanidad de la Junta de Extremadura, bajo el título de "Estudio de los niveles radiológicos del agua potable en diversos ecosistemas de la comunidad autónoma de Extremadura" (Baeza, 1997). En éstos, mediante la aplicación de la normativa española, entonces en vigor, sobre aguas potables de consumo público (BOE, 1990), se muestrearon aguas de consumo correspondientes a 147 poblaciones de la Comunidad Extremeña, pertenecientes a 159 acuíferos diferentes, desde donde se nutren los citados núcleos de población. Para estos

puntos de muestreo, los autores analizaron las actividades alfa total y beta total de las aguas, además de otros parámetros no radiactivos como el pH, la conductividad, el contenido de cationes y aniones estables, etc. Los resultados mostraron que ocho núcleos de población poseen en alguno de los acuíferos de los que se abastecen o en las propias aguas de consumo, índices radiactivos alfa total que superaban el correspondiente al nivel guía de  $0.1 \text{ BqL}^{-1}$ , establecido por la citada legislación. El hecho de que existan en éstas aguas unas relativamente elevadas emisiones radiactivas alfa, unido al relativamente bajo valor del índice de actividad beta en las mismas, permite prácticamente afirmar que los radionucleidos que originan este tipo de presencia radiactiva son de origen natural. También, mediante investigaciones paralelas efectuadas al respecto, se pudo afirmar que estos resultados están íntimamente ligados a las características geológicas de los suelos del entorno en donde se localizaban dichos acuíferos (Baeza, 1996).

Entre los citados ocho abastecimientos con significativos contenidos radiactivos de origen natural, hemos seleccionado los cuatro que presentaban los mayores valores de actividad. En lo que sigue, a estos puntos de muestreo les denominaremos P2, P3, P4 y P5, y son todas ellas aguas de origen subterráneo.

Con el presente estudio, pretendemos aplicar y, en su caso, adaptar, las condiciones encontradas como más adecuadas en el tratamiento del agua natural P1 trazada con uranio y radio, a estas cuatro aguas que presentan una problemática radiológica de origen natural.

### III.3.2. Cuestiones previas.

Hemos realizado un análisis exhaustivo de las características físico químicas que poseen las citadas cuatro aguas, con el fin de interpretar y analizar comparativamente los resultados radiológicos obtenidos para cada una

de ellas. De esta forma, cada agua viene definida por una serie de parámetros que son el resultado de diversos procesos (erosión, disolución, etc.), que se llevan a cabo en el transcurrir de las mismas por la superficie o el interior terrestre.

También resulta interesante destacar que, hemos efectuado un análisis de los procesos de potabilización que se utilizan actualmente en cada una de las cuatro poblaciones seleccionadas, con el fin de valorar los efectos que tienen estos tratamientos sobre la eliminación radiactiva de los radionucleidos naturales que poseen incorporadas sus aguas. Los resultados obtenidos, que se mostrarán más adelante, vienen dados en forma de porcentajes de eliminación de los radionucleidos estudiados en cada caso, EF (%), calculados éstos mediante la ecuación III.1., véase capítulo III.2.

Por otra parte, ha de indicarse que los ensayos efectuados sobre el proceso de clarificación con estas cuatro aguas, al igual en que los otros estudios previos, los realizamos mediante la técnica del jar-test (ASTM, 1980). La regulación del pH de coagulación la hemos efectuado mediante la adición de ácido clorhídrico y/o hidróxido sódico.

### III.3.3. Aguas naturales estudiadas.

Después de contactar con los responsables del abastecimiento de las aguas potables en cada una de las poblaciones seleccionados para nuestro estudio, ya sean los ayuntamientos o las empresas encargadas del suministro de cada agua, éstas se recogieron utilizando como punto de muestreo la entrada del agua a la planta potabilizadora o el lugar de donde se extrae ésta antes de realizarle los correspondientes tratamientos para su potabilización. Es por ello que, en lo que sigue, a estas aguas las denominamos prepotables.

El objetivo que pretendemos con la utilización de aguas naturales con contenidos de radionucleidos naturales relativamente altos, es la mejora de los

procesos que se llevan a cabo en las poblaciones seleccionadas, para producir una reducción significativa de dichos contenidos. Para ello, hemos realizado una comparación entre la eficacia que posee el procedimiento potabilizador que realiza cada población y el método propuesto por nosotros, cuyo diseño está enfocado a maximizar la eliminación de la radiactividad de origen natural existente en esas aguas. A continuación, se muestran los resultados obtenidos para las distintas poblaciones estudiadas.

#### III.3.3.1. Procedimiento experimental.

Como ya indicamos en el capítulo II., las poblaciones que utilizan las aguas subterráneas P2 y P4, poseen como abastecimiento principal, aguas de origen superficial. Sin embargo, cuando se producen periodos largos de sequía o en aquellos momentos en los que por un especialmente elevado consumo, normalmente durante el verano, se requiere un aporte extra de aguas, se utilizan sus recursos subterráneos como un abastecimiento complementario al primero. Por otra parte, las aguas P3 y P5 son de origen subterráneo, siendo estas dos aguas, objeto de nuestro estudio, las que los respectivos ayuntamientos disponen en la actualidad para el consumo público.

Los procedimientos que se les aplica a las aguas P2 a P5, para su potabilización, así como la optimización de los mismos para la mejora en la eficiencia de la eliminación de su contenido radiactivo, se muestran esquematizados en la figura III.3.3.1. Como se puede apreciar, el único tratamiento que se les aplica a las aguas subterráneas de estas poblaciones para su potabilización, es una postcloración previa a su almacenamiento en un depósito y posterior distribución del agua. Por otra parte, en el procedimiento que hemos ensayado para mejorar la eliminación de los radionucleidos de origen natural que estas aguas contienen, hemos utilizado los procesos de

clarificación y postcloración. Éstos los hemos llevado a cabo en las siguientes etapas:

**- Clarificación.**

- **Coagulación**, en la que basándonos en la experiencia adquirida, según las pautas desarrolladas en los apartados anteriores de la presente memoria, hemos seleccionado las concentraciones de  $110 \text{ mgL}^{-1}$  de sulfato férrico para el agua P2, y de  $30 \text{ mgL}^{-1}$  de sulfato férrico para las aguas P3, P4 y P5, tras realizar diversos ensayos previos de optimización de dichas dosis. Para ello, hemos llevado a cabo una serie de experiencias utilizando los rangos normalmente empleados en los procesos de potabilización de las aguas, de  $20\text{-}250 \text{ mgL}^{-1}$  (Degremont, 1979). Los valores del pH de coagulación ensayados con el agua P2, fueron de 6 y 10, para los que respectivamente hemos obtenido las mejores eliminaciones de uranio y radio, respectivamente, véase el capítulo III.2. de ensayos con aguas naturales trazadas. Por otra parte, para las aguas P3, P4 y P5, como pHs de coagulación se utilizaron, además de los pHs 6 y 10, el pH 7.5, ya que es el pH que aproximadamente poseen inicialmente estas aguas, coincidiendo por lo tanto con el pH del agua que beben las respectivas poblaciones. La selección de este último valor de pH nos ha parecido adecuado para estudiar las características radiactivas con las que quedarían dichas aguas tras la aplicación del proceso de potabilización propuesto, sin producir modificación alguna en su pH.

Toda esta etapa la hemos llevado a cabo con una agitación rápida de 100 r.p.m.

- **Floculación**, para la cual hemos utilizado un polielectrolito aniónico, copolímero de acrilamida. La selección de la concentración más adecuada la hemos establecido tras la observación de los resultados obtenidos en los ensayos previos llevados a cabo para distintas concentraciones, los cuales nos han permitido fijar la misma en  $0.25 \text{ mgL}^{-1}$ .  
Esta etapa se realiza con una agitación lenta de 20 r.p.m.
  - **Decantación**. En ella se dejan precipitar a los flóculos formados mediante la ayuda de la gravedad.
  - **Filtración**, en la que obtenemos dos partes bien diferenciadas, mediante la retención con un papel de filtro convencional. Por una parte, los flóculos más ligeros, que no se han podido separar del agua en la etapa previa de decantación, y por otra el agua limpia de partículas coloidales.
- **Postcloración**. El agua una vez clarificada, la desinfectamos de posibles agentes patógenos, para así cumplir la normativa de aguas potables (BOE, 2003). Este paso coincide con el único tratamiento de potabilización que sistemáticamente se efectúan en las respectivas poblaciones con estas aguas. El desinfectante que hemos utilizado en este proceso ha sido el hipoclorito sódico, con una concentración de cloro residual de  $0.2 \text{ mgL}^{-1}$ .



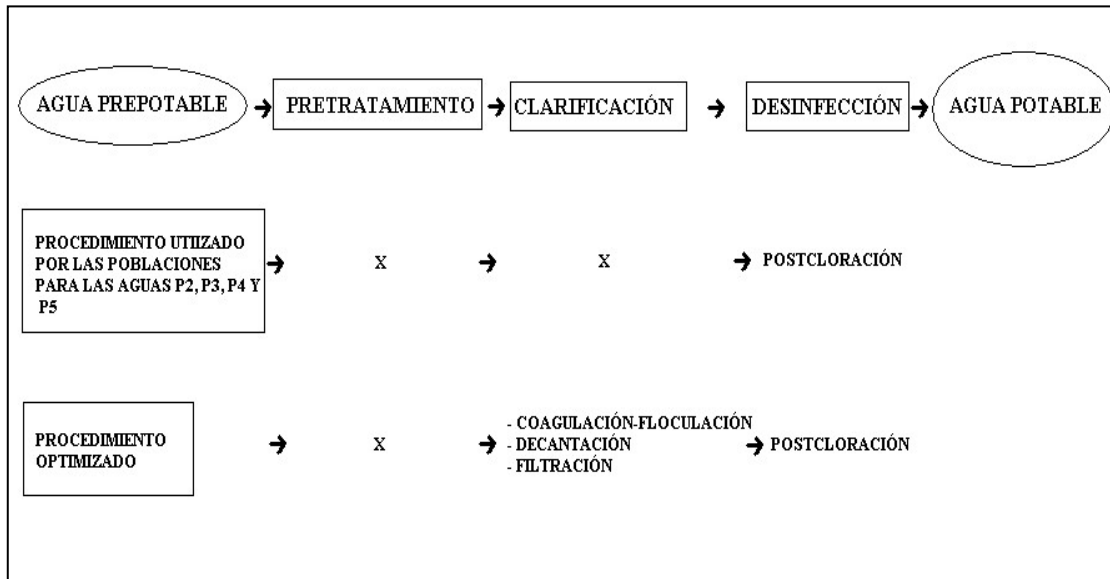


Figura III.3.3.1. Esquema general del tratamiento realizado por las poblaciones que utilizan para su abastecimiento a las aguas P2, P3, P4 y P5, respectivamente, y del tratamiento por nosotros ensayado. **X**: Proceso que no se realiza.

III.3.3.2. Características físico químicas y especiación química del uranio y radio de las aguas naturales estudiadas.

Las principales características físico químicas de las aguas prepotables P2, P3, P4 y P5 se muestran en la tabla III.3.3.2a. Estas aguas de origen subterráneo, presentan un pH que se enmarca dentro de los que comúnmente se encuentran en la naturaleza, y más concretamente, dentro del margen de pHs permitidos según la legislación española para las aguas de consumo. Por otra parte, en lo que respecta a la conductividad y al residuo seco, destaca el agua P2, cuyos valores nos indican, la gran cantidad de sales y sólidos disueltos que ésta posee, como nos lo confirma la abundante presencia de cationes y aniones existentes en dicha agua, estando, aun así, dentro de los límites

permitidos para ser calificada como un agua potable. Las demás aguas poseen menor cantidad de cationes y aniones en disolución, siendo el agua P4 la que menor concentración posee de todas ellas. Atendiendo a los valores de su conductividad, el agua P2 se clasifica como de salinidad alta, es decir, con una conductividad comprendida entre 750-2250  $\mu\text{Scm}^{-1}$ , mientras que las aguas P3, P4 y P5 son de salinidad media, o lo que es lo mismo, presentan unas conductividades comprendidas entre 250-750  $\mu\text{Scm}^{-1}$ , clasificación ésta establecida por la United States Salinity Laboratory Staff (Catalán, 1990).

De entre los aniones más abundantes en estas aguas, destaca principalmente los iones bicarbonato, presentándose los iones cloruro y sulfatos de forma más minoritaria. Por otra parte, de las especies catiónicas analizadas, destacan principalmente la concentración que poseen para los metales alcalinotérreos, calcio y magnesio, cuyos mayores valores se encuentran en el agua P2. Otras especies, como los metales alcalinos, los nitratos, los nitritos, el hierro, el manganeso y el aluminio, presentan valores que se encuentran dentro de los niveles normales que nos podemos encontrar en la naturaleza para un agua subterránea, cumpliendo, en todos los casos, la normativa de aguas potables, si exceptuamos al manganeso. Para éste, es necesario decir que, las aguas P2 y P5 presentan valores superiores a los permitidos, por lo que sería necesario para el estricto cumplimiento de la anteriormente citada ley, disminuir dicha concentración mediante el uso de una concentración adecuada de permanganato potásico (Degremont, 1979). Así mismo, atendiendo a las concentraciones de los principales cationes (sodio, potasio, magnesio y calcio) y aniones (cloruros, sulfatos y carbonatos) que poseen las aguas anteriormente analizadas, al agua P2 se la puede catalogar como un agua carbonatada sódico-magnésica, a la P3 como un agua carbonatada cálcica y a las P4 y P5 como aguas carbonatadas mixtas (Catalán, 1990).

A partir de las características físico químicas de las aguas anteriormente citadas, podremos deducir las diferentes especies de uranio y radio que

existirán disueltas en las mismas, dependiendo del pH que éstas posean. Para ello, hemos realizado la especiación química del uranio y el radio, determinando cuales son los complejos inorgánicos que predominan en disolución, dependiendo del pH del agua. Para realizar esta especiación hemos utilizado las bases de datos EQ3/6 (Wolery, 1992) y WATEQ4F (Ball, 1991).

La especiación química del uranio, para las aguas P2, P3, P4 y P5, se muestra en las figuras III.3.3.2A., III.3.3.2B., III.3.3.2C. y III.3.3.2D., respectivamente. Con el fin de facilitar el análisis comparativo de dichos resultados, en la tabla III.3.3.2b. mostramos un resumen de las especies predominantes de uranio para las cuatro aguas, en función de un conjunto discreto de distintos valores del pH. De la observación conjunta de las figuras y de la tabla III.3.3.2b., destaca el hecho de que las especies predominantes en disolución son las mismas para los pHs 6, 8 y 10, siendo para el pH 4 la especie predominante para el agua P2 diferente que para el resto. Este hecho es debido a la mayor presencia de sulfatos en el agua P2 que en las demás aguas.

Por otra parte, la especiación química del radio para las aguas P2, P3, P4 y P5 se muestra en las figuras III.3.3.2E., III.3.3.2F., III.3.3.2G. y III.3.3.2H., respectivamente. Al igual que para el uranio, y con el fin de facilitar su entendimiento, hemos realizado un análisis comparativo de dichos resultados. En la tabla III.3.3.2c. mostramos resumidamente las especies dominantes de radio para las cuatro aguas, en función de un conjunto discreto de distintos valores del pH. De su lectura puede fácilmente deducirse que aunque la concentración de sulfatos influye en la mayor o menor presencia de la especie  $Ra^{2+}$ , para pH 4, las especies dominantes en disolución son las mismas para todas las aguas aquí estudiadas.

Parámetros	Agua prepotable				Normativa
	P2	P3	P4	P5	
pH	7.2	7.7	8.0	7.5	6.5-9.5
C. E. (20 °C) (mScm <sup>-1</sup> )	1.32	0.615	0.455	0.696	<2.5
R.S. (110 °C) (mgL <sup>-1</sup> )	1010	411	298	439	<1500
Carbonatos (mgL <sup>-1</sup> )	<1	<1	<1	<1	-
Bicarbonatos (mgL <sup>-1</sup> )	380.8	329.5	236.8	336.8	-
Cloruros (mgL <sup>-1</sup> )	89.4	32.6	18.4	53.9	<200
Sulfatos (mgL <sup>-1</sup> )	159.83	22.31	25.69	40.58	<250
Nitratos (mgL <sup>-1</sup> )	15.27	29.15	26.10	<0.01	<50
Nitritos (mgL <sup>-1</sup> )	0.03	<0.01	0.02	<0.01	<0.1
Sodio (mgL <sup>-1</sup> )	80.20	25.8	30.40	55.80	<150
Potasio (mgL <sup>-1</sup> )	4.33	2.2	1.35	1.61	<12
Calcio (mgL <sup>-1</sup> )	73.69	74.22	45.57	46.47	<100
Magnesio (mgL <sup>-1</sup> )	90.96	30.56	22.65	43.90	<50
Dureza (mgL <sup>-1</sup> CaCO <sub>3</sub> )	557.87	310.84	206.83	296.45	-
Hierro (mgL <sup>-1</sup> )	0.03	0.01	0.02	0.04	<0.2
Manganeso (mgL <sup>-1</sup> )	0.45	0.01	0.01	0.37	<0.05
Aluminio (mgL <sup>-1</sup> )	0.05	0.02	0.03	0.02	<0.2

Tabla III.3.3.2a. Características físico químicas de las aguas prepotables P2, P3, P4 y P5, así como los valores máximos permitidos para aguas potables según legislación española (BOE, 2003). C.E.: conductividad eléctrica; R.S.: residuo seco.

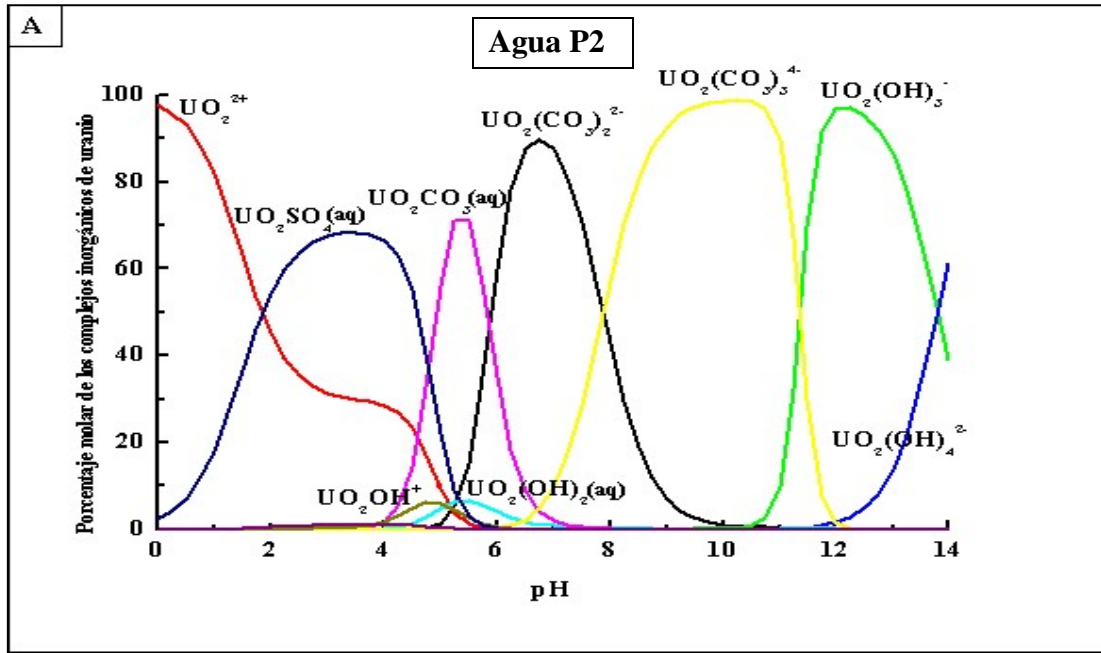


Figura III.3.3.2A. Especificación química del uranio respecto al pH para el agua P2.

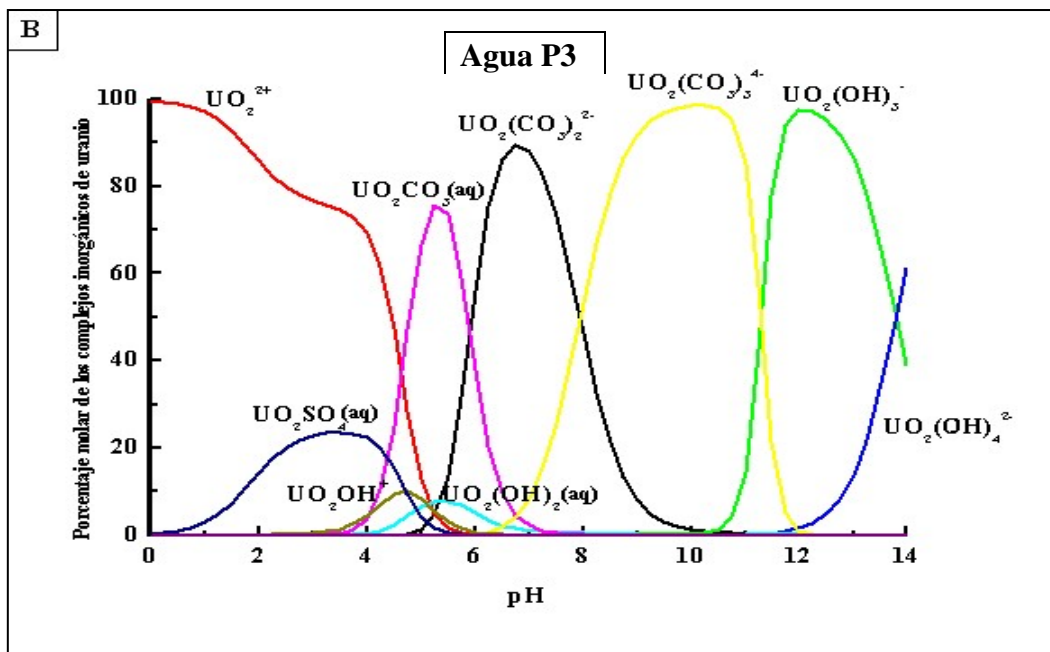


Figura III.3.3.2B. Especificación química del uranio respecto al pH para el agua P3.

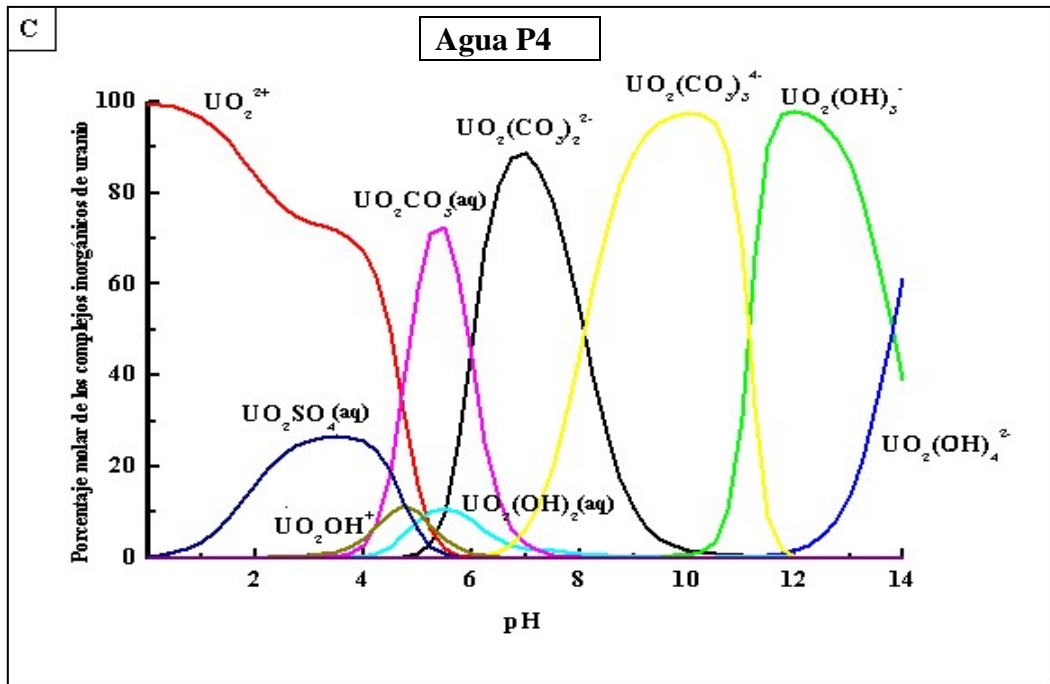


Figura III.3.3.2C. Especiación química del uranio respecto al pH para el agua P4.

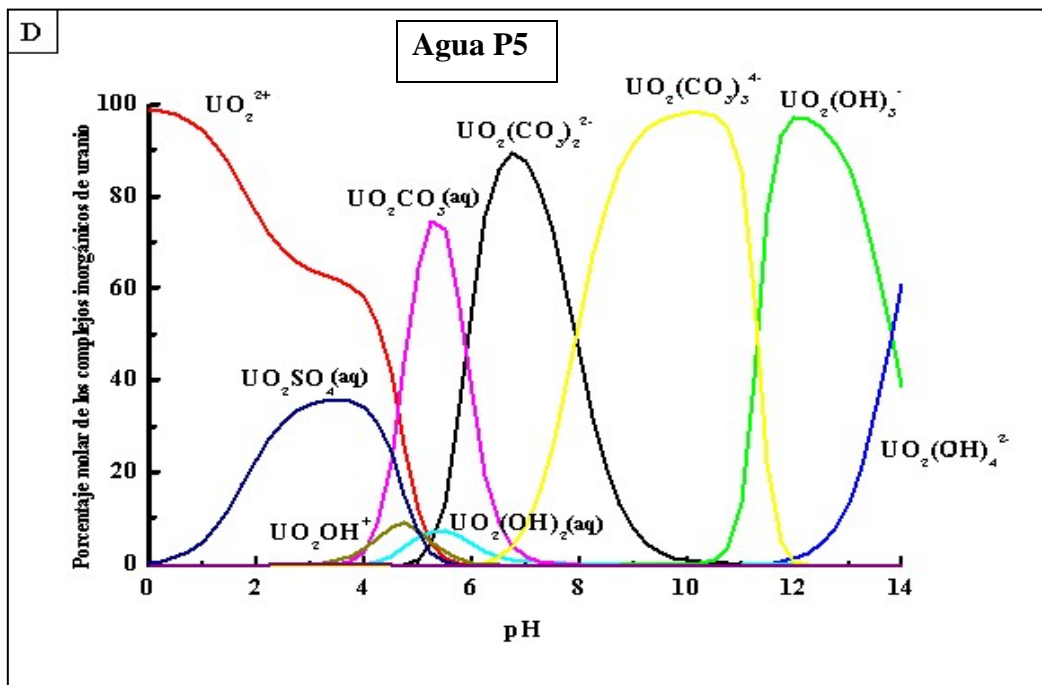


Figura III.3.3.2D. Especiación química del uranio respecto al pH para el agua P5.

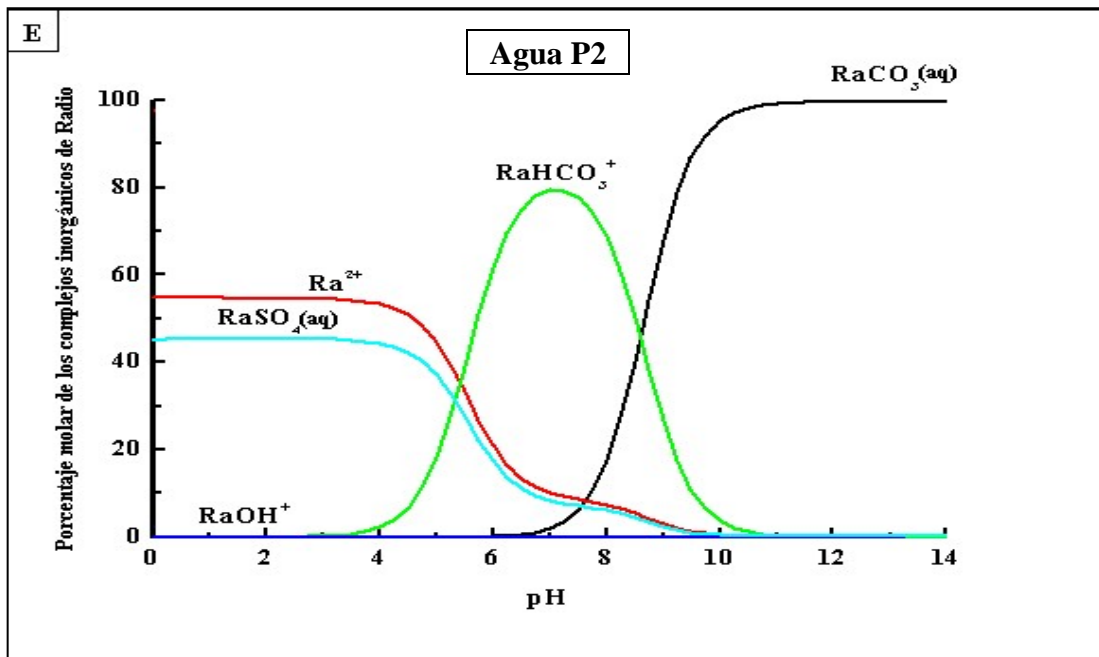


Figura III.3.3.2E. Especiación química del radio respecto al pH, para el agua P2.

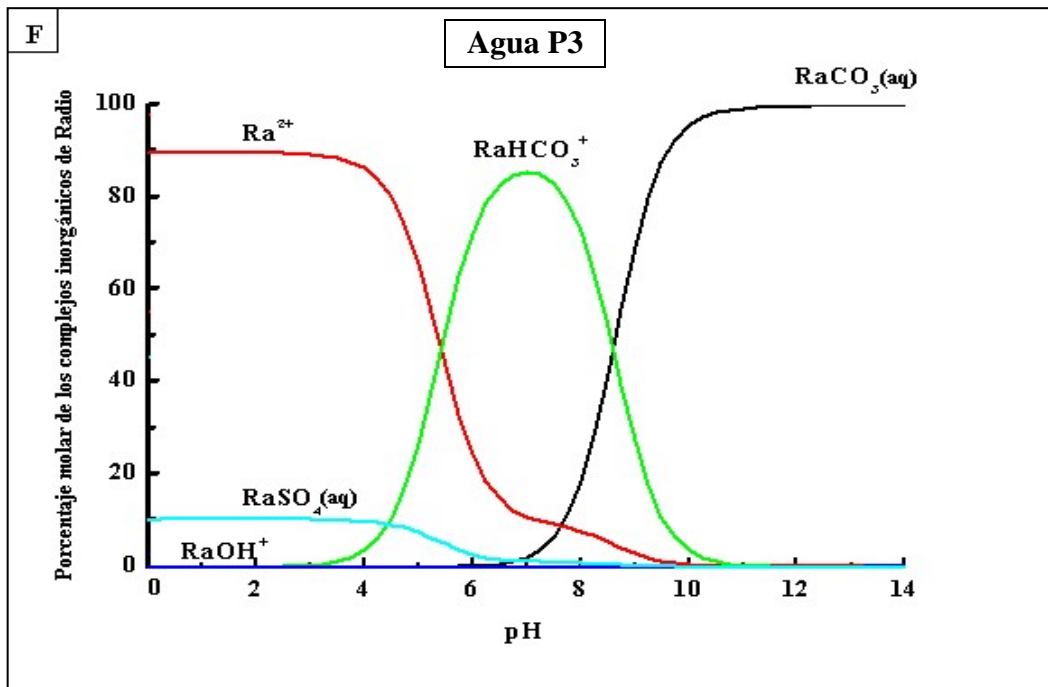


Figura III.3.3.2F. Especiación química del radio respecto al pH para el agua P3.

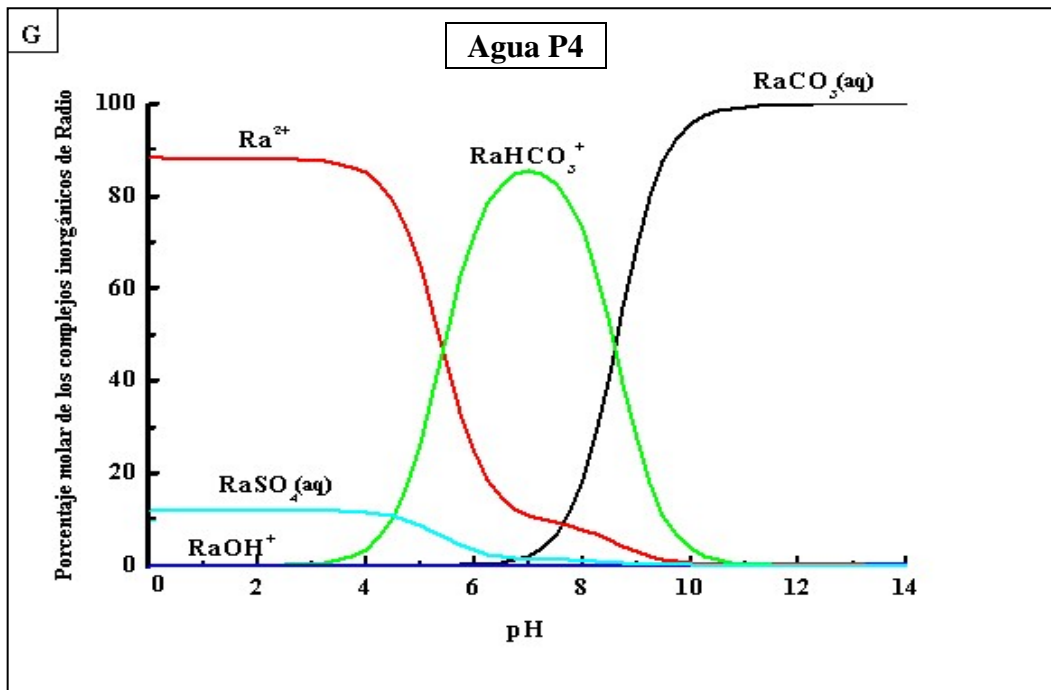


Figura III.3.3.2G. Especiación química del radio respecto al pH para el agua P4.

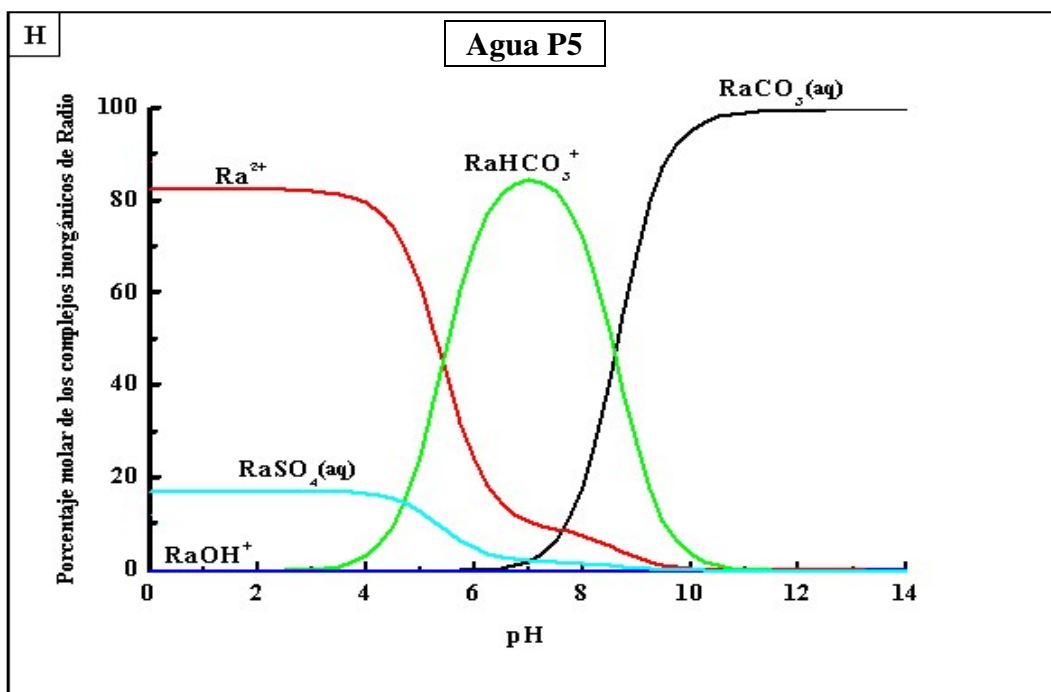


Figura III.3.3.2H. Especiación química del radio respecto al pH para el agua P5.



Aguas	pH 4	pH 6	pH 8	pH 10
<b>P2</b>	$\text{UO}_2\text{SO}_4$	$\text{UO}_2\text{CO}_3$ y $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$	$\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$	$\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$
<b>P3</b>	$\text{UO}_2^{2+}$	Idem	Idem <sup>-</sup>	Idem
<b>P4</b>	Idem	Idem	Idem <sup>-</sup>	Idem
<b>P5</b>	Idem	Idem	Idem <sup>-</sup>	Idem

Tabla III.3.3.2b. Especies de uranio dominantes en disolución en función del valor del pH para las cuatro aguas, P2 a P5, analizadas.

Aguas	pH 4	pH 6	pH 8	pH 10
<b>P2</b>	$\text{Ra}^{2+}$	$\text{RaHCO}_3^+$	$\text{RaHCO}_3^+$	$\text{RaCO}_3$
<b>P3</b>	Idem	Idem	Idem <sup>-</sup>	Idem
<b>P4</b>	Idem	Idem	Idem <sup>-</sup>	Idem
<b>P5</b>	Idem	Idem	Idem <sup>-</sup>	Idem

Tabla III.3.3.2c. Especies de radio dominantes en disolución en función del valor del pH para las cuatro aguas, P2 a P5, analizadas.

### III.3.3.3. Análisis de los resultados.

Los valores de la eficiencia porcentual de descontaminación de uranio y radio obtenidos para las aguas P2, P3, P4 y P5, tras la aplicación del procedimiento de potabilización antes descrito, ver apartado III.3.3.1., se muestran en la figura III.3.3.3a., indicados mediante A, B, C y D, respectivamente.

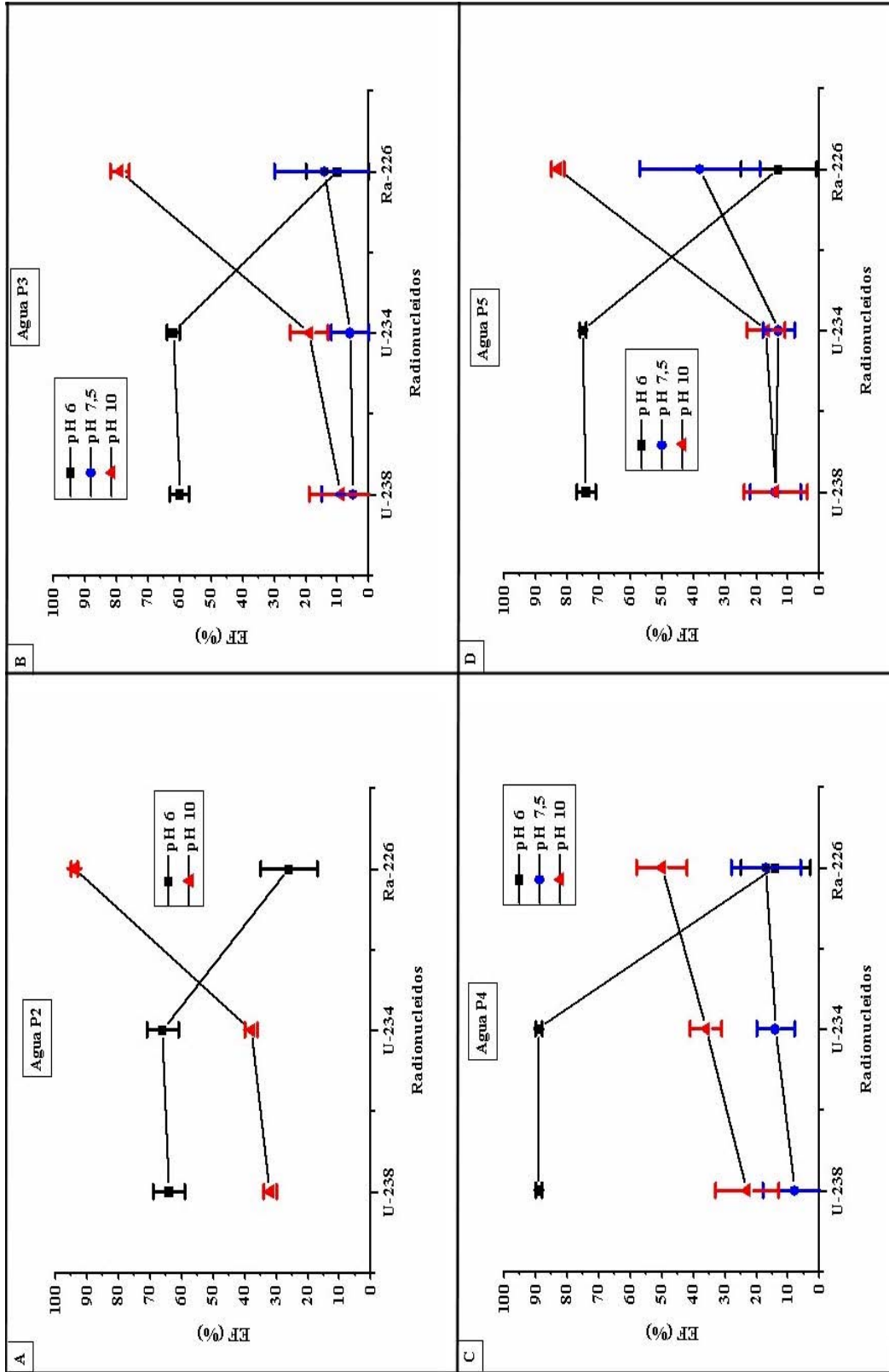


Figura III.3.3.a. Porcentajes de eliminación obtenidos, para las aguas P2, P3, P4 y P5, para los radionucleidos estudiados,  $^{238}\text{U}$ ,  $^{234}\text{U}$  y  $^{226}\text{Ra}$ , a los pH 6, 7.5 y 10. Las líneas que unen los distintos puntos se muestran para ayudar a su visualización.

Estos resultados indican que, para la eliminación de uranio, las mejores descontaminaciones se producen a pH 6. Para las aguas P2 y P3, los resultados son muy similares entre sí ( $\approx 65\%$ ) y ligeramente menores a los conseguidos con el agua P5 ( $\approx 75\%$ ). Todos ellos son inferiores a los obtenidos para el agua natural trazada P1, ( $\approx 80\%$ ). Este hecho se puede explicar basándonos en las distintas características de las aguas P1, P2, P3 y P5. En las aguas P2, P3 y P5, existe para el citado pH 6, un menor porcentaje de especies con carga superficial neta nula,  $\text{UO}_2\text{CO}_3(\text{aq})$  y  $\text{UO}_2(\text{OH})_2(\text{aq})$ , que en el caso del agua P1, por lo que la eliminación del uranio está más perjudicada que en esta última, como se puede apreciar en la tabla III.3.3.a., en la que se muestran de forma comparada el porcentaje de las especies de uranio más importantes presentes en todas las aguas estudiadas, para pH 6.

<b>Aguas estudiadas</b>	<b><math>\text{UO}_2\text{CO}_3(\text{aq})</math> (%)</b>	<b><math>\text{UO}_2(\text{OH})_2(\text{aq})</math> (%)</b>	<b><math>\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}</math> (%)</b>
<b>P1<sub>v</sub></b>	45	37	11
<b>P1<sub>i</sub></b>	39	48	6
<b>P2</b>	35	4	60
<b>P3</b>	38	5	56
<b>P4</b>	44	8	46
<b>P5</b>	38	5	56

Tabla III.3.3.a. Porcentaje de las especies más importantes presentes en disolución a pH 6, para las distintas aguas estudiadas. P1<sub>v</sub> y P1<sub>i</sub>, son el agua P1 recogida en verano e invierno, respectivamente.

Por otra parte, para el agua P4, se obtienen unas elevadas eliminaciones de los isótopos del uranio, del orden del 90 %, para pH 6. Son los mejores resultados de eliminación conseguidos para todas las aguas estudiadas. Este

hecho coincide con la mayor presencia de especies con carga superficial neta nula, la menor dureza, y la menor concentración de bicarbonatos presentes en ese agua prepotable, con respecto a las demás aguas subterráneas ensayadas, ver tablas III.3.3.2. y III.3.3.3a.

Estas mejores eliminaciones para pH 6, son debidas a que las especies predominantes en el agua sin carga superficial, son más fácilmente eliminables de ésta que las especies cargadas positiva o negativamente, ya que en el complejo proceso de formación de los correspondientes precipitados de  $\text{Al}(\text{OH})_3$  y  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , sus especies intermedias ( $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_2^{2+}$ ) neutralizan a las especies negativamente cargadas presentes en el agua (AWWA, 2002), mientras que las especies no cargadas están en disposición de ser adsorbidas por el precipitado. A pH 6, la especie negativamente cargada de uranio,  $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$ , está en disposición de ser neutralizada por las precipitadas especies intermedias de hierro y aluminio, pero al ser el uranio un componente minoritario del agua, dicha neutralización estará perjudicada por las otras especies más abundantes presentes en dicha agua.

Por otra parte, los resultados obtenidos para la eliminación de uranio para los otros valores de pH ensayados, pH 7.5 y 10, en todas las aguas objeto de nuestro estudio son los que cabría prever; es decir, peores que para el pH 6 e indiscernibles unos respecto a los otros, a excepción de los resultados obtenidos para el  $^{234}\text{U}$ , en el agua P4, en los que si se produce una diferenciación estadísticamente significativa entre ambos valores del pH. Nosotros atribuimos este resultado a un posible problema experimental puntual en estas experiencias que conlleva una infravaloración de la incertidumbre final del porcentaje de eliminación. Las eliminaciones obtenidas para pH 7.5 y 10, se deben a la adsorción de los compuestos de uranio presentes mayoritariamente en disolución,  $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$  y  $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$ , respectivamente. La adsorción por el precipitado de dichas especies está perjudicada, ya que para valores de pH básicos, los productos de hidrólisis para el aluminio y el hierro, previos a la

formación de los correspondientes precipitados son también de carga negativa,  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$  y  $\text{Fe}(\text{OH})_4^-$  (AWWA, 2002), produciéndose consiguientemente repulsiones electroestáticas entre las mismas.

Respecto a las relaciones existentes entre las eficiencias de eliminación para los dos isótopos del uranio,  $^{234}\text{U}$  y  $^{238}\text{U}$ , cabe destacar que aunque en algunos casos se aprecia un ligero incremento de este valor para el  $^{234}\text{U}$  con respecto al  $^{238}\text{U}$ , estadísticamente dichos resultados son indiscernibles, tal y como se puede apreciar en la tabla III. 3.3.3b., en la que se muestra la razón entre eficiencias de eliminación para dichos radionucleidos. Resultado este que es coherente con el hecho de que la mayor o menor eficiencia de eliminación del agua, depende de las características químicas del elemento a eliminar, en este caso del uranio, y no de sus propiedades físicas, como es su composición isotópica nuclear.

	<b>pH</b>	<b>Agua P2</b>	<b>Agua P3</b>	<b>Agua P4</b>	<b>Agua P5</b>
<b>Eficiencias</b> $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$	6	1.03±0.01	1.03±0.01	1.00±0.01	1.01±0.01
	7.5	-	1.20±6.00	1.75±3.06	0.93±0.44
	10	1.19±0.01	2.11±2.82	1.57±0.33	1.21±0.77

Tabla III.3.3.3b. Relación existentes entre las eficiencias de eliminación para los radionucleidos  $^{234}\text{U}$  y  $^{238}\text{U}$ , para los distintos pHs y aguas de estudio.

Por otra parte, los resultados obtenidos para el  $^{226}\text{Ra}$ , indican que se produce una mayor eficiencia de eliminación para el pH 10, que para los valores de pH inferiores ensayados, pH 6 y 7.5. Este hecho es debido a que la especie  $\text{RaCO}_3(\text{aq})$  es la que más eficazmente se adsorbe en el precipitado a pH 10, ya que para los otros dos pHs, se producen repulsiones electroestáticas entre las especies intermedias cargadas positivamente de aluminio e hierro y la especie de radio presente en disolución a estos pHs, fundamentalmente el  $\text{RaHCO}_3^+$ .

Los mejores resultados se obtienen para el agua P2 ( $\approx 90\%$ ), siendo las eficiencias de eliminación del mismo orden para las aguas P3 y P5 ( $\approx 80\%$ ), mientras que para el agua P4, conseguimos similares valores a los encontrados en el estudio realizado con el agua natural trazada, P1, ( $\approx 50\%$ ). Los resultados anteriormente citados nos indican que la eliminación de este radionucleido viene condicionada por la presencia de cationes alcalinotérreos (calcio y magnesio) en el agua, al igual que de aniones como el sulfato, bicarbonato y carbonato, que intervienen en los procesos de adsorción y/o de coprecipitación del radio. Las anteriores relaciones, entre parámetros físico químicos y el porcentaje de eliminación obtenido para el radio serán estudiadas en el apartado siguiente.

Por último, en la tabla III.3.3.3c. se resumen los resultados más importantes encontrados en el estudio llevado a cabo para las aguas P2, P3, P4 y P5. En ella se muestra, en la columna de "antecedentes", los índices radiactivos globales alfa total y beta total, así como los niveles de actividad para los isótopos más importantes de uranio y radio que poseían dichas aguas cuando se realizó un primer estudio sobre las mismas, entre 1994 y 1997 (Baeza, 1995). En la columna de "agua prepotable", se muestran los niveles radiactivos que poseen las aguas antes de aplicarles los dos procesos de potabilización ensayados. Al comparar estos con sus valores previos (antecedentes), observamos que éstos son muy parecidos para el caso de las aguas P3 y P5, mientras que para el agua P2 se ha producido una disminución bastante acusada en todos los valores de actividad de los radionucleidos naturales estudiados, debido según nuestra opinión, a efectos de dilución habidos por aportes de lluvia pocas fechas antes de realizar su muestreo. En esta tabla también se puede apreciar la efectividad, que en términos de porcentaje de eliminación tienen los tratamientos que hemos aplicado a las diferentes aguas. Como conclusión debemos destacar que la introducción exclusiva de hipoclorito sódico en el proceso de postcloración, para las aguas

estudiadas, no influye en la disminución de la actividad específica de las mismas, por lo que las aguas prepotables y las aguas ya potabilizadas para su uso corriente por la correspondiente población, presentan la misma actividad específica.

Aguas	Parámetros radiactivos	Actividades (mBqL <sup>-1</sup> )		Eliminaciones (%)	
		Antecedentes	Agua prepotable	Proceso Población	Proceso Optimizado
P2	$\alpha_{total}$	22000±1000	9466±303	-	-
	$\beta_{total}$	12500±2500	7531±179	-	-
	<sup>234</sup> U	17000±1500	9070±1450	0	(66±5) %, pH 6, sulfato férrico
	<sup>238</sup> U	20400±1700	9540±1080	0	(64±5) %, pH 6, sulfato férrico
	<sup>226</sup> Ra	1510±90	718±54	0	(94±1) %, pH 10, sulfato férrico
	$\alpha_{total}$	-	129±32	-	-
P3	$\beta_{total}$	-	80±21	-	-
	<sup>234</sup> U	160±9	103±4	0	(62±2) %, pH 6, sulfato férrico
	<sup>238</sup> U	24±2	22±1	0	(60±3) %, pH 6, sulfato férrico
	<sup>226</sup> Ra	19±1	12±1	0	(79±3) %, pH 10, sulfato férrico
	$\alpha_{total}$	-	83±16	-	-
	$\beta_{total}$	-	74±14	-	-
P4	<sup>234</sup> U	-	105±5	0	(89±1) %, pH 6, sulfato férrico
	<sup>238</sup> U	-	13±1	0	(89±1) %, pH 6, sulfato férrico
	<sup>226</sup> Ra	-	1.7±0.2	0	(50±8) %, pH 10, sulfato férrico
	$\alpha_{total}$	740±90	579±48	-	-
P5	$\beta_{total}$	280±100	363±28	-	-
	<sup>234</sup> U	260±30	200±12	0	(75±1) %, pH 6, sulfato férrico
	<sup>238</sup> U	54±5	37±4	0	(74±3) %, pH 6, sulfato férrico
	<sup>226</sup> Ra	314±25	144±22	0	(83±2) %, pH 10, sulfato férrico

Tabla III.3.3.3c. Resumen de los niveles de actividad cuantificados y eliminaciones obtenidas para las aguas P2, P3, P4 y P5.



III.3.3.4. Influencia de los parámetros físico químicos en la descontaminación radiactiva del agua.

Para clarificar el significado de los resultados obtenidos en el estudio sobre la eliminación de los contenidos radiactivos naturales presentes en las aguas anteriormente analizadas, hemos establecido una serie de correlaciones entre algunos de los parámetros físico químicos, que hemos ido mencionando en el citado estudio, frente al porcentaje de eliminación radiactiva lograda para los radionucleidos estudiados, a los pHs en los que se maximiza el porcentaje de eliminación de éstos, pH 6 para el caso del uranio y pH 10 para el caso del radio.

Así pues, hemos analizado las relaciones existentes entre el residuo seco y el porcentaje de eliminación y entre la conductividad y el porcentaje de eliminación, obteniéndose los valores que se muestran a continuación:

$$\% \text{Elim. } ^{226}\text{Ra} = (52 \pm 16) + (0.045 \pm 0.013) \times \text{residuo seco (mgL}^{-1}) \quad r = 0.760 \quad \text{(III.2)}$$

$$\% \text{Elim. } ^{238}\text{U} = (83 \pm 15) - (0.021 \pm 0.012) \times \text{residuo seco (mgL}^{-1}) \quad r = -0.527 \quad \text{(III.3)}$$

$$\% \text{Elim. } ^{234}\text{U} = (83 \pm 7) - (0.018 \pm 0.006) \times \text{residuo seco (mgL}^{-1}) \quad r = -0.736 \quad \text{(III.4)}$$

$$\% \text{Elim. } ^{226}\text{Ra} = (46 \pm 18) + (40 \pm 10) \times \text{Conductividad (mScm}^{-1}) \quad r = 0.801 \quad \text{(III.5)}$$

$$\% \text{Elim. } ^{238}\text{U} = (86 \pm 17) - (19 \pm 10) \times \text{Conductividad (mScm}^{-1}) \quad r = -0.547 \quad \text{(III.6)}$$

$$\% \text{Elim. } ^{234}\text{U} = (85 \pm 8) - (16 \pm 5) \times \text{Conductividad (mScm}^{-1}) \quad r = -0.769 \quad \text{(III.7)}$$

Como se puede observar en las expresiones anteriores, de forma general la eliminación del  $^{226}\text{Ra}$  esta beneficiada por la presencia de sales y sólidos disueltos en las aguas, mientras que para los radionucleidos  $^{238}\text{U}$  y  $^{234}\text{U}$ , dicha presencia les afecta negativamente. Así, la ordenada en el origen de todas estas ecuaciones nos está indicando la mínima eliminación capaz de conseguirse para el caso del radio, que se encuentra en torno al 50%, y la máxima eliminación esperable para el uranio, aproximadamente un 85%. Estas deducciones son necesarias corroborarlas a partir del análisis de otros

parámetros más singulares, ya que la conductividad y el residuo seco son indicativos generales de la presencia de sólidos y sales disueltas, pudiendo estar enmascarándose la presencia de otros factores importantes. Es por ello que, hemos así mismo estudiado la influencia que sobre la eliminación de los radionucleidos  $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{238}\text{U}$  y  $^{234}\text{U}$  ejercen las concentraciones de calcio y magnesio, expresando éstas en forma de dureza ( $\text{mgL}^{-1}$  de  $\text{CaCO}_3$ ), mediante un ajuste lineal según las siguientes expresiones:

$$\% \text{Elim. } ^{226}\text{Ra} = (41 \pm 18) + (0.103 \pm 0.025) \times \text{dureza}(\text{mgL}^{-1} \text{ de } \text{CaCO}_3) \quad r = 0.824 \quad (\text{III.8})$$

$$\% \text{Elim. } ^{238}\text{U} = (91 \pm 17) - (0.055 \pm 0.023) \times \text{dureza}(\text{mgL}^{-1} \text{ de } \text{CaCO}_3) \quad r = -0.641 \quad (\text{III.9})$$

$$\% \text{Elim. } ^{234}\text{U} = (87 \pm 8) - (0.042 \pm 0.010) \times \text{dureza}(\text{mgL}^{-1} \text{ de } \text{CaCO}_3) \quad r = -0.818 \quad (\text{III.10})$$

Como se puede apreciar, las eliminaciones de los radionucleidos están correlacionados con la dureza del agua que se está tratando, influyendo ésta de una forma positiva para el radionucleido  $^{226}\text{Ra}$ , y negativa para la eliminación de los radionucleidos  $^{238}\text{U}$  y  $^{234}\text{U}$ , siendo de nuevo deducibles a partir de estas ecuaciones, los resultados de eliminación mínima para el radio y máximas para el uranio antes citados.

Por otra parte, hemos también realizado un ajuste lineal de los porcentajes de eliminación obtenidos con respecto a la concentración de bicarbonatos existentes en las aguas analizadas, obteniéndose las ecuaciones que se muestran a continuación:

$$\% \text{Elim. } ^{226}\text{Ra} = (-17 \pm 3) + (0.293 \pm 0.005) \times \text{bicarbonatos}(\text{mgL}^{-1}) \quad r = 0.999 \quad (\text{III.11})$$

$$\% \text{Elim. } ^{238}\text{U} = (127 \pm 24) - (0.172 \pm 0.038) \times \text{bicarbonatos}(\text{mgL}^{-1}) \quad r = -0.850 \quad (\text{III.12})$$

$$\% \text{Elim. } ^{234}\text{U} = (111 \pm 4) - (0.120 \pm 0.007) \times \text{bicarbonatos}(\text{mgL}^{-1}) \quad r = -0.987 \quad (\text{III.13})$$

Los resultados de estas correlaciones lineales son de una relativamente alta calidad, lo que nos indica que la concentración de los bicarbonatos es el parámetro limitante a la hora de obtener las mejores o peores eliminaciones de los radionucleidos aquí sistemáticamente estudiados. Concretamente, la

presencia de bicarbonatos ayuda a la eliminación del  $^{226}\text{Ra}$  y perjudica a la eliminación de los radioisótopos del uranio,  $^{238}\text{U}$  y  $^{234}\text{U}$ .

Se puede pues concluir, que la presencia de sales y de sólidos en el agua, así como de los aniones bicarbonato y de cationes como el calcio y el magnesio benefician la eliminación del radio de las mismas. De hecho, para pH 10, la presencia en el agua de los compuestos de carbonato cálcico ( $\text{CaCO}_{3(\text{aq})}$ ) y de carbonato magnésico ( $\text{MgCO}_{3(\text{aq})}$ ), juegan un papel fundamental en la adsorción de la especie minoritaria de radio ( $\text{RaCO}_{3(\text{aq})}$ ). Esta relación entre las citadas especies es principalmente debida a la similitud química que existe para los diversos cationes alcalinotérreos.

Por otra parte, para el uranio, a pH 6, hemos simulado en la tabla III.3.3.4., utilizando las bases de datos EQ3/6 (Wolery, 1992) y WATEQ4F (Ball, 1991), la influencia que la mayor o menor presencia de los bicarbonatos en las aguas tienen sobre el equilibrio existente entre las diferentes especies de uranio,  $\text{UO}_2\text{CO}_{3(\text{aq})}$ ,  $\text{UO}_2(\text{OH})_{2(\text{aq})}$ ,  $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$  y  $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$ , presentes en el agua, asumiendo que todos los demás parámetros físico químicos permanecen constantes. Así, en ella se puede apreciar como a medida que aumenta la concentración de bicarbonatos en el agua, también lo hace la presencia porcentual de las especies cargadas negativamente. Consecuentemente, las especies neutras están en menor proporción que las de carga superficial negativa, y por lo tanto la adsorción está progresivamente perjudicada.

Bicarbonatos (M)	% de especies predominantes			
	$\text{UO}_2\text{CO}_3(\text{aq})$	$\text{UO}_2(\text{OH})_2(\text{aq})$	$\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$	$\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$
$5 \times 10^{-4}$	35	52	5	$1.5 \times 10^{-3}$
$5 \times 10^{-3}$	40	6	53	0.2
$5 \times 10^{-2}$	0.7	0.1	90	3
0.5	0.6	$8.3 \times 10^{-3}$	75	24
5	$1.8 \times 10^{-2}$	$2.6 \times 10^{-6}$	23	76

Tabla III.3.3.4. Influencia de la concentración de bicarbonatos en el porcentaje de las especies predominantes de uranilo en un agua.

### III.3.3.5. Desequilibrio isotópico entre el $^{234}\text{U}$ y el $^{238}\text{U}$ .

Para finalizar el estudio sobre las cuatro aguas naturales que hemos analizado con profundidad en este apartado, hemos creído conveniente poner de manifiesto el hecho que se produce en algunas de ellas, referente al desequilibrio isotópico existente entre los radioisotopos  $^{234}\text{U}$  y  $^{238}\text{U}$ . Este fenómeno es muy frecuente en las aguas subterráneas, presentándose con mayor o menor intensidad dependiendo de una serie de factores, como la litología de la zona, la profundidad del acuífero, la temperatura del agua, etc. Aunque el  $^{234}\text{U}$  y el  $^{238}\text{U}$  pertenecen a la misma serie radiactiva, la serie radiactiva del uranio (figura III.3.3.5.), y deberían encontrarse en presumible equilibrio secular, dado sus periodos de semidesintegración, existe un fenómeno, denominado retroceso alfa, que favorece el desequilibrio. Este se origina cuando el  $^{238}_{92}\text{U}$ , se desintegra en  $^{234}_{90}\text{Th}$ , mediante la emisión de una partícula alfa. Debido al cumplimiento de la conservación de la energía, durante la citada emisión alfa, se puede producir el abandono del  $^{234}_{90}\text{Th}$  de la roca en donde se alojaba el  $^{238}_{92}\text{U}$ , y su incorporación al agua, de manera que finalmente

se transforma en este último medio en  $^{234}_{92}\text{U}$ . Así, se produce el enriquecimiento de este tipo de aguas en  $^{234}\text{U}$  frente a su contenido en  $^{238}\text{U}$  (Laul, 1992). Este fenómeno ha sido estudiado extensamente por Osmond y Cowart (Osmond, 1976) estableciendo una relación entre este desequilibrio y el contenido de uranio en las aguas.

Concretamente en nuestro caso, se muestra en la tabla III.3.3.5. la razón isotópica  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ , para las distintas aguas estudiadas, antes de realizar las experiencias de tratamiento de las mismas, y después de haberles aplicado el procedimiento de potabilización optimizado para su eliminación radiactiva. Se puede observar la existencia de desequilibrios isotópicos en tres de ellas, P3, P4 y P5, siendo dicho cociente, para el agua P2, prácticamente la unidad. Aunque, en el agua P2 la relación isotópica obtenida es prácticamente uno, existen casos descritos en la bibliografía, para los cuales dicho cociente es inferior a la unidad, siendo todos éstos para aguas con altas concentraciones de uranio (Ivanovich, 1982), como de hecho es el caso del agua P2.

Atendiendo a los resultados obtenidos se puede afirmar que, el proceso de potabilización realizado mediante ensayos de coagulación-floculación en el laboratorio, no afecta al equilibrio o desequilibrio isotópico existente entre ambos isótopos del uranio.

	<b>pH</b>	<b>Agua P2</b>	<b>Agua P3</b>	<b>Agua P4</b>	<b>Agua P5</b>
<b>Actividades</b> $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$	Original	0.95±0.18	4.68±0.28	8.10±0.73	5.40±0.66
	6	0.95±0.10	4.48±0.30	7.86±0.60	5.22±0.62
	7.5	-	4.64±0.50	7.50±0.71	5.43±0.43
	10	0.90±0.21	4.15±0.48	6.70±0.78	5.17±0.60

Tabla III.3.3.5. Razón isotópica  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  para las actividades de las aguas prepotables estudiadas.

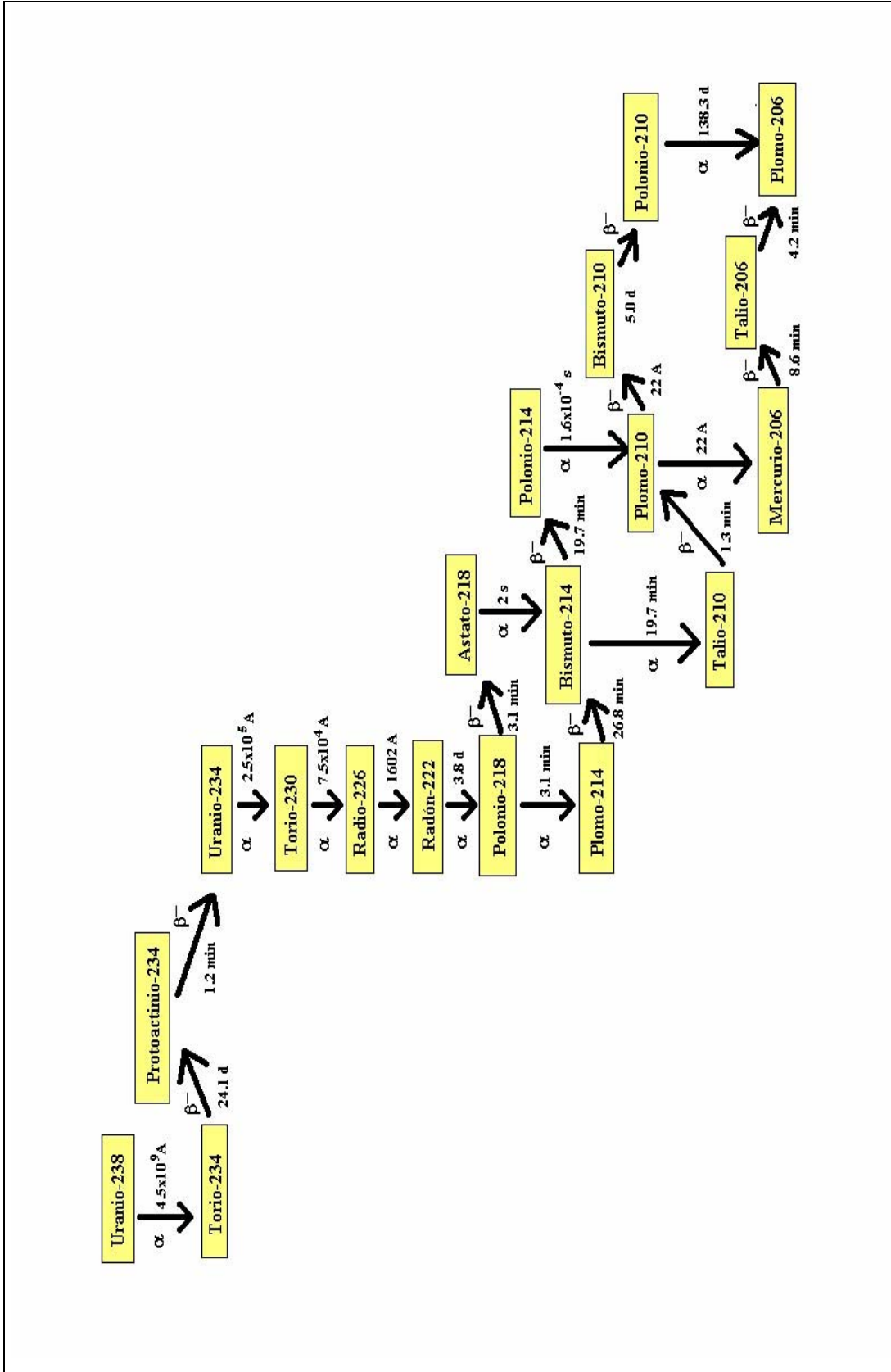


Figura III.3.3.5. Serie radiactiva de desintegración del uranio (4n+2).

### **III.4. Estudio de diversas mejoras incorporables al proceso de potabilización.**

Hasta este apartado, hemos realizado una serie de experiencias en las que hemos tratado de mejorar el proceso de coagulación-floculación para maximizar la eliminación radiactiva del uranio y radio, utilizando aguas naturales trazadas con dichos radionucleidos o con una presencia natural relativamente importante de los mismos. A continuación, y partiendo de las condiciones encontradas, como más adecuadas, hemos llevado a cabo un conjunto de experiencias del mismo tipo, pero en las que hemos introducido reactivos o tratamientos complementarios, con el fin de incrementar aún más, si eso era posible, la eficacia en la eliminación ya obtenida para dichos elementos radiactivos.

En este capítulo, se pretende pues, buscar y en su caso proponer mejoras incorporables al proceso de potabilización de las aguas. Dichas mejoras deben suponer una mayor eficiencia en la descontaminación radiactiva del agua y además, han de ser compatibles, fácilmente incorporables y económicamente viables con el proceso potabilizador calificable de estándar, logrando en cualquier caso, que las características físico químicas del agua, finalmente obtenida, se encuentren dentro de los rangos establecidos por las autoridades competentes (BOE, 2003), para poder considerar a dicha agua como química y organolépticamente potable.

Para conseguir los objetivos anteriormente señalados, hemos actuado en dos etapas fundamentales del proceso de potabilización: en la coagulación-floculación, fase química del proceso y en la etapa de filtración, mediante la utilización de distintos tipos de lechos filtrantes. Por ello, en esta parte de nuestro estudio, describimos diversos ensayos tendentes a mejorar la eliminación del uranio y radio de las aguas, empleando complementariamente el reactivo permanganato potásico ( $\text{KMnO}_4$ ), manejado frecuentemente en el

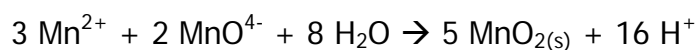
pretratamiento de las aguas y con el uso de lechos filtrantes de arena y de carbón vegetal.

### III.4.1. Utilización de reactivos químicos complementarios.

#### III.4.1.1. Permanganato potásico.

Para la extracción de determinados radionucleidos de las aguas, existen sustancias y métodos que, aunque se muestran muy efectivos, no son utilizados habitualmente en las plantas de potabilización. Este es el caso de las resinas intercambiadoras de cationes, el sulfato de bario, etc.

Dentro de los posibles reactivos a emplear, nos ha parecido interesante ensayar el uso de permanganato potásico, reactivo éste que a diferencia de los antes citados, es frecuentemente utilizado en la fase de pretratamiento del proceso de potabilización, para la eliminación del manganeso disuelto en el agua. De hecho, se ha visto que este reactivo posee una mayor eficiencia en la eliminación del manganeso y del hierro que la que tienen otros reactivos, tales como el cloro, siendo además ésta independiente del contenido de estos dos metales en el agua (Degremont, 1979). El proceso de eliminación consiste en la oxidación del manganeso bivalente a estado de oxidación tetravalente, mediante la siguiente reacción química:



Con tal fin, hemos realizado nuevos ensayos de coagulación-floculación con las aguas naturales P2, P3, P4 y P5, todas ellas como se recordará, con contenidos radiactivos naturales relativamente importantes.

#### III.4.1.1.1. Procedimiento experimental.



A las aguas P2, P3, P4 y P5, les hemos sometido a los procesos de potabilización que ya se detallaron en el apartado III.3, usando, en este caso además, permanganato potásico, con el fin de mejorar la eficiencia de la eliminación radiactiva. Este proceso se muestra de manera esquemática en la figura III.4.1.1.1. En la tabla III.4.1.1.1., se resumen las principales condiciones de trabajo utilizadas para las distintas experiencias realizadas con el uso del permanganato potásico como coadyuvante a la coagulación. La concentración de este reactivo se seleccionó a partir de los correspondientes ensayos previos llevados a cabo para cada una de las citadas aguas.

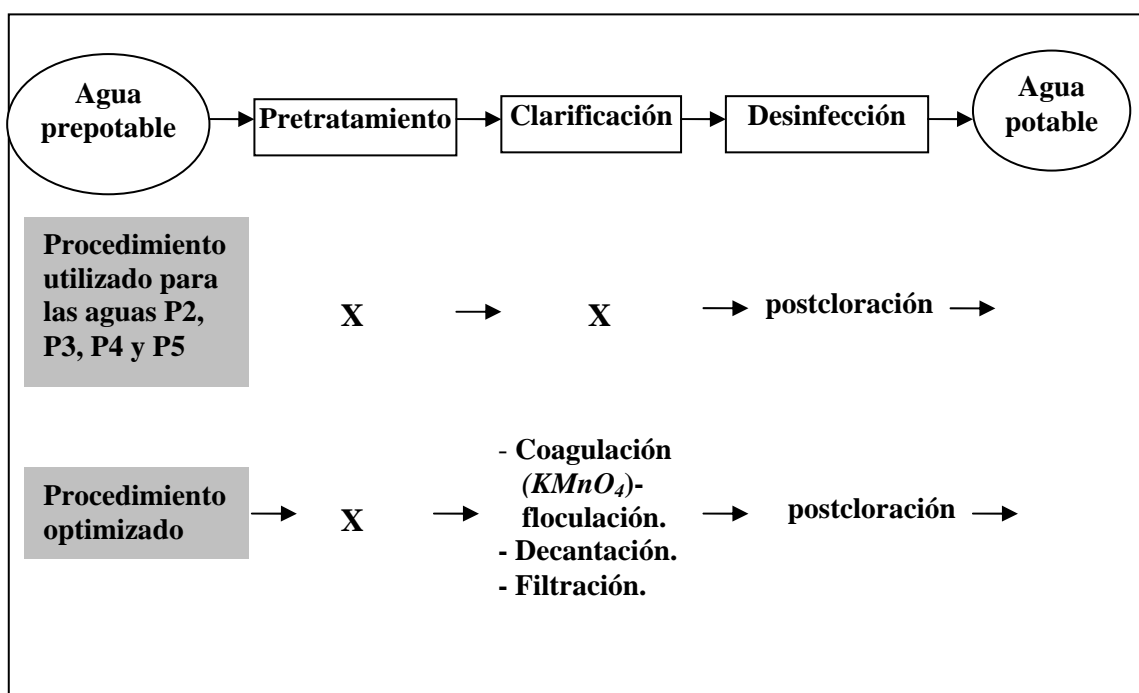


Figura III.4.1.1.1. Esquema general del tratamiento aplicado sistemáticamente a las aguas P2, P3, P4 y P5, y del tratamiento por nosotros ensayado. X: Proceso que no se realiza.

III.4.1.1.2. Análisis de los resultados.

Los resultados obtenidos para el proceso de potabilización aquí ensayado, con el cual hemos intentado mejorar el rendimiento de la extracción de uranio y radio, utilizando como reactivo complementario el permanganato potásico, se muestran, para cada una de las aguas, en las figuras III.4.1.1.2a., III.4.1.1.2b., III.4.1.1.2c. y III.4.1.1.2d. También se muestran los resultados que se obtuvieron en el capítulo III.3., con el fin de comparar ambos conjuntos de datos experimentales.

Proceso de potabilización		Agua P2	Agua P3	Agua P4	Agua P5
Clarificación	Coagulación (100 r.p.m.)	KMnO <sub>4</sub> (0.15 mgL <sup>-1</sup> )	KMnO <sub>4</sub> (0.30 mgL <sup>-1</sup> )	KMnO <sub>4</sub> (0.15 mgL <sup>-1</sup> )	KMnO <sub>4</sub> (0.20 mgL <sup>-1</sup> )
		Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> (110 mgL <sup>-1</sup> )	Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> (30 mgL <sup>-1</sup> )	Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> (30 mgL <sup>-1</sup> )	Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> (30 mgL <sup>-1</sup> )
		pH 6 y 10	pH 6, 7.5 y 10	pH 6, 7.5 y 10	pH 6, 7.5 y 10
	Floculación (20 r.p.m.)	Poliectrolito aniónico (0.25 mgL <sup>-1</sup> )			
	Decantación	Gravedad			
	Filtración	Papel de filtro convencional			
Postcloración		0.2 mgL <sup>-1</sup> Cloro residual			

Tabla III.4.1.1.1. Resumen de las condiciones empleadas en el proceso de mejora en la eliminación de los isótopos radiactivos de uranio y radio presentes en las aguas.

En todas estas figuras se pone de manifiesto que las dosis de KMnO<sub>4</sub> empleadas se muestran ineficaces para incrementar significativamente la

eliminación de los radionucleidos objeto de nuestro estudio, siendo de hecho los nuevos resultados del mismo orden de magnitud que los encontrados para el proceso de potabilización, ya ensayado en el capítulo III.3., sin la utilización de dicho reactivo. Esta afirmación se muestra de forma numérica en la tabla III.4.1.1.2. para todas las aguas estudiadas. En ella vemos el cociente entre la actividad remanente sin utilizar permanganato potásico y el obtenido empleando éste reactivo para los radionucleidos  $^{238}\text{U}$ ,  $^{234}\text{U}$  y  $^{226}\text{Ra}$ . Como de su lectura se deduce, se produce una mejora o incluso a veces un aparente empeoramiento en la eliminación de los antes citados radionucleidos, que de ser estadísticamente significativa, no supera el 20%, lo cual nos reafirma en la conclusión de la prácticamente nula contribución obtenida para las dosis de permanganato potásico ensayadas, ver tabla III.4.1.1.

<b>Razón</b> $\frac{A_R \text{ sin KMnO}_4}{A_R \text{ con KMnO}_4}$	<b>Aguas</b>	<b>pH</b>	<b><math>^{234}\text{U}</math></b>	<b><math>^{238}\text{U}</math></b>	<b><math>^{226}\text{Ra}</math></b>	
	<b>P2</b>	<b>6</b>		1.28±0.15	1.18±0.14	1.06±0.15
		<b>10</b>		1.22±0.13	1.22±0.20	1.10±0.24
	<b>P3</b>	<b>6</b>		1.31±0.08	1.30±0.14	0.90±0.15
		<b>7.5</b>		0.87±0.07	1.00±0.15	1.15±0.21
		<b>10</b>		0.97±0.07	0.91±0.12	0.96±0.17
	<b>P4</b>	<b>6</b>		0.97±0.09	0.80±0.17	1.33±0.25
		<b>7.5</b>		1.07±0.07	1.06±0.14	1.10±0.34
		<b>10</b>		1.14±0.10	1.32±0.25	0.81±0.19
	<b>P5</b>	<b>6</b>		0.92±0.06	0.92±0.13	1.09±0.23
<b>7.5</b>			1.04±0.06	1.03±0.10	0.85±0.61	
<b>10</b>			1.16±0.08	1.22±0.14	1.18±0.19	

Tabla III.4.1.1.2. Razón entre las actividades remanentes cuando no se utiliza permanganato potásico y utilizando éste, para las agua estudiadas a los distintos pHs de ensayo.

Es conocido que el dióxido de manganeso que se forma ( $\text{MnO}_2$ ), cuando se utiliza permanganato potásico, adsorbe al radio existente en disolución acuosa, a pHs básicos (Sorg, 1990). Es más, éste es el método más comúnmente utilizado para la separación radioquímica del radio (Baeza, 1998), aunque es importante destacar que en tales procedimientos es necesario que exista el suficiente manganeso, para que se produzca como precipitado óxido de manganeso. Así, para la precipitación de éste, en el método de separación radioquímica del radio, se utiliza una concentración de aproximadamente  $11 \text{ mgL}^{-1}$  de manganeso, en forma de permanganato potásico y  $17 \text{ mgL}^{-1}$  de manganeso, en forma de cloruro de manganeso. Sin embargo, para las dosis del citado reactivo comúnmente empleadas en la potabilización del agua, la cantidad formada de este precipitado y el tiempo de contacto  $\text{MnO}_2$ — $^{226}\text{Ra}$  son insuficientes para que se produzca una mejora apreciable en la eliminación de ninguno de los radionucleidos estudiados. La introducción de dosis mayores de permanganato, e incluso la adición de cantidades mayores de manganeso, para ayudar la precipitación del dióxido de manganeso, conllevaría el peligro de que el agua así tratada tendría en disolución cantidades significativas de manganeso residual, el cual es perjudicial para el ser humano, siendo de hecho estrictamente controlada su presencia, según la legislación existente para las aguas potables (BOE, 2003).

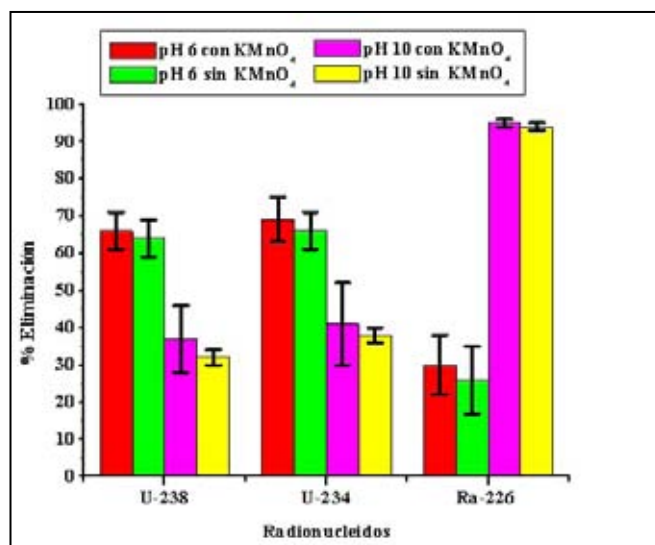


Figura III.4.1.1.2a. Resultados obtenidos para el agua P2, mediante la utilización complementaria, en el proceso de potabilización, de permanganato potásico. También se muestran, a modo comparativo, los resultados que se obtuvieron sin este reactivo (capítulo III.3.).

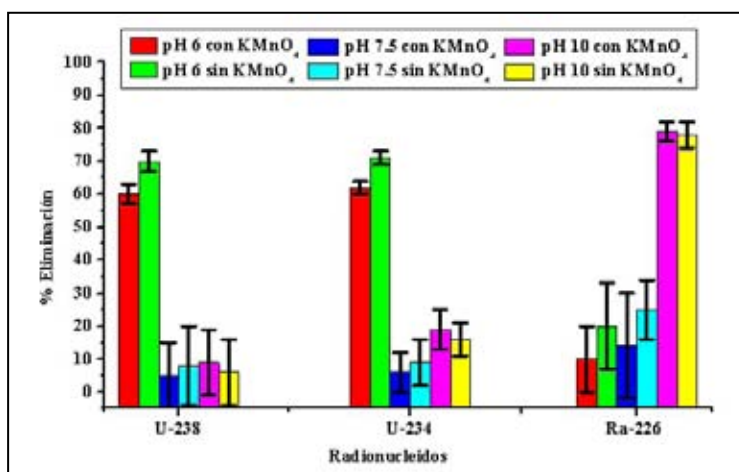


Figura III.4.1.1.2b. Resultados obtenidos para el agua P3, mediante la utilización complementaria, en el proceso de potabilización, de permanganato potásico. También se muestran, a modo comparativo, los resultados que se obtuvieron sin este reactivo (capítulo III.3.).

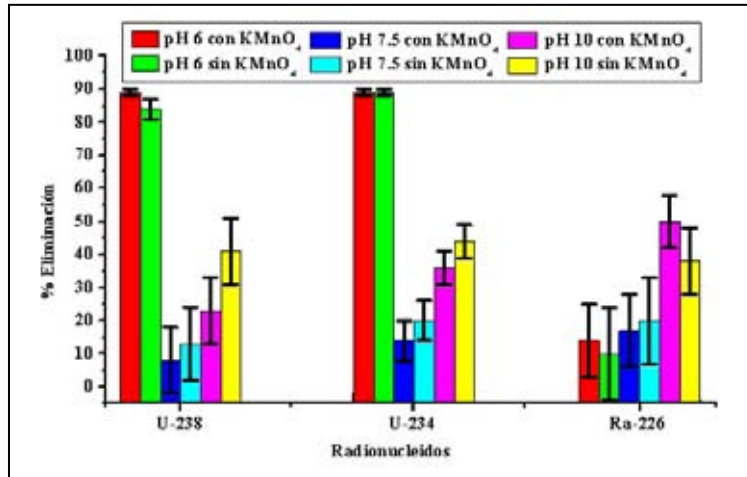


Figura III.4.1.1.2c. Resultados obtenidos para el agua P4, mediante la utilización complementaria, en el proceso de potabilización, de permanganato potásico. También se muestran, a modo comparativo, los resultados que se obtuvieron sin este reactivo (capítulo III.3.).

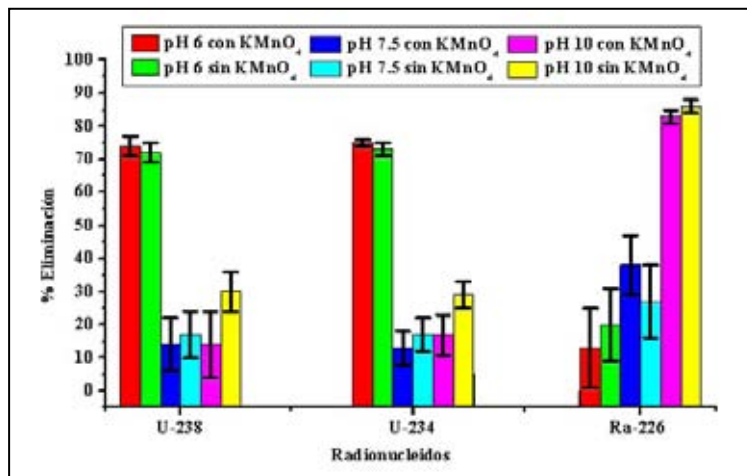


Figura III.4.1.1.2d. Resultados obtenidos para el agua P5, mediante la utilización complementaria, en el proceso de potabilización, de permanganato potásico. También se muestran, a modo comparativo, los resultados que se obtuvieron sin este reactivo (capítulo III.3.).

### III.4.2. Utilización de lechos filtrantes.

Cuando se lleva a cabo la potabilización de un agua, los principales fenómenos químicos que pueden modificar su composición físico química, se producen durante el proceso de clarificación, y más concretamente, en la etapa de coagulación-floculación. Seguidamente, en el proceso de decantación, se produce la separación entre el agua tratada y los flóculos formados. Aunque este proceso es bastante eficaz, es inevitable que los flóculos más ligeros no decanten por gravedad, siendo necesario para su eliminación un proceso posterior de filtración. Esta etapa de la clarificación, se suele realizar mediante un lecho filtrante de mayor o menor espesor que comúnmente suele ser de arena, de carbón activo granulado, de arcillas o una mezcla de éstos. Se suele utilizar la filtración sobre este tipo de lechos, cuando la cantidad de materia que debe retenerse es grande y la dimensión de sus partículas es relativamente pequeña.

Efectivamente, para que una filtración de este tipo sea eficaz, es preciso que los materiales a eliminar puedan penetrar profundamente dentro del lecho y no bloquearlo en su superficie. Por otra parte, es muy importante que el o los materiales que componen el lecho, se elijan cuidadosamente tanto por su granulometría, como en su altura de capa, de forma que el filtrado produzca la calidad deseada para el agua.

Para asegurar una buena filtración, el filtro debe reunir numerosas condiciones. Por ello, no existe un filtro universal, sino filtros especialmente adaptados a cada uno de los problemas que se plantean.

En el presente apartado, hemos analizado la influencia que poseen, sobre determinados radionucleidos característicos de una presencia radiactiva anómala de origen natural en un agua, dos de los principales tipos de lechos filtrantes que se suelen utilizar en las plantas potabilizadoras: los de arena y los de carbón.

### III.4.2.1. Lechos filtrantes de arena.

El método más extendido para la filtración del agua tratada procedente de la etapa de decantación, es la utilización de lechos filtrantes de arena. La arena es un material relativamente fácil de conseguir y resulta más económica que otro tipo de material poroso. La arena sílicea fue el primero de los materiales utilizados en la filtración y continúa siendo hoy día el material base, en la mayor parte de los filtros que se utilizan en las plantas potabilizadoras.

Así pues, hemos pretendido comprobar el efecto que produce la utilización de la arena en el proceso de potabilización, sobre los radionucleidos naturales sistemáticamente estudiados en la presente investigación.

#### III.4.2.1.1. Procedimiento experimental.

Para simular en el laboratorio el funcionamiento de un filtro de arena, como los comúnmente empleados en las plantas de tratamiento de aguas potables, hemos utilizado una columna de diámetro 4.45 cm. Ésta la hemos rellenado con arena de sílice, de 1.2 mm de tamaño efectivo, hasta alcanzar una altura de 30 cm. A través de la misma hemos hecho fluir dos aguas: agua bidestilada y una de las aguas objeto de nuestros ensayos a lo largo de la presente investigación, el agua P2. Con el agua bidestilada hemos pretendido analizar la influencia físico química y radiactiva que ejerce la arena sobre un agua blanco como ésta. Por otra parte, el agua P2 la seleccionamos porque es la que mayor contenido de radionucleidos naturales posee, de todas las que hemos estudiado, por lo que se facilita la medida de sus actividades, y eventuales alteraciones en las muestras resultantes tras los ensayos. A ambos tipos de aguas las hemos hecho fluir por el lecho filtrante de arena, previamente acondicionadas a los valores de pH 6 y 10. Estos dos pHs se



seleccionaron con el objetivo de estudiar la influencia que ejerce el pH del agua sobre el filtro de arena y, consiguientemente, en la adsorción de los radionucleidos de uranio y radio analizados. El flujo de salida del lecho filtrante se fijó a  $0.82 \text{ Lh}^{-1}$ , caudal comúnmente utilizado en plantas potabilizadoras, adaptado a nuestras condiciones de trabajo. Un esquema general del procedimiento experimental utilizado se muestra en la figura III.4.2.1.1.

Las alícuotas obtenidas con el agua P2, para cada pH ensayado fueron: dos de 0.5 litros, y otra de 1 litro, mientras que para el agua DD (agua bidestilada), las alícuotas fueron una de medio litro y otra de 1.5 litros, tanto para pH 6 como pH 10. El objetivo de coger distintas alícuotas, cuando se hace pasar el agua por el lecho filtrante de arena, ha sido el intentar distinguir la influencia que ejerce la arena sobre el agua, por la aportación de las impurezas que posee la arena en su seno.

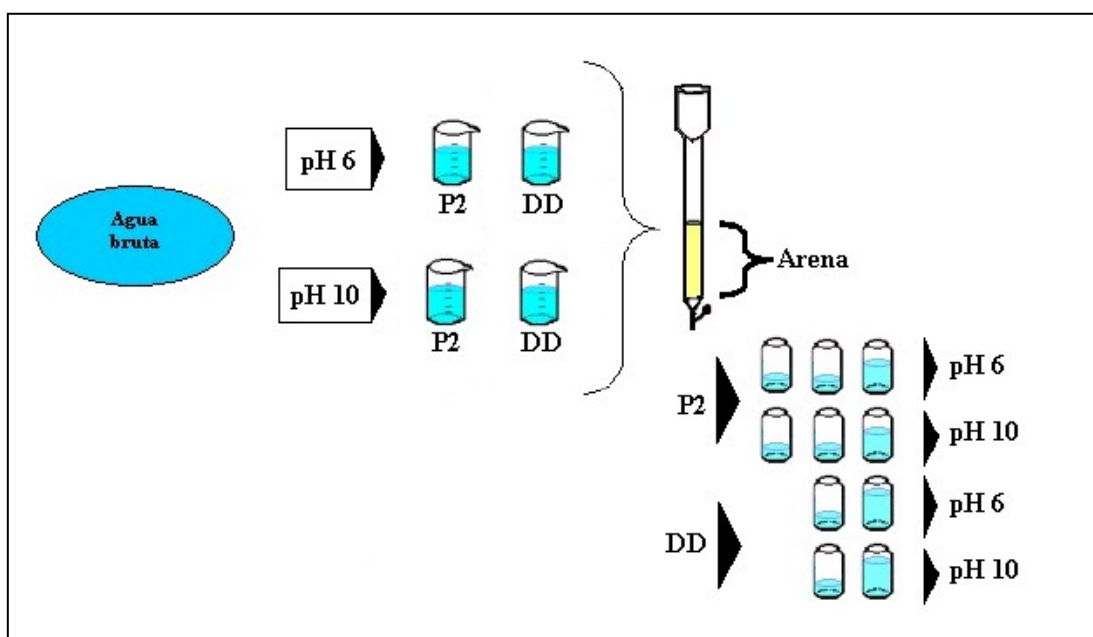


Figura III.4.2.1.1. Proceso experimental realizado con las aguas P2 y DD, en los ensayos con lechos filtrantes de arena.

#### III.4.2.1.2. Análisis de los resultados.

Inicialmente hemos efectuado un análisis físico químico del agua bidestilada antes de su paso por el lecho filtrante de arena y después del mismo, para los distintos pHs ensayados, ver tabla III. 4.2.1.2a. En esta tabla se puede apreciar que no existen diferencias significativas entre estas tres alícuotas para este tipo de agua, siendo las pequeñas diferencias encontradas debidas a la alteración experimental del pH de trabajo, debido sin duda a la pequeña disolución de materias que están contenidas en la arena.

Los resultados obtenidos para el contenido radiactivo natural del agua bidestilada (DD), tras su paso por el lecho filtrante, se muestran en la tabla III.4.2.1.2b. Estos resultados se expresan en forma de actividades presentes en el agua tras su paso por la columna de arena, para los radionucleidos  $^{234}\text{U}$ ,  $^{238}\text{U}$  y  $^{226}\text{Ra}$ . Estos resultados nos indican que la arena aporta al agua una muy pequeña cantidad de uranio y radio, que es más significativa cuando se analiza la primera alícuota que fluye por la misma, ya que es cuando se produce la mayor limpieza superficial de la arena. Por otra parte, vemos que el acondicionamiento del agua a distintos valores del pH no produce una diferencia significativa en los citados resultados. Por ultimo, aunque parece existir en algunos casos, un aparente desequilibrio entre los isótopos de uranio, no puede afirmarse estadísticamente su existencia, ya que las incertidumbres asociadas a dichas actividades están claramente solapadas.

<b>Parámetros</b>	<b>Agua DD (original)</b>	<b>Agua DD (pH 6)</b>	<b>Agua DD (pH 10)</b>
<b>pH</b>	7.5	6.5	8.0
<b>C.E. a 20 °C (<math>\mu\text{Scm}^{-1}</math>)</b>	3	6	9
<b>R. S. a 110 °C (<math>\text{mgL}^{-1}</math>)</b>	<1	<1	<1
<b>Carbonatos (<math>\text{mgL}^{-1}</math>)</b>	<1	<1	<1
<b>Bicarbonatos (<math>\text{mgL}^{-1}</math>)</b>	7	7.3	7.3
<b>Cloruros (<math>\text{mgL}^{-1}</math>)</b>	7	2.8	4.3
<b>Sulfatos (<math>\text{mgL}^{-1}</math>)</b>	<0.1	0.93	0.53
<b>Nitratos (<math>\text{mgL}^{-1}</math>)</b>	<0.1	1.09	0.02
<b>Nitritos (<math>\text{mgL}^{-1}</math>)</b>	<0.02	<0.01	0.02
<b>Sodio (<math>\text{mgL}^{-1}</math>)</b>	2	0.3	4.0
<b>Potasio (<math>\text{mgL}^{-1}</math>)</b>	0.04	0.14	0.06
<b>Calcio (<math>\text{mgL}^{-1}</math>)</b>	5.9	2.28	0.42
<b>Magnesio (<math>\text{mgL}^{-1}</math>)</b>	1.17	0.78	0.05
<b>Hierro (<math>\text{mgL}^{-1}</math>)</b>	<0.02	<0.012	0.02
<b>Manganeso (<math>\text{mgL}^{-1}</math>)</b>	<0.002	0.01	<0.002
<b>Aluminio (<math>\text{mgL}^{-1}</math>)</b>	0.04	<0.02	0.01

Tabla III. 4.2.1.2a. Características físico químicas del agua bidestilada antes y después de haber atravesado el lecho filtrante de arena. C.E: conductividad eléctrica; R.S.: residuo seco.

	pH	Alícuota muestreada (L)	Actividad (mBqL <sup>-1</sup> )		
			<sup>238</sup> U	<sup>234</sup> U	<sup>226</sup> Ra
Agua DD	6	0.5	1.41±0.40	2.17±0.44	1.29±0.36
		1.5	0.58±0.20	0.81±0.20	0.59±0.20
	10	0.5	0.96±0.20	1.25±0.20	2.36±0.78
		1.5	0.77±0.20	0.85±0.20	0.61±0.20

Tabla III.4.2.1.2b. Resultados obtenidos para el agua DD tras su paso por el lecho filtrante de arena.

Los resultados obtenidos para el agua P2, se muestran en la tabla III.4.2.1.2c. Estos resultados vienen expresados en forma de porcentajes de la actividad retenida por la arena, para los radionucleidos <sup>234</sup>U, <sup>238</sup>U y <sup>226</sup>Ra.

Para el caso del uranio, se aprecia que a pH 6 se produce una relativa retención inicial de éste, que desaparece inmediatamente al aumentar el volumen de agua que atraviesa el lecho filtrante de arena. Sin embargo, para pH 10, en ningún momento se produce una retención significativa de uranio por parte de la arena. Estos resultados indican que la arena tiene una pequeña afinidad, rápidamente saturable, por alguna o todas las especies de uranio presentes en el agua a pH 6,  $\text{UO}_2\text{CO}_3(\text{aq})$  y  $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$ , mientras que para la especie dominante a pH 10,  $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$ , los poros que posee la arena no presentan el tamaño adecuado para su retención.

El comportamiento del radio a su paso por el lecho filtrante es bien diferente al del uranio, ya que se produce una elevada retención de éste para todas las alícuotas muestreadas a los valores de pH de 6 y 10. Este hecho indica que el proceso de adsorción es muy eficaz, independientemente del pH, para cualquiera de las dos especies de radio existentes de forma prioritaria en cada caso en el agua:  $\text{RaHCO}_3^+$  o  $\text{RaCO}_3(\text{aq})$ . Este resultado nos está indicando

que el paso del agua por el lecho filtrante de arena es un buen complemento al proceso de coagulación-floculación, para incrementar la descontaminación radiactiva del radio, para el valor de pH 6 en el que está desfavorecida dicha eliminación durante la citada fase de la potabilización.

	pH	Alícuota muestreada (L)	% Retención en la arena		
			<sup>238</sup> U	<sup>234</sup> U	<sup>226</sup> Ra
Agua P2	6	0.5	31±7	34±7	94±1
		0.5	27±9	27±9	90±1
		1	5±10	5±10	87±2
	10	0.5	2±11	2±11	98±1
		0.5	7±11	4±11	96±1
		1	11±12	14±12	95±1

Tabla III.4.2.1.2c. Resultados obtenidos para el agua P2 tras su paso por el lecho filtrante de arena.

#### III.4.2.2. Lechos filtrantes de carbón.

Los materiales adsorbentes se caracterizan por fijar en su superficie moléculas que se encuentran en disolución. La eficiencia de la adsorción depende de varios factores (Degremont, 1979):

- a) De la superficie específica del material adsorbente.
- b) De la concentración de la sustancia adsorbida.
- c) Del tiempo de contacto entre el adsorbente y el adsorbato.
- d) De la energía de enlace adsorbente-adsorbato.

La superficie específica de un material adsorbente, es una de las principales características que define el poder adsorbente de dicha sustancia. Los adsorbentes naturales (arcillas, zeolitas, etc.) tienen menores superficies ( $50$  a  $200 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ ) que otros adsorbentes, como los carbones activados que pueden llegar hasta  $1000$ - $1500 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ . Estas grandes superficies específicas, se consiguen mediante técnicas apropiadas, de activación química o térmica, y explican el porqué de su utilización en el tratamiento de las aguas. Esta propiedad es la responsable de que, dependiendo del adsorbente que se esté utilizando, se produzca de forma más o menos rápida su saturación. Los carbones activados, son adsorbentes generales en los cuales se fijan la mayoría de las moléculas orgánicas y las menos polares. Además, se fijan bien las moléculas pesadas, los compuestos aromáticos, los hidrocarburos sustituidos, etc.

En particular, el uso de adsorbentes como los carbones activados, en instalaciones de tratamientos de aguas, permiten obtener aguas de gran pureza (Degremont, 1979). Por ejemplo, este tipo de carbones se han empleado en la eliminación de compuestos orgánicos disueltos y metales pesados al nivel de trazas (Tai, 1999; Serpieri, 2000), así como en la eliminación de sustancias inorgánicas responsables de la eutrofización de las aguas (Ahsan, 2001).

Para su utilización, el carbón activado se puede presentar de dos formas: en polvo y en grano. El uso de un tipo u otro depende principalmente de las necesidades del proceso en el que éstos se deban emplear. Así, el carbón en polvo se presenta en forma de partículas con tamaños comprendidos entre  $10$  y  $50 \mu\text{m}$  y, generalmente se aplica en combinación con los tratamientos de clarificación. Por otra parte, el carbón en grano, se dispone en forma de lecho filtrante, a través del cual fluye el agua a tratar. Ésta es limpiada de las impurezas que contiene mediante una extracción metódica, en la que el agua se va encontrando con las fracciones del carbón menos saturadas y por lo tanto las más activas.

Las distintas formas que existen de reducir la dosis que recibe una población debido a la ingesta de aguas, han sido analizadas exhaustivamente por Smith y colaboradores (Smith, 2002). Existen métodos y sustancias muy específicas para la eliminación de diversos radionucleidos del agua (Molero, 1995; Smith, 1998), así como materiales adsorbentes que han sido tradicionalmente empleados en la eliminación de radioisótopos de aguas altamente contaminadas por su uso en centrales nucleares, o de lagos y ríos contaminados por un accidente como el ocurrido en Chernobyl (Harjula, 1994; Orechovska, 1999).

También se ha utilizado el carbón activo en la eliminación de contaminantes radiactivos como, por ejemplo, el  $^{60}\text{Co}$  (Flores, 1998)  $^{131}\text{I}$  y  $^{106}\text{Ru}$  (Tsarik, 1983), consiguiéndose buenos resultados en la mayoría de los casos. Por otro lado, Rivera-Utrilla y colaboradores, estudiaron la adsorción de los radionucleidos cesio, talio, estroncio y cobalto sobre estos carbones (Rivera-Utrilla, 1984; Rivera-Utrilla y Ferro-garcía, 1986), y Flores y colaboradores (1998) usaron un carbón vegetal tratado de diferentes formas, para eliminar  $^{60}\text{Co}$  en disoluciones acuosas. En todos estos estudios se obtuvieron buenos resultados.

Como hemos señalado, la principal propiedad relativa a la adsorción que presentan los carbones activados, está fundamentada en la elevada porosidad de este material, que le confiere su gran área superficial, destacando normalmente por el gran número de microporos que suelen poseer. Además, otra propiedad que interesa en este tipo de materiales, es su acción catalítica y, más concretamente, la reacción de oxidación del agua con el cloro libre, siendo su uso muy recomendado cuando existe un tratamiento de cloración excesivo, ya que así se evita la formación de compuestos clorados en disolución, que tienen carácter cancerígeno.

En el presente apartado de nuestro estudio pretendemos valorar las cualidades que posee un carbón vegetal concreto, en la eliminación de

radioisótopos naturales presentes en disolución en el agua. Dicho carbón, fue fabricado en Extremadura (España), a partir de madera de eucalipto (Pastor-Valle, 2000). Este tipo de carbón vegetal es un producto intermedio en la producción de carbón activado, mediante la posterior activación física y térmica de sus materiales lignocelulósicos, siendo por lo tanto este carbón vegetal más barato que el correspondiente carbón activado. Nuestro objetivo, ha sido comprobar la eficacia de descontaminación que proporciona el uso como adsorbente del carbón más elemental que se puede utilizar. Para ello, hemos realizado una serie de experiencias diseñadas para analizar las propiedades adsorptivas de este carbón, en función distintas variables. Así, inicialmente hemos llevado a cabo diversos estudios sobre un agua natural trazada, para después, a partir de las conclusiones extraídas, aplicarlas a un agua con contenidos radiactivos de origen natural relativamente altos.

#### III.4.2.2.1. Caracterización físico química y radiológica de las aguas de trabajo.

Con el fin de controlar la mayor cantidad de parámetros posibles, para la mejor interpretación de los resultados que obtengamos, realizamos previamente la caracterización físico química y radiológica de las aguas a ensayar. Los resultados obtenidos para dichas características físico químicas de las dos aguas estudiadas, P1, agua de origen superficial, y P2, agua de origen subterráneo, se mostraron en las tablas III.2.3.1a. (apartado III.2.) y III.3.3.2a. (apartado III.3.), respectivamente.

#### III.4.2.2.2. Caracterización del carbón.

Se ha llevado a cabo una caracterización física, química elemental, química cuantitativa elemental y radiactiva del carbón. Dicha caracterización fue realizada gracias a la colaboración con el Departamento de Química Inorgánica



en la Facultad de Formación del Profesorado de la Universidad de Extremadura. En el apéndice B.2. se muestran los métodos de análisis que se utilizaron para realizar dicha caracterización.

Los resultados obtenidos se muestran en la tabla III.4.2.2.2. A partir de ellos puede indicarse que el carbón utilizado posee un alto contenido de carbono (fijo y elemental), y un bajo contenido en cenizas y oxígeno. Dentro de su composición estructural, el oxígeno está formando estructuras tipo éter, del mismo tipo que los encontrados para carbonizados preparados a partir de jara (Pastor-Villegas, 1999). La estructura microporosa del carbón está principalmente formada por microporos estrechos ( $W_{DR}(CO_2) > W_{DR}(N_2)$ ), siendo el volumen de éstos de  $W_{DR}(CO_2) = 0.225 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ , y el volumen de microporos anchos de  $W_{DR}(N_2) = 0.165 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ . El área superficial equivalente tiene un valor de  $387 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ , estimada mediante la adsorción de  $N_2$  a 77 K. Este área es relativamente pequeña al compararla con las áreas que suelen poseer los carbones activados. Por último, la estructura no microporosa de este carbón destaca por su alto valor del volumen acumulado de macroporos ( $V_{ma} = 0.661 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ ) y mesoporos ( $V_{me} = 0.203 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ ).

Al ser bajas las concentraciones de materia inorgánica, léase cenizas, y el contenido de oxígeno, la estructura microporosa va a ser la principal responsable de la adsorción de los radionucleidos por el carbón.

#### III.4.2.2.3. Agua natural (P1) trazada.

En este apartado hemos estudiado la influencia que ciertos parámetros tienen sobre la eliminación de los radionucleidos adicionados a un agua natural, cuando se utiliza un lecho filtrante de carbón. En todas estas experiencias cabe destacar que se utilizaron las disoluciones trazadoras descritas en el apartado III.2.1.3.

<b>Composición física básica (% en peso de base seca)</b>	Materia volátil	6.89
	Cenizas	2.88
	Carbón fijado	90.23
<b>Composición química elemental (% en peso de base seca)</b>	C	92.46
	H	0.74
	N	0.38
	O <sub>dif</sub>	3.54
<b>Volumen de poros (cm<sup>3</sup>g<sup>-1</sup>)</b>	W <sub>DR</sub> (CO <sub>2</sub> )	0.255
	W <sub>DR</sub> (N <sub>2</sub> )	0.165
	V <sub>ma</sub>	0.661
	V <sub>me</sub>	0.203
<b>Área superficial específica (m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>)</b>	S <sub>BET</sub> (N <sub>2</sub> )	387
<b>Composición de los principales radioisotopos naturales (Bqkg<sup>-1</sup>)</b>	<sup>226</sup> Ra ( <sup>214</sup> Pb, <sup>214</sup> Bi)	<3.8
	<sup>228</sup> Ac	<5.6
	<sup>40</sup> K	110±30
<b>Composición química cuantitativa elemental (PPM)</b>	Potasio	3848.0
	Sodio	1345.0
	Calcio	854.5
	Fósforo	322.1
	Magnesio	207.1
	Aluminio	133.9
	Litio	122.2
	Azufre	84.1

Tabla III.4.2.2.2. Caracterización física, química elemental, química cuantitativa elemental y radiactiva del carbón vegetal estudiado.

#### III.4.2.2.3.1. Optimización del pH inicial del agua y de la masa de carbón.

##### III.4.2.2.3.1a. Procedimiento experimental.

A un volumen de 10 litros del agua natural P1<sub>v</sub>, le adicionamos las disoluciones ácidas trazadoras, denominadas Patrón 1 y Patrón 2 (ver apéndice D), que contenían los radionucleidos <sup>233</sup>U y <sup>226</sup>Ra, obteniéndose como resultado una actividad específica final de  $6.0 \pm 0.2$  y  $47 \pm 4$  BqL<sup>-1</sup>, respectivamente. La mezcla resultante, se dejó agitando durante 12 horas aproximadamente, para asegurarnos de su completa homogeneización. A continuación, se tomaron diez alícuotas de un litro cada una, a las cuales se les ajustamos su pH mediante la utilización de hidróxido sódico y/o ácido clorhídrico, hasta valores finales de: 4 (a dos de ellas), 6 (a tres de ellas), 8 (a tres de ellas) y 10 (a dos de ellas). Cada una de estas alícuotas se hicieron fluir por una columna de carbón, de diámetro 4.45 cm, que se preparó añadiendo una cantidad conocida de carbón, 15, 30 y 60 gramos, previo lavado del mismo con agua bidestilada. Cada alícuota de la muestra fluyó por la respectiva columna a un flujo constante de 10.5 mLmin<sup>-1</sup> ( $t_{\text{contacto}} = 95$  min.), y la recogimos en su correspondiente recipiente de polietileno, previo paso por un filtro de papel de filtro de laboratorio, para eliminar del agua así tratada el posible incorporación de pequeñas partículas de carbón. Las muestras resultantes se analizaron por espectrometría gamma y alfa. Este proceso se describe de forma esquemática en la figura III.4.2.2.3.1a.

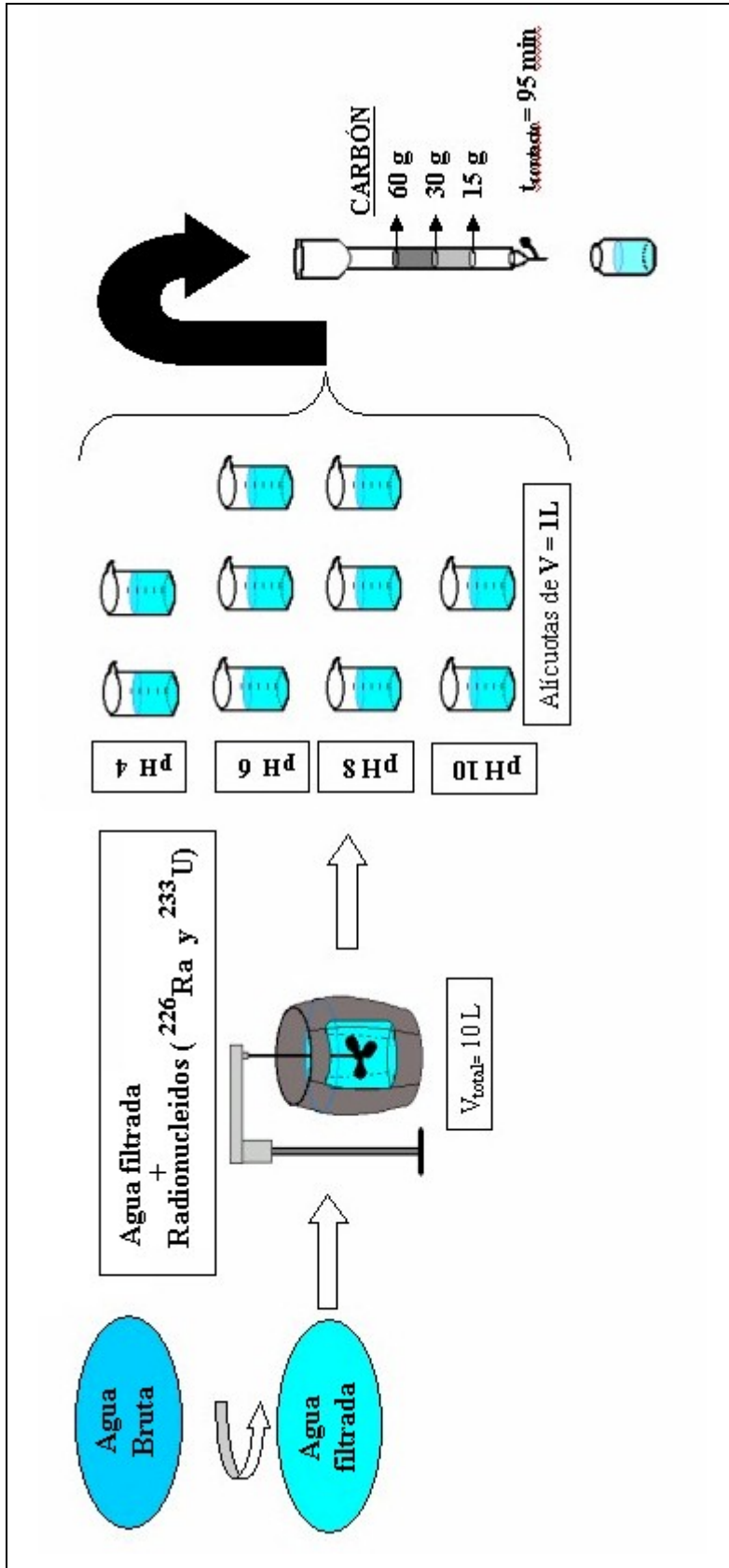


Figura III.4.2.2.3.1a. Experiencias realizadas para encontrar los valores óptimos del pH inicial del agua y de la masa de carbón a utilizar para maximizar la eliminación de los radionucleidos  $^{233}\text{U}$  y  $^{226}\text{Ra}$ .

III.4.2.2.3.1b. Análisis de los resultados.

Las alteraciones experimentadas por el pH inicial del agua P1<sub>v</sub> en función del valor de dicho pH y de la masa de carbón utilizada, se muestran resumidamente en la tabla III.4.2.2.3.1b<sub>1</sub>. A partir de ella podemos deducir que cuando el agua ensayada fluye por un lecho filtrante de carbón se altera, como en principio era esperable, el pH inicial del agua, debido a la adsorción por el carbón de diversos cationes presentes en la misma. Así, las aguas que tenían pHs ácidos, incrementaron su valor en una o dos unidades, mientras que para pHs básicos, las modificaciones de dicho pH inicial fueron prácticamente inapreciables. Este comportamiento muestra el carácter básico del carbón, cuyo pH es de 9.5.

<b>M1 (15 g)</b>		<b>M2 (30 g)</b>		<b>M3 (60 g)</b>	
<b>pH inicial</b>	<b>pH final</b>	<b>pH inicial</b>	<b>pH final</b>	<b>pH inicial</b>	<b>pH final</b>
4	6.0-6.5	4	6.5-7	4	-
6	7	6	7-7.5	6	7
8	8	8	8	8	8
10	10	10	10	10	-

Tabla III.4.2.2.3.1b<sub>1</sub>. Modificaciones producidas en el pH inicial de la muestra tras su paso por el carbón.

Por su parte, los resultados obtenidos en la eliminación efectiva para el isótopo del uranio estudiado, <sup>233</sup>U, se muestran en la tabla III.4.2.2.3.1b<sub>2</sub>. En ella se resumen los valores experimentales obtenidos en forma de porcentajes de eliminación, en función del pH inicial del agua y de la masa de carbón utilizada. Todos los porcentajes de eliminación, EF (%), fueron calculados mediante la expresión III.1. (apartado III.2.3.2.2.)

Para facilitar el análisis de las contribuciones que sobre la eliminación del uranio tienen de forma independiente el pH y la masa de carbón, hemos representado gráficamente los resultados mostrados en la tabla III.4.2.2.3.1b<sub>2</sub>, para cada una de las precitadas variables: pH y masa de carbón. Véanse las figuras III.4.2.2.3.1b<sub>1</sub> y III.4.2.2.3.1b<sub>2</sub>, respectivamente.

pH masa de carbón (g)	4	6	8	10
<b>15</b>	78±2	89±1	30±5	10±8
<b>30</b>	76±2	80±2	26±6	31±4
<b>60</b>	-	92±1	13±8	-

Tabla III.4.2.2.3.1b<sub>2</sub>. Porcentaje de eliminación de <sup>233</sup>U del agua P1<sub>v</sub> para los distintos valores del pH y masas de carbón estudiados.

Se puede apreciar en la figura III.4.2.2.3.1b<sub>1</sub> que existen diferencias muy significativas en el porcentaje de uranio eliminado del agua, dependiendo del pH inicial del agua ensayada. Para interpretar estos resultados, tenemos que explicar las interacciones que pueden presentarse entre el carbón vegetal y las diferentes especies que se encuentran en disolución.

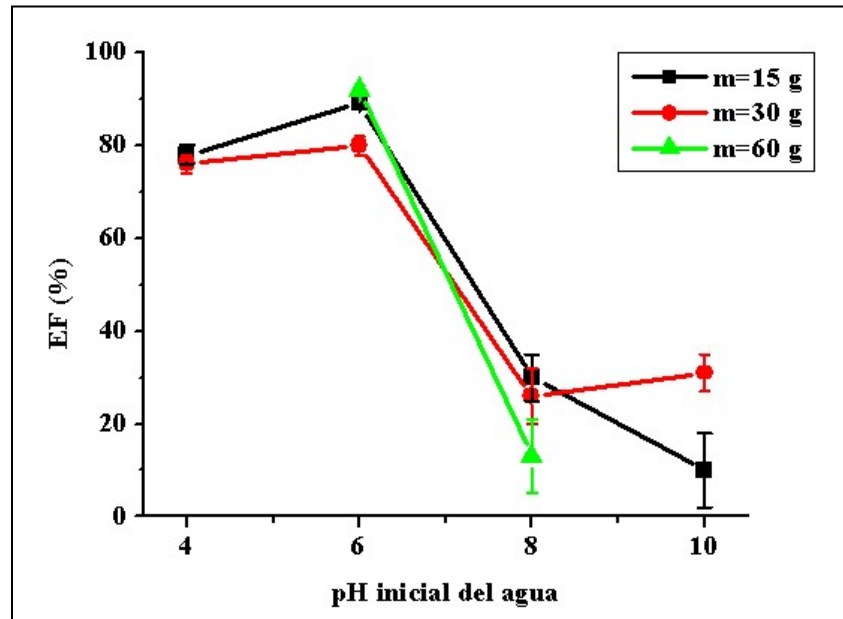


Figura III.4.2.2.3.1b<sub>1</sub>. Representación gráfica de las eliminaciones obtenidas para el  $^{233}\text{U}$  frente al pH inicial del agua utilizada.

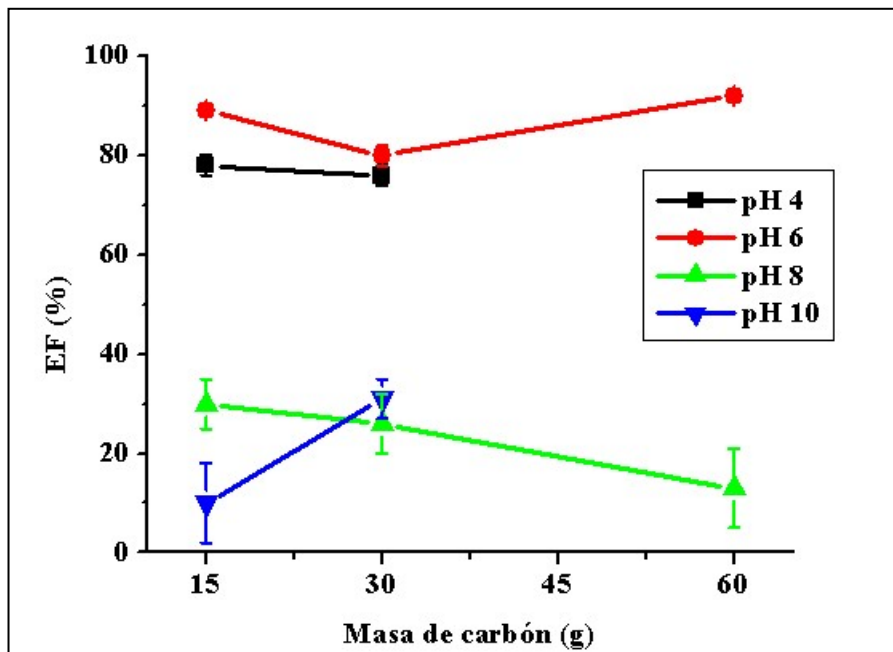


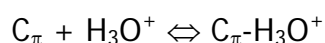
Figura III.4.2.2.3.1b<sub>2</sub>. Representación gráfica de las eliminaciones obtenidas para el  $^{233}\text{U}$  frente a la masa de carbón utilizada.

Dichas interacciones pueden ser de tipo electroestático y de tipo no electroestático. Respecto a las primeras, hemos determinado la carga superficial del carbón en función del pH, encontrando que el pH de carga de punto cero ( $\text{pH}_{\text{PZC}}$ ) del carbón vegetal es 8.5, por lo que su carga superficial es positiva para  $\text{pH} < 8.5$  y negativa a  $\text{pH} > 8.5$ . Es por ello que la adsorción de cationes mediante interacciones electroestáticas está perjudicada para  $\text{pH} < 8.5$  y beneficiada para  $\text{pH} > 8.5$ .

Por lo que respectan a las interacciones no electroestáticas, los carbones tienen propiedades superficiales básicas. Algunos autores han relacionado esta basicidad con dos tipos de interacciones (León y León, 1992):

- a) La interacción debida a la formación sobre los planos basales del carbón del complejo electrón donador/aceptor.
- b) La interacción de los grupos tipo pirona, que predominan en carbones con altos contenidos en oxígeno. La formación de estas interacciones está limitada por efectos eléctricos, electrónicos y geométricos.

Dado que el carbón objeto de nuestro estudio presenta poca concentración de oxígeno, la basicidad de dicho carbón vendrá dada por la protonación de los planos basales, según la ecuación:



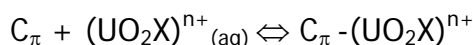
En donde  $\text{C}_\pi$  son los lugares del carbón ricos en electrones  $\pi$ .

Según esto, la presencia en disolución de altas concentraciones de protones, perjudica la adsorción de cationes sobre las regiones del carbón ricas en electrones. Qadeer y Salem estudiaron este efecto para la adsorción de distintas especies de uranio en carbones activados, concluyendo que la adsorción competitiva entre  $\text{H}_3\text{O}^+$  y  $\text{UO}_2^{2+}$  sobre el carbón depende del pH (Qadeer, 1997). Concretamente, para incrementos en el pH de la disolución de



1 hasta 4, se produce un aumento en la adsorción del  $\text{UO}_2^{2+}$  y una disminución en la adsorción de  $\text{H}_3\text{O}^+$ .

Así, se puede suponer que las interacciones que se produzcan entre el carbón y los especies presentes en disolución, serán debidas a las interacciones entre los electrones  $\pi$  del sistema aromático del carbón vegetal y los complejos inorgánicos de uranio presentes en el agua. De forma resumida, estas interacciones se pueden expresar como:



en donde  $(\text{UO}_2\text{X})_{(\text{aq})}^{n+}$  representa a los complejos inorgánicos de uranio presentes en disolución.

Para estudiar los citados complejos de uranio existentes en disolución en el agua P1<sub>v</sub>, dependiendo del valor de su pH, hemos elaborado el correspondiente diagrama de especiación a partir de las bases de datos EQ 3/6 (Wolery, 1992) y WATEQ4F (Ball, 1991). Los resultados obtenidos se muestran en la figura III.4.2.2.3.1b<sub>3</sub>. En ella vemos que la especie dominante depende estrechamente del pH de trabajo. Concretamente éstas son: el  $\text{UO}_2\text{SO}_{4(\text{aq})}$ , para pH 4; el  $\text{UO}_2\text{CO}_{3(\text{aq})}$  y el  $\text{UO}_2(\text{OH})_{2(\text{aq})}$ , para pH 6; el  $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$ , para pH 8; y el  $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$  y el  $\text{UO}_2(\text{OH})_3^-$  para pH 10. A pH 4 y a pH 6, el carbón adsorbe eficazmente a las especies  $\text{UO}_2\text{SO}_{4(\text{aq})}$  y  $\text{UO}_2\text{CO}_{3(\text{aq})}$ , respectivamente, debido a que no existen interacciones repulsivas que lo perjudiquen. Las interacciones que se establecen entre estas especies y el carbón son del tipo no electrostático, siendo esta la explicación por la que el carbón elimina eficazmente al uranio a pHs débilmente ácidos. Por el contrario, para los valores de pH 8 y 10, se deben producir repulsiones electrostáticas entre el carbón y las especies negativamente cargadas de uranio presentes en el agua, mayoritariamente a dichos pHs, perjudicando extraordinariamente su adsorción como vimos en la tabla III.4.2.2.3.1b<sub>2</sub>. y en la figura III.4.2.2.3.1b<sub>2</sub>.

Respecto a las distintas masas de carbón utilizadas, en la figura III.4.2.2.3.1b<sub>2</sub>. se puede apreciar que éstas no influyen de forma significativa en las eficiencias de eliminación obtenidas para el uranio. Este resultado indica que aunque lógicamente se produce un aumento del número de núcleos de adsorción en el carbón,  $C_{\pi}$ , cuando aumenta su masa, lo cual debería por consiguiente incrementar la eliminación de las especies de uranio en disolución, sin embargo esto no sucede, pudiendo por lo tanto concluirse que es el valor del pH del agua el factor más influyente en la adsorción, llegando de hecho a enmascarar el antes citado efecto.

Los resultados obtenidos para la eliminación de  $^{226}\text{Ra}$ , respecto al pH inicial y la masa de carbón utilizada se muestran en la tabla III.4.2.2.3.1b<sub>3</sub>., representándose en las figuras III.4.3.2.3.1b<sub>4</sub>. y III.4.3.2.3.1.b<sub>5</sub> las relaciones existentes entre el porcentaje de eliminación de  $^{226}\text{Ra}$  frente al pH inicial del agua y frente a la masa de carbón, respectivamente.

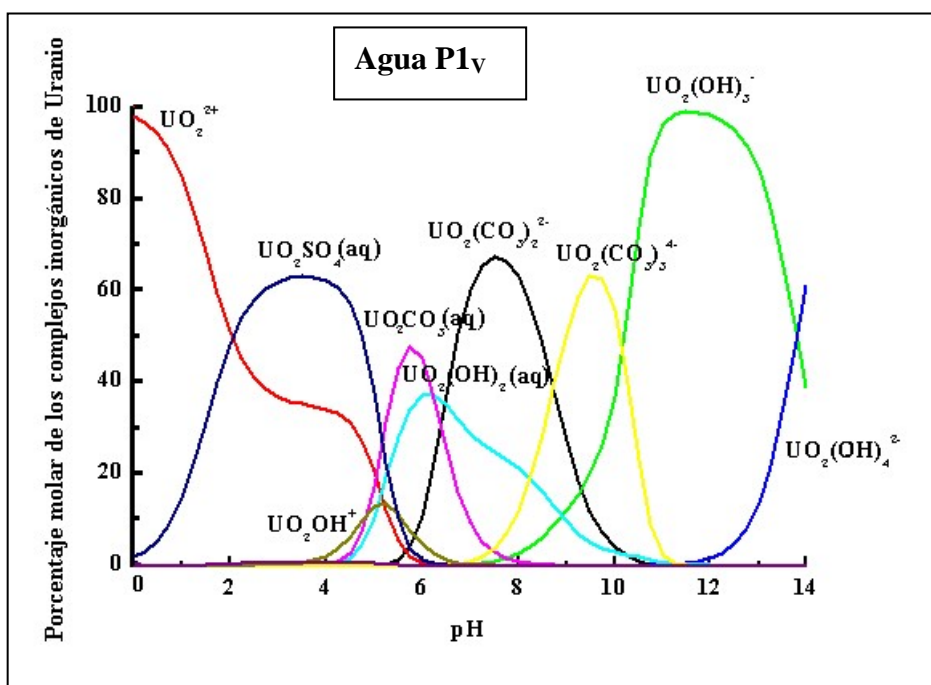


Figura III.4.2.2.3.1b<sub>3</sub>. Especiación química para el uranio existente en el agua P1v.

pH \ masa de carbón (g)	4	6	8	10
15	31±9	34±10	31±8	28±9
30	41±8	63±7	79±6	85±5
60	-	70±2	94±3	-

Tabla III.4.2.2.3.1b<sub>3</sub>. Resultados obtenidos para la descontaminación radiactiva de <sup>226</sup>Ra, expresados en porcentaje de eliminación, con respecto al pH inicial del agua y a la masa de carbón utilizada.

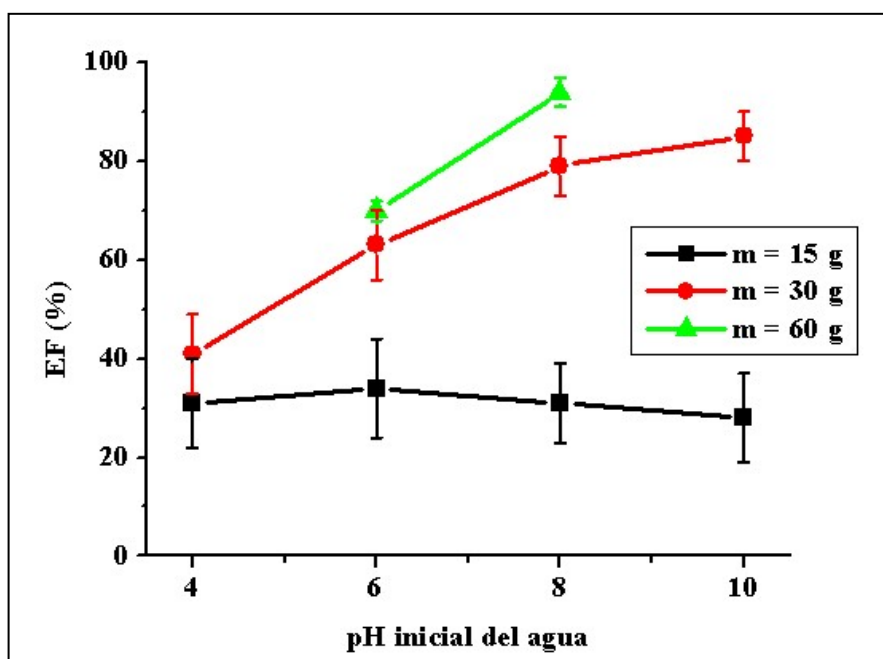


Figura III.4.2.2.3.1b<sub>4</sub>. Representación gráfica de las eliminaciones obtenidas para el <sup>226</sup>Ra frente al pH inicial del agua ensayada.

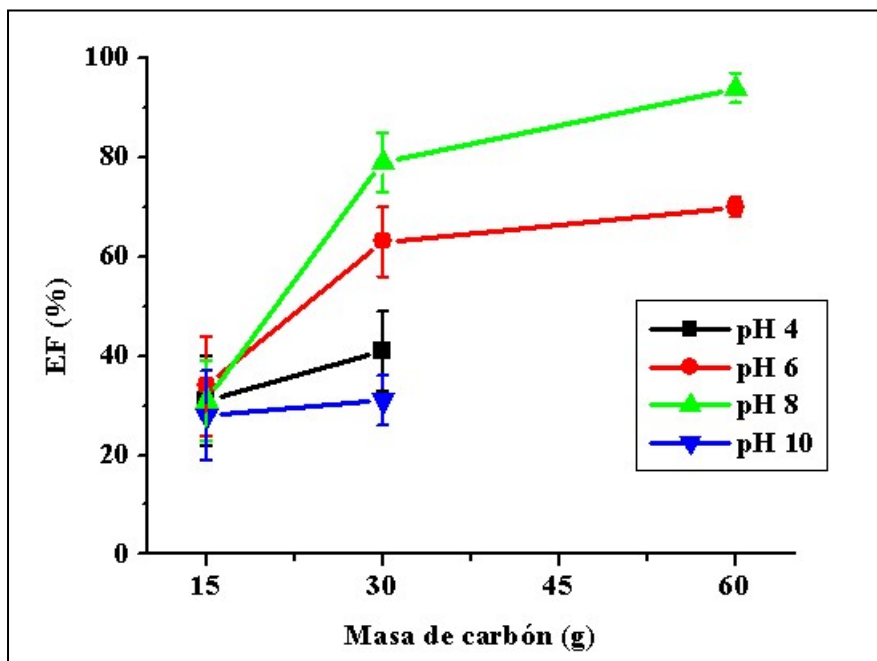


Figura III.4.2.2.3.1b<sub>5</sub>. Representación gráfica de las eliminaciones obtenidas para el  $^{226}\text{Ra}$  frente a la masa de carbón utilizada.

Los resultados obtenidos para la eliminación del  $^{226}\text{Ra}$  son radicalmente diferentes con respecto los antes mostrados para el  $^{233}\text{U}$ . En este caso, al analizar la dependencia con el pH inicial del agua, se observa que el pH básico beneficia la eliminación del  $^{226}\text{Ra}$ , excepto para la menor de las masas ensayadas, la masa de 15 gramos, para la cuál la eliminación se mantiene prácticamente constante, independientemente de dicho valor del pH inicial.

En el caso del  $^{226}\text{Ra}$ , la especie dominante en disolución en función del pH del agua, se muestra en la figura III.4.2.2.3.1b<sub>6</sub>. Este diagrama se ha realizado mediante el uso de las bases de datos EQ 3/6 y WATEQ4F. En él podemos observar como a medida que el pH se va haciendo paulatinamente más básico, se va formando la especie neutra  $\text{RaCO}_{3(\text{aq})}$ , que no está perjudicada su adsorción por fuerzas electroestáticas repulsivas, por lo que es adsorbida más eficazmente por el carbón. Este tipo de resultado se ha puesto

de manifiesto en otros estudios, utilizando un diferente tipo de adsorbente (Baeza, 2004), y para la adsorción de  $^{85}\text{Sr}$  sobre carbón (Baeza, 2000).

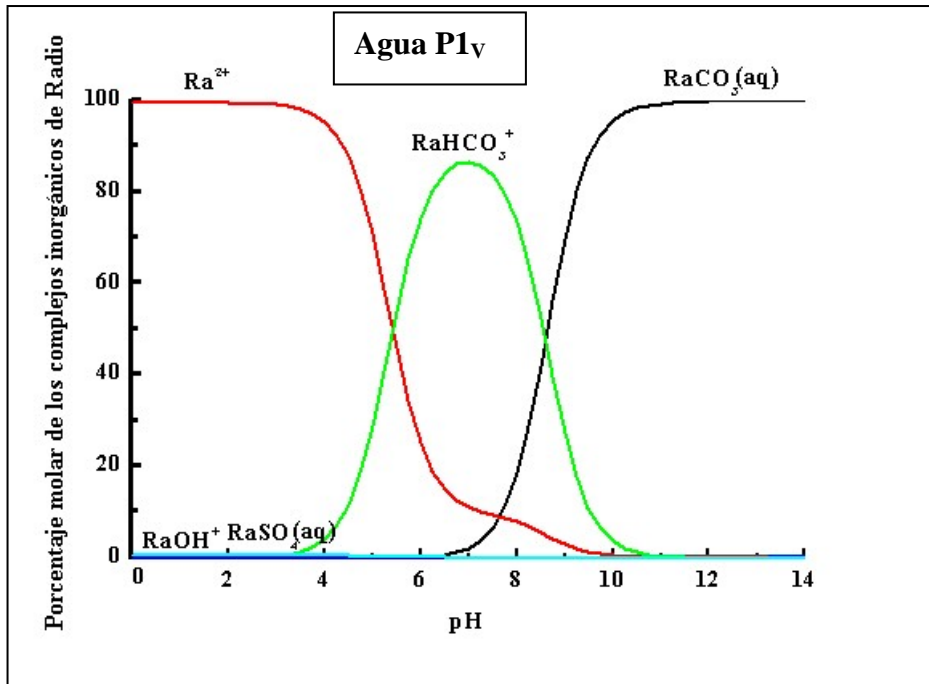
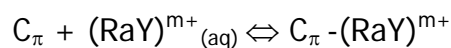


Figura III.4.2.2.3.1b<sub>6</sub> . Especiación química para el radio existente en el agua P1v.

Análogamente a lo comentado anteriormente para la adsorción del uranio, las interacciones que se producen entre el carbón y los complejos inorgánicos de radio vienen dadas por la expresión:



en donde  $(\text{RaY})_{(\text{aq})}^{m+}$  representa a los complejos inorgánicos de radio presentes en disolución.

Por otra parte, en la figura III.4.2.2.3.1b<sub>5</sub>. se observa como se produce un aumento de la eliminación para el  $^{226}\text{Ra}$ , al variar la masa de carbón de 15 a

30 gramos, siendo este aumento muy ligero y casi inapreciable al pasar de 30 a 60 gramos. El comportamiento de la adsorción observada para el radio, en el caso de la menor de las masas, lo interpretamos como una consecuencia de la saturación que se produce para este radionucleido de los lugares que el carbón posee activos para dicha adsorción. Es por ello que el incremento observado en el porcentaje de eliminación de este radionucleido, al hacerlo la masa, debe interpretarse como consecuencia de que simultáneamente se produce un aumento en los lugares  $C_{\pi}$  del carbón, siendo por lo tanto también mayor el número de las posibles interacciones  $C_{\pi}-(RaY)^{m+}$ .

III.4.2.2.3.2. Estudio del tiempo de contacto y del volumen de agua que atraviesa el lecho filtrante de carbón para el  $^{226}Ra$ .

III.4.2.2.3.2a. Procedimiento experimental.

A partir de los resultados del estudio anterior, hemos seleccionado el valor de los parámetros pH y masa de carbón que maximizan la eliminación del  $^{226}Ra$  y  $^{233}U$  en disolución, para una vez fijados, poder analizar otras propiedades del carbón. Concretamente, el pH elegido fue de 6, debido a que con él obtenemos buenos resultados para los dos radionucleidos antes ensayados, y siendo además éste un pH que se encuentra dentro de los valores que suelen poseer las aguas naturales. Respecto a la masa de carbón a utilizar, con la que peores resultados hemos obtenido, es con la menor de todas ellas, lográndose, para las masas de carbón de 30 y 60 gramos, resultados muy parecidos, razón por la que hemos seleccionado la masa de 30 gramos.

Una vez fijada la cantidad óptima de carbón y el pH que proporciona los mejores resultados en la eliminación de los radionucleidos objeto de nuestro estudio, hemos procedido a ampliar nuestro conocimiento sobre las propiedades y el comportamiento del carbón, estudiando su efectividad en la

citada eliminación en función del tiempo de contacto y del volumen de agua que pasa por la columna, limitando por el contrario dichos ensayos al radionucleido  $^{226}\text{Ra}$ . Hemos seleccionado únicamente al radio, con el fin de analizar las limitaciones que puede tener el uso de este carbón vegetal, para el radionucleido que nos ha proporcionado las menores eficiencias de eliminación.

Para realizar los siguientes ensayos, hemos partido de un volumen de 27 litros del agua natural P1<sub>1</sub>. Ésta fue filtrada mediante papel de filtro de laboratorio. A continuación, le adicionamos el radionucleido  $^{226}\text{Ra}$  (Patrón 3 en apéndice D), resultando una actividad de  $127\pm 9 \text{ BqL}^{-1}$ . Tras la agitación de la muestra durante 12 horas, para garantizar su homogeneización, acondicionamos la muestra al pH 6, mediante la adición de ácido clorhídrico. A continuación, hemos llevado a cabo dos tipos de experiencias: en primer lugar, se hicieron pasar diferentes volúmenes de agua por la columna de carbón con el mismo tiempo de contacto, 95 minutos; y en segundo lugar se hicieron pasar volúmenes de 1 litro de agua con diferentes tiempos de contacto. El diámetro interno de la columna de carbón fue sistemáticamente de 4.45 cm, y las preparamos añadiendo en todos los casos, 30 gramos de carbón vegetal. Las muestras de agua, tras su paso por la columna y previa filtración con papel de filtro de laboratorio, fueron recogidas en envases de polietileno. Las muestras resultantes se analizaron por espectrometría gamma. El proceso antes descrito se muestra de forma esquemática en la figura III.4.2.2.3.2a.

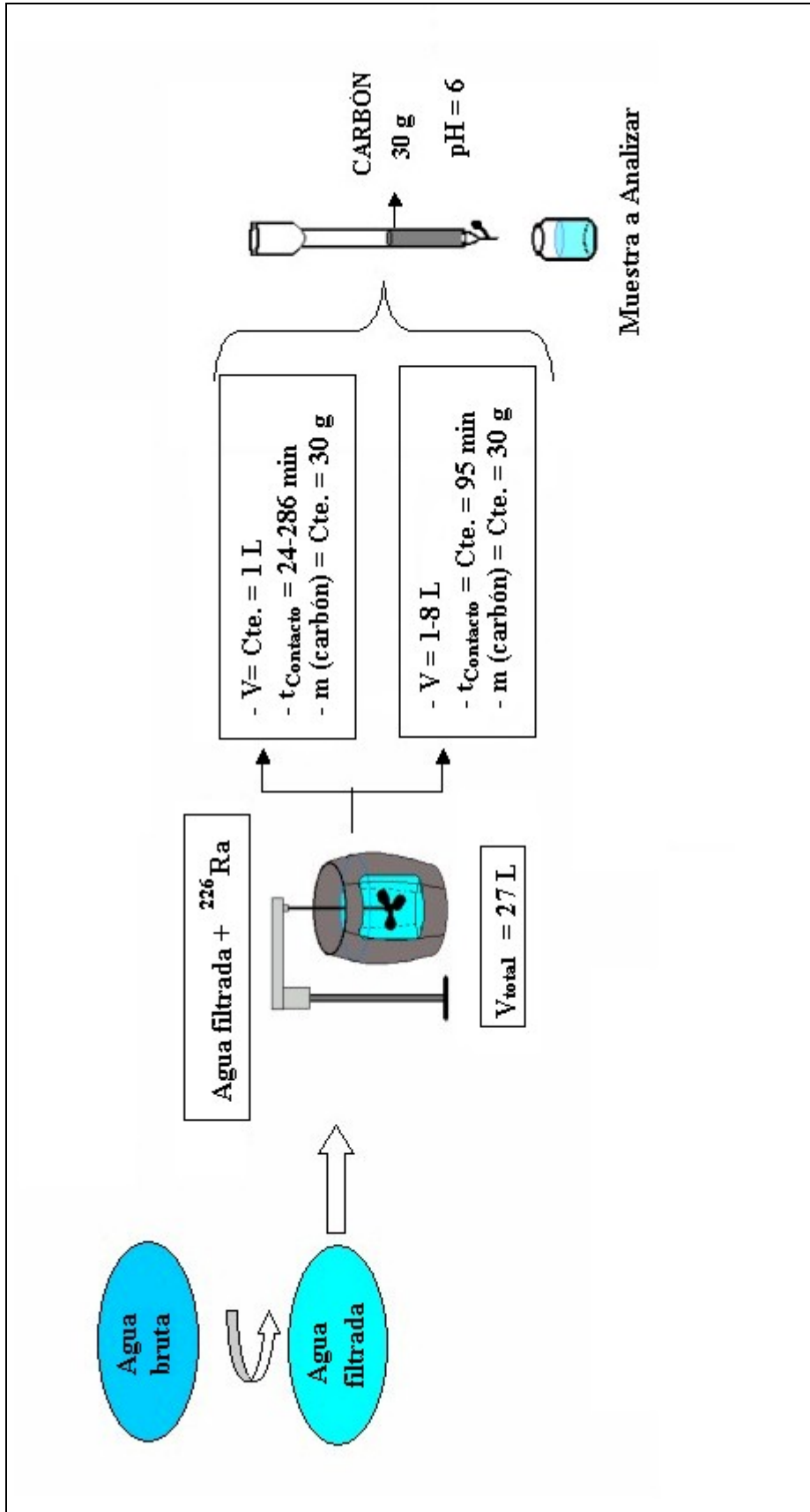


Figura III.4.2.2.3.2a. Experiencias realizadas para el estudio de la influencia que posee el volumen de agua que atraviesa el lecho de carbón y su flujo, para la eliminación del  $^{226}\text{Ra}$  en disolución.



III.4.2.2.3.2b. Análisis de los resultados.

Los resultados obtenidos para la citada eliminación de  $^{226}\text{Ra}$  frente a las variables, volumen de agua que ha pasado por columna y tiempo de contacto, se muestran en la tabla III.4.2.2.3.2b. En dicha tabla se aprecia que el valor obtenido para la eliminación de  $^{226}\text{Ra}$ , en las condiciones de  $V= 1\text{L}$ ,  $m= 30\text{ g}$  y  $t_{\text{contacto}}= 95\text{ min}$ , es del mismo orden que el obtenido para el agua P1<sub>v</sub>,  $(63\pm 7)\%$ , lo que demuestra que el procedimiento experimental utilizado es reproducible para un agua natural en dos épocas del año diferentes (verano e invierno), aunque posean características físico químicas relativamente distintas.

Para la mejor comprensión de estos resultados hemos realizado representaciones gráficas de los porcentajes de eliminación obtenidos frente a las dos variables estudiadas, éstas se muestran en las figuras III.4.2.2.3.2b<sub>1</sub>. y III.4.2.2.3.2b<sub>2</sub>.

$t_{\text{contacto}}$ (minutos)	Volumen (L)					
	1	2	3	5	6	8
<b>286</b>	80±5	-	-	-	-	-
<b>143</b>	66±5	-	-	-	-	-
<b>95</b>	64±5	50±4	45±3	30±5	32±5	24±5
<b>48</b>	65±5	-	-	-	-	-
<b>24</b>	38±4	-	-	-	-	-

Tabla III.4.2.2.3.2b. Resultados obtenidos para la eliminación del  $^{226}\text{Ra}$ , para los diferentes volúmenes que han fluido por la columna y para los distintos tiempos de contacto.

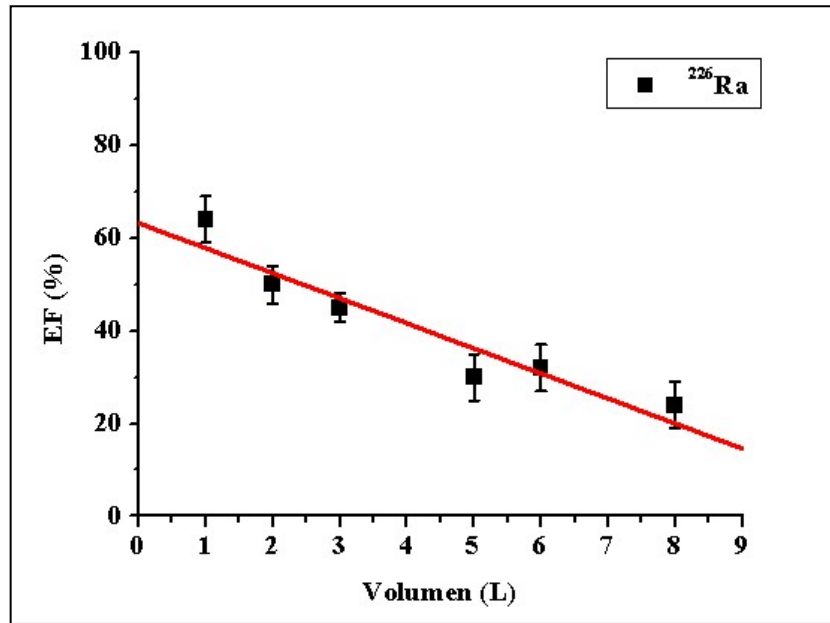


Figura III.4.2.2.3.2b<sub>1</sub> Representación gráfica del porcentaje de eliminación del  $^{226}\text{Ra}$  frente al volumen de agua fluido por el lecho filtrante.

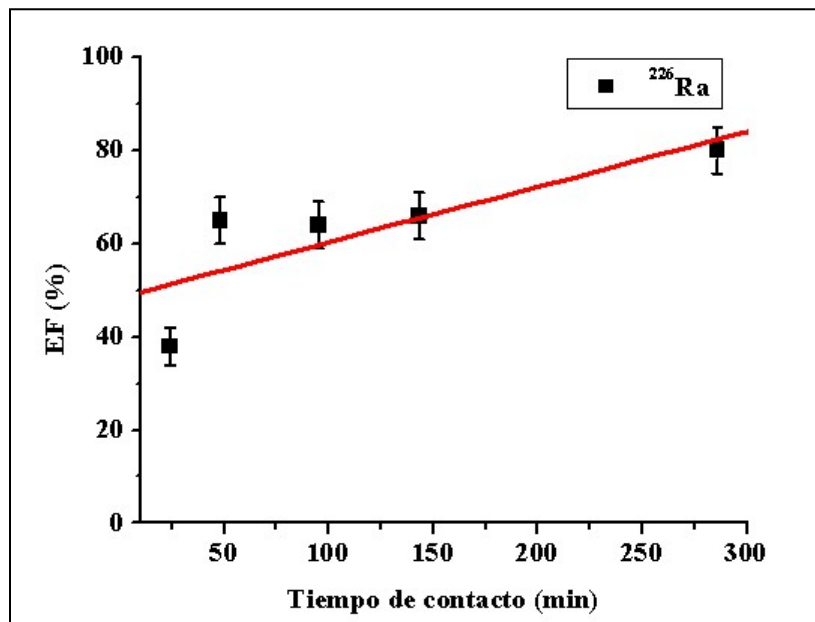


Figura III.4.2.2.3.2b<sub>2</sub>. Representación gráfica del porcentaje de eliminación del  $^{226}\text{Ra}$  frente al tiempo de contacto del agua con el lecho filtrante.

Los resultados que se muestran en la figura III.4.2.2.3.2b<sub>1</sub>., indican que se produce una paulatina disminución en la eficiencia de la descontaminación radiactiva del agua al aumentar el volumen que ha pasado por la columna. Las eficiencias de descontaminación obtenidas van desde el 64% para el menor de los volúmenes (1L) hasta el 24%, cuando se utiliza el mayor de ellos (8L). Esta tendencia decreciente, se puede expresar como:

$$\% \text{ Elim. } ^{226}\text{Ra} = (63 \pm 4) - (5.4 \pm 0.5) \times \text{Volumen (L)} \quad r = -0.952$$

Por otra parte, los resultados obtenidos para la eliminación de <sup>226</sup>Ra respecto a distintos los tiempos de contacto, se representan en la figura III.4.2.2.3.2b<sub>2</sub>. Como se puede observar, existe un aumento de la eficiencia en la descontaminación radiactiva al aumentar el tiempo de contacto, produciéndose la máxima eliminación (80%) para el mayor de los tiempos, una eliminación intermedia (65%) para tiempos de contacto también intermedios, como ocurre para 48, 95 y 143 min. y, finalmente se produce la peor de las eliminaciones para el menor de los tiempos de contacto (38%). Este aumento de la descontaminación radiactiva frente al tiempo de contacto, es un resultado esperado, ya que cuanto mayor sea dicho tiempo de interacción entre el adsorbente, el carbón, y el adsorbato, el <sup>226</sup>Ra, mayor será la probabilidad de que el radionucleido sea localizado por el carbón y sea adsorbido por éste. La tendencia creciente observada se puede aproximar analíticamente mediante la siguiente expresión:

$$\text{Elim. } ^{226}\text{Ra} = (48 \pm 8) + (0.12 \pm 0.05) \times t_{\text{contacto}} \text{ (min)} \quad r = 0.81$$

III.4.2.2.3.3. Descontaminación del radionucleido  $^{226}\text{Ra}$  mediante la combinación del proceso de clarificación y del paso por un lecho filtrante de carbón.

III.4.2.2.3.3a. Procedimiento experimental.

Para finalizar el presente estudio con la ya descrita agua P1, hemos ensayado un proceso en el que hemos aunado los dos métodos que hemos venido utilizando a lo largo de este estudio: el proceso de clarificación y el paso por lechos filtrantes de carbón. Para ello, hemos realizado dicho proceso conjunto por triplicado, para poder estimar la incertidumbre experimental total asociada a la eficiencia de descontaminación que produce este nuevo procedimiento. Por la misma razón ya apuntada en el apartado anterior, hemos utilizado únicamente el radio para comparar las posibles mejoras obtenidas en la descontaminación, con las producidas en los anteriores experimentos.

Es por ello que a tres alícuotas de 1 litro del agua P1<sub>i</sub>, les hemos adicionado una disolución trazadora (Patrón 3 en apéndice D) que contenía el radionucleido  $^{226}\text{Ra}$ . A continuación, tras su homogeneización durante 12 horas, les hemos aplicado un ensayo de coagulación-floculación, utilizando las condiciones que se muestran en la tabla III.4.2.2.3.3a. Dichas condiciones de trabajo, se seleccionaron tras su correspondiente optimización, mediante el oportuno estudio previo. El pH 6, se seleccionó porque, aunque no se corresponde con el valor para el que se obtiene la mejor eliminación para el radio, que como se recordará es el pH 10, aquél es sin embargo un valor del pH más próximo que este último, al que con mayor frecuencia poseen las aguas en la naturaleza.

<b>Condiciones de trabajo para los ensayos de coagulación-floculación con el agua P1</b>	
<b>Coagulante</b>	Sulfato férrico ( $70 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )
<b>Floculante</b>	Polielectrolito aniónico ( $0.25 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )
<b>pH</b>	6
<b>Mezcla rápida</b>	100 r.p.m. / 5 minutos
<b>Mezcla lenta</b>	20 r.p.m. / 20 minutos
<b>Decantación</b>	30 minutos

Tabla III.4.2.2.3.3a. Condiciones utilizadas para los ensayos de coagulación-floculación en el proceso combinado llevado a cabo con el agua P1.

Una vez realizado el proceso de clarificación, al agua se la hizo pasar por un lecho filtrante de carbón, introducido este último en una columna de diámetro de 4.45 cm, utilizando un tiempo de contacto de 95 minutos y 30 g de carbón. Las diversas muestras de agua resultantes fueron recogidas en recipientes de polietileno y, tras su filtrado con papel de filtro de laboratorio, fueron medidas por espectrometría gamma. Un esquema general del procedimiento experimental utilizado se muestra en la figura III.4.2.2.3.3a.

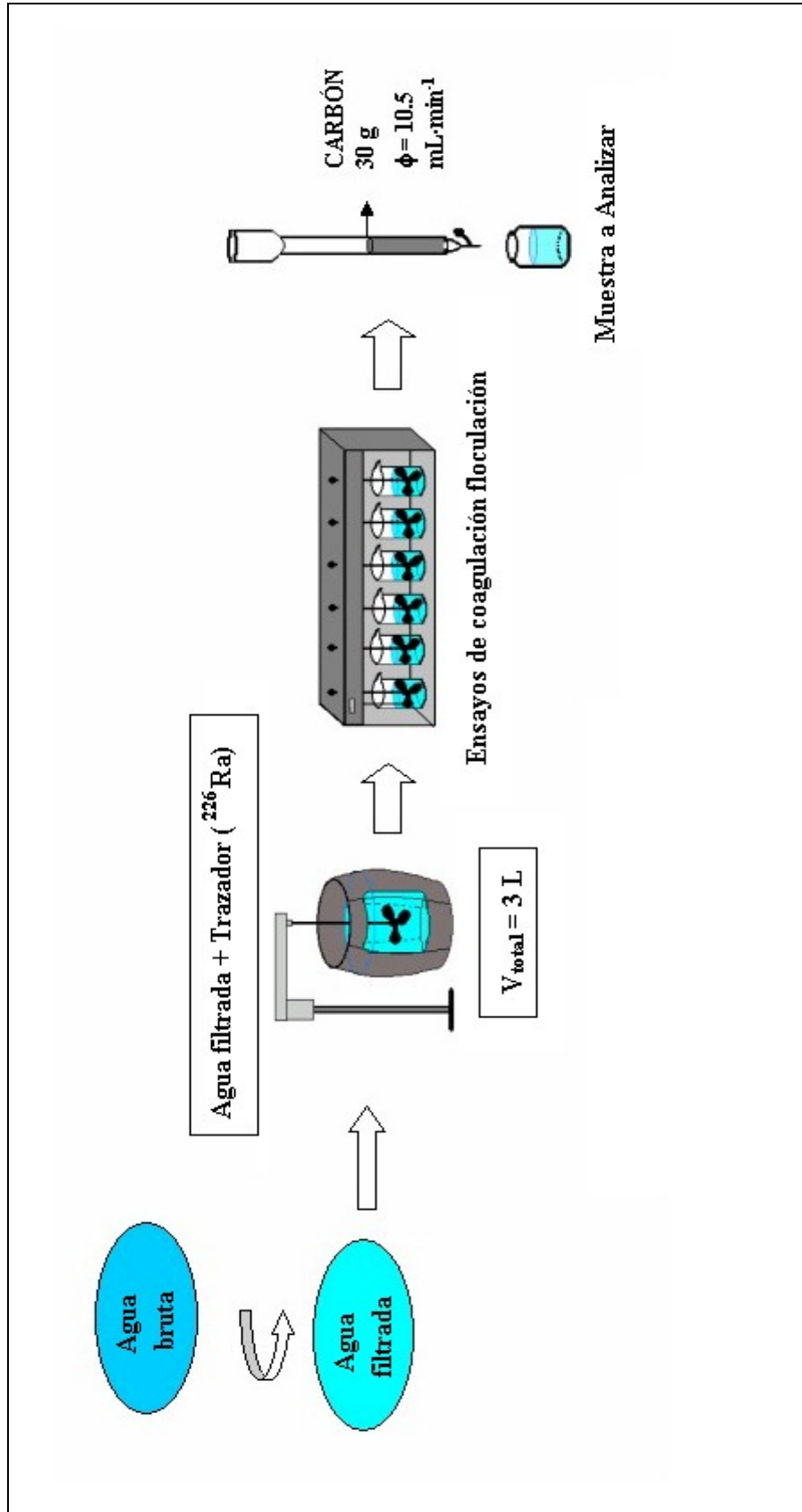


Figura III.4.2.2.3.3a. Método combinado (clarificación + paso por lecho filtrante de carbón) para la eliminación del radionucleido  $^{226}\text{Ra}$ .

### III.4.2.2.3.3b. Análisis de los resultados.

Los resultados obtenidos se muestran esquemáticamente en la figura III.4.2.2.3.3b., representándose en ella los valores medios, de los tres ensayos llevados a cabo para cada condición experimental, teniendo como incertidumbre asociada a su desviación estándar. Además, en ella se muestra a efectos de comparación los resultados que obtuvimos, para esta misma agua, utilizando los procesos individuales de clarificación (apartado III.2.) y el paso por un lecho filtrante de carbón (apartados III.4.2.2.3.1 y III.4.2.2.3.2.). Se puede apreciar como el método combinado produce una eficacia de eliminación equivalente a la suma de los dos procesos aplicados individualmente, compensándose así, mediante la utilización del lecho filtrante de carbón, los bajos resultados obtenidos en la eliminación de  $^{226}\text{Ra}$ , a pH 6, durante el proceso de clarificación.

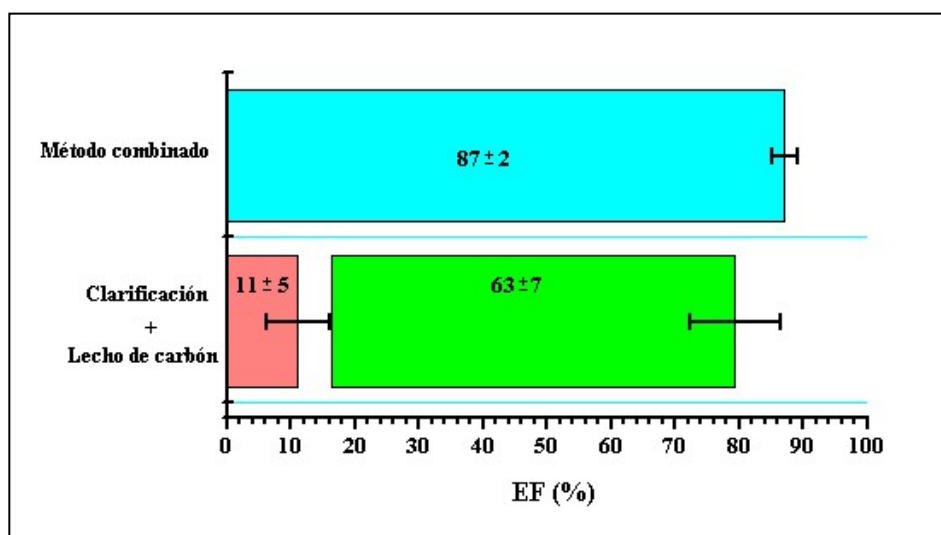


Figura III.4.2.2.3.3b. Resultado obtenido para el método combinado de los dos tratamientos aquí ensayados: Clarificación y paso por el lecho filtrante de carbón. También se muestra de forma comparativa los resultados obtenidos en los estudios anteriores.

#### III.4.2.2.4. Agua Natural P2 con contenidos relativamente elevados de radionucleidos naturales.

##### III.4.2.2.4.1. Procedimiento experimental.

Para finalizar esta parte de nuestro estudio, destinado a valorar la eficacia que posee el carbón vegetal ensayado en la eliminación de los radionucleidos estudiados, hemos utilizado por último un agua natural sin trazar, con unas características físico químicas muy diferentes a la anterior, véanse las tablas III.2.3.1a. (apartado III.2.) y III.3.3.2a. (apartado III.3.), respectivamente. Con ella, hemos analizado la eficacia en la descontaminación producida para el uranio y el radio presentes de manera natural en el agua P2, al hacerla fluir a través de un lecho filtrante de carbón.

Hemos empleado sistemáticamente las mejores condiciones encontradas en el estudio antes descrito para un agua natural trazada, véase apartado III.4.2.2.3. Es decir, a un volumen de un litro del agua natural P2, se le hizo fluir a través de un lecho filtrante de carbón. El pH inicial del agua se fijó en 6, la masa de carbón utilizada en 30 gramos, el tiempo de contacto en 95 min., y la columna empleada posee las mismas características que la que hemos venido utilizando en todas las anteriores experiencias. El agua tras fluir por la columna, se recogió en un recipiente de polietileno, previa filtración con papel de filtro de laboratorio. Esta experiencia se realizó por triplicado, para valorar la dispersión de los resultados individuales.

La cuantificación de los niveles de actividad de los radioisótopos de uranio y radio existentes en el agua tras su tratamiento con el carbón, se llevaron a cabo tras la aplicación a dichas muestras de los correspondientes procedimientos de separación radioquímica, para finalmente medir los citados radionucleidos por espectrometría alfa.



#### III.4.2.2.4.2. Análisis de los resultados.

Los resultados obtenidos se muestran resumidamente en la tabla III.4.2.2.4.2. Se puede apreciar que los porcentajes de eliminación ahora obtenidos para los isótopos de uranio,  $^{234}\text{U}$  y  $^{238}\text{U}$ , son menores que los que se obtuvieron para el agua natural trazada con  $^{233}\text{U}$  ( $\cong 80\%$ ). Este hecho se puede explicar basándonos en las muy diferentes características físico químicas de las dos aguas. De hecho, el agua P2 con respecto a la P1, contiene una mayor cantidad de sólidos y de materia en suspensión, como lo confirma el parámetro residuo seco, y una mayor cantidad de cationes y aniones en disolución, como de hecho se deduce del valor de su conductividad, véanse las tablas III.3.3.2a. y III.4.2.2.1. El carbón vegetal es un adsorbente muy poco específico, no siendo por ello capaz de diferenciar de forma tan selectiva como lo hacen otro tipo de adsorbentes (intercambio catiónico o aniónico, arcillas, etc.), entre los radionucleidos que nos interesan, que están en forma de trazas y otros elementos que están de forma mayoritaria en el agua. Así, puede concluirse que, para el caso del uranio, la presencia de otras especies en el agua, le afecta negativamente a su eliminación.

Por otra parte, la eliminación obtenida para el radio es muy parecida a la obtenida para el agua trazada ( $\cong 60\%$ ), lo que indica que las características físico químicas de las aguas influyen en menor medida en las eliminaciones obtenidas para el radio que para el uranio.

Estos dos resultados vienen a confirmar lo que ya se mostró en el apartado III.3.3.4., al respecto de que cuando aumentaba el valor de algunos parámetros físico químicos, tales como la concentración de bicarbonatos o la dureza, se afectaba negativamente a la eficiencia de eliminación del uranio en el proceso de potabilización, mientras que para el radio el aumento de éstos mismos parámetros, beneficiaba su eliminación del agua.

<b>Radionucleidos</b>	<b>% Eliminación ± Incertidumbre (Agua P2)</b>
$^{238}\text{U}$	33±12
$^{234}\text{U}$	28±11
$^{226}\text{Ra}$	44±15

Tabla III.4.2.2.4.2. Resultados obtenidos en la eliminación de  $^{234,238}\text{U}$  y  $^{226}\text{Ra}$ , para el agua P2, a pH 6, tras su paso por el lecho filtrante de carbón.

## **CAPÍTULO IV**

# **Estudio a escala de planta piloto.**

## **IV. Estudio a escala de planta piloto.**

Los resultados, que se obtienen en un proceso industrial, pueden ser bastante diferentes de los proporcionados a partir de lo ensayado previamente en el laboratorio, ya que intervienen una serie de parámetros que en el laboratorio son más fácilmente controlables, tales como el diseño, la cantidad de reactivos, la economía, etc.

En los procesos que hasta ahora hemos experimentado en el laboratorio, con los resultados que hemos obtenidos sólo podremos garantizar que tendrán una validez al nivel de procesos industriales de potabilización de aguas, siempre que podamos finalmente corroborarlos a gran escala. Este es precisamente uno de los objetivos del presente apartado de nuestra investigación, el ensayo para las mejores condiciones obtenidas, tras las oportunas experiencias en el laboratorio, a una planta piloto.

En este apartado, y con el objeto de verificar la validez de los resultados obtenidos en el laboratorio, describimos las experiencias que hemos llevado a cabo, en colaboración con el Departamento de Ingeniería Nuclear y Mecánica de Fluidos en la Escuela Superior de Ingenieros de la Universidad del País Vasco, las cuales nos han permitido ensayar los procesos diseñados para la descontaminación de los radionucleidos naturales presentes en muestras de agua en una planta piloto. Con este tipo de experiencias, hemos pretendido simular lo más fielmente posible un modelo general de estación de tratamiento de aguas potables.

### **IV.1. Procedimiento experimental.**

Para llevar a cabo, entre otras, las experiencias que seguidamente describiremos, se ha construido en la Escuela de Ingenieros Técnicos Industriales de Bilbao, una planta piloto que consta de dos bidones de 200 litros

cada uno, en donde se almacena el agua que alimenta al sistema. Éste consta de un decantador cilíndrico-cónico, en donde se realiza el proceso de coagulación-floculación y de un filtro de arena que finaliza el proceso de la clarificación del agua.

La dosificación, tanto del coagulante como del floculante, es efectuada mediante bombas dosificadoras de émbolo, regulándose el pH mediante un sistema automático provisto de un electrodo de medida y de una bomba dosificadora, también de émbolo. Las condiciones de trabajo para las que hemos efectuado este tipo de experiencias han sido: sulfato férrico, 114 ppm, como coagulante, el Prosedim ASP25 a 0.26 ppm, como floculante y los valores de pH de trabajo 6 y 10. Aunque para cada agua se encontró en el laboratorio sus mejores valores para las concentraciones de los reactivos utilizados, también hemos puesto de manifiesto que no se apreciaba una dependencia clara entre la eficacia en la eliminación de los radionucleidos objeto de nuestro estudio, y la dosis de coagulante utilizada. Por ello y con el fin de efectuar un estudio comparativo de la eficiencia conseguida para las distintas aguas ensayadas en la planta piloto, hemos aplicado a todas ellas las mismas concentraciones de los precitados reactivos.

La filtración es realizada mediante un filtro de arena de sílice de 1.2 mm de tamaño efectivo, y de 30 cm de espesor.

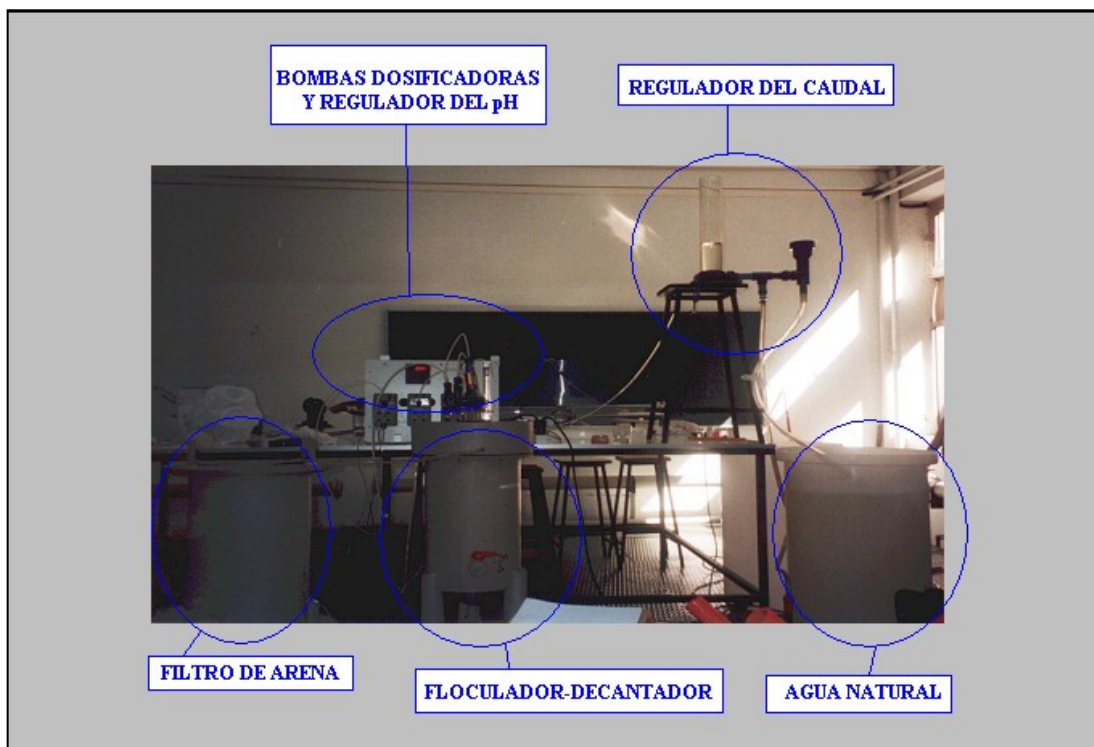
El diseño del decantador cilíndrico-cónico, fue realizado por personal especialista del Departamento de Ingeniería Nuclear y Mecánica de Fluidos, de la Escuela Superior de Ingenieros de la Universidad del País Vasco, utilizando a tal fin el código Fluent de dinámica de fluidos computacional, para un caudal máximo de tratamiento de  $35 \text{ Lh}^{-1}$  y con una velocidad ascensional de  $0.5 \text{ mh}^{-1}$ . En el presente estudio experimental, hemos empleado un caudal de  $15 \text{ Lh}^{-1}$ , para el que hemos observado que se logra una adecuada separación de los flóculos. En la fotografía IV.1, se muestra una visión general de la planta piloto antes descrita.

Las aguas para las que hemos desarrollado este estudio de eliminación de radionucleidos de origen natural, fueron las identificadas sistemáticamente a lo largo de la presente memoria como P2, P3, P4 y P5, todas ellas con contenidos relativamente elevados, para los citados radionucleidos naturales.

Para que la planta piloto funcione en estado estacionario de decantación, previo a llevar a cabo el correspondiente ensayo con cada una de las aguas naturales objeto de nuestro estudio, se la hizo funcionar durante 3 días en continuo con agua corriente de Bilbao ciudad. Transcurrido ese tiempo el agua de alimentación pasa a ser, respectivamente, el agua P2, P3, P4 ó P5, ajustando, para cada una de ellas, su pH de trabajo a 6 o a 10. Durante las primeras tres horas y media de funcionamiento con cada una de dichas aguas, tiempo necesario para efectuar casi 2 renovaciones completas del volumen del decantador, no se recolecta ninguna muestra, para estar completamente seguros de que se ha renovado en su totalidad el agua existente en el mismo. Una vez pasado ese tiempo, se empiezan a recoger diferentes alícuotas del agua ya tratada. Ésta se muestrea durante las tres siguientes horas de funcionamiento, a razón de una muestra cada 15 minutos, es decir, 12 muestras en total. En este sentido, tanto hemos recogido muestras a la salida del filtro de arena, como a la salida del decantador, es decir, previo al paso del agua por el citado proceso de acabado mediante filtración.

A continuación, se modifica el pH de coagulación del proceso a pH 10 ó 6, y se repiten los mismos pasos que anteriormente hemos detallado: tres horas y media de funcionamiento para renovar el agua del decantador y con posterioridad, recogida de la muestra ya tratada cada 15 minutos durante las tres horas siguientes. De nuevo, estas muestras se recogen de forma alternativa tras el decantador o tras el filtrado. Por último, también se recoge una muestra de agua bruta al principio de y tras finalizar todo el experimento, con objeto de, entre otros aspectos, tener la absoluta seguridad de que no se ha producido ninguna alteración significativa de las características del agua

ensayada, que conlleve una modificación apreciable, por adsorción o decantación, de la actividad específica de los radionucleidos que ésta contiene.



Fotografía IV.1. Vista general de la planta potabilizadora a escala utilizada en las experiencias.

#### **IV.2. Análisis de los resultados.**

Los resultados obtenidos en el ensayo realizado con la planta piloto para los radionucleidos  $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{234}\text{U}$  y  $^{238}\text{U}$ , los cuantificamos para su análisis en forma de porcentajes de eliminación,  $\text{EF}(\%)$ , en función del momento, expresado en minutos, en el que se obtuvieron las distintas alícuotas, las cuales corresponden a muestras recolectadas después de su paso por la arena y algunas antes de dicho filtrado, con el fin de estudiar la posible influencia que la filtración tiene

sobre los porcentajes de eliminación obtenidos. Su cuantificación se efectúa mediante la ecuación III.1.

*IV.2.1. Influencia del proceso de potabilización realizado en la planta piloto sobre las características físico químicas de las aguas.*

Hemos estudiado la influencia que los diferentes pHs de trabajo seleccionados, el pH de las aguas naturales prepotables y los valores de pH 6 y 10 seleccionados para el estudio de dichas aguas, tienen sobre los parámetros más característicos de las mismas, una vez que han atravesado el lecho filtrante de arena. En la tabla IV.2.1. se puede apreciar que, para las cuatro aguas estudiadas, se producen las mismas tendencias. Así, con respecto a su contenido en calcio y en magnesio, se produce una eliminación parcial de los mismos, que es siempre mucho mayor a pH 10 que a pH 6. Este resultado nos permite predecir que, como veremos más adelante, obtendremos una mayor eficacia en la eliminación del calcio a pH 10 que a pH 6. La incorporación de sodio al agua, a pH 10, es debida al regulador de pH utilizado, NaOH, aunque, como puede observarse, la concentración finalmente resultante cumple los criterios establecidos por la normativa de aguas potables (BOE, 2003), para considerar a dichas aguas aptas para el consumo, por lo que a dicho catión se refiere. La eliminación de bicarbonatos del agua, se produce en mayor medida a pH 6 que a pH 10. Es importante este resultado, ya que el ión uranilo está frecuentemente asociado en el agua a los iones bicarbonatos (Sorg, 1990), produciéndose, como de hecho ya hemos visto en las experiencias llevadas a cabo en el laboratorio, sus mayores eliminaciones a pH 6 (capítulo III.3). Los sulfatos se incorporan al agua debido al coagulante empleado, el sulfato férrico, sin embargo, las concentraciones finalmente alcanzadas están dentro de los límites permitidos por la legislación. Por último, los cloruros sufren variaciones a pH 6, ya que dado el pH original de alguna de las aguas, es necesario



dosificarlas con ácido clorhídrico, para regular el pH final hasta 6. En cualquier caso, las concentraciones finales de este anión están de nuevo por debajo de las máximas legalmente permitidas.

Aguas		pH	Calcio (mgL <sup>-1</sup> )	Magnesio (mgL <sup>-1</sup> )	Sodio (mgL <sup>-1</sup> )	Bicarbonatos (mgL <sup>-1</sup> )	Sulfatos (mgL <sup>-1</sup> )	Cloruros (mgL <sup>-1</sup> )
P2	A	7.2**	66.2	50.5	74.5	327	114.5	153
	D	6	65.0	47.1	69.5	156	201	184
		10	26.5	41.7	140.8	264	197.5	139
P3	A	7.7**	92.5	37.2	23	346.6	21	39.7
	D	6	73.5	24.6	46.9	148.9	87.2	107.8
		10	12.7	13.2	132.1	190.4	99	26.4
P4	A	8.0**	50.8	32	30.8	227	15.2	26.9
	D	6	46.9	22.7	43.3	129.4	92.31	39.7
		10	18.7	9.7	114.2	166	93	18.4
P5	A	7.5**	50.5	61.9	55	329.5	47.7	56.7
	D	6	48.8	48.3	75.6	166	118.9	113.5
		10	21.64	25	147.7	275.8	136.2	52.5
*Normativa		6.5- 9.5	<100	<50	<150	-	<250	<200

Tabla IV.2.1. Concentraciones de los principales parámetros analizados en las aguas que se especifican, antes (A) y después (D) del proceso de potabilización realizado en la planta piloto. \* Normativa de aguas potables (BOE, 2003); \*\* pH original de las aguas naturales.

#### IV.2.2. <sup>226</sup>Ra.

Los porcentajes de eliminación de este radionucleido tras el tratamiento de las aguas P2, P3, P4 y P5, por la planta piloto se muestran en la figura

IV.2.2., indicados mediante A, B, C y D, respectivamente. En la parte izquierda de las gráficas, se pueden observar las muestras a pH 6 ó a pH 10, y a la derecha las de pH 10 ó pH 6, existiendo una zona intermedia en la que se produce el acondicionamiento del pH. Hay que tener presente que aunque la planta piloto estuviera nominalmente operando a pH 6 ó pH 10, éstos no se corresponden de forma inmediata con los valores del pH que posee el agua de salida de la planta piloto, por lo que se podrá apreciar que existe una evolución inicial en los porcentajes de eliminación hasta el momento en el que se alcanza una situación estacionaria. Para el agua P2, la experiencia en planta piloto se inició a pH 6 y se terminó a pH 10. Por el contrario, para las demás aguas, P3, P4 y P5, el pH inicial fue de 10 y se finalizó con pH 6. Este cambio de orden en el pH de trabajo responde a las necesidades de diseño operativo que más adelante serán explicadas.

Como podemos ver en las gráficas de la figura IV.2.2., existe una clara diferencia en la eficiencia de eliminación del  $^{226}\text{Ra}$ , según se trabaje con pH 6 o pH 10. Así, para pH 10, al igual que ocurría con las experiencias realizadas a escala de laboratorio, apartado III.3., se obtienen los mejores resultados para este radionucleido, siendo para las aguas P2, P3 y P5, para las que se obtienen las mayores eficiencias de descontaminación (>90%), mientras que para el agua P4 las eliminaciones son del orden del 80%. Al comparar estos resultados con los obtenidos en el laboratorio, cabe destacar que las tendencias son las mismas, es decir, también se obtuvieron las mayores eliminaciones con las aguas P2, P3 y P5, 80-90%, y la menor de ellas para el agua P4, que fue del orden del 50%. Las diferencias encontradas entre ambos conjuntos de ensayos, entendemos que deben atribuirse a las distintas composiciones físico químicas de cada agua, aspecto éste que ya fue analizado en detalle en el apartado III.3.

Para las experiencias realizadas a pH 10, el paso de las aguas por el lecho filtrante de arena no produce una variación significativa en dicha eficiencia de eliminación para ninguna de las aguas ensayadas. En la tabla

IV.2.2. se muestran los valores de eliminación medios para las distintas aguas antes y después de su paso por la arena. Como se puede apreciar, para pH 10, no existe una diferencia significativa entre los resultados obtenidos, como lo demuestra el hecho de que los cocientes entre las eficiencias conseguidas, para los precitados pHs de trabajo, sean prácticamente la unidad. Este resultado nos indica que para el pH 10, la posible contribución positiva de la arena, en la eliminación del  $^{226}\text{Ra}$ , está enmascarada por los niveles tan altos que se consiguen para la eliminación de dicho radionucleido, durante el proceso de coagulación-floculación.

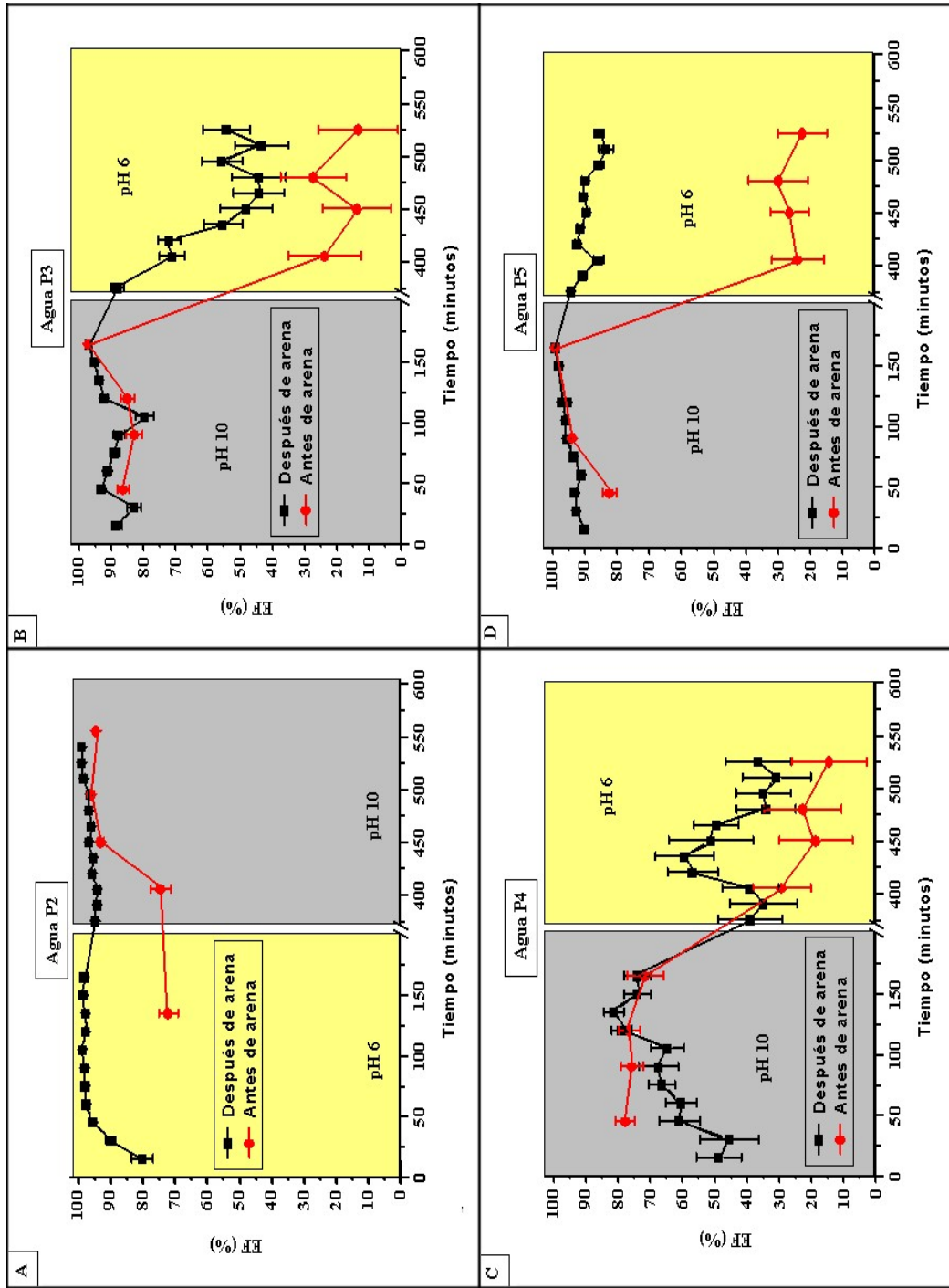


Figura IV.2.2. Evolución de los porcentajes de eliminación de  $^{226}\text{Ra}$  en función del momento en el que se efectuó el ensayo, realizado en la planta piloto para el estudio de las aguas P2, P3, P4 y P5.

Aguas	pH	$\langle \text{EF}(\%)_{\text{Despu\acute{e}s}} \rangle$	$\langle \text{EF}(\%)_{\text{Antes}} \rangle$	$\frac{\langle \text{EF}(\%)_{\text{Despu\acute{e}s}} \rangle}{\langle \text{EF}(\%)_{\text{Antes}} \rangle}$
P2	6	95±6	72±3	1.32±0.10
	10	96±2	89±10	1.10±0.12
P3	6	58±15	20±17	2.94±1.30
	10	90±5	88±6	1.02±0.09
P4	6	42±10	21±6	2.00±0.75
	10	66±11	75±3	0.87±0.15
P5	6	89±3	26±3	3.45±0.46
	10	95±3	92±9	1.03±0.10

Tabla IV.2.2. Valores medios para la eficiencia de eliminación del  $^{226}\text{Ra}$  después del paso del agua por la arena,  $\langle \text{EF}(\%)_{\text{Despu\acute{e}s}} \rangle$ , y antes de su paso por la arena,  $\langle \text{EF}(\%)_{\text{Antes}} \rangle$ . Relación entre dichos valores medios, para las aguas estudiadas a los pHs 6 y 10.

Por otra parte, para el pH 6, el paso de las aguas por la arena es determinante para el nivel de descontaminación que finalmente se obtiene. Así, cuando el agua no es filtrada por el lecho de arena, las eliminaciones de  $^{226}\text{Ra}$  conseguidas son del 20-30%, para las aguas P3, P4 y P5, desmarcándose de éstas el agua P2, con una eliminación de aproximadamente el 70%. Estos resultados son del mismo orden que los ya obtenidos a escala en el laboratorio, pudiendo ser la mayor eliminación encontrada para el agua P2 debida a que es ésta la que presenta mayor dureza de todas las aguas estudiadas, estando dicho parámetro químico muy relacionado con la mayor eficiencia de eliminación, como ya se puso de manifiesto en el apartado III.3. Por otra parte, cuando el agua analizada es la recogida tras su paso por el lecho filtrante de arena, a pH 6, se produce una mejoría general en la eficiencia de eliminación para todas las aguas, destacando el hecho de que las mayores eliminaciones se

producen para las aguas P2 y P5. Estos resultados eran en parte esperados, ya que en el apartado III.4. se demostró que la arena ayuda positivamente a la eliminación del  $^{226}\text{Ra}$ . De hecho, en la tabla IV.2.2. se puede apreciar que, para pH 6, los cocientes de las eficiencias de eliminación medias antes y después del paso de las aguas por el lecho filtrante de arena, son sistemáticamente mayores que la unidad, siendo a este pH, más influyente la contribución positiva del filtrado por la arena en la eliminación del radio de las aguas, que la que se obtenía para pH 10, debido a la menor eficacia que al pH 6 tiene el proceso de coagulación floculación.

#### IV.2.3. $^{234}\text{U}$ y $^{238}\text{U}$ .

Por lo que respecta al grado de eliminación obtenido para el uranio en las aguas P2, P3, P4 y P5 tras su ensayo en la planta piloto, cuantificado éste a partir de los niveles de actividad iniciales y remanentes para los isótopos  $^{234}\text{U}$  y  $^{238}\text{U}$ , se muestran dichos resultados en la figura IV.2.3a., indicados mediante A, B, C y D, respectivamente. Al igual que para el caso del radio, en la parte izquierda de las gráficas, se pueden observar los comportamientos de las muestras a pH 6 ó a pH 10, y a la derecha las de pH 10 ó pH 6, existiendo una zona intermedia en la que se produce el acondicionamiento del pH. También se puede ver en la citada figura que existe una evolución en los resultados, debida a que existe un tiempo de tránsito hasta que se alcanza de forma estacionaria el pH 6 o 10.

Se puede apreciar en la figura IV.2.3a. que se produce una alteración en el desequilibrio isotópico existente entre el  $^{234}\text{U}$  y el  $^{238}\text{U}$  para las aguas P3, P4 y P5 al atravesar el lecho filtrante de arena, mientras que para el agua P2, que como ya hemos indicado no posee desequilibrio isotópico, los valores de descontaminación encontrados, para los dos isótopos del uranio estudiados, se muestran visualmente indistinguibles tras el citado proceso de filtrado por la

arena. Este último hecho corrobora lo ya apuntado en los ensayos realizados en el laboratorio, con esta misma agua, en los que el proceso de potabilización realizado no afectaba a su razón isotópica  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ .

Por otra parte, en las citadas gráficas se puede ver que existe una diferencia significativa entre los resultados obtenidos cuando se trabaja con pH 6 o con pH 10. Así, para pH 6 se producen las mejores eliminaciones para todas las aguas, estando éstas en torno al 90%, tanto para las aguas analizadas antes como después de la arena. El hecho de que la eficiencia de eliminación no se vea afectada de forma significativa cuando se hace pasar las aguas por el lecho filtrante de arena, se comprueba de forma cuantitativa cuando se realiza el cociente entre las eficiencias de eliminación después y antes del paso de las aguas por el lecho filtrante de arena, tanto para el  $^{234}\text{U}$  como para el  $^{238}\text{U}$ . Así, estos resultados, mostrados en la tabla IV.2.3a., son prácticamente la unidad en todos los casos, viniendo a confirmar lo ya apuntado en el apartado III.4., cuando realizamos, a escala de laboratorio, diversas experiencias utilizando el filtrado por la arena. De la observación de aquellos y estos resultados deducimos que no se produce una retención observable por parte de la arena para los dos isótopos del uranio estudiados.

Por su parte, los resultados obtenidos para el pH 6, mejoran de forma significativa los niveles de descontaminación encontrados en los ensayos realizados en el laboratorio, que iban desde aproximadamente el 60% para el agua P3 hasta el 90% para el agua P4. Esta mejoría general observada en todas las aguas con las experiencias realizadas en la planta piloto, se debe a la ayuda complementaria de principalmente los siguientes dos factores: a) el mayor tiempo de contacto de las aguas con los flóculos que se están formando y los ya formados, y b) el que los procesos de precipitación y coprecipitación están beneficiados al haber una gran cantidad de precipitado previamente ya formado, que actúa como núcleo de condensación en la formación de los nuevos precipitados.

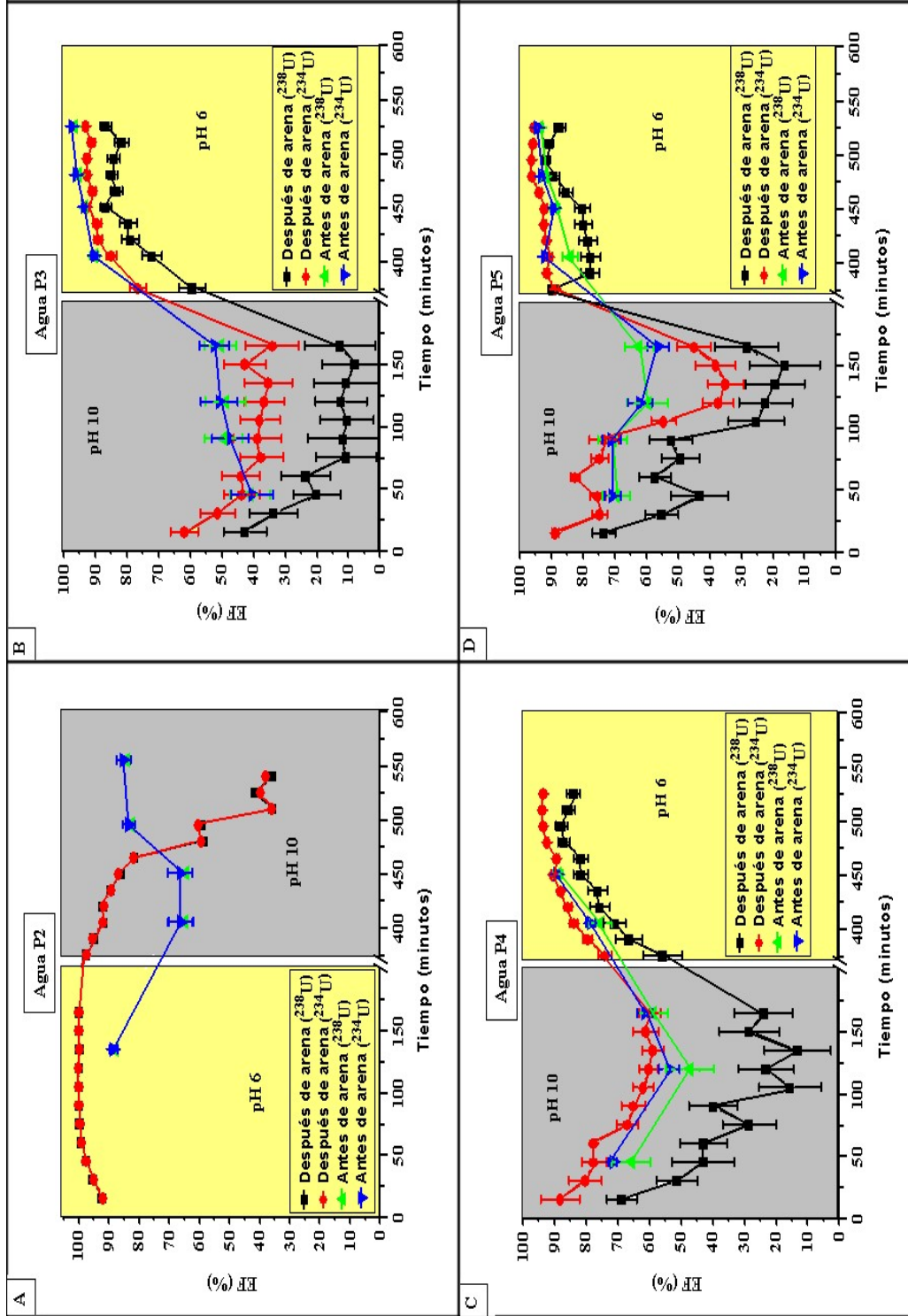


Figura IV.2.3a. Evolución de los porcentajes de eliminación de  $^{234}\text{U}$  y  $^{238}\text{U}$  frente al momento en el que se efectuó el ensayo, realizado en la planta piloto para el estudio de las aguas P2, P3, P4 y P5.



Aguas	$^{238}\text{U} \left\{ \frac{\langle \text{EF}(\%)_{\text{Después}} \rangle}{\langle \text{EF}(\%)_{\text{Antes}} \rangle} \right\}$		$^{234}\text{U} \left\{ \frac{\langle \text{EF}(\%)_{\text{Después}} \rangle}{\langle \text{EF}(\%)_{\text{Antes}} \rangle} \right\}$	
	pH 6	pH 10	PH 6	pH 10
P2	1.12±0.05	0.63±0.18	1.11±0.05	0.63±0.18
P3	0.87±0.06	0.28±0.11	0.96±0.04	0.82±0.12
P4	0.99±0.13	0.47±0.20	1.07±0.11	1.03±0.18
P5	0.94±0.08	0.34±0.08	1.01±0.04	0.79±0.27

Tabla IV.2.3a. Valores medios para la eficiencia de eliminación del  $^{234}\text{U}$  y del  $^{238}\text{U}$  después del paso del agua por la arena,  $\langle \text{EF}(\%)_{\text{Después}} \rangle$ , y antes de su paso por la arena,  $\langle \text{EF}(\%)_{\text{Antes}} \rangle$ . Relación entre dichos valores medios, para las aguas estudiadas a los pHs 6 y 10. Las eficiencias medias se han calculado utilizando todos los valores de cada serie exceptuando aquellos para los que aún no se había alcanzado de forma estacionaria los valores de pH de trabajo, 6 o 10.

Por otra parte, para el pH 10 las eliminaciones resultantes para los isótopos de uranio en las aguas son bastante peores que las obtenidas con el pH 6. Para este valor básico del pH las eficiencias de eliminación del uranio están también muy condicionadas por el hecho de que exista o no desequilibrio isotópico entre  $^{234}\text{U}$  y  $^{238}\text{U}$ , en el agua ensayada.

En el agua P2, que no presenta desequilibrio isotópico, el resultado obtenido para el agua antes de su paso por el lecho filtrante de arena es del 70%, tanto para el  $^{234}\text{U}$  como para el  $^{238}\text{U}$ , mientras que cuando dicha agua se hace fluir por el lecho filtrante de arena se produce una redisolución de los flocúlos presentes en la misma, ya que como se puede observar en la figura IV.2.3a., llega un momento en el proceso, en el que los resultados de eliminación después del paso del agua por la arena son inferiores a los obtenidos antes de su paso por el lecho filtrante de arena. Esta fue la razón,

por la que se cambió el orden de los pHs de trabajo para las aguas P3, P4 y P5, ver figura IV.2.3a.

Por otra parte, en las aguas en las que existe desequilibrio isotópico  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ , puede verse en la figura IV.2.3a. que se producen diferencias, en algunas de ellas, muy significativas entre las eliminaciones antes y después del paso de las mismas por el filtro de arena. De hecho, antes de su paso por la arena, tanto para el  $^{234}\text{U}$  como para el  $^{238}\text{U}$  se puede decir que las eficiencias de descontaminación para las aguas P3, P4 y P5 son del orden del 50%. Por otra parte, a partir de los resultados obtenidos con las muestras de aguas analizadas después de la arena, obtenemos que las eliminaciones para el  $^{234}\text{U}$  de las aguas P3 y P5 son del orden del 40%, similares a los resultados conseguidos en los ensayos realizados en el laboratorio, y del 60% para el agua P4, mientras que las eficiencias de eliminación para el  $^{238}\text{U}$  en las aguas P3, P4 y P5 son del orden del 10 al 20%, las cuales coinciden en orden de magnitud con los resultados conseguidos en los ensayos realizados en el laboratorio.

En la tabla IV.2.3a., se puede observar para el pH 10 que el cociente entre las eficiencias medias de eliminación después y antes del paso del agua P2 por la arena es significativamente inferior a uno, tanto para el  $^{238}\text{U}$  como para el  $^{234}\text{U}$ , mientras que para las aguas P3, P4 y P5 dichos cocientes indican un comportamiento desigual en cada uno de los dos isótopos de uranio. Así, para el  $^{234}\text{U}$  estos cocientes son prácticamente la unidad mientras que para el  $^{238}\text{U}$  dichos coeficientes son notoriamente menores a la unidad. Aún cuando esta diferencia no tiene explicación desde un punto de vista químico, ya que los dos isótopos son químicamente indiscernibles, seguidamente ofreceremos una explicación para dicho comportamiento.

Si los cocientes entre las eficiencias medias de eliminación para el  $^{238}\text{U}$ , después del paso del agua por el filtro de arena, con respecto a las de antes de efectuar este proceso de acabado, son menores de la unidad, quiere indicar que la actividad de dicho radionucleido después de su paso por la arena es

mayor que la existente antes de su filtración por la misma. Esto probablemente será debido a una redisolución del uranio presente en los flóculos retenidos por el lecho filtrante de arena, dado que como vimos en el capítulo anterior, el aporte de uranio desde la propia arena puede considerarse prácticamente despreciable. Por el motivo antes apuntado, para el  $^{234}\text{U}$ , el comportamiento debería ser el mismo, dada su identidad química con el  $^{238}\text{U}$ . Sin embargo, la actividad para este radionucleido es prácticamente la misma antes que después de su paso por la arena, en cualquier caso, se ha incrementado en menor medida que para el  $^{238}\text{U}$ . Este hecho nos indica que cuando el agua atraviesa el citado lecho filtrante, desaparece  $^{234}\text{U}$ , o mejor dicho, no llega a formarse ya que el  $^{234}\text{Th}$ , que produce el desequilibrio isotópico, es retenido en las arenas rompiéndose el valor que inicialmente existía para el citado desequilibrio isotópico  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ .

El anteriormente citado fenómeno, se vuelve a apreciar cuando calculamos las relaciones existentes entre las actividades  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ , para las aguas P3, P4 y P5, que aparecen en la tabla IV.2.3b, siendo dicha razón entre las actividades después del paso de esas aguas por la arena inferior a las existentes antes del citado proceso de filtrado. Además, los valores de las mencionadas relaciones para las aguas antes de su paso por el lecho filtrante de arena son prácticamente los mismos que poseían estas aguas antes de su tratamiento, lo que nos está indicando que el proceso de coagulación-floculación-decantación, no se altera el desequilibrio isotópico existente entre los isótopos del uranio para las citadas aguas, y que por lo tanto, no se altera su contenido en torio, en general y del  $^{234}\text{Th}$  en particular, durante esta fase del proceso de potabilización, a pesar de que lógicamente está también presente en el agua, independientemente del valor del pH al que éste se efectúe.

También en la ya citada tabla IV.2.3b. podemos apreciar que todas las muestras analizadas del agua P2 presentan, al igual que en el agua bruta previa a su tratamiento, una relación isotópica cercana a la unidad,

independientemente de que el agua pase o no por el lecho filtrante de arena, lo que nos está indicando que en este caso, el torio no influye en los resultados obtenidos, o lo que es lo mismo, que la actividad del  $^{234}\text{Th}$  en el agua P2 debe de ser muy pequeña.

Para validar el antes indicado comportamiento del torio en las diferentes aguas ensayadas, hemos realizado la especiación química de dicho elemento, mediante la base de datos EQ3/6 (Wolery, 1992). Ésta podemos verla en la representación que se muestra en la figura IV.2.3b, en la que se identifica las especies inorgánicas del torio que se encuentran presentes en las aguas, en función del valor de su pH. Dichas gráficas nos indica que tanto a pH 6 como a pH 10 la especie predominante en el agua es  $\text{Th}(\text{OH})_{4(\text{aq})}$ . Es por ello que la arena adsorbe con prácticamente la misma intensidad al  $^{234}\text{Th}$ , tanto para pH 6 como 10, mostrando unos valores para las razones isotópicas  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  similares entre sí para las aguas P3, P4 y P5 después de su paso por la arena, ver tabla IV.2.3b.

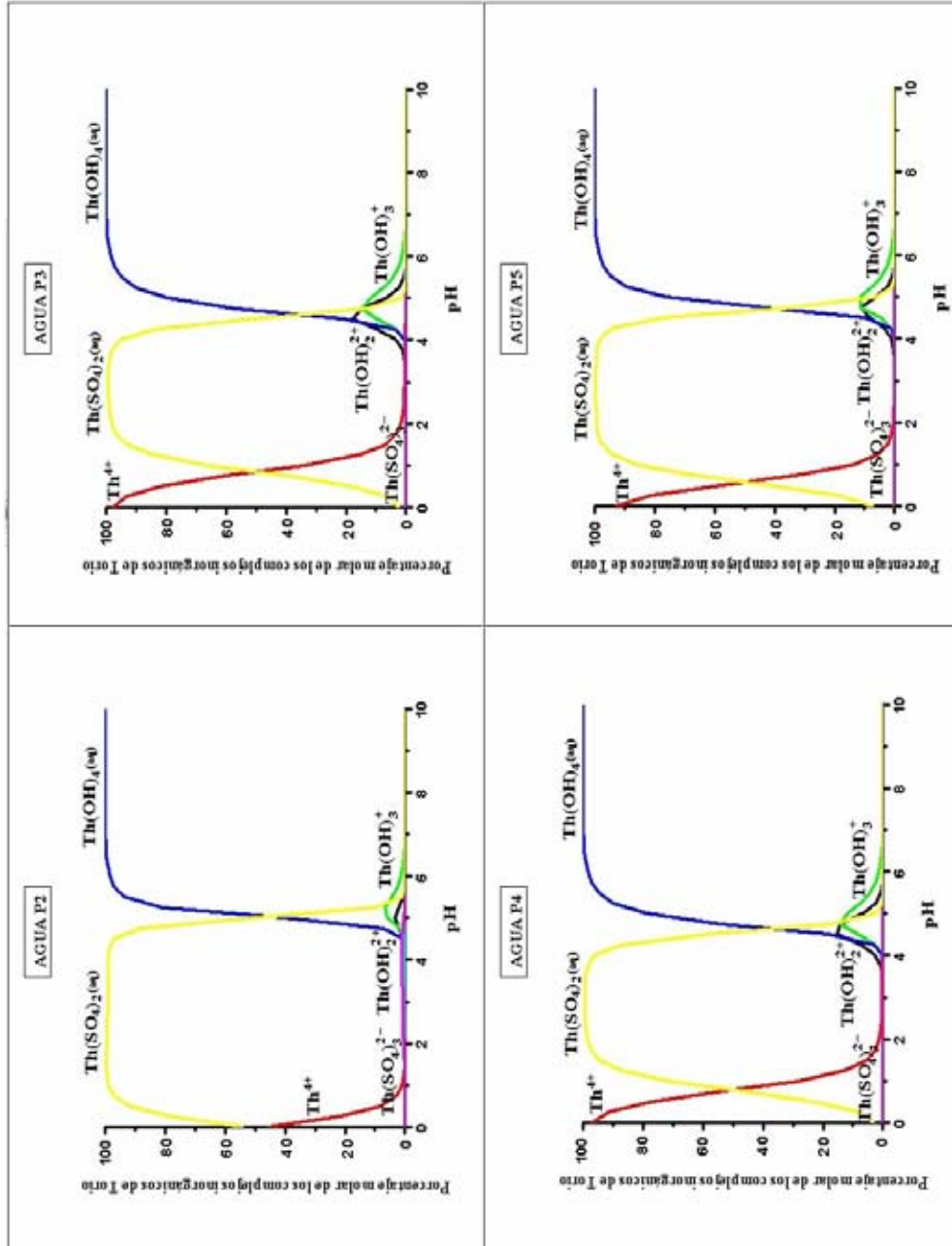


Figura IV.2.3b. Especiación química del torio respecto al pH para las aguas P2, P3, P4 y P5.

pH	Tiempo (min)	Relación entre actividades $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$			
		Agua P2	Agua P3	Agua P4	Agua P5
original	0	0.97 ± 0.15	4.65 ± 0.58	8.33 ± 0.85	5.7 ± 0.7
6	15	1.00 ± 0.08	2.69 ± 0.21	4.88 ± 0.61	6.1 ± 0.6
	30	1.02 ± 0.14	-	5.09 ± 0.54	2.2 ± 0.2
	45	0.95 ± 0.13	2.50 ± 0.24	4.63 ± 0.45	2.4 ± 0.3
	*45	-	4.68 ± 0.52	7.29 ± 0.84	-
	60	0.99 ± 0.13	2.38 ± 0.31	4.88 ± 0.55	2.2 ± 0.2
	75	1.04 ± 0.14	2.39 ± 0.32	4.23 ± 0.48	2.2 ± 0.2
	90	0.86 ± 0.11	2.56 ± 0.28	4.33 ± 0.44	2.3 ± 0.2
	*90	-	4.62 ± 0.50	8.13 ± 0.91	5.6 ± 0.5
	105	0.92 ± 0.23	2.54 ± 0.24	4.83 ± 0.47	2.4 ± 0.3
	120	0.87 ± 0.23	2.24 ± 0.23	4.88 ± 0.62	2.1 ± 0.3
	135	0.92 ± 0.17	-	-	-
	*135	0.94 ± 0.05	4.07 ± 0.44	-	5.0 ± 0.6
	150	0.89 ± 0.19	2.16 ± 0.26	4.50 ± 0.62	2.6 ± 0.3
	165	0.83 ± 0.15	2.24 ± 0.24	3.58 ± 0.43	2.7 ± 0.4
	180	-	2.42 ± 0.29	3.43 ± 0.38	2.1 ± 0.2
*180	-	3.88 ± 0.51	-	5.1 ± 0.8	
3.5 horas de acondicionamiento del pH					
10	15	0.99 ± 0.13	3.10 ± 0.33	3.15 ± 0.44	2.4 ± 0.3
	30	0.89 ± 0.09	3.42 ± 0.34	3.38 ± 0.38	3.2 ± 0.3
	45	0.94 ± 0.08	3.28 ± 0.20	3.27 ± 0.73	2.5 ± 0.4
	*45	0.93 ± 0.06	4.71 ± 0.42	6.91 ± 1.08	5.5 ± 0.6
	60	1.00 ± 0.08	3.41 ± 0.29	3.27 ± 0.31	2.3 ± 0.2
	75	0.99 ± 0.09	3.26 ± 0.29	3.84 ± 0.34	2.8 ± 0.3
	90	0.91 ± 0.09	3.23 ± 0.41	4.84 ± 0.51	3.2 ± 0.6
	*90	0.91 ± 0.06	4.85 ± 0.50	-	5.6 ± 0.8
	105	0.96 ± 0.07	3.22 ± 0.20	3.75 ± 0.34	3.5 ± 0.3
	120	0.95 ± 0.07	3.36 ± 0.19	4.31 ± 0.36	4.6 ± 0.2
	135	0.94 ± 0.09	-	-	-
	*135	0.92 ± 0.07	4.47 ± 0.54	7.30 ± 0.92	5.4 ± 0.8
	150	0.93 ± 0.12	3.38 ± 0.35	3.95 ± 0.39	4.6 ± 0.3
	165	1.00 ± 0.11	2.89 ± 0.30	4.52 ± 0.53	4.2 ± 0.5
	180	0.97 ± 0.11	3.51 ± 0.43	4.40 ± 0.43	4.4 ± 0.5
*180	0.91 ± 0.14	4.46 ± 0.32	7.80 ± 0.66	6.6 ± 0.5	

Tabla IV.2.3b. Relación entre las actividades  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  para los resultados obtenidos en la planta piloto a pH 6 y 10, para las aguas P2, P3, P4 y P5, antes (\*) y después de su paso por el lecho filtrante de arena. Para t=0 se muestra la relación isotópica  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ , del agua natural original.

### **IV.3. Especiación química del fango generado con el agua P2.**

Como consecuencia de las relativamente importantes eliminaciones conseguidas para el uranio y el radio presentes en el agua P2, al aplicarle el proceso de potabilización antes ensayado, surge un nuevo problema, que es la transferencia de esos radionucleidos a los fangos generados durante dicho proceso. Es por ello que tiene una gran importancia conocer las formas químicas en las que se encuentran incorporados a éstos últimos, dichos radionucleidos, ya que éstas condicionarán en parte la peligrosidad del citado residuo y sobre todo, nos indicará el modo más adecuado para su tratamiento.

La forma más sencilla de conocer como se encuentra un elemento en un medio, es a través de su especiación química, es decir, determinando el porcentaje del mismo que se encuentra o en forma soluble en el agua o en forma de compuesto soluble para un medio ligeramente ácido o soluble en un medio oxidante, etc. En este sentido, uno de los procedimientos de especiación más utilizados para la extracción selectiva y secuencial de los elementos químicos presentes en un fango, es el basado en el trabajo de Tessier y colaboradores (Tessier, 1979). Este método y sus variantes, se basan en el ataque sucesivo a la muestra problema mediante reactivos con grados crecientes de extractabilidad: agua, disoluciones salinas, ácidos débiles, agentes quelatantes, reductores, oxidantes, etc.

Como el fango producido durante el proceso de potabilización tiene unas características especiales, ya que depende de diversos factores (tipo de agua, reactivos empleados, etc.) y debido a que no hemos localizado un método de especiación específicamente diseñado para los fangos de potabilizadoras, hemos decidido ensayar con el método de Tessier, realizando sobre él las modificaciones más frecuentemente propuestas en la bibliografía, en particular las realizadas por Salomons y Förstner (Salomons, 1980).

### IV.3.1. Procedimiento experimental.

La muestra a tratar es el lodo obtenido en la planta potabilizadora, correspondiente al tratamiento en la misma de un volumen de agua de aproximadamente 100 litros, para cada uno de los dos pHs de trabajo. Éste es filtrado mediante un papel de filtro, de los utilizados comúnmente en el laboratorio, y es finalmente desecado a 50 °C.

En la figura IV.3.1a. se muestra el procedimiento de especiación química que hemos aplicado a los ya citados fangos. Hemos utilizado unos 0.5 gramos de lodo seco para realizar la correspondiente especiación química. Inicialmente, obtenemos de él la denominada fracción soluble (1 en la figura), mediante la disolución parcial de la muestra en agua bidestilada. A continuación, el sólido resultante, es tratado con acetato amónico, el cual se encuentra a pH neutro, obteniéndose así la que identificamos como fracción intercambiable (2). La siguiente fracción la extraemos mediante la adición de acetato sódico a pH ligeramente ácido (pH 5), obteniéndose la fracción catalogada como fracción carbonatada (3). Después, se obtiene la fracción reducible, que se divide a su vez en dos: la fracción fácilmente reducible (4A), que es la que se extrae de la muestra mediante la utilización de hidroxilamina y la fracción moderadamente reducible (4B), que es la que se separa al utilizar, en este caso, oxalato amónico. El siguiente paso, en la especiación química, es aquel mediante el cual obtenemos la fracción orgánico/sulfhídrica (5), a partir de la utilización de peróxido de hidrógeno y acetato amónico a pHs ácidos (pH 2). Por último, la fracción residual (6), que es la resultante de atacar a la muestra con ácido nítrico al 40%. En la fotografía IV.3.1b., se muestra a modo de ejemplo, las fracciones obtenidas de la especiación química del fango generado para el agua P2, a pH 6.



Una vez separadas las distintas fracciones que integran el fango, se somete a cada una de ellas al proceso de separación radioquímica del uranio y del radio. Finalmente, las muestras son medidas por espectrometría alfa.

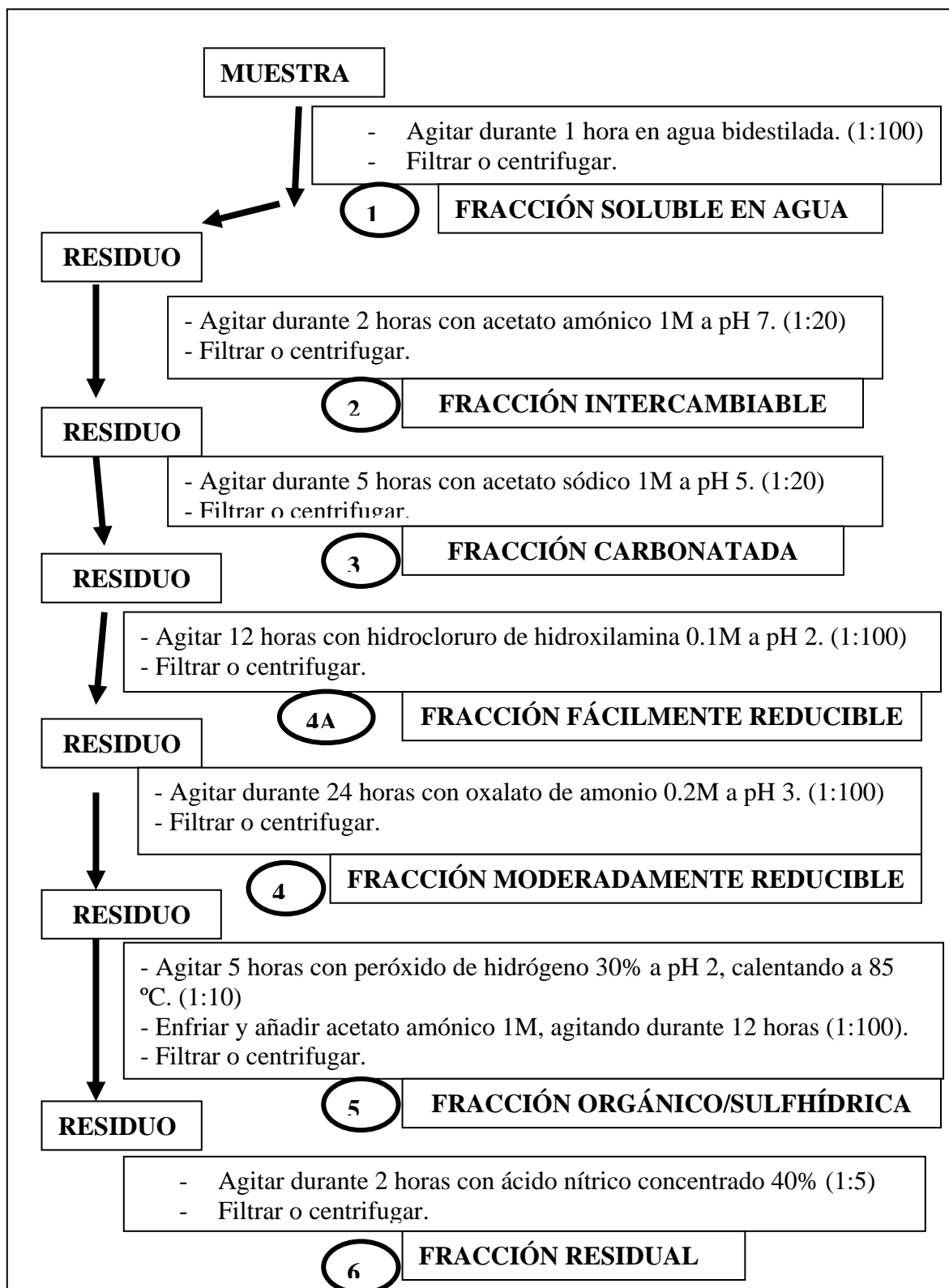
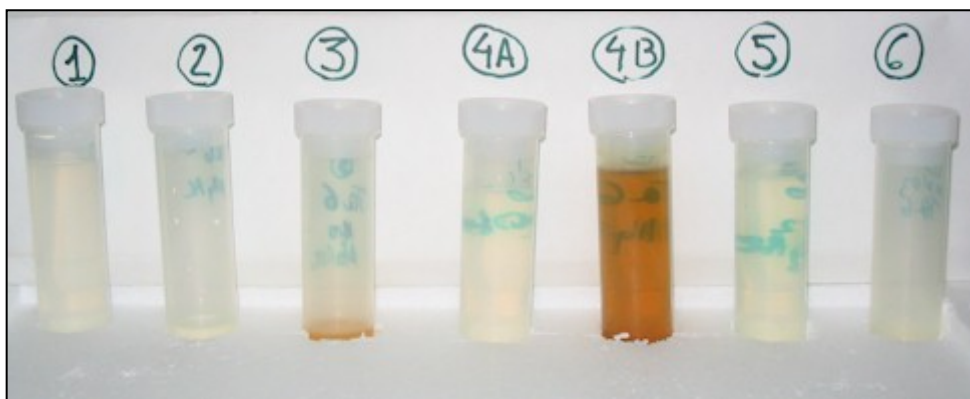


Figura IV.3.1a. Procedimiento experimental utilizado para la especiación química de los fangos.



Fotografía IV.3.1b. Especiación química del fango generado para el agua P2, a pH 6.

#### IV.3.2. Análisis de los resultados.

Tras el proceso de filtración de los fangos y su posterior secado, se obtuvieron las masas finales de 6 gramos para el fango generado a pH 6 y de 10 gramos para pH 10, ver figura IV.3.2a. La masa de fangos obtenida para el agua P2, nos indica que los inicialmente generados en la planta piloto poseen una gran cantidad de agua, reduciéndose extraordinariamente éstos a una pequeña cantidad de masa seca, al compararlos con la masa total inicial. Por otra parte, destaca la mayor masa seca obtenida para esta agua a pH 10, como reflejo de la mayor cantidad de sales que precipitan para este valor del pH, comparativamente hablando, con respecto al pH 6.

Los resultados obtenidos para la especiación los cuantificamos como porcentajes de actividad encontrada en cada una de las fracciones del fango,  $A_F$ , con respecto la actividad total del fango,  $A_T$ , según la ecuación:

$$\%A_F = \frac{A_F}{A_T} \times 100$$

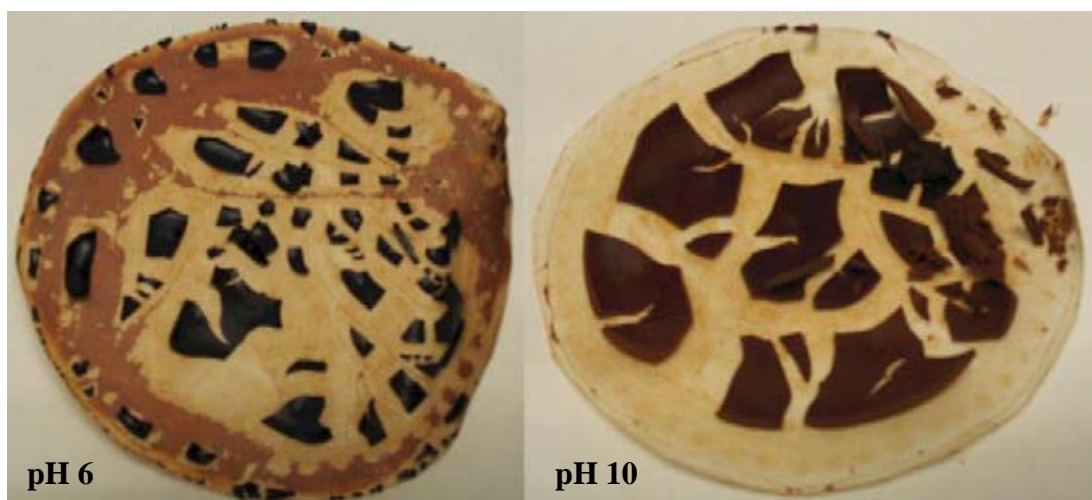


Figura IV.3.2a. Fangos resultantes de la filtración y secado, generados por el agua P2, en el proceso realizado en la planta piloto, para los pHs de trabajo 6 y 10, respectivamente.

Los resultados obtenidos, a pH 6 y 10, en la especiación de los fangos producidos para el  $^{234}\text{U}$  y  $^{238}\text{U}$ , se presentan en la figura 4.3.2b., parte superior y parte inferior, respectivamente. Lógicamente, los resultados proporcionados para los dos radioisótopos del uranio son idénticos, dentro de las incertidumbres experimentales. Estos resultados muestran que la cantidad de uranio presente en la fracción soluble (1) y en la fracción intercambiable (2) es prácticamente nula, por lo que se puede indicar que el uranio presenta una gran estabilidad en los lodos generados, de forma prácticamente independiente de pH de trabajo, siendo por lo tanto poco propenso a removilizarse con facilidad desde éste.

Concretamente, en la fracción carbonatada (3) se encuentra una gran parte del uranio, en torno al 47 % de la actividad total existente en el lodo, para ambos valores del pH, lo que indica que este elemento será sensible a la acción de ácidos débiles. Este resultado es inicialmente previsible, ya que como

hemos visto a lo largo de esta memoria, el uranio está presente en el agua fundamentalmente en forma de carbonatos y por lo tanto, en el fango parte de este uranio se encontrará también como carbonatos. Así pues, y como la acción de los ácidos débiles eliminan a dichos carbonatos de los fangos, por esta vía se extraerá consecuentemente también al uranio presente en los mismos.

Por otra parte, un porcentaje significativo del uranio se localiza en la fracción identificada como reducible, compuesta a su vez por las fracciones fácilmente reducible (4A) y moderadamente reducible (4B). En ella se localiza la asociación de las especies del uranio con los distintos tipos de óxidos metálicos, principalmente de hierro y manganeso. Concretamente, como se puede apreciar en la figura, en esta fracción reducible se encuentra la otra gran parte del uranio existente en los fangos, en torno al 15-20% para la fácilmente reducible y del 26-36% para la moderadamente reducible, prácticamente independiente del valor del pH ensayado.

Por último, podemos afirmar que el uranio presente en los lodos de potabilización está poco asociado a la fracción orgánico/sulfhídrica (5) y a la fracción residual (6), siendo la suma de estas dos fracciones inferior al 2% de la actividad total extraída de las aguas, para ambos valores de pH.

Para el caso del  $^{226}\text{Ra}$ , los resultados de las distintas fracciones obtenidas en el análisis de la especiación química de los lodos generados, a los pH 6 y 10, se muestran en la figura 4.3.2c. Como se puede apreciar, aproximadamente el 90% del radio se encuentra en la fracción reducible (4A y 4B), repartiéndose éste entre la fracción fácilmente reducible, 57-70%, y la fracción moderadamente reducible, 23-27%, para ambos pHs, siendo los contenidos para las demás fracciones muy bajos, exceptuando en todo caso a la fracción carbonatada (3), en la cual se encuentra, para el pH 6, un 9% de la actividad total existente en el fango y para el pH 10, tan sólo un 4%. Estos resultados nos indican que aunque el radio se presenta en el agua en forma de carbonatos, en el fango dicho radio está principalmente asociado a los óxidos

metálicos. De hecho, en la fracción 4B, ver figura IV.3.1b., se aprecia visualmente que todo el precipitado de hidróxido de hierro, característico por su color marrón, se disuelve al aislar dicha fracción.

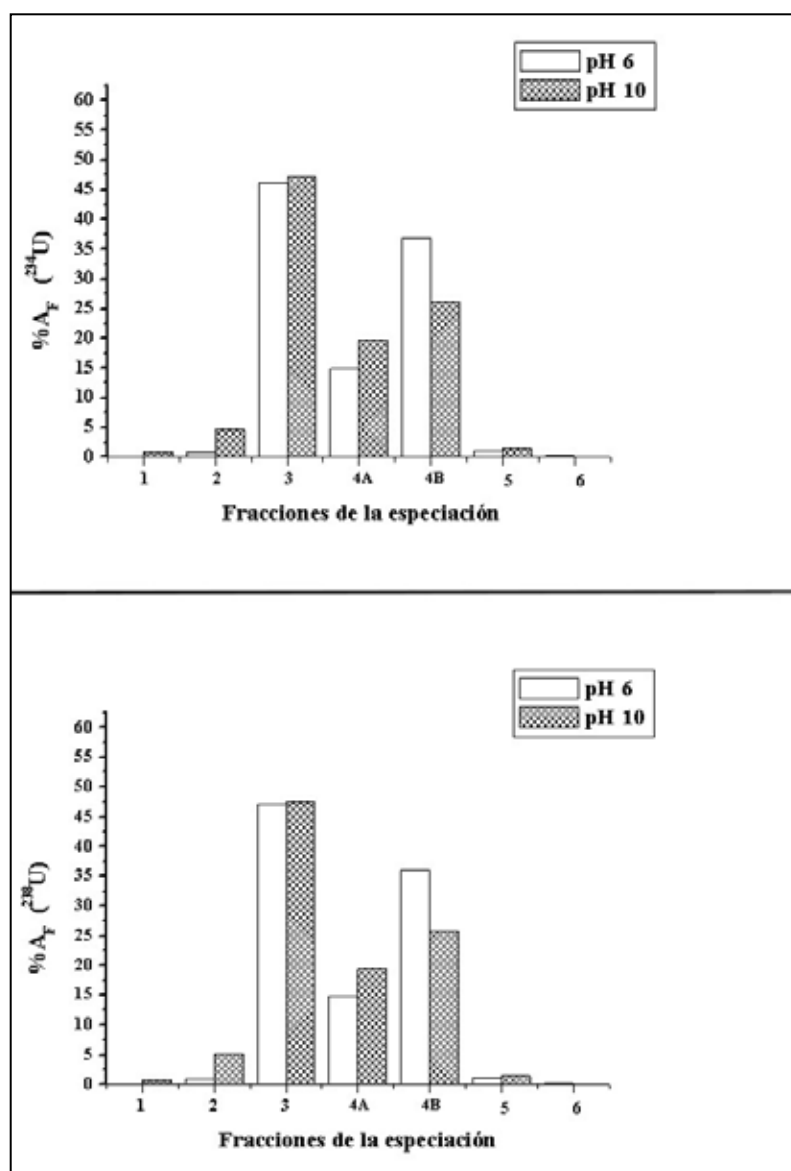


Figura 4.3.2b. Especiación química del fango generado por la potabilización del agua P2 para los radionucleidos  $^{234}\text{U}$  y  $^{238}\text{U}$ .

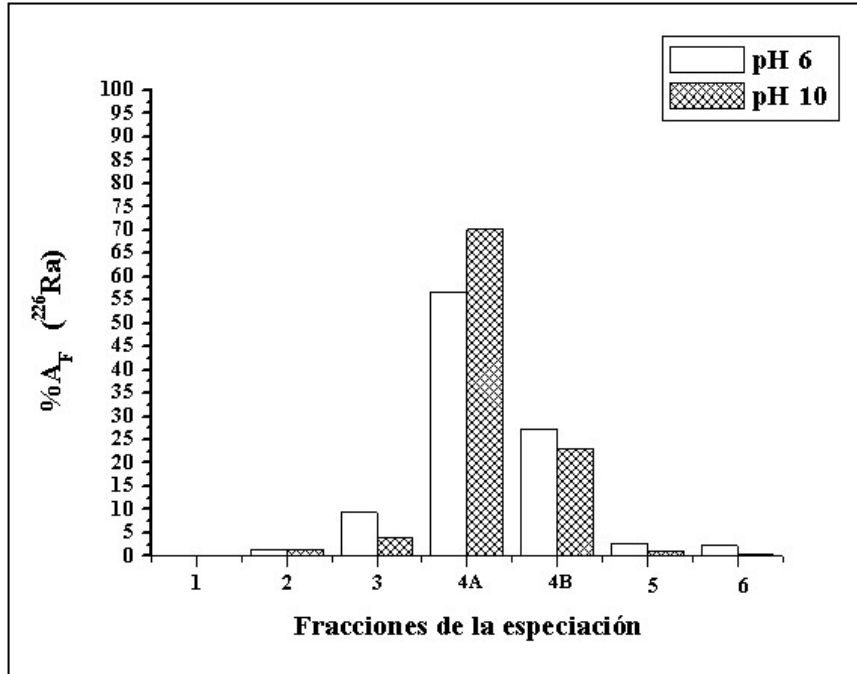


Figura 4.3.2c. Especiación química, a pH 6 y pH 10, del fango generado por la potabilización del agua P2 para el radionucleido  $^{226}\text{Ra}$ .

## **CAPÍTULO V**

# **Dosis por ingesta.**



## **V. Dosis por ingesta.**

Se agrupa bajo la denominación de radiación ionizante a aquellas partículas u ondas electromagnéticas de frecuencia igual o superior a  $3 \times 10^{15}$  Hz, y por lo tanto, con una energía tal que son capaces de ionizar directa o indirectamente la materia (BOE, 2001). Esta radiación puede interaccionar con los seres vivos produciendo en ellos efectos negativos para su salud. Las consecuencias en los seres vivos de dichas radiaciones, dependerán de multitud de factores (cantidad de radiación, tiempo de exposición, zona irradiada, etc.). Desde el año 2001, en España existe un nuevo reglamento para prevenir la aparición de los efectos negativos que producen dichas radiaciones. Esta reglamentación es consecuencia de la obligatoria transposición de la directiva europea 96/29/EURATOM y a su vez actualiza el anterior reglamento sobre protección sanitaria contra las radiaciones ionizantes (BOE, 1992).

Para la población en general, se imponen unos principios básicos tendentes a proporcionar la mayor protección posible de los individuos. Dichos principios son:

- La exposición de la población en su conjunto, debida a las prácticas (actividades humanas que pueden aumentar el nivel de radiaciones ionizantes), deberán de mantenerse en los valores más bajos que razonadamente sea posible, teniendo en cuenta factores económicos y sociales.
- El responsable de cada práctica realizará un estudio cuyo fin será evaluar el riesgo a la que la población será sometida, confirmando que dicho riesgo no es significativo desde el punto de vista de la protección radiológica.
- Las prácticas deberán ser estudiadas para que se reduzca al máximo la evacuación al medio ambiente de los efluentes radiactivos.

- Deberá haber una vigilancia de las prácticas basada en la evaluación de las dosis que pudiera recibir la población. Así, las dosis que incorpore la población deberá de estar por debajo de ciertos límites, que se establecen teniendo en cuenta la relación profesional o no que exista entre cada persona y la radiación ionizante.

El parámetro que más comúnmente se utiliza para relacionar directamente la energía que las radiaciones ionizantes depositan en los seres vivos con el efecto que producen, es la dosis efectiva (E), que es la suma de las dosis equivalentes ponderadas para todos los tejidos y órganos afectados por la irradiación, tanto interna como externa, y viene dado por la expresión:

$$E = \sum_T W_T \sum_R W_R D_{T,R}$$

en donde  $W_T$  es el factor de ponderación tisular del tejido u órgano T,  $W_R$  es el factor de ponderación de la radiación, y  $D_{T,R}$  es la dosis absorbida promediada sobre el tejido u órgano T procedente de la radiación R.

En base a dicha no definición de dosis efectiva, nuestra legislación establece que para los miembros del público ésta no puede superar el valor de 1 mSv anual, descontado la debida al fondo radiactivo natural y la originada por exposiciones médicas (BOE, 2001). Para contrastar la dosis efectiva recibida con el precitado límite anual, deben computarse la totalidad de las diferentes vías por las que se puede incorporar una dosis efectiva, que de forma genérica se pueden agrupar mediante la ecuación:

$$E = E_{\text{Externa}} + \sum_j E(g)_{j,\text{ing}} I_{j,\text{ing}} + \sum_j E(g)_{j,\text{inh}} I_{j,\text{inh}}$$

en donde:  $E_{\text{Externa}}$  es la dosis efectiva derivada de la exposición externa;  $E(g)_{j,\text{ing}}$  y  $E(g)_{j,\text{inh}}$  corresponden a las dosis comprometidas por unidad de incorporación

del radionucleido  $j$ , ingerido o inhalado por un individuo perteneciente a un grupo de edad  $g$ ;  $I_{j,ing}$  y  $I_{j,inh}$  representan, respectivamente, la actividad incorporada por ingestión o inhalación del radionucleido  $j$ .

Aunque evaluar las dosis incorporadas por ingesta puede resultar una tarea compleja, al tener que determinar la actividad incorporada por una dieta realista, el análisis de la dosis incorporada por el agua de bebida resulta un factor muy importante, debido a que su consumo es básico para todos los seres vivos.

El Consejo de Seguridad Nuclear español estableció una serie de criterios y recomendaciones para garantizar la potabilidad del agua, desde la perspectiva de su contenido radiactivo (CSN, 1994). En dicha guía de seguridad fijaba los diferentes niveles de actuación, para el supuesto de una ingestión continuada de agua de bebida, que indujeran diferentes niveles de dosis efectiva. Concretamente, identificaba como nivel de investigación aquel que suponía incorporar una dosis efectiva ( $0.05 \leq E(\text{mSv año}^{-1}) < 0.5$ ), el nivel de notificación para ( $0.5 \leq E(\text{mSv año}^{-1}) < 1$ ) y el nivel de actuación ( $E(\text{mSv año}^{-1}) \geq 1$ ).

Según la legislación española de aguas potables (BOE, 2003), el control radiológico del agua de consumo, debe realizarse a partir de la determinación de los índices de actividad alfa total y beta resto, debiendo ser éstos inferiores a  $0.1 \text{ BqL}^{-1}$  y  $1.0 \text{ BqL}^{-1}$ , respectivamente, y del contenido en tritio de las mismas, siendo su valor paramétrico de  $100 \text{ BqL}^{-1}$ . Además, debe controlarse que la dosis indicativa total (DIT) sea inferior a  $0.1 \text{ mSv año}^{-1}$ . En el caso de superarse alguno de los valores anteriormente citados, se debe de analizar en mayor profundidad una serie de radionucleidos específicos que el agua potable puede haber incorporado. El objetivo es verificar si se satisface la ecuación que se muestra a continuación, ya que en tal caso se puede considerar que la DIT es inferior a  $0.1 \text{ mSv año}^{-1}$ :

$$\sum_{i=1}^n \frac{C_i(\text{obs})}{C_i(\text{ref})} \leq 1$$

en donde  $C_i(\text{obs})$  es la concentración observada del radionucleido  $i$ ,  $C_i(\text{ref})$  es la concentración de la actividad de referencia del radionucleido  $i$ , y  $n$  es el número de radionucleidos detectados (Directiva 96/29/Euratom).

### **V.1. Criterios para el cálculo de la dosis.**

Previo al cálculo de la dosis incorporada por la ingesta de las aguas objeto de nuestro estudio y de la disminución que en tal sentido supone aplicar a dichas aguas el tratamiento de potabilización que hemos puesto a punto, hemos establecido una serie de criterios que simplifican sensiblemente los cálculos a realizar:

- No hemos realizado diferenciación alguna entre los posibles tejidos afectados del organismo. En sentido estricto, esta consideración no es correcta debido a que cada radioelemento tiene una afinidad característica para un tejido u órgano dado.
- Según la ICRP (ICRP, 1975) el volumen total medio de fluidos que se incorporan en la nutrición es de 711.8 L año<sup>-1</sup> para adultos y de 511.0 L año<sup>-1</sup> para jóvenes. Nosotros hemos seguido la anteriormente citada consideración, aunque existan otras referencias, como la Directiva 96/29/EURATOM, en la que no se hacen distinciones entre grupos de edades, estableciendo el consumo medio en 730 litros anuales per capita.
- El factor de conversión de actividad a dosis lo hemos extraído de la actual legislación española (BOE, 2001), que está acorde con legislaciones internacionales (IAEA, 1994). Los coeficientes correspondientes a la dosis efectiva comprometida por unidad de

incorporación, mediante ingestión, para los distintos grupos de edades, se muestran en la tabla V.1a.

Radionucleido	Edad (años)				
	1-2	2-7	7-12	12-17	>17
$^{234}\text{U}$	$1.3 \times 10^{-7}$	$8.8 \times 10^{-8}$	$7.4 \times 10^{-8}$	$7.4 \times 10^{-8}$	$4.9 \times 10^{-8}$
$^{238}\text{U}$	$1.2 \times 10^{-7}$	$8.0 \times 10^{-8}$	$6.8 \times 10^{-8}$	$6.7 \times 10^{-8}$	$4.5 \times 10^{-8}$
$^{226}\text{Ra}$	$9.6 \times 10^{-7}$	$6.2 \times 10^{-7}$	$8.0 \times 10^{-7}$	$1.5 \times 10^{-6}$	$2.8 \times 10^{-7}$

Tabla V.1a. Dosis efectiva comprometida por unidad de incorporación mediante ingestión ( $\text{SvBq}^{-1}$ ), para los distintos radionucleidos considerados y grupos de edad (BOE, 2001).

- Sólo hemos evaluado la dosis incorporada por la ingesta de los radionucleidos analizados en esta memoria, no incluyendo aquellos para los que desconocemos su actividad en las aguas ensayadas.

Para simplificar aún mas si cabe los cálculos de las dosis efectivas resultantes para los diferentes grupos de edad, hemos agrupado los factores de conversión de actividad a dosis en dos grandes grupos, constituidos por individuos jóvenes ( $\leq 10$  años) e individuos adultos ( $> 10$  años), tomando para cada grupo el coeficiente más elevado de los recopilados en la tabla V.1a.

Con todos los anteriores criterios, el cálculo de la dosis incorporada por la ingestión de agua, la hemos realizado mediante la ecuación:

$$E(\text{S/año}^{-1}) = V_{j-a} \sum_i I_i F(g)_{i,j-a}$$

en donde  $V_{j-a}$  es el volumen anual medio de agua ( $\text{L/año}^{-1}$ ) ingerido por un individuo joven o adulto,  $I_i$  es la actividad ( $\text{BqL}^{-1}$ ) del radionucleido  $i$  en

disolución,  $F(g)_{i,j-a}$  es el factor de conversión ( $SvBq^{-1}$ ) de actividad a dosis para cada radionucleido  $i$ , dependiendo de que el individuo considerado sea joven o adulto.

## **V.2. Análisis de los resultados.**

Los resultados obtenidos para las dosis incorporada por ingesta ( $Svaño^{-1}$ ), por individuos jóvenes y adultos, que supuestamente han realizado el consumo sistemático de alguna de las diferentes aguas estudiadas, prepotables, potabilizadas por las diferentes poblaciones y potabilizadas por aplicación de nuestro procedimiento, a los valores de pH original de cada agua, 6 y 10, se muestran en la tabla V.2. En esta, se puede apreciar que según la legislación española, el agua P2 prepotable y ésta misma tras aplicarle el tratamiento convencional que se realiza en la correspondiente población, exclusivamente su postcloración, incumple el valor indicativo de  $0.1 mSvaño^{-1}$ , tanto para individuos jóvenes como para adultos. Además, como era de esperar, no se produce reducción alguna en la dosis incorporada por ingesta para todas las aguas estudiadas y que en la actualidad son tratadas mediante una simple postcloración antes de su consumo.

La aplicación del método de potabilización puesto a punto por nosotros, produce en cada una de las aguas a las que lo hemos aplicado una gran reducción de la dosis, siendo en la mayoría de los casos mejor el resultado en tal sentido obtenido para el pH 6 que para el pH 10. La causa principal es que en dichas aguas existe una mayor concentración de uranio que de radio, siendo el pH 6, como hemos ido mostrando durante toda la memoria, donde mejores eliminaciones obteníamos para el de uranio. Así, con el método que hemos propuesto de potabilización, conseguimos reducir la dosis, a pH 6, hasta en un 97% para individuos jóvenes y hasta en un 98% en individuos adultos. La citada reducción de la dosis, a dicho valor del pH, unido al hecho de que las

características físico químicas en las que queda el agua así potabilizada, ya mostradas en la tabla IV.2.1. del capítulo IV, se ajustan a la normativa vigente (BOE, 2003), nos permite concluir su idoneidad para el tratamiento de aguas afectadas por elevados contenidos radiactivos de origen natural, con lo que podemos afirmar que logramos cubrir en gran medida el objetivo inicialmente propuesto en el planteamiento de la presente investigación.

Agua	Uranio ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	Radio ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	Dosis prepotable		Dosis potable (población)		Dosis potable (método optimizado en planta piloto)			
			Joven	Adulto	Joven	Adulto	Joven		Adulto	
			pH original		pH original		pH 6	pH 10	pH 6	pH 10
P1 <sub>i</sub>	3.05±0.24	<1.64x10 <sup>-7</sup>	0.0063	0.0038	0.0063	0.0038	-	-	-	-
P1 <sub>v</sub>		<1.09x10 <sup>-7</sup>	0.0078	0.0042	0.0078	0.0042	-	-	-	-
P2	766.34±150.12	(1961±148)x10 <sup>-6</sup>	0.78	0.40	0.78	0.40	0.026 (97%)	0.18 (76%)	0.0099 (98%)	0.15 (61%)
P3	1.77±0.11	(33±3)x10 <sup>-6</sup>	0.051	0.018	0.051	0.018	0.020 (62%)	0.0089 (83%)	0.0056 (69%)	0.0053 (70%)
P4	1.04±0.09	(4.6±0.5)x10 <sup>-6</sup>	0.014	0.0067	0.014	0.0067	0.0059 (58%)	0.0051 (64%)	0.0019 (72%)	0.0025 (62%)
P5	2.97±0.37	(393±60)x10 <sup>-6</sup>	0.13	0.042	0.13	0.042	0.024 (89%)	0.018 (93%)	0.0067 (89%)	0.0070 (89%)

Tabla V.2a. Niveles de dosis (mSv año<sup>-1</sup>) incorporada por la ingestión de agua prepotable y potable de los acuíferos analizados para individuos jóvenes ( $\leq 10$  años) y adultos ( $> 10$  años).



## **CAPÍTULO VI**

# **Conclusiones**

## **VI. Conclusiones.**

En esta memoria, hemos presentado los resultados obtenidos al estudiar la influencia que el proceso de potabilización de las aguas ejerce sobre su concentración radiactiva de origen natural, intentando encontrar las mejores condiciones en las que llevar a cabo dicho tratamiento, con el fin de maximizar la eliminación de los citados contenidos radiactivos. Para abordar dicho estudio, hemos analizado en detalle los procesos de potabilización que se suelen aplicar a las aguas, para después ensayar en el laboratorio diferentes tratamientos concretos, con lo que deducir la capacidad de cada uno de ellos, en la eliminación de los radionucleidos naturales sistemáticamente analizados. Por último, hemos aplicado las mejores condiciones conseguidas a nivel de laboratorio, al ensayo de potabilización de diferentes aguas, llevado a cabo en una planta de potabilización a escala, para poder garantizar que el conjunto de condiciones que hemos encontrado que maximizan la eliminación de los radionucleidos naturales analizados, también lo harán en condiciones reales de potabilización de las aguas, previa a su distribución y consumo por la población.

En el estudio en el laboratorio, hemos inicialmente realizado diversos ensayos de coagulación-floculación, con el fin de tener una visión general y una primera aproximación del comportamiento del agua frente a variables que comúnmente son ajustadas en las plantas potabilizadoras (pH, tiempos de agitación, decantación, etc.). A continuación, hemos trabajado con un agua natural trazada, con el fin de obtener el conjunto de valores, para variables como las concentraciones de reactivo, el tipo de reactivo, y el pH de coagulación, entre otros, que maximizan la eliminación radiactiva del uranio y radio incorporado a dicha agua. Por último, las condiciones que optimizan globalmente este proceso, lo hemos aplicado a una serie de aguas naturales con contenidos radiactivos relativamente elevados para los radionucleidos naturales,  $^{234}\text{U}$ ,  $^{238}\text{U}$  y  $^{226}\text{Ra}$ .

Por su parte, con los ensayos realizados en la planta piloto a escala, hemos estudiado la influencia que los distintos procesos que se llevan a cabo en este tipo de instalación ejerce sobre la eliminación radiactiva del uranio y del radio, en las aguas con elevadas actividades naturales, para las que ya habíamos trabajado a nivel de laboratorio. Además, también hemos analizado la asociación existente entre el uranio y el radio y los fangos generados en el proceso de potabilización a escala.

De todo lo expuesto anteriormente, destacamos a continuación los siguientes resultados y conclusiones:

1. Cuando analizamos la bibliografía consultada, concluimos que aunque existe un procedimiento general de potabilización, éste es necesario adaptarlo a las condiciones del agua a tratar, en base la problemática concreta que posea cada agua.
2. Con los resultados obtenidos en las experiencias realizadas en el laboratorio, se pueden desprender las siguientes conclusiones:
  - 2.1. Las experiencias realizadas con el agua natural P1, trazada con  $^{233}\text{U}$  y  $^{226}\text{Ra}$ , muestran que no hay dependencia entre la eficiencia con que son eliminados del agua estos radionucleidos y las dosis empleadas para los diferentes coagulantes ensayados. Así mismo, que los mejores resultados para la descontaminación del uranio se obtienen a pH 6, debido a la mayor adsorción que se produce para las especies neutras existentes en el agua a este valor del pH,  $\text{UO}_2\text{CO}_3(\text{aq})$  y  $\text{UO}_2(\text{OH})_2(\text{aq})$ , por parte de los precipitados de hierro y aluminio que se están formando,  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  y  $\text{Al}(\text{OH})_3$ . Sin embargo, las mejores descontaminaciones para el radio se producen al pH 10, ya que la especie que predominantemente se adsorbe sobre los

citados precipitados, es la especie también neutra  $\text{RaCO}_{3(\text{aq})}$ . Por último, de la globalidad de experiencias de este tipo llevadas a cabo puede genéricamente indicarse, que es más eficaz el uso de coagulantes fabricados en base hierro a los obtenidos en base aluminio.

- 2.2. Un análisis global de las aguas ensayadas a nivel de jar-test en laboratorio, nos permite señalar que las identificadas como, P1, P3, P4 y P5, presentan una salinidad de tipo medio, mientras que la P2 es de tipo alto. Por otra parte, atendiendo a los principales cationes y aniones que éstas poseen, el agua P1 puede catalogarse como mixta, el agua P2 como carbonatada sódico-magnésica, el agua P3 como carbonatada cálcica, y las aguas P4 y P5 son del tipo carbonatadas mixtas.
- 2.3. Por lo que a la descontaminación radiactiva del uranio contenido en todas esta agua se refiere, los mejores resultados los hemos obtenido para el pH 6, dependiendo el nivel concreto de dicha eliminación, de las características físico químicas de cada agua, pudiéndose establecer una graduación de la eficiencia en la descontaminación radiactiva producida para las aguas ensayadas, según el siguiente orden:

$$P4 > P1 > P5 > P2 \cong P3$$

La razón por la que se produce la mayor adsorción del uranio, para el pH 6, en los precipitados de hidróxido de hierro y/o de aluminio, es la relativamente fácil adsorción de las especies neutras de uranilo,  $\text{UO}_2\text{CO}_{3(\text{aq})}$  y  $\text{UO}_2(\text{OH})_{2(\text{aq})}$ , que preferentemente se forman a dicho pH, mientras que para los pH 7.5 y 10, la presencia mayoritaria en las aguas de las especies  $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$  y

$\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$ , respectivamente, producen repulsiones electroestáticas con los productos de hidrólisis del hierro y del aluminio, que se forman previamente a los correspondientes precipitados de  $\text{Fe}(\text{OH})_4^-$  y  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ .

- 2.4. Por su parte, las mejores descontaminaciones obtenidas para el radio, se consiguen para el pH 10. La graduación en la eficiencia de la eliminación del citado radioelemento en las aguas ensayadas, sigue el siguiente orden:

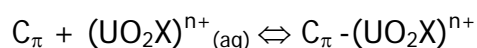
$$P2 > P3 \cong P5 > P4 \cong P1$$

La causa por la que se produce esa mejor adsorción por el precipitado al pH 10, es la neutralidad eléctrica de la especie mayoritariamente presente a ese pH en las aguas, el  $\text{RaCO}_3(\text{aq})$ . Por el contrario, las especies más abundantes en las aguas a los otros valores del pH ensayados, 6 y 7.5, el  $\text{RaHCO}_3^+$ , sufre repulsiones electroestáticas al entrar en contacto con las especies intermedias cargadas positivamente de aluminio y hierro ( $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ ) que se forman para dichos pHs.

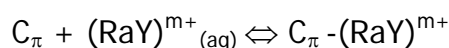
- 2.5. Los parámetros físico químicos de las aguas, tales como conductividad, bicarbonatos y dureza, son determinantes de los resultados de descontaminación radiactiva obtenidos. Con las correlaciones lineales realizadas, entre el porcentaje de descontaminación de los radionucleidos analizados y dichos parámetros, se puede deducir que la presencia de sales en el agua, así como de bicarbonatos, calcio y magnesio, influyen negativamente en la eliminación de uranio. Sin embargo, para la descontaminación del radio existente en las aguas, es positiva la

presencia de citados parámetros. Así, la concentración de bicarbonatos juega un papel fundamental en la descontaminación radiactiva, tanto del uranio como del radio, debido a que éstos están implicados en la formación de las especies,  $\text{UO}_2\text{CO}_{3(\text{aq})}$  y  $\text{RaCO}_{3(\text{aq})}$ , que son los que preferentemente se adsorben sobre los precipitados de hidróxido férrico y/o de aluminio formados.

- 2.6. La utilización de permanganato potásico, en las dosis habitualmente empleadas durante la potabilización de las aguas, no mejora la eliminación de ninguno de los radionucleidos estudiados.
- 2.7. Los filtros de arena no aportan cantidades significativas de uranio ni de radio a las aguas, teniendo poca tendencia a adsorber al uranio presente en disolución, mientras que por el contrario, muestran una gran afinidad para la retención del radio. El pH no parece ser un factor decisivo en la eficiencia de dicha adsorción.
- 2.8. El carbón vegetal ensayado posee propiedades básicas, adsorbiéndose eficazmente el uranio a pH 4 y 6, debido a que para estos valores del pH, las especies dominantes del uranio en las aguas son neutras,  $\text{UO}_2\text{SO}_{4(\text{aq})}$ ,  $\text{UO}_2\text{CO}_{3(\text{aq})}$  y  $\text{UO}_2(\text{OH})_{2(\text{aq})}$ . El carácter neutro de las mismas, es la causa por la que no se producen interacciones repulsivas con el carbón. La masa de carbón utilizada, no es un factor influyente en la eliminación de uranio, porque su efecto se ve enmascarado por el más determinante valor del pH al que se realizan los ensayos. Las interacciones que se producen entre el carbón y las especies de uranio presentes en las aguas, vienen dadas por la ecuación:



Por otra parte, a pH básico se beneficia la eliminación de radio, porque se adsorbe mejor la especie neutra  $\text{RaCO}_{3(\text{aq})}$ , predominante a dicho pH, al no producirse fuerzas repulsivas entre el radio y el carbón. La mayor masa de carbón beneficia la eliminación de radio, aunque llega un momento que es poco apreciable dicho efecto. Las interacciones que se producen entre el carbón y la especie de radio dominante, vienen dadas por la ecuación:



La eficiencia de eliminación del radio se ve disminuida al aumentar el volumen de agua que fluye por el lecho filtrante de carbón, produciéndose un aumento de dicha eficiencia de eliminación, al aumentar el tiempo de contacto entre el carbón y el agua.

El método combinado de clarificación seguido del de filtrado a través de un lecho de carbón, produce como resultado un efecto equivalente al obtenido como suma de los dos procesos antes citados, al ejecutarlos de forma individual, mejorándose globalmente la eficiencia de eliminación del radio a pH 6.

El carbón vegetal es un adsorbente muy poco específico, y por ello, al trabajar con aguas con concentraciones significativas de cationes y aniones en disolución, la adsorción de los elementos minoritarios en las mismas, como el uranio y el radio, se ve afectada negativamente, más en el caso del uranio, que en el del radio, debido a que como antes hemos concluido, existe una correlación lineal negativa entre la eficiencia en la eliminación de dicho radioelemento y los parámetros físico químicos: conductividad, bicarbonatos y dureza.

A partir de lo anteriormente expuesto, se puede concluir finalmente, que la utilización de un carbón vegetal, junto con el proceso de coagulación-floculación, es efectiva para la eliminación de los radionucleidos estudiados, aunque tiene limitaciones que impiden su aplicación a grandes volúmenes de agua y para tiempos de contacto bajos, condiciones comúnmente requeridas para el correcto funcionamiento de las plantas de tratamiento de las aguas a escala real.

3. De los resultados obtenidos en las experiencias llevadas a cabo en la planta piloto a escala, destacamos las siguientes conclusiones:

3.1. Se produce una alteración del contenido en bicarbonatos de calcio y de magnesio, una vez que se aplica el proceso de potabilización, de tal forma que:

$$\text{pH natural} \rightarrow \left\{ \begin{array}{l} \text{pH 6} \Rightarrow \downarrow [\text{HCO}_3^-] \\ \text{pH 10} \Rightarrow \downarrow [\text{Ca}^{2+}] \text{ y } \downarrow [\text{Mg}^{2+}] \end{array} \right\}$$

Las disminuciones de dichos cationes y aniones coinciden con la mayor eliminación de uranio a pH 6 y la mayor eliminación de radio a pH 10.

3.2. Las mayores eficiencias en la descontaminación del radio se producen en todas las aguas a pH 10, reproduciendo los resultados ahora obtenidos prácticamente las mismas tendencias observadas en las experiencias realizadas con estas aguas a nivel de laboratorio.

3.3. Para el pH 10 no se produce una mejora significativa en la descontaminación del radio, cuando tras el proceso de coagulación y de floculación, se hacen pasar a las aguas por el lecho filtrante de



arena. Este resultado lo interpretamos como un efecto enmascarado, debido a las altas eficiencias de descontaminación que se obtienen durante la ya citada etapa de coagulación-floculación. Sin embargo, para el pH 6, la arena contribuye positivamente en todas las aguas ensayadas, en la eliminación del radio, es decir:

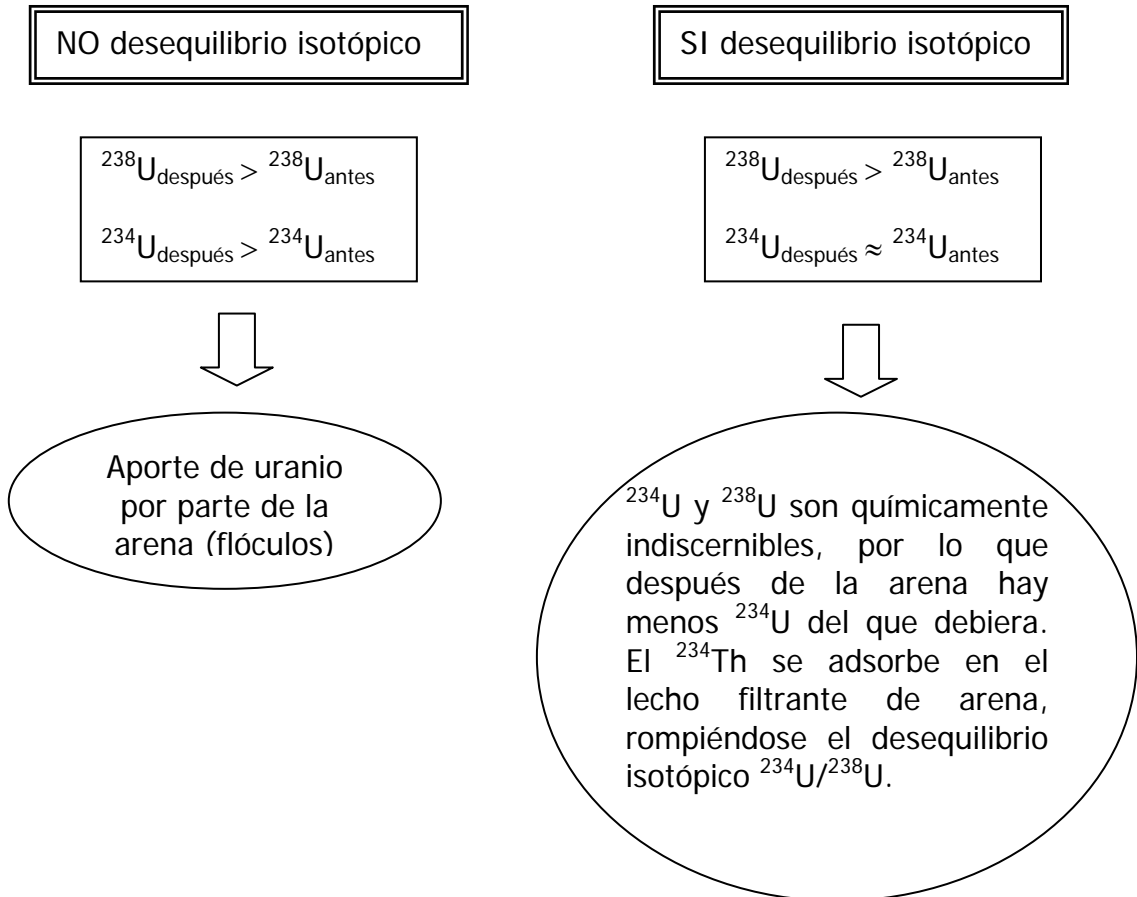
$$\text{pH } 10 \Rightarrow \frac{\text{EF}(\%)_{\text{después}}}{\text{EF}(\%)_{\text{antes}}} \cong 1 \qquad \text{pH } 6 \Rightarrow \frac{\text{EF}(\%)_{\text{después}}}{\text{EF}(\%)_{\text{antes}}} \phi 1$$

3.4. Las mejores descontaminaciones para el uranio se producen a pH 6, al igual que ocurría en las experiencias realizadas en el laboratorio, mejorándose el valor concreto de la eficiencia de descontaminación obtenido en todas las aguas, debido a fundamentalmente dos factores:

- El mayor tiempo de contacto que en la planta piloto existe entre los flocúlos y el agua.
- La mayor cantidad de precipitado que en este caso actúa como núcleo de condensación, lo que favorece extraordinariamente la formación de nuevos precipitados.

3.5. Considerando el valor medio de la eficiencia de eliminación obtenida en el caso del uranio, para cada uno de los dos valores del pH ensayados en la planta piloto, observamos que durante la etapa de filtración a través del lecho de arena, no se produce una variación significativa de dicha eficiencia a pH 6. Sin embargo, para pH 10, además de ser menores que a pH 6 los niveles de descontaminación obtenidos, se producen respuestas diferentes durante la citada etapa de filtrado, dependiendo de que el agua

tratada, posea o no desequilibrio isotópico para los radionucleidos  $^{234}\text{U}$  y  $^{238}\text{U}$ , de acuerdo con el siguiente esquema:



- 3.6. El proceso de coagulación-floculación-decantación, no altera el desequilibrio isotópico entre los isótopos de uranio, y por lo tanto no influye sobre los niveles de torio en general que posea el agua ensayada y al  $^{234}\text{Th}$  en particular, que lógicamente también estará presente en la misma, independientemente del valor del pH al que aquél se efectúe.
- 3.7. Con respecto a las relaciones isotópicas entre las actividades  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ , debemos destacar que para el agua P2, que no evidencia desequilibrio isotópico, la razón isotópica  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$

permanece constante durante todo el tratamiento de su potabilización y más concretamente en la etapa de filtración a través del lecho de arena. Por su parte, las demás aguas ensayadas, P3, P4 y P5, que si presentan diversos grados de desequilibrio isotópico, observamos que dicha razón isotópica es menor después del paso del agua por el lecho filtrante de arena, que el valor que poseía antes de este proceso de acabado. La interpretación que damos a dichos resultados es que para el agua P2, el contenido en torio es lo suficientemente pequeño para que su retención no influya en la razón isotópica  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  de la misma, mientras que para las aguas P3, P4 y P5, la adsorción por parte de la arena del torio, y más concretamente del  $^{234}\text{Th}$ , altera significativamente los valores del desequilibrio isotópico que poseen estas aguas.

Las razones isotópicas  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ , para las aguas P3, P4 y P5, después de su paso por la arena, presentan unos valores similares entre sí, lo que nos indica que la arena tiene un mismo comportamiento frente a la eliminación del  $^{234}\text{Th}$ , independientemente del pH de trabajo, tanto para pH 6 como 10, y del agua tratada. El causa es que todas ellas tienen, para ambos valores de pH, la misma especie dominante, el  $\text{Th}(\text{OH})_{4(\text{aq})}$ .

- 3.8. Los fangos generados durante el proceso de potabilización poseen una gran cantidad de agua, siendo fácilmente reducible su volumen.
- 3.9. Los resultados obtenidos para la especiación de los fangos generados en la planta piloto, se muestran indiscernibles con respecto a los valores de pH ensayados.

El uranio presente en dichos lodos es extraído de éstos, en las fracciones carbonatada y reducible, aproximadamente con la misma eficacia en ambas. Este resultado indica que el uranio no sólo está asociado al precipitado en forma de carbonatos, sino que también, una parte equivalente lo está en forma de óxidos metálicos.

Por su parte, la práctica totalidad del radio es extraído del fango en la fracción reducible del mismo, lo que nos indica que éste está asociado principalmente a los óxidos metálicos.

- 3.10. La dosis incorporada por ingesta del agua, una vez que se le ha aplicado el proceso de potabilización propuesto por nosotros, para maximizar la eliminación de los radionucleidos naturales del agua sistemáticamente estudiados, logra reducir a pH 6 dicha dosis en más del 90% de la que se incorporaría de ser consumida sin dicho tratamiento. Esta reducción de la dosis, unida a las características físico químicas en las que queda el agua así potabilizada, hace que ésta cumpla en todos los casos, los requisitos legales para considerarla como apta para el consumo humano.

## **CAPÍTULO VII**

# **Bibliografía**

## **VII. Bibliografía.**

- Ahsan S. , Satoshi Kaneco, Kiyohisa Ohta, Takayuki Mizuno, Keiko Kani., 2001. Use of some natural and waste materials for waste water treatment: Water research Vol. 35, No 15, pp. 3738-3742.
- ASTM, American Society for Testing and Materials., 1980. A standard practice for coagulation-flocculation Jar test of water. Designation D 2035-80. USA.
- AWWA, American Water Works Asociation, 2002. "Calidad y tratamiento del agua. Manual de suministros de agua comunitaria." Ed. McGraw-Hil, Madrid, España.
- Baeza A., Del Río M., Miró C. and Paniagua J., 1991. Radiological impact of the Almaraz Nuclear Power Plant (SPAIN) during 1986 to 1989 on the surrounding environment. J. Radioanal. Nucl. Chem. 152, 175-188.
- Baeza A., G. Corvo, M. del Río, C. Miro and J.M. Paniagua, 1992. The Program ESPEC for the Analysis of Gamma Spectra of Environmental Samples. Appl. Radiat. Isot. Vol. 43, No 7, pp. 833-839.
- Baeza A., Jiménez A., 1997. "Estudio de los niveles radiológicos del agua potable en diversos ecosistemas de la comunidad autónoma de Extremadura. Proyecto financiado por la Consejería de Sanidad y Consumo de la Junta de Extremadura.1994-1997.

- 
- Baeza A., Del Río L.M, Jiménez, A, Miró C. and Paniagua J.M., 1995. Factors determining of radioactivity levels of waters in the province of Cáceres (Spain). *Appl. Radiat. Isot.* Vol. 46, No 10, pp. 1053-1059.
  - Baeza A., del Río L.M. and Jiménez A., 1998. Procedure for Simultaneous Determination of <sup>223</sup>Ra, <sup>224</sup>Ra, <sup>226</sup>Ra, <sup>228</sup>Ra by Alpha and Gamma Spectrometry. *Radiochim. Acta* 83, 53-60.
  - Baeza A., Fernández M., Herranz M., F. Legarda, Miró C., Salas A., 2000. Descontaminación radiactiva de un agua bruta mediante la utilización de carbón vegetal. Ponencia 09.A01. Reunión Anual de la Real Sociedad Nuclear Española. León.
  - Baeza A., Brogueira A.M., Carreiro M.C.V. , García E., Gil J.M, Miró C., Sequeira M.M. and Teixeira M.M.R, 2001. Spatial and temporal evolution of the levels of tritium in the Tagus River in its passage through Cáceres (Spain) and the Alentejo (Portugal). *Water Res.* 35, 705-714.
  - Baeza A, Díaz M., García E. And Miró C., 2002. Influence of interbasin transfers between the Alcantara and Guadiloba reservoirs on the radiological quality of the drinking water of the city of Caceres (Spain). *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 252 (3), 441-459.
  - Baeza A., Fernández M., Herranz M., Legarda F., Miró C., Salas A., 2004. Elimination of man-made radionuclides from natural waters by applying a standard coagulation-flocculation process. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, Vol. 260, No. 2, pp. 321-326.

- 
- Ball, J. W., and Nordstrom, D. K., 1991, User's Manual for WATEQ4F, with Revised Thermodynamic Data Base and Test Cases for Calculating Speciation of Major, Trace, and Redox Elements in Natural Waters: United States Geological Survey Open-File Report 91-183, United States Geological Survey, Menlo Park, California.
  - BOE, Boletín Oficial del Estado, 1987. Métodos oficiales de análisis físico-químicos para aguas potables de consumo público. Orden de 1 de julio, nº 163, p. 20911-20919. Madrid.
  - BOE, Boletín Oficial del Estado, 1990. Reglamento Técnico-Sanitario para el abastecimiento y control de calidad de las aguas potables de consumo público. Real Decreto 1138/1990 de 14 de septiembre, nº 226, p. 27488-27497, Madrid.
  - BOE, Boletín Oficial del Estado, 1992. Reglamento sobre protección sanitaria contra radiaciones ionizantes. Real Decreto 53/1992 de 24 de enero, Madrid.
  - BOE, Boletín Oficial del Estado, 1999. Reglamento sobre instalaciones nucleares y radiactivas. Real Decreto 1836/1999 de 3 de diciembre, nº 313 de 31 de diciembre de 1999, p. 46463-46482, Madrid.
  - BOE, Boletín Oficial del Estado, 2001. Reglamento sobre protección sanitaria contra las radiaciones ionizantes. Real Decreto 783/2001 de 6 de julio, nº 177, p. 27284-27393. Madrid.



- 
- BOE, Boletín Oficial del Estado, 2003. Criterios sanitarios de la calidad del agua de consumo humano. Real Decreto 140/2003 de 7 de febrero, n° 45 de 21 de Febrero, p. 7228-7245, Madrid.
  - Broda R., Kubica B., Szeglowski Z., and Zuber K., 1989. Alpha emitters in Chernobyl hot particles. *Radiochim. Acta* 48, 89-96.
  - Burns, S.F., Thompson, R.H., Beck, J.N, and Meriwether, J.R., 1991. Thorium, Uranium and cesium-137 in Louisiana soils: migration trends in a soil catena near Dubach. Louisiana, USA, *Radiochim. Acta* 52/53, 241-247.
  - Brink W.L., R.J. Schliekelman, D.L. Bennett, C.R. Bell and I.M. Markwood., 1978. "Radium Removal Efficiencies in Water Treatment Processes", *J.Am. Water Works Assoc.* 70(1):31.
  - Canberra Industries Inc, 1987. Alpha/Beta/Gamma system model 2400. Operator's manual. USA.
  - Catalán Lafuente J.G., 1990 "Química del agua", Ed. el autor, 2ª ed., Madrid.
  - Clifford, D., W. Vijjeswarapu, and S. Subramonian., 1988. "Evaluating Various Adsorbents and Membranes for Removing Radium from Groundwater", *J. Am. Water Works Assoc.* pp. 94-104.
  - Cotton F.A. and Wilkinson G., 1997. *Química Inorgánica Avanzada*. Ed. Limusa, México, 1202-1257.

- 
- CSN, Consejo de Seguridad Nuclear, 1994. Control radiológico del agua de bebida. Guía de seguridad. Madrid, No 7.7., revisión 1, España.
  - Curie L.A., 1968. Limits for qualitative detection and quantitative determination. Application to radiochemistry. *Analytical Chemistry*, 40, pp.586-593.
  - Degremont, 1979. Manual técnico del agua. Rueil-Malmaison CEDEX, France, Ed. GRAFO S.A., Bilbao. España.
  - Directiva 96/29/Euratom del Consejo de 13 de mayo de 1996 por la que se establecen las normas básicas relativas a la protección sanitaria de los trabajadores y de la población contra los riesgos que resultan de las radiaciones ionizantes. Diario Oficial n° L 159 de 29/06/1996 P. 0001–0114.
  - Dregge, P., Boden, R., 1984. Review of chemical separation techniques applicable to alpha spectrometric measurement. *Nucl. Instru. Methods*, Vol. 223, pp. 181-187.
  - Dyer, A., James, M.U., Terrill, N.J., 1999. Uptake of caesium and strontium radioisotopes onto pillared clays. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 240, 589.
  - Dow Chemical Company, 1986. "Material Safety Data Sheet: XFS 43230.00 Experimental Radium Complexer", Midland, MI.

- 
- Dubinin MM, 1989. Fundamentals of the theory of adsorption in micropores of carbon adsorbents: characteristics of their adsorption properties and microporous structures. *Carbon* 27 (3), 457-467.
  - Dubourg, M., 1998. Review of advanced methods for treating radioactive contaminated water. *Radioprotection*, 33-35.
  - Dutton, J.W.R., 1970. The determination of Radiocaesium in sea and fresh waters. Technical report. No. 6, Fisheries Radiobiological Laboratory. Lowestoft. U.K.
  - EG & G. ORTEC., 2000. GAMMA VISION-32, version 5.20.
  - Eisenbud M., 1987. Environmental Radioactivity. Academic Press INC., Third Edition. San Diego, USA.
  - Firestone R.B., 1996. Table of isotopes. John Wiley & Sons INC. New York, USA, Vol. I and II.
  - Flores R.M., Olguín M.T., Solache-Ríos M., Longoria S.C. and Bulbulian S., 1998.  $^{60}\text{Co}$  removal from aqueous solutions using charcoal. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 238, 199-201.
  - Goossens R., Delville, A., Genot, J., Halleux, R., Masschelein, W.J, 1989. Removal of typical isotopes of the Chernobyl fallout by conventional water treatment. *Water Res.*, 23, 693.
  - Gray, P. W., Ahmad, A., 1985. Linear classes of Ge(Li) detector efficiency functions. *Nuclear Instruments and Methods*, Vol. A237, pp.: 577-589.

- 
- Gray N.F., 1996. "Calidad del agua potable". Editorial ACRIBIA, S.A. Zaragoza.
  - Hallstadius, L., 1984. "A method for electrodeposition of actinides". Nuclear Instrumental Methods Physics research. 223,226.
  - Hanson, S. W., D.B. Wilson, and N.N. Gunaji., 1987. "Removal of Uranium from Drinking Water By Ion Exchange and Chemical Clarification" U.S. EPA Report 600/52-87/076.
  - Harjula, R., Lehto, J., Tusa, E.H. Paavola, A., 1994 Industrial scale removal of cesium with hexcyanoferrite exchanger-process development. Nucl. Technol. 107, 272-284
  - Hartwell J.K., 1985. ARH-SA-215. Atlantic Richfield Handford Co. Richland, Washington.
  - Hathaway, S.W., 1983. "Uranium Removal Processes", paper presented at the AWWA Annual Conference, Las Vegas, NE, June 7.
  - Hess C.T., Michel J., Horton T.R., Prichard H.M. and Coniglio W.A., 1985. The occurrence of radioactivity in public water supplies in the United States. Health Phys. 48, 553-586.
  - IAEA, International Atomic Energy Agency, 1994. International Basic Safety Standards for Protection against Ionizing Radiation and for the Safety of Radiation Sources. Safety Series n° 115-1, Vienna.

- 
- IAEA, International Atomic Energy Association, 2003. Aguas turbulentas: cambiando el curso. Boletín del OIEA, Vol. 45 No1, pp. 33-40.
  - ICRP, International Commission on Radiological Protection, 1973. Alkaline Earth Metabolism in Adult Man. ICRP Publ. No 20, Pergamon, Oxford .
  - ICRP, International Commission on Radiological Protection, 1975. Report of the Task Group on Reference Man. ICRP N° 23, Pergamon Press, Oxford .
  - Ivanovich M., Harman R.S., 1982. "Uranium Series Disequilibrium. Applications to Environmental Problems". CLARENDON PRESS OXFORD, Great Britain.
  - Jimenez A., 1996. Factores determinantes de los contenidos radiactivos y eliminación de los mismos en aguas potables de Extremadura. Dosis incorporada por ingesta. Tesis doctoral. Universidad de Extremadura.
  - Kalmykov S.t. N., Sapozhnikov Yu. A., Efimov I. P., Brodway J. A., Sapozhnikoma L. D., 1998 "Extraction of Radionuclide from Natural Waters Using Alginates." Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, Vol. 229. N°s 1-2, 95-97.
  - Kershaw P.J. and Baxter, A., 1995. The transfer of reprocessing wastes from north-west Europe to the Arctic. Deep-Sea Reserch II 42, 1413-1448.
  - Krane K.S., 1988. Introductory Nuclear Physics. Ed. Wiley. USA.

- 
- Langmuir D., 1978. "Uranium Solution Mineral Equilibrium at Low Temperatures with Application to Sedimentary Ore Deposits", *Geochim. Cosmochim. Acta.* 42:547.
  - Laul J.C., 1992. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, Articles*, Vol. 156, N° 2 p. 235-242.
  - Lee S.Y., S.K. Hall and E.A. Bondietti, 1982. "Methods of Removing Uranium from Drinking Water: II. Present Municipal Water Treatment and Potential Removal Methods". Office of Drinking Water, U.S. EPA 570/9-82/003.
  - Lee S.Y. and E.A. Bondietti., 1983. "Removing Uranium from Drinking Water by Metal Hydroxides and Anion Exchange Resin". *J. Am. Water Works Assoc.* 75(10):536-40.
  - Leon y Leon C.A., Solar, M.J., Calemma V. and Radovic L.R., 1992. Evidence for the protonation of basal plane sites on carbon. *Carbon* 30 (5), 797-811.
  - Logsdon G.S., 1997. "Treatment Techniques for the Removal of Radioactive Contaminants from Drinking Water", in *Manual of Treatment Techniques for Meeting the Interim Primary Drinking Water Regulations*, Cincinnati, OH.
  - Mishra S.P., Tiwary D., 1999. Ion exchangers in radioactive waste management. Part XI. Removal of barium and strontium ions from aqueous solutions by hydrous ferric oxide. *Appl. Radiat. Isot.*, 51, 359.

- 
- Molero J., Sanchez-Cabeza J.A., Merino J., Vives Batlle J., Mitchell P.I, Vidal-Quadras A., 1995. Particulate distribution of Plutonium and Americium in surface waters from the Spanish Mediterranean coast. *Journal of Environmental Radioactivity*, 28(3).
  - Mollah A.S., Begum A. and Rahman M.M., 1998. Removal of radionuclides from low level radioactive liquid waste by precipitation. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 229 187.
  - Montiel, A., Welté, B., Frauchet, C., Legrand, S., 1991. Étude de l'élimination du strontium dans les filières de traitement de potabilisation des eaux du surface. *J. Environ. Technology*, 12, 797.
  - Moore W.S., 1978. "Preparing Manganese Oxide Coated Acrylic Giber and Article Therefrom", United States Patent No. 4.087.853.
  - Morton R.J., Straub C. P., 1955. Removal of radionuclides from water by water treatment Processes. *Journal American Water Works Association*. 545-557.
  - NCRP, National Council on Radiation Protection and Measurement, 1975. *Natural Background Radiation in the United States*. National Council on Radiation Protection and Measurement. Washington, DC.
  - Nero A.V., 1979. *A guidebook to Nuclear Reactors*. University of California Press, Berkeley.

- 
- Nilson, K., Jensen, B.S., Carlsen, L., 1985. The migration chemistry of strontium. Topical report. Work performed in the frame of R&D Programme: Management and disposal of radioactive waste. N° 194-81-6. WASDK, p.187.
  - Olson J.C. and Overstreet W.C., 1964. Geologic distribution and resources of thorium. U.S. Geol. Survey Bull. 1204, 61.
  - OMS, Organización Mundial de la Salud, 1979. Radiological examination of drinking-water. Euroreport 17.
  - Orechovska, J., Rajec, P., 1999 Sorption of cesium on composite sorbents based on nickel ferrocyanide. J. Radioanal. Nucl. Chem. 242, 387-390.
  - Orloff, K. G., Mistry K., Charp P., Metcalf S., Marino R., Shelly T., Melaro E., Donohoe A. M. and Jones R. L., 2004. Human exposure to uranium in groundwater. Environmental Research, 94, pp. 319-326.
  - Osmond, J.K., and Cowart, J.B., 1976. Atomic Energy Review 14, 621.
  - Otton J. K., 1994. Natural Radioactivity in the Environment. Technical report, U.S. Geological Survey, Energy Resource Surveys Program.
  - Paniagua, J. M., 1991. Concentración radiactiva en suelos de la provincia de Cáceres. Modelización dosimétrica por irradiación externa. Tesis Doctoral, Cáceres, Spain.



- 
- Paridaens J. and Vanmarcke H., 2001. Radium contamination of the banks of the river Laak as a consequence of the phosphate industry in Belgium. *J. Environ. Radioactivity* 54, 53-60.
  - Pastor-Valle JF, 2000. Fabricación de Materiales Carbonosos en Extremadura, Calidad y Comercialización. Technical report, Universidad de Extremadura, Badajoz, España.
  - Pastor-Villegas J., Gómez-Serrano V., Durán-Valle C.J., Higes-Rolando F.J., 1999. Chemical study of extracted rockrose and of chars and activated carbons prepared at different temperatures. *Anal. Appl. Pyrolysis*, 50, 1.
  - Pastor-Villegas J, Durán-Valle CJ, Baeza A, Miró C, Salas A., 2000. Eliminación de  $^{137}\text{Cs}$  en agua mediante carbón vegetal. In: J Garrido Segovia (editor), *Actas de la XXV Reunión Ibérica de Adsorción*. Universidad Pública de Navarra, Pamplona, Spain, pp. 99-100.
  - Periañez R. and Leon M.G., 1993. Ra-isotopes around a phosphate fertilizer complex in an estuarine system in the southwest of Spain. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 172, 71-79.
  - Qadeer R. and Saleem M., 1997. Adsorption of  $\text{UO}_2^{2+}$  Ions on Activated Charcoal: pH Effect. *Adsorption Science & Technology*, Vol. 15 No. 5, pp. 373-376.
  - Real, J., Bourrassé, M., Feuerstein, J., Rouxel, R., 2000. Influence des techniques de potabilisation sur la qualité radiologique de l'eau. *Radioprotection*, 35, 31.

- 
- Rivera-Utrilla J., Ferro-García M.A., Mata-Arjona A. and González-Gómez C., 1984. Studies on the adsorption of caesium, thallium, strontium and cobalt radionuclides on activated carbons from aqueous solutions. *J. Chem. Tech. Biotechnol.* 34A, 243-250.
  - Rivera-Utrilla J. and Ferro-García M.A., 1986. Effect of carbon-oxygen and carbon-nitrogen surface complexes on the adsorption of cations by activated carbons. *Adsorption Science & Technology* 3, 293-302.
  - Rouquerol F., Rouquerol J. And Sing K., 1999. *Adsorption by Powders and Porous Solids.* Academic Press. San Diego, USA.
  - Salomons, W., Förstner, U., 1980. "Trace metals analysis on polluted sediments. Part 2, Evaluation of Environmental Impact. *Environ. Technology Letters* 1, 506-517.
  - Saxen, R., Ilus, E., 2001. Discharge of  $^{137}\text{Cs}$  and  $^{90}\text{Sr}$  by Finnish rivers to the Baltic Sea in 1986 – 1996. *J. Environ. Radioact.*, 54, 275.
  - Serpieri N., Gloriano Moreti, Giuseppe Pieraccini, Rosa Donati, Elena Mariottini, Piero Dolara.,2000. Chemical and microbiological characterization fo drinking water after filtration with a domestic-size charcoal column and ultraviolet sterization. *Urban Water* 2, 13-20.
  - Shuddhodan P. Mishra, Dhanesh Tiwary., 1999. "Ion exchangers in radioactive waste management. Part XI. Removal of barium and strontium ions from aqueous solutions by hydrous ferric oxide." *Applied Radiation and Isotopes* 51, 359-366.

- 
- Sidle W.C., Shanklin D., Lee P.Y., Roose D.L., 2001.  $^{226}\text{Ra}$  and  $^{228}\text{Ra}$  activities associated with agricultural drainage ponds and wetland ponds in the Kankakee. Illinois-Indiana, USA. *Journal of Environ. Radioactivity* 55, 29-46.
  - Sill, C. W., 1987. Precipitation of actinides as fluorides or hydroxides for high resolution alpha spectrometry. *Nucl. Chem. Waste Manage.*, Vol. 7, pp.: 201-215.
  - Silva, R.J. and Nitsche, H., 1995. Actinide Environmental Chemistry. *Radiochim. Acta* 70/71, 377-396.
  - Smith, B.F., Gibson, R.R., Jarvinen, G.D., Robinson T.W., Schroeder N.C., Stalnaader N.D., 1998. Preconcentration of low levels of Americium and Plutonium from waste waters by synthetic water-soluble metal-binding polymers with ultrafiltration. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 234-225.
  - Smith J.T. Voitsekhovitch, O.V. Hakanson L. and Hilton J., 2002. A critical review of measures to reduce radioactive doses from drinking water and consumption of freshwater foodstuffs. *J. Environ. Radioactivity* 56, 11-32.
  - Sorg Th. J., 1990: "Removal of Uranium from drinking water by conventional treatment methods". In *Radon, Radium and Uranium in drinking water*. Ed. By C.R. Cothen, P.A. Rebers, Lewis Pu. INC.
  - Spiegel, M.R., 1970. *Estadística*. Ed. Schaum – Mc Graw – Hill. México.

- 
- Stewart B.D. McKlveen, J.W., and Glinski R.L., 1988. Determination of uranium and radium concentrations in the waters of the Grand Canyon by alpha spectrometry. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 123, 121-132.
  - Stoica, L., Catuneanu, R., Fillip, G., 1995. Decontamination of solutions containing radioactive substances by dissolved air flotation. *Water Res.*, 29, 2108.
  - Straub C.P., Morton R.J., Placak O.R., 1951. "Studies on the removal of Radioactive contaminants from water". *Journal American Water Works Association*. Vol. 43, no 10, 773-793.
  - Suarez E., Fernández J.A., Baeza A., Moro M<sup>a</sup>.C., García D., Moreno J., Lanaja J.M<sup>a</sup>., 2000. "Proyecto Marna. Mapa de radiación gamma natural". Colección de Informes Técnicos 5. Consejo de Seguridad Nuclear.
  - Tai M.H., B. Saha, M.Streat., 1999. Characterisation and sorption performance of a Hypersol-Macronet polymer and an activated carbon. *Reactive & Funcional Polymers* 41 149-161.
  - Tessier, A.; Campbell, P.G.C.; Visón, M., 1979. "Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals". *Anal. Chem.*, 57 (7): 844-851.
  - Tsarik, N., 1993. Supplying water and treating sewage in Kiev after the Chernobyl accident. *Journal of American Water Works Association*, 85, 42-45.

- 
- UNSCEAR, United Nations Scientific Committee on the Effects of Atomic Radiations, 1993. Reports on ionizing radiation to General Assembly. United Nations, New York.
  - USEPA, United States Environmental Protection Agency, 2000. United States Environmental Protection Agency National. Primary Drinking Water Standards.
  - Utrecht, P. W., 1985. "Evaluation of Regenerants for the Removal of Uranyl Carbonates from Strong-Base Anion Exchange Resin", Masters Thesis, Environmental Engineering, University of Cincinnati.
  - Valentine R. L., R.C. Splinter, J.J. Horng, and T.M. Nogaj, 1985. "Factors affecting Radium Reduction in an Iron Removal Process", in Proceedings of American Water Works Association Annual Conference.
  - Valentine R. L., R.C. Splinter, T.S. Mulholland, J.M. Baker, T.M. Nogaj and J.J. Horng, 1988. "A study of Possible Economical Ways of Removing Radium from Drinking Water", U.S. EPA Report on CR-810575-01, EPA-600/S2-88/009.
  - Wang, R.S., Chau, A.S.Y., Liu, F. Cheng, H., Nar, P., Chen, X.M. and Wu Q.Y., 1993. Studies on the adsorption and migration of radium in natural minerals. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 171 (2), 347-364.
  - Weast, R.C. Astle, M.J. Bayer, W.H., (editors), 1984. Handbook of Chemistry and Physics. 64<sup>th</sup> edition. CRC Press, Inc., Boca Raton, Florida USA, 1984.

- 
- WHO, 1989. Health hazards from radiocesium following the Chernobyl nuclear accident. *J. Environ. Radioactivity* 10, 257-295.
  - Wolery, T. J., 1992, EQ3/6, A Software Package for Geochemical Modeling of Aqueous Systems: Package Overview and Installation Guide: UCRL-MA-110662-PT-I, Lawrence Livermore National Laboratory, Livermore, California.
  - Wrenn M.E., Durbin P. W., Howard B., Lipsztein J., Rundo J. and Willis D.L, 1985. Metabolism of ingested U and Ra. *Health Phys.* 48, 601-633.

## **CAPÍTULO VIII**

# **Apéndices**

## **Apéndices.**

### **Apéndice A: Procedimientos utilizados para el análisis de las magnitudes radiactivas.**

La determinación de los diferentes isótopos radiactivos, emisores alfa, presentes en un agua requiere de su separación física y/o química de las demás especies presentes, ya que de lo contrario, se producen tal cantidad de interferencias energéticas entre los diferentes radioisótopos, que nos imposibilita su análisis individual. Este proceso implica el tener que destinar mayor tiempo y trabajo para la determinación de éstos a partir de dichas emisiones, que cuando se hacen a partir de emisiones gamma.

Para el caso de la determinación de la actividad alfa total, beta total y gamma, no es necesario prácticamente ningún tipo de separación radioquímica, ya que para sus medidas, las interferencias energéticas no juegan ningún papel en los primeros dos casos, o son de relativamente fácil resolución en los espectrómetros gamma. En estos casos, la correspondencia entre los contajes experimentales y las actividades de las correspondientes muestras, se efectúa por comparación con un patrón de actividad bien conocida e idénticas características a las que posee la muestra analizada.

#### **A.1. Determinación de los índices de actividad alfa-beta total.**

El procedimiento seguido para la determinación de las actividades alfa-beta total de las muestras de agua que hemos analizado en el estudio, se describe brevemente a continuación:

El agua es acidulada con ácido nítrico concentrado, hasta que su pH es de aproximadamente 1.5. Se toma un volumen de agua tal, que basándonos en la relación existente entre la conductividad y el residuo seco (Jiménez, 1996),



se obtiene una la tasa de contaje que, siendo suficientemente alta, no produzca una excesiva pérdida de eficiencia debido a la autoabsorción en la propia muestra. Dicho volumen de agua se lleva a desecación total en una plancheta estriada de acero inoxidable de 5 cm de diámetro. Una vez que se ha determinado el residuo producido por gravimetría, se guarda la plancheta en una cápsula tipo petri, y se coloca en un desecador durante al menos tres días, con el fin de lograr la estabilización del radón y sus descendientes. Para finalizar, la muestra es medida en el contador de flujo de gas durante 1200 minutos.

El índice de actividad debida a los emisores alfa presentes en la muestra, viene dada por la expresión:

$$A_{\alpha} = \frac{\left(\frac{N_{\alpha}}{T_m} - \frac{F_{\alpha}}{T_f}\right)}{60\varepsilon_{\alpha} V}$$

en donde  $N_{\alpha}$  son las cuentas registradas en el canal alfa,  $T_m$  es el tiempo de medida de la muestra en minutos,  $F_{\alpha}$  son las cuentas del fondo medidas en el canal alfa,  $T_f$  es el tiempo de medida del fondo,  $\varepsilon_{\alpha}$  es la eficiencia alfa para el espesor másico de la muestra,  $V$  es el volumen en litros al que se va a referir la actividad, y el factor 60 se introduce para expresar el resultado en Becquerel por litro.

La incertidumbre asociada a esta medida,  $\Delta(A_{\alpha})$ , viene dada por la expresión:

$$\Delta(A_{\alpha}) = \frac{k \sqrt{\frac{N_{\alpha}}{T_m} + \frac{F_{\alpha}}{T_f} + \Delta(\varepsilon_{\alpha})^2 + \Delta(V)^2}}{60\varepsilon_{\alpha} V}$$

en donde ,  $\Delta(\varepsilon_{\alpha})$ , ,  $\Delta(V)$ , son las incertidumbres asociadas a la eficiencia alfa y al volumen analizado, respectivamente y en donde k tomará un valor dado, en función del grado de confianza deseado. En nuestro caso utilizamos

sistemáticamente un nivel de confianza del 95%, de forma que su valor es de 1.96.

Por otra parte, para calcular el índice de actividad beta de la muestra, los cálculos a efectuar son análogos a los realizados para conocer el índice de actividad alfa, con la salvedad de que hay que considerar el llamado efecto crosstalk,  $C_\alpha$ , por lo que este índice beta,  $A_\beta$ , vendrá dado por la ecuación:

$$A_\beta = \frac{\left(\frac{N_\beta}{T_m} + \frac{F_\beta}{T_f} - \frac{C_\alpha N_\alpha}{T_m}\right)}{60\varepsilon_\beta V}$$

La incertidumbre asociada a esta medida,  $\Delta(A_\beta)$ , viene dada por la expresión:

$$\Delta(A_\beta) = \frac{k \sqrt{\frac{N_\beta}{T_m} + \frac{F_\beta}{T_f} + \Delta\left(\frac{C_\alpha N_\alpha}{T_m}\right)^2 + \Delta(\varepsilon_\alpha)^2 + \Delta(V)^2}}{60\varepsilon_\beta V}$$

## **A.2. Determinación de la actividad del $^{226}\text{Ra}$ mediante espectrometría gamma.**

Para la medida del  $^{226}\text{Ra}$  mediante espectrometría gamma hemos seguido el siguiente procedimiento:

El agua es acidulada con ácido nítrico concentrado, hasta que su pH es de aproximadamente 1.5. A continuación, un volumen de esta muestra (0.25 L) es desecado sobre una lámina de plástico, que se introduce en una cápsula cilíndrica de diámetro 9 cm y altura = 1.3 cm, tipo petri, geometría para la que hemos calibrado el detector de Germanio utilizado. El  $^{226}\text{Ra}$  es medido a la energía de 186.1 keV, como ya explicamos en el capítulo III.2.

Para el cálculo de la actividad de una muestra por espectrometría gamma, es necesario establecer unos criterios estadísticos, con el fin de conocer, con el nivel de confianza deseado, cuándo los valores de la actividad de la muestra están o no por encima del fondo ambiental.

Los criterios estadísticos utilizados (Curie, 1968; Hartwell, 1975) son:

1. Establecemos un umbral de actividad denominado *Límite de decisión* ( $L_c$ ). Cuando la muestra lo exceda, indicará que la actividad que posee la muestra está por encima del fondo ambiental.
2. Definimos la sensibilidad del método utilizado mediante el *Límite de detección* ( $L_d$ ). Este valor nos asegura la mínima cantidad de actividad de la muestra que puede ser detectada.
3. Definimos un límite superior, para el contenido radiactivo de las muestras, por debajo del cual, la actividad de éstas no podemos detectarla. Este valor se establece para un nivel de confianza determinado, en nuestro caso sistemáticamente el 95%.
4. Establecemos un método sistemático para la expresión de los resultados, junto con sus incertidumbres asociadas, en base al conjunto de reglas o niveles de decisión antes descritas y que resumimos en la tabla A.2.

Nivel de decisión	Cuentas netas detectadas	Expresión del resultado
<b>1</b>	$N_s < 0$	$N_s < (N_{\max} = L_c)$
<b>2</b>	$0 \leq N_s \leq L_c$	$N_s < (N_{\max} = N_s + K_\alpha \sigma_s)$
<b>3</b>	$N_s > L_c$ $K_\beta \sigma_s > N_s$	$N_s < (N_{\max} = N_s + K_\beta \sigma_s)$
<b>4</b>	$N_s > L_c$ $K_\beta \sigma_s \leq N_s$	$N_s = N_s \pm K_\beta \sigma_s$

Tabla A.2. Niveles de decisión y formas de expresión de los resultados obtenidos.

$N_{\max}$  = cota superior de contaje.

$K_\beta = 1.96$ , correspondiente al nivel de confianza del 95% para ensayos de dos colas.

$\sigma_s$  = Desviación estándar

$K_\alpha = 1.65$ , correspondiente al nivel de confianza del 95% para ensayos de una cola.

Una vez definidos los criterios estadísticos, se define la actividad específica ( $A_e$ ) de una muestra mediante la expresión:

$$A_e = \frac{N_s}{(\varepsilon I t_s V)}$$

en donde  $N_s$  es el número de cuentas detectadas para un fotopico de energía determinada,  $I$  es la intensidad absoluta de la emisión gamma en tantos por uno,  $\varepsilon$  es la eficiencia del detector a la energía de emisión del precitado fotopico,  $t_s$  es el tiempo de contaje en segundos y  $V$  es el volumen de la muestra en litros.

Cuando como resultado de la medida nos encontremos con uno de los tres primeros niveles de decisión (tabla A.2.), la actividad específica será expresada como la correspondiente cota superior, que será función del nivel de decisión en que nos encontremos. Por el contrario, cuando el nivel de decisión

sea el 4, la actividad se expresará como la actividad específica  $\pm \Delta(A_e)$ , siendo la incertidumbre asociada a la actividad:

$$\Delta(A_e) = A_e \cdot \sqrt{\left(\frac{k_\beta A_e \sigma_s}{N_s}\right)^2 + \left(\frac{\Delta(\varepsilon)}{\varepsilon}\right)^2 + \left(\frac{\Delta(I)}{I}\right)^2 + \left(\frac{\Delta(V)}{V}\right)^2}$$

en donde  $\Delta(\varepsilon)$ ,  $\Delta(I)$  y  $\Delta(V)$  son las incertidumbres asociadas a la eficiencia, intensidad y volumen respectivamente.

### **A.3. Determinación de la actividad de $^{226}\text{Ra}$ y de $^{234}\text{U}$ y $^{238}\text{U}$ mediante espectrometría alfa.**

Los procesos de coagulación-floculación que hemos llevado a cabo a lo largo de este estudio, utilizan pequeños volúmenes de agua, máximo 2 litros para una muestra, por lo que para el análisis de la actividad de los radionucleidos  $^{226}\text{Ra}$  y del  $^{234}\text{U}$  y  $^{238}\text{U}$  presentes en la misma, hemos utilizado un método combinado para la extracción simultánea de dichos radionucleidos. Dicho método está basado en los propuestos por Baeza y otros autores para los radioisótopos de radio (Baeza, 1998), y por Dregge y Boden para los radioisótopos de uranio (Dregge, 1984).

En la figura A.3a. se muestra el procedimiento radioquímico utilizado para la extracción selectiva de los radionucleidos  $^{234}\text{U}$  y  $^{238}\text{U}$  y  $^{226}\text{Ra}$ . Como puede observarse, se procede en primer lugar a acidular la muestra de agua con ácido nítrico concentrado hasta un pH aproximado de 1.5, se añaden los trazadores radiactivos  $^{232}\text{U}$  (denominado 010396-U232 en apéndice D) y  $^{133}\text{Ba}$  (denominado 010895-BA133 en apéndice D), utilizados para el cálculo del rendimiento radioquímico, y la mezcla se homogeneiza durante aproximadamente 12 horas. La muestra de agua es llevada hasta sequedad, siendo la cantidad de sales generadas relativamente pequeña, ya que el

volumen inicial de la muestra es como máximo de 2 litros. Dichas sales son disueltas con ácido clorhídrico 9M y les hace fluir por una resina Dowex 1x4, previamente acondicionada. De esta forma, el uranio es retenido en la resina, mientras que el radio es eluido y recogido en la fracción de HCl 9M. El uranio se extrae de la resina mediante ácido nítrico 8M. A continuación, por una parte el uranio es electrodepositado (Hallstadius, 1984) sobre una plancheta de acero inoxidable de 24 mm (submétodo A) o coprecipitado con fluoruro de neodimio en medio fluorhídrico (Sill, 1987) sobre un filtro de policarbonato 0.1  $\mu\text{m}$  (submétodo B). El llevar a cabo esta última parte del proceso por las vías A o B, depende principalmente de la ausencia o presencia en el medio de hierro, respectivamente. Por otro lado, el radio es coprecipitado como  $\text{MnO}_2$ , y posteriormente es separado, en medio  $\text{HNO}_3$  5M de los actínidos mediante extracción líquido-líquido con tributilfosfato (TBP). Por último, el radio es coprecipitado mediante portador de bario y ácido sulfúrico concentrado, como  $\text{Ba}(\text{Ra})\text{SO}_4$  sobre un filtro de policarbonato 0.4  $\mu\text{m}$ .

La utilización de  $^{133}\text{Ba}$  como trazador se debe a su similitud química con el radio, por ser ambos elementos alcalinotérreos. El  $^{133}\text{Ba}$  es un emisor gamma, con un tiempo de semidesintegración de 10.52 años, siendo sus dos principales energías de emisión 302.85 keV (I = 18.33%) y 356.02 keV (I = 62.05%) (Firestone, 1996).

Por otra parte el trazador de uranio utilizado ha sido el  $^{232}\text{U}$  (Apéndice D), que es un emisor alfa que tiene un periodo de semidesintegración de 68.9 años, teniendo como principales emisiones alfa, las correspondientes energías de 5320.17 keV (I = 68.0%) y 5263.41 keV (I = 31.7%) (Firestone, 1996).

Para asegurar la fiabilidad del procedimiento de separación radioquímica, anteriormente explicado, hemos participado, entre otros chequeos, en una intercomparación durante el año 2003, organizada por la IAEA. El objetivo de la misma era la determinación de las actividades de  $^{234}\text{U}$  y  $^{238}\text{U}$  (IAEA-1) y de  $^{226}\text{Ra}$  (IAEA-2), en sendas muestras de aguas proporcionadas por dicho organismo, y

cuyo valor nos era inicialmente desconocido como participante. Los resultados obtenidos para la separación radioquímica de los citados radionucleidos que estas muestras poseen, así como las actividades certificadas, posteriormente informadas por la IAEA, se muestran en la tabla A.3a. Como se puede observar los valores de referencia que nos proporciona este organismo, son perfectamente coherentes con los obtenidos por nosotros experimentalmente.

Radionucleidos	Valor Referencia (Bqkg <sup>-1</sup> )	IAEA-1	IAEA-2
<sup>234</sup> U	468±2	<sup>A</sup> 463±40	-
		<sup>B</sup> 450±30	-
<sup>238</sup> U	486±1.5	<sup>A</sup> 442±107	-
		<sup>B</sup> 500±85	-
<sup>226</sup> Ra	50200 ± 780	-	56000 ± 5000

Tabla A.3a. Resultados obtenidos para dos muestras certificadas de la IAEA, utilizando la separación radioquímica descrita anteriormente.

<sup>A</sup>Uranio mediante el método de electrodeposición.

<sup>B</sup>Uranio mediante el método con NdF<sub>3</sub>.

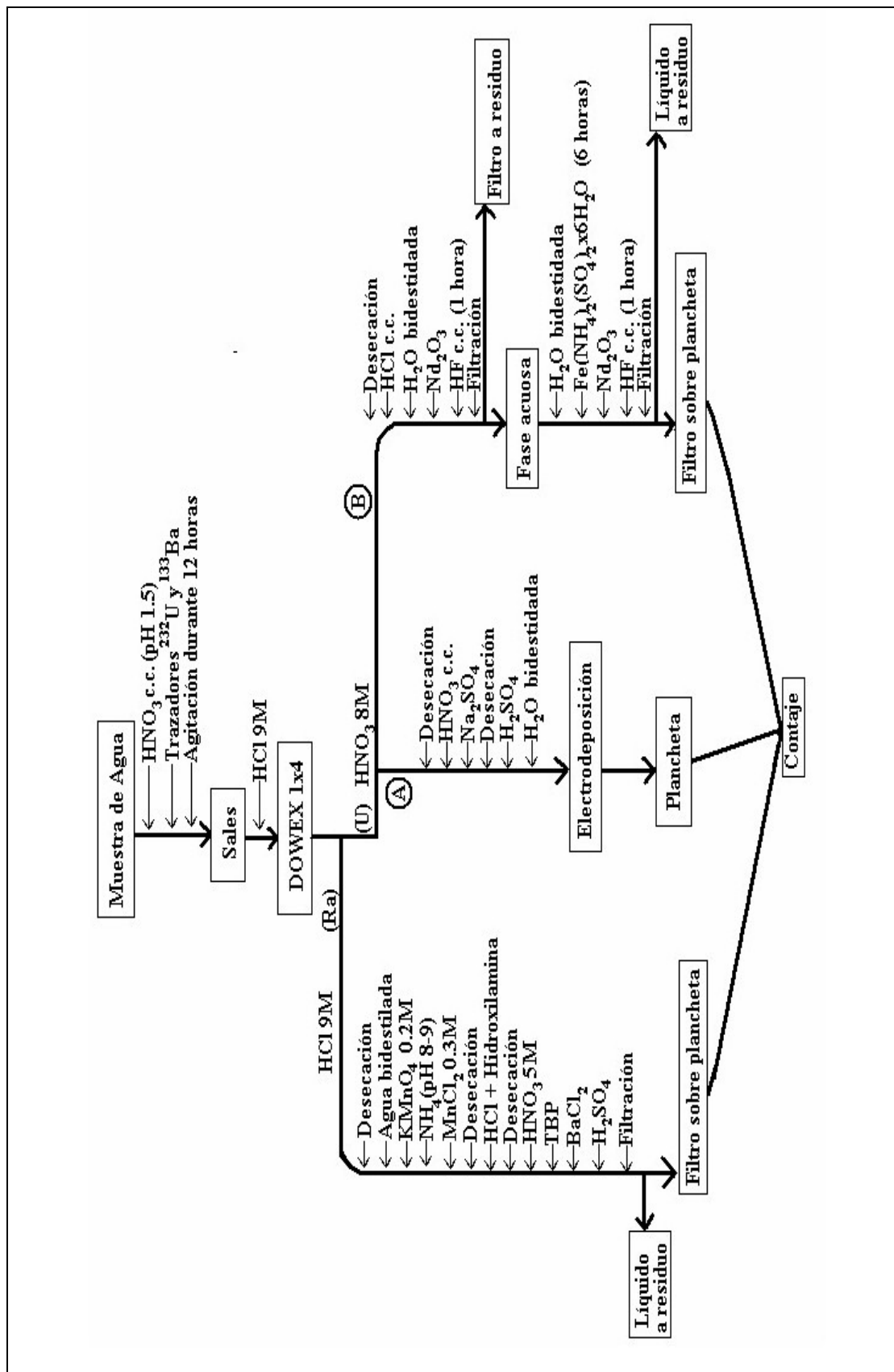


Figura A.3a. Procedimiento utilizado para la separación radioquímica del <sup>234</sup>U y <sup>238</sup>U y <sup>226</sup>Ra.



Las actividades de los isótopos de uranio las calculamos mediante las siguientes ecuaciones:

$$A(^{234}\text{U})(\text{BqL}^{-1}) = \frac{I_{234}}{I_{232}V} A_0$$

$$A(^{238}\text{U})(\text{BqL}^{-1}) = \frac{I_{238}}{I_{232}V} A_0$$

en donde  $I_{232}$ ,  $I_{234}$  e  $I_{238}$  son las integrales bajo los picos de  $^{232}\text{U}$  (5263.41+5320.17 keV),  $^{234}\text{U}$  (4722.4+4774.6 keV) y  $^{238}\text{U}$  (4151+4198 keV) respectivamente;  $A_0$  es la actividad de  $^{232}\text{U}$  adicionado como trazador expresado en Bq; y  $V$  es el volumen de la muestra expresada en litros.

Las incertidumbres asociadas a dichas actividades vienen dados por las expresiones:

$$\Delta(A(^{234}\text{U})) = A(^{234}\text{U}) \sqrt{\left(\frac{\Delta(A_0(^{232}\text{U}))}{A_0(^{232}\text{U})}\right)^2 + \left(\frac{\Delta(I_{234})}{I_{234}}\right)^2 + \left(\frac{\Delta(I_{238})}{I_{238}}\right)^2}$$

$$\Delta(A(^{238}\text{U})) = A(^{238}\text{U}) \sqrt{\left(\frac{\Delta(A_0(^{232}\text{U}))}{A_0(^{232}\text{U})}\right)^2 + \left(\frac{\Delta(I_{238})}{I_{238}}\right)^2 + \left(\frac{\Delta(I_{234})}{I_{234}}\right)^2}$$

en donde,  $\Delta(A_0(^{232}\text{U}))$ ,  $\Delta(I_{234})$  y  $\Delta(I_{238})$  son las incertidumbres asociadas a  $A_0(^{232}\text{U})$ ,  $I_{234}$  y  $I_{238}$  respectivamente.

La actividad del  $^{226}\text{Ra}$ , presente en la muestra analizada, así como el rendimiento químico del proceso, vienen dados por las ecuaciones:

$$A(^{226}\text{Ra})(\text{BqL}^{-1}) = \frac{I_{226}}{(t_2 - t_1)R_q V \varepsilon}$$

$$R_q = \frac{A_{\text{exp}}(^{133}\text{Ba})}{A_0(^{133}\text{Ba})}$$

en donde  $I_{226}$  es la integral bajo la emisión alfa de  $^{226}\text{Ra}$  (4601.7+4784.38 keV),  $t_1$  y  $t_2$  es el tiempo, expresado en segundos, transcurrido desde el comienzo y hasta el final de la medida,  $\varepsilon$  es la eficiencia de detección,  $V$  es el volumen de la muestra expresada en litros, y  $R_q$  es el rendimiento químico del proceso calculado por espectrometría gamma. Éste viene dado como el cociente entre la actividad experimentalmente encontrada para el  $^{133}\text{Ba}$  en la muestra,  $A_{\text{exp}}(^{133}\text{Ba})$ , con respecto a la actividad inicialmente añadida de trazador  $^{133}\text{Ba}$ , todo ello referido a la fecha de medida  $A_0(^{133}\text{Ba})$ .

Por otra parte, las incertidumbres de la actividad del  $^{226}\text{Ra}$ ,  $\Delta(A(^{226}\text{Ra}))$ , y del rendimiento químico del procedimiento,  $\Delta(R_q)$ , vienen dados por las expresiones:

$$\Delta(A(^{226}\text{Ra})) = A(^{226}\text{Ra}) \sqrt{\left(\frac{\Delta(I_{226})}{I_{226}}\right)^2 + \left(\frac{\Delta(R_q)}{R_q}\right)^2 + \left(\frac{\Delta(\varepsilon)}{\varepsilon}\right)^2}$$

$$\Delta(R_q) = R_q \sqrt{\left(\frac{\Delta(A_{\text{exp}}(^{133}\text{Ba}))}{A_{\text{exp}}(^{133}\text{Ba})}\right)^2 + \left(\frac{\Delta(A_0(^{133}\text{Ba}))}{A_0(^{133}\text{Ba})}\right)^2}$$

en donde  $\Delta(I_{226})$ ,  $\Delta(R_q)$ ,  $\Delta(\varepsilon)$ ,  $\Delta(A_0(^{133}\text{Ba}))$  y  $\Delta(A_{\text{exp}}(^{133}\text{Ba}))$  son las incertidumbres asociadas a la integral de la emisión alfa de  $^{226}\text{Ra}$ , al rendimiento químico, a la eficiencia, a la actividad de trazador añadida y a la actividad medida para el  $^{133}\text{Ba}$ , respectivamente.

**Apéndice B: Procedimientos utilizados para el análisis de parámetros no radiactivos.**

**B.1. Parámetros físico químicos de las aguas.**

En este apartado hemos querido destacar los procedimientos que se han utilizado para la determinación de los parámetros físico químicos. Dichos parámetros han sido analizados gracias a la colaboración del Laboratorio Agrario de Extremadura. Los métodos de análisis empleados se muestran en la tabla B.1.

<b>Parámetro</b>	<b>Método de análisis</b>
<b>pH</b>	PE E-310
<b>Conductividad eléctrica</b>	PE E-301
<b>Residuo seco</b>	BOE 1987, nº5
<b>Carbonatos y bicarbonatos</b>	Volumétrico p. 103 Rodier
<b>Cloruros</b>	BOE 1987, nº7
<b>Sulfatos</b>	Nefelométrico p. 199 Rodier
<b>Nitratos</b>	BOE 1987, nº18
<b>Nitritos</b>	PE E-302
<b>Sodio</b>	Standard method APHA (PAI. 3120, p. 3-59)
<b>Potasio</b>	Standard method APHA (PAI. 3120, p. 3-59)
<b>Calcio</b>	Standard method APHA (PAI. 3120, p. 3-59)
<b>Magnesio</b>	Standard method APHA (PAI. 3120, p. 3-59)
<b>Dureza</b>	BOE 1987, nº11
<b>Hierro</b>	Standard method APHA (PAI. 3120, p. 3-59)
<b>Manganeso</b>	Standard method APHA (PAI. 3120, p. 3-59)
<b>Aluminio</b>	Standard method APHA (PAI. 3120, p. 3-59)

Tabla B.1. Métodos de análisis utilizados para la determinación de los parámetros estudiados.

*B.2. Composición física, química elemental, química cuantitativa elemental del carbón vegetal.*

Cabe destacar que para la caracterización del carbón vegetal utilizado en el presente estudio, se ha contado con la colaboración inestimable del Departamento de Química Inorgánica, en la Facultad de Formación del Profesorado, perteneciente a la Universidad de Extremadura.

En la tabla B.2. se muestran los métodos que se han utilizado para la caracterización del citado carbón vegetal.

<b>Caracterización</b>	<b>Método de análisis</b>
<b>Composición elemental</b>	Espectroscopia de emisión inducida por plasma.
<b>Cenizas</b>	Espectroscopia de emisión inducida por plasma.
<b>Estructura microporosa</b>	<sup>1</sup> Ecuación de Dubinin-Radushkevich.
<b>Estructura no microporosa</b>	Porosimetría de mercurio.
<b>Superficie equivalente BET</b>	<sup>2</sup> Ecuación de Brunauer, Emmett, y Teller.

Tabla B.2. Métodos de análisis utilizados para la caracterización de del carbón vegetal estudiado.

<sup>1</sup>Dubinin, 1989

<sup>2</sup>Rouquerol, 1999

## **Apéndice C: Equipos de medida.**

### **C.1. Detector de flujo de gas.**

Los contadores proporcionales son aquellos que están formados básicamente por un recinto sensible a la radiación ionizante, constituido por un gas o mezcla de gases, en donde se crea un campo eléctrico variable. La relación entre el impulso generado y el campo eléctrico, determina las condiciones de trabajo para dicho detector.

#### **C.1.1. Descripción del equipo.**

El contador proporcional empleado, marca Canberra modelo 2401 (Canberra, 1987), es un detector de flujo de gas y bajo fondo, que permite la detección de bajos niveles de actividad de emisores  $\alpha$  y/o  $\beta$  en muestra ambientales. Los principales elementos que constituyen este sistema son: dos detectores, denominados detector principal y detector de guarda, encerrados en un blindaje de plomo, un conjunto de dos preamplificadores/amplificadores Canberra modelo 2403 y un controlador del sistema Canberra modelo 2404.

El detector principal ha sido diseñado para utilizar planchetas estriadas de acero inoxidable de 5 cm de diámetro, en donde se ubica la muestra, de forma que el detector principal recoja las emisiones  $\alpha$  y  $\beta$  procedentes de ésta. Dicho detector consiste en una cámara cilíndrica, llena de gas, con un orificio para su entrada y salida, un ánodo y un cátodo entre los que establece una diferencia de potencial, y una ventana de mylar de escaso espesor a través de la cual pasan las partículas  $\alpha$  y  $\beta$  procedentes de la muestra. Al atravesar estas partículas la ventana, pueden ionizar el gas y los iones formados son acelerados por la diferencia de potencial existente, produciendo pulsos eléctricos discretos. El gas utilizado es el denominado gas PR, que consiste en una mezcla de argón

y metano en una relación 9 a 1. En la figura C.1.1. se muestra el contador de flujo de gas utilizado.



Figura C.1.1. Contador de flujo de gas utilizado.

El detector de guarda es un contador de gas sellado, con un área de trabajo de 12.7 cm x 16.2 cm. Su función es la de reducir los efectos de los fotones  $\gamma$  y de la radiación cósmica sobre el detector principal, al estar conectado en anticoincidencia con éste, consiguiéndose de esta forma un sistema de contaje de muy bajo fondo.

Los dos detectores se encuentran dentro de un blindaje de plomo de baja actividad de 10 cm de espesor con una configuración geométrica de  $4\pi$ . Además, para evitar la interacción sobre el detector principal de los rayos X producidos por la radiación cósmica sobre el plomo, el blindaje lleva por su cara interior un recubrimiento de cobre de alta pureza, con un espesor de 3.2 mm.

Las emisiones  $\alpha$  y  $\beta$  procedentes de la muestra son registradas exclusivamente por el detector principal, ya que son detenidas por la ya citada

lámina de cobre del blindaje, antes de llegar al detector de guarda. La señal producida por el detector es procesada por la cadena electrónica y registrada. La radiación exterior altamente energética, que se considera como fondo o interferencia, puede atravesar el blindaje de plomo y llegar al detector principal, pero si esto ocurriera, habría tenido que pasar antes por el detector de guarda. Mediante un sistema de anticoincidencia se rechaza en tal caso la mayoría de estas señales pertenecientes al fondo del laboratorio.

Las partículas  $\alpha$ , de mayor carga y menor velocidad que las  $\beta$ , ionizan mucho más el gas del detector, lo que produce a la salida del conjunto preamplificador/amplificador unos pulsos de voltaje de altura mucho mayor que los originados por las partículas  $\beta$ , lo que permite distinguirlas. Estos pulsos son tratados por un analizador monocanal SCA, dotado de dos discriminadores. El discriminador de bajo nivel (LLD) permite establecer una altura de pulso mínima, por debajo de la cual todas las señales son consideradas como ruido electrónico e ignoradas. El otro discriminador, de alto nivel (ULD) se encarga de discriminar si se ha producido la detección de una partícula  $\alpha$  o  $\beta$  según la altura del pulso registrado sea mayor o menor que el ULD, respectivamente. El rango del ULD se regula mediante la función WINDOW, y su rango va de 0 a 1000 (equivalente a de 0 a 10 Voltios). Frecuentemente ocurre que una partícula  $\beta$  produzca en el detector una ionización del gas tal que sea registrada en el canal  $\alpha$ . A este fenómeno se le denomina crosstalk  $\beta$ ,  $C_\beta$ . De la misma forma, puede ocurrir que sean registradas en el canal  $\beta$  pulsos producidos por partículas  $\alpha$  degradadas en energía, por inducción de rayos X producidos por la excitación del gas o por imperfecciones en la recolección de carga por el detector. A este fenómeno se le denomina crosstalk  $\alpha$ ,  $C_\alpha$ .

Las condiciones de trabajo que hemos establecido como más adecuadas para nuestro contador proporcional de flujo de gas son: Voltaje =1500 V y WINDOW=700 (Paniagua, 1991). Para ellas, el crosstalk  $\beta$  es menor que el 1% y el crosstalk  $\alpha$  es del 22.9%.

### C.1.2. Calibrado en eficiencia.

Para la calibración en eficiencias del contador proporcional de flujo de gas utilizado, hemos utilizado un patrón emisor alfa ( $^{241}\text{Am}$ ), y otro, emisor beta ( $^{90}\text{Sr} + ^{90}\text{Y}$  en equilibrio), según lo especifica la legislación vigente (BOE, 1987).

La detección de la radiación  $\alpha$  y  $\beta$  de la muestra está influida por factores tales como la actividad y la geometría de la fuente, el rendimiento del detector para ese tipo de radiación, la autoabsorción de la muestra, la retrodifusión, la absorción en el medio entre la muestra y el detector, la absorción por parte de la ventana del detector, etc. Por ello, la actividad de una muestra no puede medirse directamente, sino comparando su tasa de contaje con la de una muestra patrón cuya actividad es bien conocida. Uno de estos factores que afecta de manera importante a la eficiencia de detección es la autoabsorción, haciendo disminuir la eficiencia de detección al aumentar el espesor de la fuente. Para establecer la relación existente entre la eficiencia del detector y el espesor másico de la muestra hemos preparado una serie de planchetas con una actividad conocida y distintas cantidades de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , que actúa como sustrato (BOE, 1987), procurando incluir un amplio rango de espesores másicos, de forma que en él, previsiblemente se contenga a los espesores másicos típicos de las muestras, cuya actividad se pretenda determinar. A tal fin hemos asumido para la eficiencia de detección la siguiente forma funcional (Paniagua, 1991), en función del espesor másico de la muestra:

$$\varepsilon(x) = A \frac{1 - e^{-Bx}}{Bx}$$

en donde  $x$  es el espesor másico expresado en  $\text{mgcm}^{-2}$ ,  $B$  es el coeficiente de absorción másico expresado en  $\text{cm}^2\text{mg}^{-1}$  y  $A$  es la eficiencia a espesor cero, que tiene en cuenta el resto de los factores no dependientes del espesor de la muestra.



Las eficiencias de detección para emisiones  $\alpha$  de  $^{241}\text{Am}$  y para emisiones  $\beta$  de  $^{90}\text{Sr} + ^{90}\text{Y}$ , en función del espesor másico para el rango entre 0 y  $18 \text{ mg cm}^{-2}$ , se reproducen para los valores de los parámetros de ajuste que se muestran en la tabla C.1.

Canal	A (%)	B ( $\text{cm}^2\text{mg}^{-1}$ )
<b>A</b>	$22.8 \pm 0.2$	$0.392 \pm 0.011$
<b>B</b>	$34.3 \pm 0.2$	$0.025 \pm 0.001$

Tabla C.1. Valores de los parámetros de ajuste de las eficiencias de detección  $\alpha$  y  $\beta$  para el detector de flujo de gas utilizado.

### C.2. Espectrómetro gamma.

Para la detección de la radiación gamma hemos utilizado un semiconductor de germanio intrínseco como detector de la misma. Los semiconductores intrínsecos se denominan así por tener una muy pequeña cantidad de impurezas en la red cristalina de la que está formada el detector, que en los semiconductores tipo n producen un exceso de electrones, mientras que en los de tipo p, aportan un exceso de huecos. Cuando un semiconductor p y otro n se ponen en contacto, los electrones del tipo n se difunden a través de la zona de unión hacia el tipo p, combinándose con los huecos. La difusión de electrones producida en el semiconductor de tipo n provoca que éste deje ionizada positivamente la zona donadora, mientras que la zona receptora de electrones del semiconductor tipo p, queda ionizada negativamente, quedándose la zona de la unión (o región de deplexión) sin portadores libres de carga. De esta forma se crea una barrera de potencial entre ambas regiones, ensanchándose la región de deplexión cuando se aplica un potencial externo inverso a la unión. Cuando la radiación gamma incide sobre la región de

deplexión, puede crearse un par electrón-hueco, incidiendo el electrón en el ánodo y el hueco en el cátodo, de manera que los electrones y huecos colectados forman un pulso eléctrico, cuya amplitud es proporcional a la energía de la radiación incidente (Krane, 1988).

### C.2.1. Descripción del equipo.

El equipo de espectrometría gamma utilizado es un detector coaxial de germanio intrínseco, tipo n con ventana de berilio, marca Canberra modelo GR2520-7500SL, y eficiencia relativa del 25%. La resolución para el pico de 1332 keV de  $^{60}\text{Co}$  es de 1.87 keV, la relación pico-Compton es de 57.5 a 1 y el volumen efectivo de  $112.6\text{ cm}^3$  (figura C.1.1a.). Dicho detector, está alojado en un blindaje pasivo de hierro y plomo viejo, recubierto internamente por una lámina de cobre electrolítico.



Figura C.1.1a. Equipo de espectrometría gamma utilizado.

La cadena electrónica asociada al detector está compuesta por: una fuente de alta tensión Canberra 3105, que es la que nos proporciona una tensión de polarización inversa externa ( $-3500V$ ), mediante la cual se amplía la zona de depleción del detector de germanio; un preamplificador Canberra 2001 FET, que convierte la carga de ionización, producida en el detector por la radiación gamma, en un pulso de voltaje; un amplificador Canberra 2021, que modula y mejora la señal procedente del preamplificador; y un ADC externo Canberra 8075, que mide la amplitud de los impulsos que llegan a su entrada y los convierte en números proporcionales a dicha amplitud. La señal procedente de la cadena electrónica es enviada a un analizador multicanal de 4096 canales. El análisis de los correspondientes espectros se realiza mediante una versión actualizada del programa ESPEC (Baeza, 1992).

En la figura C.1.1b. se muestra las especificaciones técnicas del equipo de espectrometría gamma utilizado.

Debido a que el detector de germanio es un semiconductor con una banda de energía prohibida relativamente pequeña, y con el fin de no generar térmicamente pares electrón-hueco, éste se mantiene a una temperatura de operación de 70 K mediante emplazamiento vertical en un criostato estándar de nitrógeno líquido.

### C.2.2. Calibrado en eficiencia.

Para obtener el valor de actividad de una muestra por espectrometría gamma, es necesario conocer previamente la eficiencia de detección que posee el detector de germanio, en el rango energético de trabajo.

Se define la eficiencia absoluta del fotopico  $\epsilon_i$ , para la energía  $E_i$ , como la probabilidad de que un fotón gamma de esa energía, sea contabilizado en el fotopico correspondiente a esa energía:

$$\varepsilon_i = \frac{C(E_i)}{F(E_i)}$$

donde  $C(E_i)$  es el número de cuentas registradas en el fotopico de energía  $E_i$  y  $F(E_i)$  es el número de fotones de dicha energía emitidos por la fuente en todas las direcciones.

DETECTOR SPECIFICATIONS AND PERFORMANCE DATA				
<b>Specifications</b>				
Model	GR2520-7500SL		Serial Number	b 90520
The purchase specifications and therefore the warranted performance of this detector are as follows:				
Active volume	cc	Relative efficiency	25 %	
Resolution	2.0 keV (FWHM) at 1.33 MeV			
	keV (FWTM) at 1.33 MeV			
	1.0 keV (FWHM) at 122 keV			
	keV (FWTM) at			
Peak/Compton	50 : 1	Cryostat well diameter	mm	Well depth mm
Cryostat description or Drawing Number if special				
Vertical dipstick, type 7500 Slim line				
<b>Physical Characteristics</b>				
Geometry	Coaxial one open end, closed end facing window			
Diameter	52.5 mm	Active volume	cc	
Length	52 mm	Well depth	mm	
Distance from window	5 mm	Well diameter	mm	
<b>Electrical Characteristics</b>				
Depletion voltage	(-)2500 V dc			
Recommended bias voltage	V dc (-)3500 V dc			
Leakage current at recommended bias	.03 nA			
Preamplifier test point voltage at recommended voltage	- 1.2 V dc			
Capacitance at recommended bias	/ pF			
<b>Resolution and Efficiency</b>				
With amp time constant of	4 $\mu$ s			
Isotope	$^{57}\text{Co}$	$^{60}\text{Co}$		
Energy (keV)	122	1332		
FWHM (keV)	.836	1.85		
FWTM (keV)		3.47		
Peak/Compton		57.5:1		
Rel. Efficiency		25.6%		
Tested by:			Date:	28th September 1989
Approved by:			Date:	28th September 1989
	detspec2			

Figura C.1.1b. Especificaciones del equipo de espectrometría gamma utilizado.

Dicha eficiencia, o relación entre fotones emitidos y detectados, depende de la composición y dimensiones del detector, de la geometría y sustrato de la muestra y de la disposición fuente-detector.

Para el cálculo de la eficiencia experimental, hemos utilizado patrones secundarios fabricados a partir del cóctel QCY.48 de Amhersham, Apéndice D, compuesto éste por radionucleidos que cubre el rango energético de interés. Estas fuentes poseen actividades conocidas con precisión, y los hemos preparado con el mismo sustrato y geometría que las muestras que se han medido en este estudio.

Para la determinación de la curva de calibrado hemos utilizado una función de calibrado lineal respecto a sus parámetros de ajuste (Gray, 1985), ofreciendo buenos resultados para un amplio rango de energías. De esta forma, se ajustaron las eficiencias experimentales según la ecuación:

$$\ln \varepsilon = A_0 + A_1 \ln E + A_2 (\ln E)^2$$

en donde  $\varepsilon$  es el valor de eficiencia obtenido experimentalmente, E es la energía de los diferentes fotopicos utilizados en el calibrado en eficiencias, y  $A_0$ ,  $A_1$  y  $A_2$  son los coeficientes de ajuste lineal.

La curva de calibrado en eficiencias, en el rango energético 165,9-1836 keV, obtenidos para la geometría identificada como petri agua  $d = 9$  cm, correspondiente al agua desecada en una lámina de plástico, e introducida en la citada cápsula, resulta ser:

$$\ln \varepsilon = 4.034 - 1.524 \ln E + 0.046 (\ln E)^2 \quad r^2 = 0.9817$$

Cabe destacar, que para la calibración en eficiencias del espectrómetro gamma para el  $^{133}\text{Ba}$ , utilizado para obtener el rendimiento químico de la separación radioquímica del  $^{226}\text{Ra}$ , hemos empleado la geometría de plancheta

de 24 mm. Para ello, hemos preparado tres patrones secundarios de  $^{133}\text{Ba}$ , con esta geometría, a partir de un patrón certificado de  $^{133}\text{Ba}$  (Apéndice D). De este modo se obtienen unas eficiencias para el bario de  $(7.64 \pm 0.13)\%$  para el fotopico de 302.85 keV y  $(6.61 \pm 0.10)\%$  para el fotopico de 356.02 keV.

### C.3. Espectrómetro alfa.

Entre los detectores de semiconductor empleados para la detección de radiaciones ionizantes, el de barrera de superficie de silicio constituye el más empleado para la realización de medidas de partículas cargadas. Estos detectores se basan en la unión formada entre un semiconductor y ciertos metales, normalmente silicio tipo n con oro, o bien, silicio tipo p con aluminio. Esta unión metal-semiconductor origina una situación similar a una unión tipo n-p, creándose una zona de depleción que se extiende por la totalidad del semiconductor, lo cual permite la detección de partículas cargadas.

#### C.3.1. Descripción del equipo.

El equipo de espectrometría  $\alpha$  que hemos utilizado (figura C.3.1a.) está compuesto por cinco detectores de silicio, instalados en el interior de sus respectivas cámaras espectrométricas, donde se practica el vacío mediante una bomba rotatoria, la cual lleva acoplada un manómetro (figura C.3.1b.) El vacío practicado en las cámaras es necesario para evitar la colisión de las partículas  $\alpha$  emitidas por las muestras a analizar con los átomos de la capa de aire que existe entre la fuente y el detector, con la consiguiente degradación del espectro. Dicho nivel de vacío se ha situado entre 0.1 y 0.2 mm de Hg, ya que un nivel de vacío superior facilitaría la posible retrodispersión del núcleo emisor  $\alpha$  y su implantación en el detector. Las cámaras empleadas son de la marca Tennelec modelo TC 256, con capacidad de alojar detectores de hasta 44.5 mm

de diámetro. La fuente se dispone sobre una lámina metálica deslizable sobre varios compartimentos, permitiendo variar la distancia entre la fuente y el detector en un margen comprendido entre 0.5 mm y 52.5 mm. Cada una de dichas cámaras posee un emisor de impulsos simulados con un rango energético de 3 a 8 MeV, así como una fuente de voltaje para la polarización del detector con voltajes de hasta  $\pm 150$  V, y un conjunto preamplificador/amplificador de alta ganancia. Las cámaras espectrométricas  $\alpha$ , cada una dispuestas como un módulo NIM doble, están situadas, tres en un rack Ortec 4001A, a las que identificamos como cámaras 1, 2 y 3 respectivamente, y las otras dos en un rack Canberra Modelo 2100, a las que denominamos cámaras 7 y 8. Los detectores utilizados se denominan por el número de la cámara en la que se alojan, y son de las siguientes marcas:

- Marca Eurisys Mesures, modelo IPC 600-100-22 EM: en las cámaras 1, 7 y 8.
- Marca Eurisys Mesures, modelo IPN 450-25 EM: en la cámara 2.
- Marca EG&Ortec, modelo Ba-18-450-100: en la cámara 3.

Las señales analógicas emitidas por cada cámara son recogidas por un módulo multiplexor (Nucleus Model DMR 108), dispuesto como un módulo NIM simple y alojado en un rack Tennelec TB 3, el cual permite distinguir la procedencia de cada señal, enviándolas a la tarjeta multicanal PCA3, de Oxford Instruments, alojada internamente en un ordenador PC compatible, que es el que realiza la recolección de los espectros mediante el software asociado (PCA3 versión 2.35), pudiéndose recolectar, los cinco espectros distintos simultáneamente en sus correspondientes regiones de 1024 canales cada una.

Debido a los extremadamente bajos niveles de actividad normalmente existentes en las muestras ambientales, y con el fin de evitar la transferencia de posibles contaminaciones entre las diferentes cámaras/detectores, hemos



optado por emplear un criterio selectivo en la utilización de las mismas, de modo que en cada una de ellas se miden siempre el mismo tipo de fuentes, según el siguiente esquema:

- Uranio: cámaras 1, 7 y 8.
- Radio: cámaras 2 y 3.

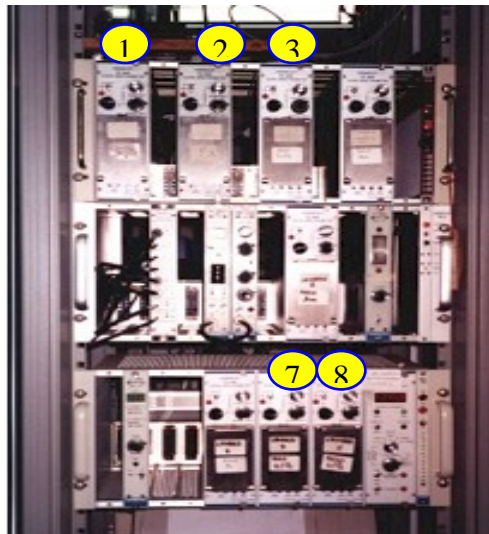


Figura C.3.1a.- Vista del dispositivo experimental del equipo de espectrometría  $\alpha$  empleado.



Figura C.3.1b. Bomba rotatoria y manómetro acoplado que realiza vacío en las cámaras alfa utilizadas.

C.3.2. Calibrado en eficiencia.

La eficiencia de detección para partículas  $\alpha$  la hemos evaluado mediante una fuente espectrométrica triple, denominada 090200-Triple  $\alpha$ , en el apéndice D, constituida por  $^{233}\text{U}$ ,  $^{239+240}\text{Pu}$  y  $^{241}\text{Am}$ , ver tabla C.1.2a.y figura C.1.2a., de 138.2 Bq de actividad total, depositados por electrolisis sobre una plancheta de acero inoxidable de 24 mm de diámetro.

Radionucleido	$T_{1/2}$	Energía (keV)	Intensidad (%)
$^{233}\text{U}$	$1.592 \times 10^5$	4824.0	83.3
		4782.3	14.1
$^{239}\text{Pu}$	$2.411 \times 10^4$	5156.6	73.3
		5144.3	15.1
		5105.8	11.5
$^{240}\text{Pu}$	6563	5168.1	73.51
		5123.5	26.39
$^{241}\text{Am}$	432.2	5544.5	0.36
		5485.6	85.1
		5442.8	13.3

Tabla C.1.2a.- Tabla de isótopos, período de semidesintegración, energías e intensidades de cada emisión de los radionucleidos que forman parte de la multifuente empleada en la calibración en eficiencia del equipo de espectrometría  $\alpha$ .

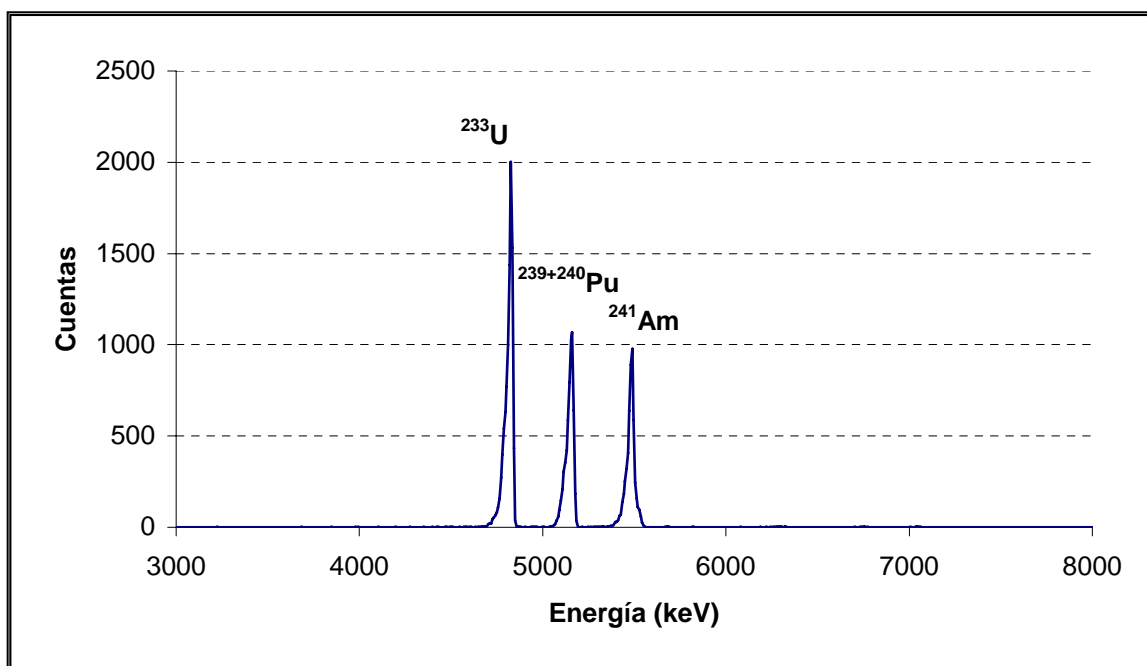


Figura C.1.2a.- Espectro de la multifuente de  $^{233}\text{U}$ ,  $^{239+240}\text{Pu}$  y  $^{241}\text{Am}$  empleada en el calibrado en eficiencias del equipo de espectrometría  $\alpha$ .

Para el cálculo de la eficiencia, no hemos considerado la dependencia con la energía de emisión, ya que hemos aplicado la hipótesis de que la eficiencia del detector es del 100% una vez que una partícula  $\alpha$  lo ha alcanzado. Así pues la eficiencia de detección viene dada por la expresión:

$$\varepsilon = \frac{A(^{233}\text{U}) + A(^{239+240}\text{Pu}) + A(^{241}\text{Am})}{A_0}$$

en donde  $A(^{233}\text{U})$ ,  $A(^{239+240}\text{Pu})$  y  $A(^{241}\text{Am})$  son las áreas de los picos de los respectivos radionucleidos y  $A_0$  la actividad total de la muestra. En la tabla C.1.2b se muestran los valores de la eficiencia y de la resolución de los detectores empleados, cuantificadas estas últimas como la anchura de pico a

mitad de su altura (FWHM), así como la distancia fuente-detector empleada en cada caso.

<b>Cámara/Detector</b>	<b>Distancia (mm)</b>	<b>Eficiencia (%)</b>	<b>Resolución (keV)</b>
1	12	16.78±0.18	48±4
2	14	12.62±0.10	265±23
3	14	7.63±0.09	212±29
7	15	11.48±0.11	28±3
8	15	10.96±0.14	31±2

Tabla C.1.2b.- Condiciones de trabajo utilizadas con los detectores alfa para la medida de las muestras.

**Apéndice D: Patrones radiactivos utilizados.**

Patrón	Radionucleidos	Actividad total(kBq)	Estado y medio del patrón	Utilización
010895-BA133	<sup>133</sup> Ba	3.81±0.11 (01/05/95)	Líquido. BaCl <sub>3</sub> en 0.5 M de HCl.	Espectrometría gamma. Cálculo del rendimiento químico en proceso de separación radioquímica del radio.
010396-U232	<sup>232</sup> U	0.180±0.019 (01/03/96)	Líquido. Disolución de HNO <sub>3</sub> 1M.	Espectrometría alfa. Cálculo del rendimiento químico en proceso de separación radioquímica del uranio.
040400-QCY.48	Emisores gamma	57±2 (01/02/00)	Líquido. Portadores en HCl 4 M.	Espectrometría gamma. Cálculo de eficiencia del detector para el radio.
090200-Triple α	<sup>233</sup> U, <sup>239,240</sup> Pu y <sup>241</sup> Am	0.138±0.007 (27/12/99)	Sólido. Electrodepositado sobre plancheta de acero inoxidable de 24 mm de diámetro.	Espectrometría alfa. Cálculo de las eficiencias de los detectores para el uranio y radio.
260301-AM241	<sup>241</sup> Am	0.927±0.009 (08/02/01)	Sólido. Líquido desecado sobre plancheta estriada de acero inoxidable de 50 mm de diámetro.	Contador de flujo de gas. Cálculo de eficiencias de los detectores para la actividad alfa.
010400-SR90	<sup>90</sup> Sr e <sup>90</sup> Y	0.203±0.002 (18/12/00)		Contador de flujo de gas. Cálculo de las eficiencias de detectores para la actividad beta.
Patrón 1	<sup>233</sup> U	1.12±0.01 (05/08/99)	Líquido. Disolución ácida mezcla de HCl y HNO <sub>3</sub> .	Trazador para las aguas P1 <sub>v</sub> (apartado III.2) y P1 <sub>i</sub> (apartado III.4.)
Patrón 2	<sup>226</sup> Ra	10.7±0.2 (05/08/99)		
Patrón 3	<sup>226</sup> Ra	3.43±0.10 (13/02/01)	Líquido. Disolución en medio HNO <sub>3</sub> .2 M.	Trazador para el agua P1 <sub>i</sub> (apartado III.4.)
IAEA-1	<sup>234</sup> U y <sup>238</sup> U	468±2 y 486±1.5 (10/01/03)	Líquido. Disolución en medio HNO <sub>3</sub> .2 M	Verificación de los procedimientos radioquímicos realizados
IAEA-2	<sup>226</sup> Ra	50200±780 (10/01/03)	Líquido. Disolución en medio HCl.2 M.	

Tabla D. Patrones radiactivos utilizados para la realización de las experiencias integradas en la presente memoria.

Y HASTA MUY TARDE, EN LA NOCHE SE FESTEJÓ, SE RIÓ, SE BEBIÓ, SE COMIÓ JABALÍ Y SE NARRÓ CON DETALLE TODA LA TESIS Y COMO YA CONOCEIS, CREO QUE HA LLEGADO EL MOMENTO DE DESPEDIRME DE VOSOTROS ESPERO QUE OS HAYA GUSTADO... O NO CLARO...

Y ENTONCES...  
¡JI, JI, JI! Y ENTONCES  
ALEX DIJO: "RADIONÚCLIDOS  
NATURALES"...  
¡JI, JI, JI!

¡ DADLE  
OTRO JABALÍ  
PORQUE SI NO ES  
CAPAZ DE CONTARNOSLA  
OTRA VEZ !



**FIN**  
DE LA TESIS.