

**UNIVERSIDAD NACIONAL DE INGENIERIA
FACULTAD DE INGENIERIA GEOLOGICA MINERA Y
METALURGICA**



**ESTUDIO DE ALTERNATIVAS DE METODOS DE REMOCION
DE RADIO 226 DE EFLUENTES LIQUIDOS DE ACTIVIDADES
MINERO METALURGICOS**

TESIS

PARA OPTAR EL TITULO PROFESIONAL DE :

INGENIERO METALURGISTA

**ELABORADO POR
JOSE ANTONIO JIMENEZ SALDAÑA**

ASESOR

Ing. MARIA FLOR SUAREZ SANCHEZ

LIMA – PERU

2013

DEDICATORIA

**Olinda, guardo la esperanza que mi esfuerzo sea digno
del que me entregaste para poder lograrlo.**

Tu hijo que te recuerda.

SUMARIO

Para poder evaluar la necesidad de establecer al Radio 226 (^{226}Ra) como parámetro de nuevos Límites Máximos Permisibles para la descarga de efluentes líquidos de actividades minero metalúrgicas, como se plantea en el Decreto Supremo 010-2010 MINAM, en su tercera disposición complementaria, se requiere de conocimientos sobre el particular que se encuentren sistemáticamente estructurados y articulables con otros, permitiendo recoger patrones de experimentación y razonamiento para la construcción de conocimientos específicos para nuestras necesidades futuras. Es por ello que, constatándose oficialmente que no está formulada esta dimensión de conocimiento en las instituciones científicas y rectoras del tema en el país, para atender el decreto supremo arriba mencionado, en lo que respecta al ^{226}Ra , es que la presente investigación aborda la praxis, métrica y razonamiento sobre remoción de ^{226}Ra de efluentes líquidos minero metalúrgico desarrollado globalmente.

Partiendo de las características naturales de los materiales radioactivos y su presencia en la minería peruana, y transcurriendo por sus atributos ambientales tanto en lo biótico como en lo abiótico, la investigación aborda de manera central los métodos actuales utilizados a nivel mundial para remover ^{226}Ra . Las experiencias en tratamiento para agua potable han servido de hilo conductor en el desarrollo científico tecnológico de aplicaciones minero metalúrgico, lográndose en diversos países crear métodos específicos para sus contextos productivos mineros particulares.

Bajo los enfoques de gestión de residuos radioactivos de la explotación de procesamiento de minerales, se ha investigado la experiencia mundial en los métodos de coprecipitación con cloruro de Bario, de intercambio iónico y de adsorción, de tratamientos biogénicos, y de nanofiltración. Se estudia también aplicaciones de métodos múltiples como opciones de descontaminación y de tratamiento del agua en antiguos centros de producción de uranio en Europa del Este.

ABSTRACT

In order to evaluate the need to establish ^{226}Ra as parameter for new Maximum Permissible Limits for the unload of liquid effluents of mining and metallurgical activities, as the Supreme Decree 010-2010 MINAM states in its third complementary disposition, knowledge on that topic will be needed that is systematically structured and articulated with others, thus allowing to gather schemes of experimentation and reasoning for the construction of specific knowledge for our future needs. The absence countrywide of official statement of this dimension of knowledge in the topic-related scientific and governing institutions has been noticed. Therefore, in order to attend to the supreme decree mentioned above, regarding ^{226}Ra , the present research tackles the practice, metrics and reasoning on removal of ^{226}Ra of liquid mining and metallurgical effluents developed globally.

Starting with the natural characteristics of the radioactive materials and their presence in the Peruvian mining industry, and going through their environmental attributes in the biotic area as much as in the abiotic one, the research deals in its main part with the current methods used worldwide to remove ^{226}Ra . The experiences in treatment for drinkable water have been used as a conductive thread in the scientific and technological development of mining and metallurgical applications, reaching in several countries the creation of specific methods for their particular mining productive contexts.

From the perspectives of radioactive residue management in the exploitation of mineral processing, global experience has been investigated in the methods of coprecipitation with Barium chloride, of ionic exchange and of adsorption, of biogenics treatments, and of nanofiltration. The applications of multiple methods as options of decontamination and of water treatment in former centers of uranium production in Eastern Europe are also studied.

TABLA DE CONTENIDOS

CAPITULO I. RADIOACTIVIDAD EN RESIDUOS MINEROS	17
1.1. RADIOACTIVIDAD EN RESIDUOS DE MINERIA E INDUSTRIA	17
1.2. MATERIALES RADIOACTIVOS DE ORIGEN NATURAL Y MEJORADOS - NORM Y TENORM.....	23
1.2.1.- Radionucleidos de Origen Natural - NORM y potenciados -TENORM	23
1.2.1.1 Definiciones.....	23
1.2.1.2 Radionucleidos.....	25
1.2.2 Radionucleidos en el contexto de la Industria Extractiva	32
1.2.2.1 Minería de Uranio.....	32
1.2.2.2 Minería no uranífera.....	37
1.2.2.3 Industria de fosfatos.....	38
1.2.2.4 Extracción de elementos de tierras raras	39
1.2.2.5 Producción de Torio	40
1.2.2.6 Producción de pigmentos de óxido de Titanio	40
1.2.2.7 Industria del Zircón.....	41
1.3. RADIOACTIVIDAD Y MINERIA PERUANA	41
1.3.1 Estudios sobre minerales radioactivos en territorio Peruano	41
1.3.2.1 SOUTHERN ANDES ENERGY INC	51
1.3.2.2 VENA RESOURCES INC	54
1.3.2.3 MACUSANI YELLOWCAKE	58
1.3.2.4.FISSION ENERGY CORP.	64
1.3.2.5 WEALTH MINERALS LTD.....	64
CAPITULO II. RESIDUOS RADIOACTIVOS.....	66
2.1.- RESIDUOS RADIOACTIVOS	66
2.1.1 Residuos Radioactivos.	66
2.1.2 Clasificación de residuos radioactivos	66
2.1.3 Residuos de minas y de procesamiento de minerales con elevado contenido de NORM	69
2.2.- FORMAS DE RADIO DE INTERES RADIOQUIMICO	71
2.2.1.- Radio Metálico	71
2.2.2.- Sales solubles de radio.....	72

2.2.3.- Sales Insolubles de Radio	73
2.2.3.1 Características de precipitación y coprecipitación.....	73
2.2.5 Quelatos complejos de radio	77
2.2.6. Extracción de radio dentro de solventes orgánico.....	78
2.2.7.- Comportamiento de radio en Intercambio Iónico.....	78
CAPITULO III. CONSIDERACIONES AMBIENTALES.....	83
3.1.- CONSIDERACIONES AMBIENTALES DEL RADIO	83
3.1.1 Consideraciones de efectos ambientales del Radio.....	83
3.1.2 Distribución en Acuíferos	84
3.2.- TOXICOLOGIA.....	87
3.2.1 Vías corporales de ingreso de radio	89
3.2.2 Afectación a la salud	89
3.2.3 Niveles de exposición para efectos nocivos a la salud.....	89
3.3.- DETERMINACION DEL CONTENIDO DE RADIO.....	90
3.3.1 Técnicas de Medición de Radio.....	90
3.3.1.1 Espectrometría Alfa.....	90
3.3.1.2 Espectrometría Gamma	91
3.3.1.3 Espectrometría de centelleo líquido.....	91
3.3.1.4 Espectrometría de Masas	92
3.3.2 Criterios para selección de métodos.....	93
3.4.- REMOCION DE RADIO EN MEDIO ACUOSO	94
3.4.1 Procesos de remoción de Radio en sistemas de agua potable	94
3.4.2 Principales Sistemas de remoción de Radio en sistemas de agua potable subterráneas	95
3.4.3 Tratamientos para remoción de metales en aguas residuales de procesos minero metalúrgicos	97
3.4.3.1 Precipitación Química	98
3.4.3.2 Intercambio Iónico.....	102
3.4.3.3 Osmosis Inversa	103
3.4.3.4 Adsorción en carbón	104
3.4.3.5 Tratamiento Biológico	104
3.5- GESTION DE RESIDUOS RADIOACTIVOS DE LA EXPLOTACION Y PROCESAMIENTO DE MINERALES	105
3.5.1 Gestión de residuos radioactivos en minería de uranio.....	106

3.5.2 Tratamiento de efluentes	107
3.5.3 Regulaciones internacionales	108
3.5.4 Nivel de concentraciones de radio en Efluentes Minero Metalúrgicos	109
3.5.5 Legislación peruana	110
CAPITULO IV. PROCESOS DE REMOCION DE RADIO	113
4.1- PROCESOS DE REMOCION DE ²²⁶Ra DE EFLUENTES MINEROS METALURGICOS	113
4.1.1 Método de Precipitación con Cloruro de Bario	114
4.1.1.1 Investigación y desarrollo del método de precipitación con BaCl ₂ -CANADA...	114
4.1.1.2 Reducción de radio en el tratamiento de efluentes líquidos de la mina de uranio de Key Lake en Canadá.....	134
4.1.1.3 Reciclaje de lodos de precipitación con BaCl ₂ para el tratamiento de efluentes ácidos de procesamiento de mineral de uranio en China.....	138
4.1.1.4 Opciones de Tratamiento de efluentes del “Complejo Los Gigantes” en Argentina.....	145
4.1.1.5 Tratamiento de agua de mina portadora de Radio en Minas de Carbón de Polonia	152
4.1.1.6 Remoción de Radio en agua de mina de carbón en Polonia- Cinco años de Instalaciones de Tratamiento Subterráneo	155
4.1.1.7 Implicancias del proceso HDS en la remoción de radio de efluentes líquidos en la minas de Australia	165
4.1.2 Método de intercambio iónico y de adsorción para la remoción de radio.	170
4.1.2.1 Intercambio iónico.....	170
4.1.2.2 Tratamiento de efluentes por intercambio iónico en el “Complejo metalúrgico de Los Gigantes”	171
4.1.2.3 Adsorción	174
4.1.2.4 Adsorción de radio con pirolusita	174
4.1.2.5 Investigación sobre la remoción de radio de efluentes de uranio por adsorción del Hidróxido de Manganeso hidratado y aireado	176
4.1.2.6 Tratamiento Biogénico de efluentes de procesamiento de mineral de uranio..	199
4.1.2.7 Adsorción de ²²⁶ Ra por adsorbentes de origen biológico.	211
4.1.2.8 Aplicación de nanofiltración en el tratamiento de efluentes de procesamiento de minerales de uranio.....	226
CAPITULO V. PLANTAS DE TRATAMIENTO DE METODOS MULTIPLES	249
5.1 Opciones de descontaminación y la importancia del tratamiento del agua en antiguos centros de producción de uranio en Alemania del Este	249
5.1.1 Tratamiento de agua en embalses de relaves de Helmsdorf	251

5.1.2 Tratamiento de agua de mina Schlema – Alberoda	255
5.1.3 Ensayo a escala piloto de un tratamiento pasivo biológico en un humedal artificial para agua de mina de Poehla – Tellerhäuser	258
CONCLUSIONES	263
BIBLIOGRAFIA.....	272
ANEXOS	277

RELACION DE TABLAS

Tabla 1 Ejemplos de niveles de radiación NORM	19
Tabla 2 Mediciones entre 1990 y 2004 de concentraciones de radionucleidos naturales realizadas en Polonia	22
Tabla 4 Serie Torio- 232	26
Tabla 5 Serie Uranio 235 (Actinio)	27
Tabla 6 Condiciones de ensayo SERIE 1	59
Tabla 7 Resultados SERIE 1	59
Tabla 8 Distribución de tamaño y grados para muestra SERIE -2	60
Tabla 9 Condiciones para SERIE 2	61
Tabla 10 Resultados para SERIE 2	61
Tabla 11 Grado de cabeza para columna SERIE 2.....	61
Tabla 12 Comparación de Grado de cabeza y recuperación	62
Tabla 13 Compuestos Insolubles de Radio.....	74
Tabla 13 a- Complejos de Radio de algunos agentes complejizantes.....	78
Tabla 14.- Niveles de Contenido Máximo de Radionucleidos – EPA - USA	94
Tabla 15 Aplicabilidad de tecnologías de tratamiento de agua – EPA –USA	95
Tabla 16 Características de Efluente Mina Quirke de Río Algom Limited –Ontario Canadá.....	117
Tabla 16 a Programa Experimental	118
Tabla 16 b Condiciones de Operación de Filtración.....	125
Tabla 17 Base de datos para diseño de proceso	132
Tabla 18 Composición del efluente - China.....	139
Tabla 19 Efectos del pH sobre la remoción de radionucleidos naturales y otros elementos nocivos desde efluentes ácidos de uranio	140
Tabla 20 Relación de consumo de CaO con pH y con producción de lodos	141
Tabla 21 Efectos en la concentración de cloruro de Bario sobre la remoción de radio.....	141
Tabla 22 Influencia de tiempo de agitación sobre la remoción de radio	142
Tabla 23 Caracterización del efluente.....	147
Tabla 24 Resultados Ensayo 1 – Escala de Laboratorio	148
Tabla 25 Resultados Ensayo 2 – Escala de Laboratorio	148
Tabla 26 Resultados Ensayo 3 – Escala de Laboratorio	149
Tabla 27 Resultados Ensayo 4 - Escala de Laboratorio.....	149
Tabla 28 Condición para Ensayo 5 - Escala Piloto.....	150
Tabla 29 Resultados de Ensayo 5 – Escala Piloto	150
Tabla 30 Ensayo 1 – Escala Laboratorio	150
Tabla 31 Ensayo 2 – Escala Laboratorio	150

Tabla 32 Ensayo 3 – Escala Laboratorio	151
Tabla 33 Tipos de agua de Mina Upper Silesian.....	153
Tabla 34 Descargas de aguas tipo A y B de nueve minas	154
Tabla 35. Eficiencia de purificación subterránea durante los primeros dos años de operación.....	159
Tabla 36 Composición de efluente - Australia.....	167
Tabla 37 Las concentraciones en overflow de elementos menores de Agua 2 :	169
Tabla 38 Monitoreo de concentración de NH_4^+	172
Tabla 39 Promedio de concentración de iones en el primer 20 BV (2000 cm ³)	172
Tabla 40 Promedio de concentración de iones.Ensayo 2.....	173
Tabla 41 Composición de agua de descarga	175
Tabla 42 Resultados de tratamiento de adsorción con pirolusita	175
Tabla 43 composición del efluente.....	180
Tabla 44 Resultados de remoción de impurezas	184
Tabla 45 Resultados de redisolución de radio desde depósitos de lodos-1Lt de efluente.....	186
Tabla 46 Resultados de re disolución de radio desde depósitos de lodos-1.6Lt de efluente.....	186
Tabla 47 Resultados de re disolución de radio desde depósitos de lodos-Por agua .	187
Tabla 48 Re lixiviación de radio con sulfato de sodio. Relacion solido líquido 1:5, tiempo de lixiviación 24 horas intermitentes con agitación	187
Tabla 49 Re lixiviación de radio con carbonato de amonio. Relación sólido líquido 1:5, tiempo de lixiviación 24 horas intermitentes con agitación	187
Tabla 50 Efecto del pH en efluentes sobre la absorción de radio por complejo de hidróxido de manganeso hidratado y por lodos de relave de uranio normal.....	189
Tabla 51 Influencia del tiempo de contacto sobre la adsorción de radio por complejo de hidróxido de manganeso hidratado.....	189
Tabla 52 Influencia de tiempo de contacto sobre la adsorción de radio por lodo normal de relave de uranio	190
Tabla 53 Influencia de pH de efluente original y del tiempo de contacto sobre la adsorción de radio por complejo de hidróxido de manganeso hidratado.....	190
Tabla 54 Resultados de adsorción en columna por complejo de hidróxido de manganeso hidratado	192
Tabla 55 Efluente neutralizado con lechada de cal a pH 5, 8, y 11	194
Tabla 56 Efluente neutralizado con cloruro de bario a pH 5, 8, y 11	194
Tabla 57 Efluente neutralizado con aireación a pH 5, 8, y 11	195
Tabla 58 Composición de efluente real puro obtenido del procesamiento de mineral de uranio en Jaduguda Biharndia (mg/lit).....	206
Tabla 59 Resultados de agitación para detección de microorganismos para biosorción de ²²⁶ Ra	206

Tabla 60 Volumen de efluente -100 ml, tiempo de contacto -2 horas y pH -7.0	207
Tabla 61 Biomasa -Variación de peso, Volumen de efluente -100 ml, tiempo de contacto – 2 horas y pH 7.0	207
Tabla 62 Variación tiempo de contacto, volumen de efluente-100 ml, pH - 7.0 y peso biomasa -2 gr.	208
Tabla 63 Adsorción de ²²⁶ Ra en pH - 4.0; Volumen de efluente – 100 ml; Tiempo de contacto – 2 horas; Peso seco de biomasa – 2 gr y pH – 4.0 (ajuste con ácido diluido).....	208
Tabla 64 Biosorción de ²²⁶ Ra en efluente de alta concentración; Volumen de efluente – 100 ml; pH – 7.0, Peso seco de biomasa – 2 gr y tiempo de contacto – 2 horas.	208
Tabla 65 Biosorción de ²²⁶ Ra por biomasa granular desde real efluente de procesamiento.	209
Tabla 66 Carga continua de real efluente de procesamiento en gránulos de biomasa compacta en columna.....	209
Tabla 67 Diferentes tipos de biomasa estudiados.....	213
Tabla 68 Efecto de pared de matraz en la concentración inicial de radio.....	216
Porcentaje de cambio de concentración inicial	216
Tabla 69 Capacidades de captura de radio (nCi/g) a pH 7.....	224
Tabla 70 Composición de soluciones de alimentación.....	228
Tabla 71 Membranas y Condiciones de operación	229
Tabla 72 Rechazo inicial de soluto de calda Batch.	233
Tabla 73 Rechazo general para 80% permeado en celda batch	237
Tabla 74 Rechazo de Radio desde UME	238
Tabla 75 Variabilidad entre hojas cortadas de membrana.	239
Tabla 76 Rechazo de radio del refinado.	240
Tabla 77 Variabilidad entre hojas cortadas de membranas (0.0155 m ²).....	243
Tabla 78 Tasa de producción de permeado a 1300 kPa y 0.339 m/seg.....	244
Tabla 79 Composición de solución permeado de filtración de UME.....	244
Tabla 80 Composición de solución permeado de filtración de Refinado	245
Tabla 81 Contenido de uranio, radio y arsénico en agua de relave de Helmsdorf.....	252
Tabla 82 Contenido de sales y pH de sobrenadante y en agua de relave de Helmsdorf.	252
Tabla 83 Carga de contaminantes del agua de mina de Schlema – Alberoda (principales componentes, valores promedio en la primera mitad del 2000) y concentraciones de descarga permitidas de la planta de tratamiento de agua	255
Tabla 84 Carga de contaminantes de agua de mina de Poehla – Tellerhäuser y la concentración permitida de descarga de plantas de tratamiento de agua.....	259

RELACION DE FIGURAS

Figura 1.-Ejemplos de concentraciones de Radón en Operaciones Mineras.....	21
Figura 2.-Resumen esquemático de Proceso, Operación Rabbit Lake.....	Anexo 1
Figura 3.-Ubicación de Proyectos de Uranio en Puno.Fuente Fission Energy Corp.....	49
Figura 4.-Ubicación de Proyectos de Uranio en Puno.Fuente Vena Resources.....	50
Figura 5.-Mostrando la cinética de lixiviación de las muestras no pre tratado.....	60
Figura 6.-Comparación de Grado de cabeza y recuperación.....	62
Figura 7.-Clasificación de Residuos Radioactivos.....	69
Figura 8.-Variación de ratios de distribución de iones de alcalinos térreos, Ra, Ba, Sr y Ca en Dowex 50 (10 -12 % DVB) con la variación de concentración de ácido hidroclicórico como eluyente.....	79
Figura 9.- La separación de magnesio, calcio, estroncio, bario y radio con lactato de amonio como eluyente 1.5 M a pH 7.1 y columna 1x8 cmt, velocidad del flujo 1.0 ml/minuto, T=78oC.....	81
Figura10.-Proceso de tratamiento de agua residual.....	116
Figura 11.-Plano de Planta Piloto Mina Quirke de Río Algom.....	118
Figura 12.-Desempeño de sistema a escala piloto de coprecipitación de bario-radio.....	121
Figura 13.-Desempeño de Sistema de Coprecipitación – Fase Demostración.....	122
Figura 14.-Filtro de medio dual.....	126
Figura 15.-Resultados de demostración de filtrado con medio dual.....	128
Figura16.-Típico desempeño de Filtrado con medio dual.....	130
Figura17.-Proceso de Remoción de Radio 226.....	133
Figura 18.-Esquema de flujo de proceso simplificado.....	Anexo 3
Figura 18 a.- Sistema químico auxiliar simplificado.....	Anexo 3
Figura 18b.- Plano Típico de Planta.....	Anexo 3
Figura 19.- Tratamiento de efluentes de Mina de Uranio Key Lake.....	136
Figura 20.- Circuito de remoción de radio en tratamiento de efluentes Mina Key Lake.....	137
Figura 21.-Experiencia de reciclado de lodos.....	143
Figura 22.-Curva de Asentamiento de efluente procesado.....	144
Figura 23.- Ubicación altitudinal de embalse de efluentes.....	146
Figura 23 a.-Complejo Minero Metalurgico Uranifero Los Gigantes – Argentina.....	147
Figura 24.- Estación subterránea de tratamiento de agua de mina Polonia.....	158
Figura 25.-Resultados de la purificación en año 1999.....	160
Figura.26.-Resultados de purificación en año 2000.....	160
Figura 27.-Resultados de purificación de agua para 1999 – 2001-Mina Carbón Piast.....	162
Figura 28.-Resultados de la purificación en superficie del medio ambiente 1999 –2000....	163
Figura 29.-Remoción de radio de mina con aplicación de solución de BaCl ₂ –Resultados de ensayo de laboratorio.....	165

Figura 30.-Circuitos de neutralización ensayados (Australia).....	169
Figura 31.-Influencia del pH en la remoción de radio en el proceso de precipitación Contenido de manganeso 150 mg/lt. Tiempo de aireación 30 minutos.....	181
Figura 32.-Influencia del contenido de manganeso en la remoción de radio.....	182
Figura 33.-Influencia de tiempo de aireación en la remoción de radio.....	183
Figura 34.- Influencia de impurezas en la remoción de radio.....	184
Figura 35.-Curvas de sedimentación por depósitos alcalinos.....	195
Figura 36.-Curva de sedimentación por cloruro de bario.....	196
Figura 37.-Curva de sedimentación por aireación de hidróxido de manganeso.....	196
Figura 38.-Ciclo de Recuperación de Biomasa.....	201
Figura 39.-Representación esquemática de tecnología de biosorción de ²²⁶ Ra.....	211
Figura 40.- Linealidad de isothermas de adsorción de ²²⁶ Ra por biomasa inactiva de Penicillium chrysogenum.....	216
Figura 41.- Linealidad de isothermas de adsorción de ²²⁶ Ra por biomasa inactiva de Rhizopus arrhizus.....	217
Figura 42.-Linealidad de isothermas de adsorción de ²²⁶ Ra por biomasa inactiva de Aspergillus niger.	218
Figura 43.- Linealidad de isothermas de adsorción de ²²⁶ Ra por biomasa inactiva de Streptomyces niveus.	220
Figura 44.-Linealidad de isothermas de adsorción de ²²⁶ Ra por lodos activados de residuos municipales A.	221
Figura 45.-Linealidad de isothermas de adsorción de ²²⁶ Ra por lodos activados de residuos municipales B.	222
Figura 46.-Linealidad de isothermas de adsorción de ²²⁶ Ra por carbón activado granulado Filtrisorb 400.	223
Figura 47.- Celda con agitación.....	230
Figura 48.- Filtración cruzada.....	230
Figura 49.-Diagrama esquemático de flujo cruzado.....	232
Figura 50.-Comportamiento de rechazo de Uranio.....	234
Figura 51 a.-Selectividad utilizando membrana Osmocics DL.....	236
Figura 51 b.-Selectividad utilizando membrana Trisep TS 80.....	236
Figura 51 c.-Selectividad utilizando membrana PTI AFT 50.....	236
Figura 52.-Rechazo de sulfato y manganeso- velocidad de flujo cruzado 0.339 m/seg....	239
Figura 53.-Rechazo de Ca, Mg, Na, y K a 700 KPa, membrana Desal DK.....	239
Figura 54.-Rechazo de manganeso – velocidad de flujo cruzado 0.339 m/seg.....	241
Figura 55.-Rechazo de sulfato a 0.339 m/seg – comparación de UME y refinado.....	241
Figura 56.-Rechazo de ácido con presión en filtrado de refinado.....	242

Figura 57.- Rechazo de aluminio, fosfato, y hierro: velocidad de flujo cruzado 0.339 m/seg.....	243
Figura 58.-Hoja de flujo de proceso de tratamiento de agua de Helmsdorf.....	254
Figura 59.-Diagrama de flujo de proceso de planta de tratamiento de agua Shlema – Alberoda.....	257
Figura 60.-Tratamiento de agua de Wismuth - GmbH.....	261

INTRODUCCION

Radionucleidos de ocurrencia natural de origen terrestre (también llamados radionucleidos primarios) están presentes en diversos grados en el entorno y medio ambiente, incluyendo en el mismo cuerpo humano. Sólo aquellos radionucleidos con vida media comparable a la edad de la tierra, y sus productos decaídos, existen en cantidades significativas.

La exposición a la radiación ionizante en la intemperie se origina por radionucleidos presentes como trazas en el suelo. Los niveles específicos están relacionados a los tipos de roca en los suelos. Altos niveles de radiación están asociados con rocas ígneas, como granito, y bajos niveles con rocas sedimentarias. Sin embargo existen excepciones, como algunas pizarras y fosfatos que tienen relativamente alto contenido de radionucleidos.

Existen un número de circunstancias en que los materiales que contienen radionucleidos naturales son removidos, procesados, utilizados o colocados en posición tal que resulta una exposición de radiación. Esta exposición humana causa una extra o potenciada exposición.

Las exposiciones incluidas en la categoría de Exposiciones Potenciadas son aquellas generadas de la combustión de combustible fósiles y del procesamiento de minerales. Sin embargo también las industrias utilizan algunas materias primas que contienen materiales

radioactivos de ocurrencia natural denominados NORM. Estos materiales son minados, transportados y procesados para luego ser utilizados. Así, las consecuentes emisiones de radionucleidos al aire y al agua, conducen a una eventual exposición de los humanos.

Los peligros radiológicos en minería no se limitan a la explotación y tratamiento de Uranio ya que investigaciones realizadas han demostrado que los mismos componentes radiológicos se presentan también en otras minas pudiendo presentarse con un grado de concentración suficiente para provocar enfermedades.

Los peligros radiológicos se deben a la existencia de radionucleidos en suspensión en el aire, como el gas radón (^{222}Rn) y sus descendientes de periodo corto ^{218}Po , ^{214}Pb , ^{214}Bi , y ^{214}Po que son sólidos y pueden adherirse a las partículas de polvo suspendidas en el aire. También la radioactividad presente en una mina puede contener un nivel importante de radionucleidos de periodo largo provenientes de las familias ^{238}U y ^{235}U , revistiendo importancia el ^{238}U , ^{234}U , ^{230}Th , ^{226}Ra , y ^{210}Po .

Los relaves mineros pueden tener trazas de todos los isótopos radioactivos de las series de Uranio, Actinio y Torio, y que son transportados en forma de suspensión hacia áreas de disposición donde los sólidos se remueven por sedimentación. Los efluentes producidos contienen material suspendido así como también importante material disuelto.

Para el medio ambiente acuático es particularmente clave el contenido de ^{226}Ra en los efluentes minero metalúrgicos, tanto disuelto como en suspensión, por ello existen métodos de remoción tales como la coprecipitación con Sulfato de Bario (BaSO_4) corrientemente utilizados en países desarrollados. Sin embargo las particularidades físico químicas que se pueden encontrar en el tratamiento de este tipo de efluentes ha exigido de mayores investigaciones en diversos países para encontrar variaciones del proceso, u otros procesos alternativos.

El presente estudio tiene por objetivo el investigar, analizar, discutir, perfilar y facilitar el acceso al conocimiento científico y tecnológico más pertinente, coherente, oportuno y

adaptable del sector minero peruano, sobre la remoción del radionúclido ^{226}Ra desde efluentes líquidos mineros metalúrgicos, a fin de preparar a la actividad minera del país para futuras implementaciones de procesos e infraestructura de tratamiento de este radionucleido dentro de una posible incorporación del parámetro ^{226}Ra en los Límites Máximos Permisibles (LMP) en función de resultados de estudios de necesidades que se plantea en el Decreto Supremo 010-2010 MINAM, sobre LMP, en su Tercera Disposición Complementaria.

CAPITULO I

RADIOACTIVIDAD EN RESIDUOS MINEROS

1.1. RADIOACTIVIDAD EN RESIDUOS DE MINERIA E INDUSTRIA

El término *radiactividad de origen natural* significa radionucleidos que ocurren naturalmente en cantidades significativas sobre la tierra. El término es usualmente utilizado para referirse a los radionucleidos primarios ^{235}U , ^{238}U y ^{232}Th (decaído de uranio primario 236), y sus productos decaídos, pero podría también incluir Tritio y Carbono 14. Cuentan con bajas concentraciones que son generadas por procesos de activación natural¹.

NORM, es un acrónimo en inglés para material radioactivo de origen natural que contiene radionucleidos primarios. En la mayoría de situaciones, las concentraciones de radionucleidos de ocurrencia natural no son lo suficientemente elevada para representar un potencial peligro a las personas. Sin embargo en algunos casos, donde la concentración de radionucleidos es mucho mayor al rango normal de niveles conocidos, podrían ser potenciales y causantes de mayores dosis a las personas².

Los radionucleidos de origen natural se presentan en todo suelo y roca. *United National Scientific Committee on Effects of Atomic Radiation-UNSCEAR* reportó concentraciones de radionucleidos naturales en un amplio rango de variedades de materiales y con un amplio rango de niveles de actividad. La exploración y procesamiento de estos recursos y la producción de bienes de consumo pueden intensificar la radioactividad en los productos,

subproductos, residuos y desechos, causados por el procesamiento industrial. La *International Atomic Energy Agency-IAEA* ha establecido criterios radiológicos para la determinación de necesidades de control de radionucleidos tanto artificiales como naturales. Sin embargo una dificultad conceptual surgió en la gestión de NORM debido a que se tienen diferentes percepciones del potencial peligro radiológico debido a la naturaleza radiológica de estos materiales, a pesar de que en gran parte no estén asociadas con la industria nuclear. La IAEA reconoce problemas prácticos de regulación de cantidad grandes de materiales NORM con bajos niveles de radioactividad, mencionando por ejemplo, que la dosis individual como consecuencia de la actividad concentrada en grandes cantidades de material NORM de las series de Uranio y Torio podría ser diferente a la de menos 1mSv al año establecido para las fuentes radioactivas en general, ya que se debe considerar la existencia de una variedad mayor de radionucleidos. Por ello se ha desarrollado estudios sobre la dosis asociada de un hipotético depósito genérico de residuos NORM compuesto de 2 millones de m³ cubriendo 10 Ha conteniendo radionucleidos de las series de ²³⁸U y ²³²Th, e incorporando otras consideraciones como edad de los individuos, acidez de los residuos, etc.

Para radionucleidos de origen natural, se concluye que la derivación de los valores de actividad concentrados sobre la base de similares criterios radiológicos usados para radionucleidos artificiales no es práctica, y en muchos casos produciría valores más bajo que las concentraciones reales ocurridas en el medio ambiente natural. En vista de esto se propuso que el criterio radiológico para radionucleidos de origen natural podría ser en base a la conclusión final sobre la distribución mundial de radionucleidos naturales (como describe la UNSCEAR, por ejemplo). UNSCEAR reportó concentraciones de radionucleidos naturales en una amplia variedad de materiales y con un amplio rango de niveles de actividad. Ejemplos de minerales que se han encontrado asociados a altos niveles de NORM incluyen a minerales de Uranio, Estaño, Tántalo, Niobio, Tierras raras y aluminio, algunas ocurrencias de cobre y oro, y rocas de fosfatos. La minería y procesamiento de

esos recursos y producción de bienes pueden conducir al aumento de la radioactividad en los productos, sub productos, residuos y desechos, generados desde el procesamiento industrial.

Algunos ejemplos de niveles de radioactividad en una variedad de materiales radioactivos de origen natural son resumidos en la tabla 1:

Tabla 1 Ejemplos de niveles de radiación NORM³

	Radionucleido con Alta Concentración de Actividad	Concentración de Actividad Típica (Bq/g)
Arena de monacita	²³² Th series	40 – 600
Mineral metálico, (Nb/Ta, Cu, Au)	²³⁸ U, ²³² Th series	arriba de 10
Arena de Zircon	²³⁸ U series	2-4
Roca de Fosfato	²³⁸ U series	0.03 – 3
TiO ₂ alimentación	²³² Th series	0.001 - 2
Bauxita	²³² Th series	0.035-1.4
Barro rojo (perforación)	²³⁸ U, ²³² Th series	0.1 – 3
Fosfoyeso (proceso con H ₂ SO ₄)	²²⁶ Ra	0.015 – 3
Niobio (escoria)	²³² Th	20- 120
Estaño (Escoria)	²³² Th	0.07-15
Escamas(producción petróleo y gas)	²²⁶ Ra	0.1 - 15000
Residuo (extracción tierras raras)	²²⁸ Ra	20-3000
Escamas (TiO ₂ producción pigmentos)	²²⁶ Ra, ²²⁸ Ra	< 1 - 1600
Escamas (extracción tierras raras)	²²⁶ Ra, ²²⁸ Th	1000
Lodos (producción petróleo y gas)	²²⁶ Ra	0.05 - 800
Residuo (extracción niobio)	²²⁸ Ra	200 – 0.025
Carbón	²³⁸ U, ²³² Th series	0.01 – 0.025
Escamas (flujos agua rica en Ra minas de carbón)	²²⁶ Ra, ²²⁸ Ra	> 200

Concentraciones de estos radionucleidos pueden ser modificados en los residuos o sub productos surgidos de sus procesamientos. Ejemplo de ello, se tiene los niveles de radioactividad del fosfoyeso de la producción de fertilizante de fosfato, residuos de sarro de producción de petróleo, y residuos desde la producción de dióxido de titanio entre muchos otros.

Cualquier operación minera tiene el potencial de incrementar la dosis efectiva recibida por los individuos desde fuentes naturales, como resultado de la exposición de radionucleidos de origen natural contenidos en los minerales y subproductos ó liberados desde ellos. Cuando este incremento de dosis es significativo podría ser necesaria la implementación de mayores medidas de protección tanto de trabajadores como población y el medio ambiente.

La concentración de radionucleidos de origen natural en la mayoría de rocas explotadas en minería (que no sean de uranio) no exceden las concentraciones de un suelo normal. Algunas rocas ígneas y metamórficas pueden producir menas con más altas concentraciones, con rangos superiores a 10 Bq/g (Becquerel/gramo). Como el ambiente de la mina es conducente a la acumulación de radón en el aire, particularmente en minas subterráneas, la exposición de los trabajadores al radón es usualmente la principal razón de preocupación. La concentración de radón es influenciado muy fuertemente por factores relativos a la entrada de radón dentro del entorno (por ejemplo porosidad de las rocas, flujos de radón contenidos en aire y agua) y la remoción de radón del aire (condiciones de ventilación subterránea, condiciones atmosféricas en tajos abiertos). La influencia de la concentración de actividad de los radionucleidos en la matriz mineral, aunque discernible, tiende a ser enmascarado por esos otros factores, es por esta razón de la limitada utilidad de las concentraciones de radón en predicción. Esto es ilustrado en la figura 1 que presenta ejemplos de concentraciones de radón en tres tipos de operación minera. La figura 1 muestra como el nivel de acción del radón puede ser excedido aún en minería de minerales que tienen concentraciones de radionucleidos no significativamente mayores a las del suelo normal. Dependiendo de factores tales como tiempo de exposición y el grado de equilibrio entre radón y su progenie, la dosis recibida por un trabajador en aquellas circunstancias podría aproximarse y aún exceder la dosis límite. Es importante mencionar que estas consideraciones también se aplican en centros de trabajo con similares características a la de la minería subterránea, es decir, en túneles, instalaciones subterráneas de tratamiento de agua, turismo en cuevas.

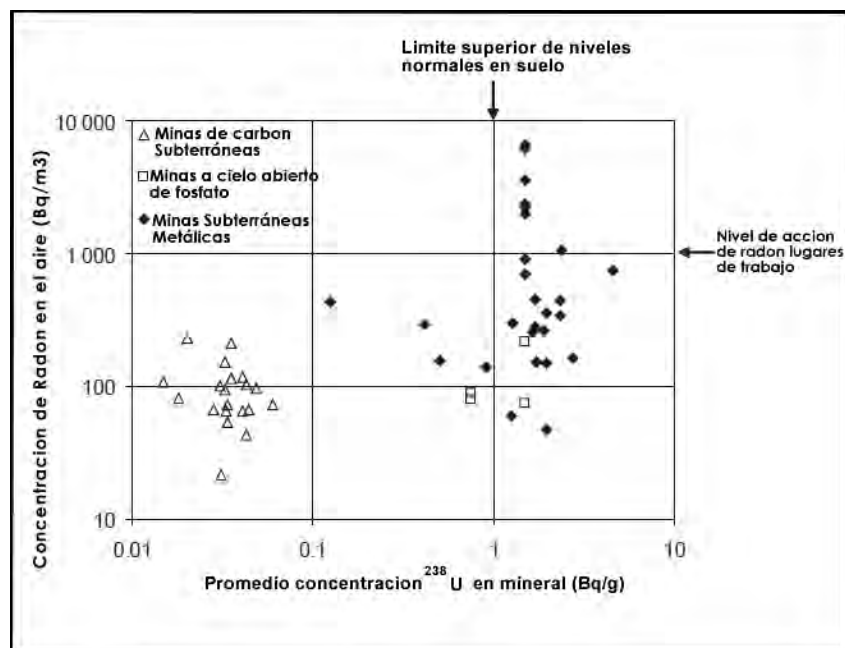


Fig 1. Ejemplos de concentraciones de Radón en Operaciones Mineras⁴

El trabajo en algunas minas con fisuras de entrada de agua puede contener inusualmente altas concentraciones de ²²⁶Ra, induciendo a la posibilidad de un significativo incremento de la exposición de trabajadores a la liberación de radón del agua, así como de las escamas y sedimentos precipitados en el lugar de trabajo. En suma, la descarga de esta agua lleva a una contaminación ambiental significativa.

En la actualidad, en muchos países, sobre todo en aquellos con incipiente desarrollo de industria nuclear, la información específica es escasa sobre los niveles de radioactividad natural en residuos materiales y subproductos generadas por diferentes ramas de la industria, a pesar que en el mundo en las últimas décadas se han desarrollado investigaciones al respecto y ligadas a la industria extractiva tales como minería de carbón, cobre, plomo, zinc, así como a las industrias manufactureras de fertilizantes, materiales de construcción, fundición. Resultado de mediciones, detectaron como los más importantes radionucleidos naturales encontrados en materias primas, desechos, subproductos ó en el medio ambiente, al ²²⁶Ra, ²²⁸Rn, ⁴⁰K, entre otros.

Tabla 2 Mediciones entre 1990 y 2004 de concentraciones de radionucleidos naturales realizadas en Polonia mostraron los siguientes resultados⁵

Producto	²²⁶ Ra	²²⁸ Ra	⁴⁰ K
<u>Minería de Carbón</u>			
Hulla (Bq/Kg)	159	123	785
Residuos de roca (Bq/Kg)	122	106	1797
Escamas subterránea, precipitados fuera de residuos acuosos (Bq/Kg)	204127	83785 215486	14815
Salmuera (kBq/m ³)	391	99	---
Escamas precipitados fuera de superficie (Bq/kg).	156942	83785	15243
Estanque de sedimentación-agua (KBq/ m ³).	7.6	4.4	---
Estanque de sedimentación- sedimentos (Bq/kg).	104067	83785	---
<u>Minería de Cobre</u>			
Mena de cobre. (Bq/Kg)	75	20	466
Concentrado después de flotación. (Bq/Kg)	145	20	688
Residuos de roca. (Bq/Kg)	53	43	676
Residuos producidos de flotación. (Bq/Kg)	98	39	1243
Escamas precipitadas fuera de residuos acuosos. (Bq/Kg)	1340	68	1108
Escorias. (Bq/Kg)	530	183	1459
Salmuera. (kBq/m ³)	95	12	---
<u>Minería de Zinc y Plomo</u>			
Mena de Zinc. (Bq/Kg)	21	17	65
Residuos de roca. (Bq/Kg)	40	17	194
Residuos producidos de flotación. (Bq/Kg)	26	16	80
Escamas precipitadas fuera de residuos acuosos. (Bq/Kg)	76	61	---
Salmuera. (kBq/m ³)	0.5	0.1	---
Minas de sal – salmuera. (kBq/m ³)	0.3	0.5	---
Extracción de Petróleo y Gas. (kBq/m ³)	258.1	22.8	---

En la minería de Uranio, los líquidos efluentes son generados en todas las etapas del ciclo de producción de Uranio que utilicen agua y químicos, incluyendo las etapas de trituración, molienda, lixiviación, precipitación y disposición y manejo de relaves. Adicionalmente, la lixiviación de la mena y de residuos de rocas mineralizadas, por agua subterránea y agua superficial respectivamente, pueden resultar en la generación de aguas ácidas de mina que también deberán ser contenidas y tratadas.

Los líquidos efluentes de minería de Uranio contienen típicamente contaminantes radioactivos tales como uranio y radio (²²⁶Ra) y contaminantes no radioactivos incluyendo níquel, arsénico, manganeso, magnesio, molibdeno, selenio, fluoruros y sulfatos. Debido a los diversos entornos ambientales y a los diversos potenciales compuestos y elementos contaminantes, un simple proceso tecnológico de procesamiento puede no funcionar para

todo el potencial contaminante. De allí que diferentes combinaciones de estrategias de tratamiento pueden ser requeridas dependiendo de la composición química de los efluentes. Durante la producción de uranio los tratamientos activos de efluentes es la tecnología usualmente dominante, con un incremento en la utilización de tecnología pasiva para los periodos largos de monitoreo y remediación.

Las características de los efluentes líquidos de uranio dependen de la composición del mineral y el tipo de minado y procesamiento utilizado para extraer el uranio. La mayoría de procesamientos convencionales de uranio utiliza sistemas de lixiviado ácido, y el método preferido antes de la descarga para el tratamiento inicial de los efluentes ácidos es la neutralización de pulpa/líquidos con cal. Con ello la remoción de los radionucleidos es más del 99% con excepción del ^{226}Ra .

El resultado de la neutralización es la precipitación de la mayoría de contaminantes, pero el radio como ^{226}Ra sigue presente en el efluente, en el overflow del proceso de neutralización.

1.2. MATERIALES RADIOACTIVOS DE ORIGEN NATURAL Y MEJORADOS - NORM Y TENORM

1.2.1.- Radionucleidos de Origen Natural - NORM y potenciados -TENORM

1.2.1.1 Definiciones

Los términos y acrónimos “*radionucleidos de origen natural*”, “NORM”; y potenciados “TENORM”, son algunas de las expresiones desarrolladas por la “*Agencia Internacional de Energía Atómica*”- (IAEA) ⁶ para definir y explicar los términos técnicos utilizados en los estándares de seguridad para la protección radiológica. *El Glosario*⁷ de seguridad de la IAEA las define de la siguiente manera:

Radionucleidos de Origen Natural.- Son radionucleidos que ocurren naturalmente en cantidades significativas sobre la tierra. El término es usualmente

utilizado para referirse a los radionucleidos primarios potasio-40 (^{40}K); uranio-235 (^{235}U); uranio-238 (^{238}U) y Torio – 232 (^{232}Th) decaído de uranio-236); y sus productos decaídos. En contraste con los radionucleidos de origen artificial, antropogénico ó hechos por el hombre.

NORM (Naturally Occurring Radioactive Material). - Son materiales radioactivos conteniendo cantidades no significativas de radionucleidos distintos a los de radionucleidos de ocurrencia natural. La exacta definición de “cantidades significativas” debe ser de decisión regulatoria. Se incluyen los materiales en las que la concentración de actividad del radionucleido de ocurrencia natural ha sido cambiada por un proceso (estos son algunas veces referidos como NORM técnicamente mejorados ó ***TENORM***).

Todo mineral y materia prima contiene radionucleidos de origen natural. Para muchas de las actividades humanas que involucran minerales y materias primas, los niveles de exposición a los radionucleidos no son de mayor significancia que los niveles normales subterráneos. Tales exposiciones mientras hayan sido sujetas a mucha investigación, no son de cuidado para protección de radiación. Sin embargo, ciertas actividades pueden dar paso a exposiciones aumentadas significativamente que puede necesitar ser controladas mediante regulaciones. Los materiales que dan paso a exposiciones aumentadas se conocen como naturally occurring radioactive material (***NORM***).

Desde que todo material contiene radionucleidos de origen natural, muchos especialistas enfatizaron que hay la necesidad de distinguir entre aquellos pocos que requieren de atención regulatoria y la vasta mayoría que no. El hecho de que NORM es un acrónimo de “material radioactivo de ocurrencia natural” condujo a la tendencia de ser considerados como NORM todos los minerales, con la errónea implicación, que por lo tanto, son peligrosos radiológicamente y es necesario su control regulatorio. En un intento para distinguir aquellos materiales que necesitan ser regulados se introdujo el término ***TENORM***, acrónimo para NORM tecnológicamente aumentados, pero se señaló en más de una

ocasión que esto no resolvió el problema y fue potencialmente confuso debido a que no había correlación entre la necesidad para regulación y la aplicación de algún proceso industrial. La AIEA había resuelto esta cuestión adoptando el término NORM sólo para los estándares de seguridad internacional mientras que restringía la definición de este término para incluir solamente materiales que fuesen radioactivos en el sentido regulatorio (es decir, material que fue sujeto a regulación debido a su radioactividad) y no otros materiales que fuesen radioactivos sólo en el sentido científico.

1.2.1.2 Radionucleidos

El origen de radionucleidos naturales primarios en la tierra está asociado con el fenómeno de nucleosíntesis en las estrellas (Fowler 1967). El hecho que series de decaimiento de uranio, torio y actinio son encontrados en la naturaleza está directamente relacionado a la muy larga vida media de los progenitores (padres) de estas series.

La vida media de un radioisótopo es el tiempo promedio de vida de un átomo radioactiva antes de desintegrarse. El tiempo que transcurre hasta que la cantidad de núcleos radioactivos de un isótopo radioactivo se reduzca a la mitad de la cantidad inicial es el período de semidesintegración, período, semiperiodo, semivida o vida mitad. En consecuencia, la actividad de la muestra se reduce a la mitad de la inicial.

La desintegración radioactiva es un proceso en el cual se libera energía (exotérmica). Esta desintegración es espontánea, es decir, sin la actuación de un agente externo.

Las tablas 3,4 y 5 siguientes presentan las series mostrando el núcleo, su tiempo media de vida y las principales radiaciones asociadas a ellos.

Tabla 3 Serie Uranio-238

Nucleo	Nombre histórico	Tiempo medio de vida	Radiación mayor
^{238}U	Uranium I	4.47×10^9 a	α , < 1% γ
^{234}Th	Uranium X ₁	24.1 d	β ,
^{234}Pa	Uranium X ₂	1.17 m	β , < 1% γ
^{234}U	Uranium II	2.46×10^5 a	γ , < 1% γ
^{230}Th	Ionium	7.54×10^4 a	γ , < 1% γ
^{226}Ra	Radium	1600 a	α , γ
^{222}Rn	Emanation	3.28 d	α , < 1% γ
^{218}Po	Radium A	3.10 m	α , < 1% γ
^{214}Pb	Radium B	26.8 m	β , γ
^{214}Bi	Radium C	19.9 m	β , γ
^{214}Po	Radium C	164.3 μs	α , < 1% γ
^{210}Pb	Radium D	22.3 a	β , γ
^{210}Bi	Radium D	5.01 a	β , γ
^{210}Po	Radium F	138.4 d	α , < 1% γ
^{206}Pb	Radium G	Estable	Ninguno

Tabla 4 Serie Torio-232

Nucleo	Nombre histórico	Tiempo medio de vida	Radiación mayor
^{232}Th	Thorium	1.41×10^{10} a	α , < 1% γ
^{228}Ra	Mesothorium I	5.75 a	β , < 1% γ
^{228}Ac	Mesothorium II	6.15 h	β , γ
^{228}Th	Radiumthorium	1.91 a	α , γ
^{224}Ra	Thorium X	3.66 d	α , γ
^{220}Rn	Emanation	55.6 s	α , < 1% γ
^{216}Po	Thorium A	0.145 s	α , < 1% γ
^{212}Pb	Thorium B	10.64 h	β , γ
^{212}Bi ^{212}Po (64%) ^{208}Tl (36%)	Thorium C Thorium C' Thorium C''	1.01 h 0.300 ms/ 3.05 m	α , γ α / β , γ

Tabla 5 Serie Uranio 235 (Actinio)

Nucleo	Nombre histórico	Tiempo medio de vida	Radiación mayor
²³⁵ U	Actinouranium	7.04 x 10 ⁸ a	α , γ
²³¹ Th	Uranium Y	1.06 d	β, γ
²³¹ Pa	Protoactinium	3.28 x 10 ⁴ a	α , γ
²²⁷ Ac ²²⁷ Th (98.62%) ²²³ Fr (1.38 %)	Actinium Radioactinium/ Actinium K	21.77 a 18.72 d/ 22.0 m	β , < 1% γ α , γ / β, γ
²²³ Ra	Actinium X	11.44 d	α , γ
²¹⁹ Rn	Actinon	3.96 s	α , γ
²¹⁵ Po	Actinium A	1.78 ms	α , < 1% γ
²¹¹ Pb	Actinium B	36.1 m	β, γ
²¹¹ Bi	Actinium C	2.14 m	α , γ
²⁰⁷ Tl	Actinium C´	4.77 m	β , < 1% γ
²⁰⁷ Pb	Actinium D	Estable	Ninguna

Las tres cadenas de elementos radioactivos y el núcleo de potasio 40 primario de larga vida cuentan mucho en la dosis de radiación de radionucleidos a los que los humanos están expuestos. De los 22 núcleos identificados como cosmogénicos sólo dos, carbono 14 y Tritio (³H), son de alguna consecuencia dentro de la perspectiva de dosis a humanos. Sólo dos de los 15 núcleos primarios que no están en serie, el ⁴⁰K y el rubidio- 87, son de particular interés.

Uranio y Torio pueden estar concentrados en rocas ígneas y sedimentarias (Bliss 1978) y constituyen menas para minado cuando sus concentraciones son lo suficientemente altas.

Debido a la interacción de los humanos con los radionucleidos contenidos en el medio ambiente – aire, agua, suelo, y biota - es necesario el conocimiento del comportamiento en esos medios de los radionucleidos de ocurrencia natural (Landa 1980). Es importante conocer:

- Las diferentes movilidades de los radionucleidos en la serie de desintegración.
- Como los procesos tecnológicos han cambiado la forma física y química de los radionucleidos y las velocidades de liberación en los diferentes medios.
- Como los materiales radioactivos de ocurrencia natural evolucionan con el tiempo (reacciones de desgaste).
- Las concentraciones y las formas físicas y químicas de los radionucleidos.

Las principales características de algunos radionucleidos son:

Uranio

El uranio primario con frecuencia encontrado en la naturaleza consiste de dos isótopos con número de masa 235 y 238. En la corteza de la tierra, uranio 238 constituye el 99.27% de la masa de uranio, y el uranio 235, el isótopo padre de la cadena del actinio, el 0.72 %. ^{234}U , un miembro de corta vida de la serie de ^{238}U , esta usualmente en equilibrio radioactivo o cerca del equilibrio radioactivo con el isótopo padre⁸.

Los procesos de oxidación y reducción juegan un rol mayor en la ocurrencia y comportamiento del uranio en ambientes acuosos. Los estados de valencia del uranio que son estables en entornos geológicos son los estados Uranoso (U^{4+}) y Uranilo (U^{6+}), siendo la primera mucho menos soluble. Se transporta generalmente en aguas superficiales y subterráneas oxidantes como ión Uranilo UO_2^{2+} , o como complejos de fluoruro de uranilo, fosfato, ó carbonatos. UO_2^{2+} y complejos de fluoruro de uranilo dominan en un ambiente oxidante, aguas acidas, mientras que los fosfatos y carbonatos complejos dominan en ambientes cerca al neutral y aguas alcalinas respectivamente. Complejos de hidroxilo, silicatos, orgánicos y sulfatos podrían ser importantes, así el complejo de sulfato es importante especialmente en operaciones mineras que utilizan ácido sulfúrico como un

agente lixiviante. La máxima adsorción de iones de uranio sobre materiales (orgánicos; oxihidroxidos de hierro, manganeso y titanio; zeolitas y arcillas) ocurren a pH 5.0 – 8.5.

La adsorción de los iones de uranio parece ser reversible; para el uranio fijado y acumulado, requiere reducción a U^{+4} por el substrato ó por una fase móvil tal como H_2S .

El rango de las concentraciones de uranio en las rocas comunes es de 0.5 a 4.7 ppm, lo que corresponde a una concentración para ^{238}U de 7 – 60 Bq/kg (0.2 – 1.6 pCi/g) (1pCi/g = picroCurie por gramo).

Algunas menas minadas y procesadas para materiales no radioactivos pueden producir residuos con elevadas concentraciones de radionucleidos. Un buen ejemplo es el mineral de fósforo cuyo contenido es mayor a 120 ppm de uranio y que es también utilizado como fuente de uranio. Materiales naturales que contienen uranio superior a 500 ppm son considerados como menas de uranio.

Uranio también ocurre en el aire, agua, y alimentos, y también está presente en los tejidos humanos.

Radio 226

El ^{226}Ra y sus productos decaídos, miembros de la serie de uranio, son responsables de la mayor fracción de dosis interna recibida por los humanos de los radionucleidos de ocurrencia natural (IAEA 1990). ^{226}Ra con una vida media de 1600 años, emite una partícula alfa al decaer a radón con una vida media de 3.82 días. El decaimiento de ^{222}Rn es seguido por una sucesiva desintegración de un número de partículas alfa y beta emitidas por la progenie. Después de seis etapas, en las que los radionucleidos con rangos de vida media de 1.6×10^4 a 26.8 minutos son decaídos, se produce ^{210}Pb ; que tiene una vida media de 22.3 años. Este núcleo decae de ^{210}Bi para producir ^{210}Po , que decae por emisión de partícula alfa a ^{206}Pb estable.

El Radio exhibe solo el estado de oxidación +2 en solución, y su química se parece a la del Bario. El radio forma cloruros, bromuros y nitruros solubles. Los fosfatos, carbonatos, selenatos, fluoruros y oxalatos de radio son escasamente solubles en agua, mientras que el sulfato de radio es relativamente insoluble en agua ($K_{ps} = 4.25 \times 10^{-11}$ 20° C). Radio en minerales de uranio es solo levemente soluble en H_2SO_4 pero es altamente soluble en HCl y HNO_3 , presumiblemente debido a la mayor solubilidad de $RaCl_2$ y $Ra(NO_3)_2$ que de $RaSO_4$.

El ión hidratado de radio es el más pequeño en la serie de alcalinos térreos, por ello podría tender ser preferiblemente retenido por intercambio iónico. En soluciones alcalinas, es conocido que ocurren complejos aniónicos de radio con ligandos orgánicos, tales como etilendiaminotetraacético (EDTA) y ácido cítrico. Means y otros (1978) sugieren que la movilización de EDTA podría ser responsable por elevadas concentraciones de radio vista en muestras de residuos radioactivos en el Laboratorio Nacional de Oak Ridge del departamento de energía de Estados Unidos.

Radio no forma minerales discretos pero puede coprecipitar con muchos minerales, incluyendo carbonato de calcio, óxido férrico hidratado y baritina ($BaSO_4$). Radio puede ser retenido por arcillas minerales, ácidos silico coloidal, óxidos de manganeso, y materiales orgánicos. Aunque el radio (a diferencia del uranio) tiene un sólo estado de valencia simple, la disolución o precipitación en fases de retención, como baritina u óxidos férricos hidratados, y puede influenciarse su movilidad cambiando las condiciones de oxidación – reducción. Aguas subterráneas bajas en sulfato pero alta en iones fuertes, calcio y bario son conducentes al transporte de radio.

Datos de lixiviación sugieren que los relaves de molienda de uranio en el medio ambiente puede constituir a largo plazo una fuente de contaminación de radio de aguas superficiales y subterráneas que estén en contacto con ellas. Lo mismo es probablemente verdadero para otros residuos NORM en la que ^{226}Ra este asociado con minerales solubles como $BaSO_4$.

Torio

El único isótopo primario de torio es ^{232}Th . Como el uranio, es común en la naturaleza. Isotopo de torio de corta vida ocurren en las tres series naturales.

En sistemas acuosos, es conocido que existe sólo el estado de oxidación Th^{4+} . El Th^{4+} experimenta hidrólisis en soluciones acuosas alrededor de pH 2-3 y está sujeta a retención extensiva por arcillas minerales y ácido húmico a pH casi neutro. A pH casi neutro y suelos alcalinos, la precipitación de torio como una fase de óxido hidratado altamente insoluble y la coprecipitación con óxido férrico hidratado pueden, con reacciones de retención, ser importantes mecanismos para la remoción de torio de soluciones. Debido a las reacciones de retención y precipitación y la baja tasa de solución de los minerales que contienen el torio, las concentraciones de torio en aguas naturales son generalmente bajas.

Radón

^{226}Ra decae por emisión de una partícula alfa para pasar a ^{222}Rn , de 3.82 días de vida media en la serie de ^{232}Th , decayendo a radón 220 de vida media 55.6 segundos, con emisión de una partícula alfa. Radón 219 decae más rápidamente en la serie de Uranio 235, teniendo una vida media de 3.96 segundos. El radón es un gas noble; ocurren como moléculas monoatómicas no polares y es inerte para propósitos prácticos. El isótopo de radón 222 de 3.82 días de vida media, tiene una mayor oportunidad de que su núcleo de corta vida media escape a la atmósfera. Mecanismos por los que el radón 222 es transportado desde el suelo a la atmósfera ha sido estudiado por Tanner (1992; 1980; 1964).

Cuando el radio padre decae en la roca o suelo, los átomos de radón resultantes se contraen y algunos de ellos van a ingresar en fluidos geológicos, principalmente agua de espacios capilares. Algo del radón del agua en el suelo ingresa al suelo como gas, por difusión, logrando tener una gran movilidad a través del suelo. El Radón alcanza la

atmósfera cuando el gas del suelo en la superficie se intercambia con gases de la atmósfera.

Potasio 40

De los tres isótopos de potasio que ocurren naturalmente, sólo el ^{40}K es inestable, teniendo una vida media de 1.3×10^9 años. Decae por emisión de partícula alfa a calcio -40 (89%) y por captura de electrón a argón - 40 (11%) produciendo rayos gamma. Los contenidos de potasio total en las rocas indican un amplio rango de valores desde 0.3% a 4.5% para varios tipos de roca. Corresponde a una concentración de actividad de 90 a 1,400 Bq/Kg (2.5 a 37 pCi/g). Algunos basaltos y arenas son bajos en potasio, mientras que en los granitos y otros basaltos son altos.

Rubidio 87

El ^{87}Rb tiene una edad media de 4.75×10^{10} años y es un radionucleido primario emisor beta. Está presente en el medio ambiente y en el tejido humano en bajas concentraciones.

1.2.2 Radionucleidos en el contexto de la Industria Extractiva

1.2.2.1 Minería de Uranio

La minería de uranio es similar a la de otros minerales pues implican operaciones subterráneas ó a cielo abierto para la remoción del mineral de uranio de la tierra seguido de chancado, molienda, lixiviación química, separación de uranio del lixiviado, precipitación de concentrado, secado y empacado para su despacho.

Como toda operación minera se presta atención en los desmontes de roca de la explotación subterránea o de cielo abierto frente al potencial peligro de generación de drenajes ácidos de roca (DAR) y lixiviación de metal. Los sulfuros contenidos en la roca (aún sea en bajas concentraciones) pueden oxidar y liberar metales pesados y productos radioactivos decaídos. Desmonte de roca asociado con minerales oxidados también tienen el potencial de liberar contaminantes y productos radioactivos decaídos. Los depósitos de

uranio y sus desmontes de roca asociados, engloban un amplio rango mineralógico y geoquímico. A pesar de que pueden hacerse generalizaciones de sus propiedades, ocurren variaciones sustanciales inclusive dentro de un depósito individual. Por ello el mineral y los desmontes de roca deben ser la característica apropiadamente anticipada al minado para analizar el tipo particular y la concentración potencial de los contaminantes. La caracterización continúa con la identificación del potencial impacto ambiental permite proveer de oportunidades de cambio de los flow sheets y planos, a fin de minimizar al menor costo posible los impactos identificados.

Según la AIEA, en los últimos 50 años no ha cambiado substancialmente el flow sheet de los procesos. Sin embargo hubo un continuo mejoramiento en el desempeño integral ambiental, para la operación proyectándose particularmente al cierre de la mina.

Con respecto a las etapas de **chancado y molienda** estas son evaluadas en términos de consumo energético, recuperación de uranio, y del tamaño de partícula como factor de la densidad de los relaves sedimentados, de la velocidad de consolidación de relaves y recuperación de agua. También se considera el tamaño de grano por el efecto del uso de químicos como floculantes y coagulantes.

Una fina molienda puede limitar la densidad del overflow en un circuito de decantación contra corriente y lavado, que puede incrementar el ratio de lavado y el requerimiento de agua total. El problema de excesivos finos puede ser superado a través de un by-pass de finos alrededor del circuito de molienda. Esto no sólo reduce consumo de energía, además reduce la generación de lamas que son difíciles de manipular. Un tamaño grueso de molienda reducirá los requerimientos de energía para la molienda, pero puede encontrarse dificultades en bombeo y agitación, con un subsecuente incremento en los requerimientos de energía.

La lixiviación en el procesamiento es el principal consumidor de reactivo químico. Además de la disolución de uranio, la lixiviación moviliza un rango de contaminantes

potenciales. La cantidad de reactivo necesaria puede ser reducida optimizando las condiciones de lixiviación para minimizar la disolución de componentes de la ganga. También lixiviar pulpas de alta densidad hace que la cantidad de ácido necesario para mantener acidez libre se reduzca.

La lixiviación ácida es preferida en convencional beneficio de uranio, sin embargo la lixiviación alcalina ha sido ensayada para algunas menas específicas⁹. Hasta hace poco no ha habido alternativa viable al del ácido sulfúrico para la lixiviación ácida. Otros ácidos comúnmente disponibles incrementan costos, son más corrosivos, y tienen gran potencial para causar efectos adversos medioambientales. Por ejemplo, pirolusita (dióxido de manganeso) o clorato de sodio son típicamente utilizados durante la lixiviación de ácido sulfúrico para asistir en la oxidación. Pirolusita consume más ácido que clorato de sodio y el producto de la reacción de oxidación Mn^{+2} tiene un potencial impacto ambiental. Sin embargo, el uso de clorato de sodio puede resultar en la acumulación de cloruro durante el reciclaje de agua, que puede ser molesto en los sistemas de gestión de agua reduciendo la eficiencia operacional.

Una mezcla de ácido sulfúrico y peróxido de hidrogeno (ácido peroxosulfúrico, H_2SO_5) ha sido también utilizado exitosamente como un reactivo para lixiviación de uranio. Ofrece la significativa ventaja ambiental de que la reacción residual es agua. Sin embargo, este ácido está sujeto a reacción de descomposición y puede ser difícil manejarlo, lo que hace limitante su aplicación.

El oxígeno puede proporcionar una adecuada oxidación bajo ciertas condiciones, tales como presión de lixiviación, y es utilizado como un suplemento en convencionales lixivitaciones ácidas asegurando más cuidado. Investigaciones de otras opciones tales como lixiviación bacteriana y generación externa de ácido o reciclaje de sulfato férrico podrían también ser considerados como posibilidades de reemplazo de reactivos oxidantes.

La **separación de sólido/líquido** y recuperación de uranio son típicamente logradas a través de un circuito de decantación – lavado contra corriente (CCD). Otras alternativas son Filtración en banda(o correa) y lavado, resina en pulpa (RIP), ó resina en lixiviado (RIL).

La recuperación de uranio desde soluciones en la mayoría de procesos se realiza por **extracción de solventes (SX)** utilizando aminas terciarias en mezcladora. Para lixiviados de alto grado, la extracción por solventes ó el intercambio iónico puede ser remplazado por un sistema directo de precipitación.

En la precipitación de uranio se debe integrar la depuración de SX y los circuitos de precipitación de uranio. En convencionales flow sheet la depuración se lleva a cabo utilizando sulfato de amonio, y el uranio es precipitado con una solución de amoníaco. En algunos casos la precipitación de uranio es con diuranato de magnesio (MDU). Otra opción es el uso de un ácido fuerte /peróxido de hidrógeno en proceso de precipitación para producir peróxido de uranilo.

Yellowcake o torta amarilla que contiene 99% de U_3O_8 se produce al **calcinar** el precipitado de uranio con diuranato de amonio a $800^{\circ}C$. Puede ser también producido usando peróxido de uranilo, la ventaja es que con este proceso el peróxido requiere secado en mucha menor temperatura, típicamente a $250^{\circ}C$. Esta operación tiene una mucha menor descarga de sólidos que en la calcinación.

En cuanto a la **gestión de relaves y manejo de agua**, los planes de desarrollo de operaciones incorporan estas actividades como una parte integrada a ellas. Es la más significativa área en la que la minería de uranio debe mejorar rendimientos para las regulaciones de desarrollo sustentables.

Los **relaves y depósitos de desechos** producidos durante la explotación y procesamiento de uranio son las principales fuentes de efluentes y su gestión debe considerarse aún hasta después del cierre de mina. Las opciones de gestión a operar involucran formas apropiadas de depósitos de relaves, desde las convencionales, sobre la superficie, hasta las

de en tajo que involucra barreras hidráulicas y mecanismos de bypass para minimizar la contaminación de agua superficiales por medio de la reducción de la interacción entre los relaves y el entorno ambiental. Otras formas de disposición existentes son los **relaves en pasta**, que son relaves cuya viscosidad es incrementada por medio de una alta deshidratación, y que pueden disponerse en superficie ó en subterráneo. Otra manera de disposición, que persigue el ahorro de espacio de almacenamiento, es el utilizado como relleno subterráneo de vacíos (**backfill**).

Con respecto a la **gestión de agua y reciclaje**, estos son los puntos claves operacionales para la explotación y procesamiento de uranio. La más importante consideración es lo relativo a una gestión de captación apropiada destinada a que el agua no contaminada permanezca limpia y que cualquier contaminación sea mínima. Son tareas para el logro de estos objetivos la identificación de: lugares apropiados de captación, separación de captaciones; colección y tratamiento de escurrimientos de agua de mina, de pilas de roca, de pilas de stock de mineral, de las áreas de la planta, del filtrado de áreas de disposición de relaves, tratamiento de pulpa de relave y de otros flujos residuales.

La contaminación de agua superficial y subterránea con lixiviados de radionucleidos, metales pesados, y arsénico son problema ambientales típicos asociados con los relaves y botaderos de residuos en minería. Lixiviación de contaminantes pueden ser exacerbados por la formación de ácido por la oxidación de pirita. Por ello se prevé un amplio rango de medidas como la instalación de canales de coronación, captación y drenaje, la instalación de membranas y capas de drenaje en la base de relaves y depósitos para coleccionar agua filtrada, el recubrimiento de relaves y depósitos con suelo inerte y carreras multicapas para el control de emanación de radón, además, de que capas de baja permeabilidad reducen la infiltración de la precipitación y consecuentemente la lixiviación de materiales y formación de ácidos. El agua es tratada para remover radionucleidos y/ó los coloides contaminados y las partículas sólidas, hasta como mínimo a los estándares regulatorios exigidos para

descargas. Así por ejemplo es una práctica actual en algunos países la neutralización y el tratamiento específico de remoción de ^{226}Ra , entre otras especificaciones.

El Uranio también es producido por *insitu leaching (ISL)* y *heap leaching*. En *ISL* es un proceso de costo efectivo para tratamiento de depósitos pequeños de bajo grado y de adecuada mineralogía y ambiente geológico. Las ventajas ambientales significativas son mínimos disturbios sobre el terreno y la no generación de relaves. Tanto para el lixiviado ácido como para el alcalino, la recuperación de uranio desde la solución lixiviada es realizada por intercambio iónico y precipitación. En el caso del proceso de heap leaching su ventaja es que no requiere molienda o separación sólido/líquido. Sin embargo éste método es sólo usado como producción suplementaria a las operaciones convencionales de beneficio.

Un esquema para la planta de procesamiento de mineral de uranio se muestra en el Anexo 1 (Figura 2)

Finalmente el uranio también es producido como un sub producto del procesamiento de otros minerales y de la producción de fertilizantes desde fosfatos.

1.2.2.2 Minería no uranífera

La exploración y procesamiento de minerales y la producción de bienes de consumo pueden intensificar la radioactividad en los productos, subproductos, residuos y desechos, causados por el procesamiento. En las últimas décadas se han desarrollado investigaciones al respecto y ligadas a la industria extractiva tales como minería de carbón, cobre, plomo, zinc. Resultado de mediciones se detectaron ^{226}Ra , ^{228}Rn , ^{40}K , entre otros, como los más importantes radionucleidos naturales encontrados en materias primas, desechos, subproductos ó en el medio ambiente. Mediciones en Polonia entre 1990 y 2004 de concentraciones de radionucleidos naturales en minería no uranífera se muestra en la Tabla 2.

Se ha comentado que cualquier operación minera tiene el potencial de incrementar la dosis efectiva recibida por los individuos desde fuentes naturales, como resultado de la exposición de radionucleidos de origen natural contenidos en los minerales y subproductos ó liberados desde ellos. Cuando este incremento de dosis es significativo podría ser necesaria la implementación de mayores medidas de protección tanto de trabajadores como población y el medio ambiente.

Las características de los efluentes líquidos dependen de la composición del mineral y el tipo de minado y procesamiento utilizado para extraer los metales. Muchos tratamientos iniciales de efluentes ácidos aplican la neutralización de pulpa/líquidos con cal, logrando además la remoción de los radionucleidos es más del 99% con excepción del ^{226}Ra . El resultado de la neutralización es la precipitación de la mayoría de contaminantes, pero el radio como ^{226}Ra sigue presente en el efluente, en el overflow del proceso de neutralización.

1.2.2.3 Industria de fosfatos

Los fosfatos son utilizados extensivamente primero como una fuente de fósforo para fertilizantes y segundo para la fabricación de ácido fosfórico y yeso. Típico mineral contiene alrededor de 1,500 Bq/Kg de uranio y radio, sin embargo algunas rocas fosfóricas contienen arriba de 20,000 Bq/Kg de U_3O_8 . En general, minerales de fosfato de origen sedimentario tienen elevadas concentraciones de radionucleidos de la serie del uranio. Minerales magmáticos tales como los de Kola (Federación Rusa) y Phalaborwa (Sudafrica), presentan bajas concentraciones de radionucleidos de la serie del uranio y grandes concentraciones de radionucleidos de la serie del Torio, sin embargo la actividad total es más baja que la desde los minerales sedimentarios. Los fertilizantes transformados están enriquecidos en uranio (arriba de 150% relativo del mineral), mientras 80% del ^{226}Ra , 30% del ^{232}Th y 5% de uranio son dejados en el fosfoyeso.

El procesamiento de roca fosfórica puede generar emisiones gaseosas y partículas que contiene ^{238}U y ^{226}Ra que se descargan al ambiente. El uso de fertilizantes

fosfatados en agricultura, y de yeso en materiales de construcción, es una posible fuente de exposición humana.

La roca fosfórica se procesa de las siguientes formas:

1. Es tratada con ácido que dependiendo del detalle del proceso esta produce ácido fosfórico (utilizado mayormente en manufactura de fertilizante y en una gran variedad de otros productos) ó se convierte directamente en fertilizante.

La producción de ácido genera gran cantidad de fosfoyeso conteniendo radio en una concentración similar a la de la roca original. Este producto es también utilizado en materiales de construcción y agricultura.

Durante el proceso se puede formar escamas y sedimentos sobre los equipos del proceso. La concentración de radionucleidos en estos materiales varían desde valores similares a la original roca hasta 1000 veces mayor.

2. Algunas rocas fosfóricas son convertidas en fósforo elemental en hornos a alta temperatura, y que es utilizado en la producción de ácido fosfórico de alta pureza. Durante el proceso la escoria contiene radionucleidos de la serie del uranio con concentraciones similares de la del mineral original.

1.2.2.4 Extracción de elementos de tierras raras

Elementos de tierras raras son utilizados en la industria electrónica, iluminación y del vidrio, en la fabricación de magnetos, superconductores y cerámicos, y en metalurgia como agente para aleación y catálisis químico. A través de procesos químicos son extraídos desde monazita, bastnasita, xenotime y arcillas conteniendo tierras raras. Estos minerales contienen concentraciones de ^{232}Th con rangos de unos pocos hasta cientos becquerel por gramo.

Los residuos y efluentes líquidos y gaseosos de los procesos de extracción contienen ^{232}Th y/o ^{228}Ra en concentraciones que exceden las de sus materias primas, con rangos de decenas a miles de becquerels por gramo. La remoción, tratamiento y disposición de los residuos y descargas de efluentes líquidos conteniendo alta concentración de ^{228}Ra , necesita ser gestionada bajo regulaciones de control.

1.2.2.5 Producción de Torio

Los concentrados de Torio contienen arriba de 20 % de Torio, es obtenido desde el procesamiento químico de monazita y otros minerales ricos en Torio. Es extraído desde los mismos minerales utilizados para la extracción de tierras raras. La concentración de actividad de los minerales a procesar está en el rango de $10^3 - 10^4$ Bq/kg.

Los residuos sólidos y efluentes generados en procesos industriales que involucran Torio pueden necesitar ser monitoreados y controlados.

1.2.2.6 Producción de pigmentos de óxido de Titanio

La principal materia prima para la producción de dióxido de titanio son la Ilmenita y el Rutilo. La concentración de actividad de las series ^{238}U y ^{232}Th en estos minerales son menos de 2 Bq/g. Ilmenita y rutilo son obtenidos desde las llamadas arenas de minerales pesados que también contienen minerales como monazita, zircón, garnet y xenotime. Las arenas son separadas en sus componentes por gravimetría y procesos magnéticos y electrostáticos. Diversos procesos térmicos e hidrometalúrgicos son utilizados para la producción de pigmentos de óxido de titanio, a lo largo de la cual las concentraciones de actividad de radionucleidos permanecen moderadas. Regulatoriamente la atención se centra en la exposición a las escamas ricas en radio que tienen valores de concentración de actividad de ^{228}Ra y ^{226}Ra entre <1 a 1600 Bq/g, y en la gestión de algunos de los muchos fluidos residuales.

1.2.2.7 Industria del Zircón

El zircón (silicato de zirconio) es recuperado desde arenas minerales pesadas. El zircón tiene una concentración de actividad de ^{238}U de 2 – 4 Bq/g, aunque pueden encontrarse valores más altos. Para muchas de sus aplicaciones, la arena de zircón es molido a pequeñas partículas, en algunos casos a tamaño de partícula menores a 5 μm .

Zirconio puede obtenerse por fundición de arena de zircón a muy alta temperatura. También puede ser obtenido por procesamiento químico de arenas de zircón donde se considera necesario el control de descargas de efluentes.

1.3. RADIOACTIVIDAD Y MINERÍA PERUANA

1.3.1 Estudios sobre minerales radioactivos en territorio Peruano

“Hasta el momento en que se escribe este informe (1957) no se han descubierto depósitos de minerales radioactivos de importancia económica en el Perú, aunque si se ha detectado radioactividad en un número de minas y prospectos”....decía un informe técnico, atribuido a Simons Frank, y registrado en el acervo documentario científico nacional.

Continuando con lo registrado en aquel informe se señaló que en la pegmatita cercana al distrito de Pampacolca en Arequipa, López de Romaña en 1941 informó sobre la presencia de *“Petchblenda”*, mientras que Freyre en 1948 notó Fergusonita con ensayos en tres muestras de 0.03, 0.04, y 0.02 por ciento de U_3O_8 . *“A lo largo del extremo suroeste del distrito, las rocas metamórficas están superpuestas por rocas volcánicas recientes, en su mayor parte, tufos soldados o Sillar”* indica el informe.

Otras regiones del país son involucradas en el cuerpo del informe, así, Cajamarca, Cuzco, Huancavelica, Junín, Pasco, Puno son mencionadas. Sobre la mina Ollanta en Cajabamba se registró que - *“la veta Ollanta tiene una dirección al noroeste, buzea 45° SW y consiste en 1 - 3 metros de galena, esfalerita, calcopirita, tetraedrita con una ganga de cuarzo y*

calcita. Areas pequeñas del material de veta, del metro cuadrado o menos, da ensayos radiométricos de 0.005 a 0.07 de equivalente a U_3O_8 . Se presume que el mineral radioactivo sea una uranita o pitchblenda-". En la misma región acerca de la mina Sayapullo de plomo y zinc se escribió que *-“se ha detectado radioactividad en varios lugares en la veta Restauración, particularmente en el clavo mineralizado llamado Clavo Jackson. En el nivel Alcancia, ensayos radiométricos de muestras han dado 0.05-0.3% de equivalente a U_3O_8 y los análisis químicos indican un porcentaje de 0.05-0.31 por ciento de U_3O_8 . Una muestra del clavo mineralizado ya completamente extraído clave Jackson, ensayó 0.07 por ciento U_3O_8 de equivalente radiométrica y 0.08 % de U_3O_8 químicamente “.* En Cuzco se reporta *“radiactividad de Atómica N°1, Huashuacocha, área de Minas pata (veta Huaynahuarco) y en los prospectos de Huamanapi en el distrito de Vilcabanca”-.* En Huancavelica *-“los denuncios N° 1 y 2 en Castrovirreyna, una pizarra alterada que está intruida por diorita es cortada por una veta de 40- 60 centímetros de espesor que tiene una dirección N60°E y buzea muy parado hacia el sureste. El material de veta está constituido por chalcopirita, galena y pirita en una ganga de calcita. Se detectó radiactividad en una fractura delgada de unos cuantos centímetros de largo...”. “El prospecto Restauradora en la provincia de Huancavelica, una caliza de edad mesozoica, está superpuesta por rocas volcánicas y reemplazada y un cuerpo tabular de galena, barita y algo de uraninita. También se ha informado la presencia de cinabrio en el tufo cerca del cuerpo mineralizado. Las muestras ensayaron un equivalente de 0.06 -0.19 por ciento de U_3O_8 radiométricamente y químicamente de 0.09 – 0.2 de U_3O_8 ”. En Ica en el prospecto de Eliana o Bolivar en la provincia de Pisco, se señala que la roca mineralizada ensaya 0.4 a 2.0 de cobre y alrededor de un equivalente de 0.01 – 0.05 por ciento de U_3O_8 , mientras que en el denuncia de Mayo al sureste de Ica “una diorita está cortada por varias zonas de fracturamiento, de las cuales las que está en el denuncia Mayo N° 3 es la más prominente. Esta fractura tiene dirección al este, bucea con 80° Norte y contiene crisocola, malaquita y algo de chalcopirita sobre un espesor de 2-3 metros. Una muestra de mineral de crisocola ensayo de 0.02 -0.08 por ciento de U_3O_8 químicamente”. Sobre Junín se menciona que en el distrito de*

Morococha “una muestra de pirita – chalcopirita sacada del manto de Cala de la mina de Morococha, ensayó un equivalente radiométrico de 0.06 por ciento de U_3O_8 y dio un ensaye químico de 0.065 por ciento de U_3O_8 sobre un espesor de 30 cm. El uranio se encuentra sobre un material blanco de apariencia arcillosa probablemente Kaolinita que está presente en la mena en pequeñas cantidades. En la mina Puquiococha (o Alejandría), se ha detectado radioactividad en los niveles 300 y 400 y también en el nivel 875, en donde un depósito en manto de pirita masiva con algo de pitchblenda fuliginosa ensayo un equivalente radiométrico de 0.01 - 0.025 por ciento de U_3O_8 . En Pasco, “la mina de cerro de Pasco, una muestra tomada en el nivel 1,400 de una pizarra altamente alterada silicosa de color gris oscura, que está cortada por vetas de pirita-cuarzo, contiene trazas de un mineral negro uranífero, posiblemente uraninita y ensaya 0.04 por ciento de equivalente radiométrico de U_3O_8 y 0.007 por ciento de U_3O_8 químicamente. La mina de Colquijirca descrita como depósitos de plomo – zinc, por lo menos se han ubicado una docena de lugares altamente radioactivos en la parte rica de cobre de la mina, y por lo menos sean encontrado otros tres lugares de concentración en los cuerpos mineralizados de plomo – zinc. Una parte de Uraninita parece estar concentrada en los mantos de pirit, está asociada con la mena de enargita – chalcopirita y en menor extensión con la mena sulfurada de plomo – plata – cobre, con la mena pirita – esfalerita, con pirita – chalcocita. Como en la mayoría de las ocurrencias conocidas en el Perú, el uranio comúnmente se presenta asociado a los minerales de cobre. En Puno, la mina Jesús María descrita como depósitos de plomo – zinc, “muestras de la mena sulfurada de cobre – zinc en ganga de cuarzo han ensayado 0.02 – 0.2 por ciento equivalente radiométrico de U_3O_8 y 0.13 – 0.44 por ciento de U_3O_8 químicamente, en una muestra que ensayaba 0.13 por ciento de U_3O_8 , químicamente el uranio estaba asociado con la tetraedrita pero no se conoce el mineral de uranio.

El informe de Simons Frank, también describió ocurrencias radioactivas en diversos depósitos en Lima, así señala que: “unas terrazas de travertinos están a 500 metros al sur

de la población de Churín, provincia de Cajatambo, están cortadas por bandas de travertinos negro carbonaceas de 80 cm más o menos de ancho, sobre un área de 40 metros a través. Las bandas ensayan un equivalente radiométrico de 0.2 por ciento de U_3O_8 . La fuente de la radioactividad no es conocida". En la mina Estela en la provincia de Cajabamba descrita como depósitos de metales menores – molibdeno, unas manchas de material ligeramente radioactivo, aparentemente uraninita, diseminadas en molibdenita se presentan en un número de muestras de mena de molibdeno. Los ensayos radiométricos de las muestras dan de 0.008-0.025 por ciento equivalente a U_3O_8 . En la mina Niño Perdido de plomo –zinc, una mena suave con apariencia arcillosa de galena, pirita, chalcopirita, y minerales oxidados de cobre y hierro, un bolsillo de pirita granular de unos 50 cm de lado ensayó 0.01 por ciento equivalentes radiométricos de U_3O_8 . El prospecto Virgen de Perpetuo Socorro está a 4-5 Km al N20°W del Kilometro 40 de la carretera central en una elevación de 1450 metros cerca de Chosica una granadiorita está cortada por un dique vertical de granito de 150 centímetros de ancho que tiene la dirección N40°W. En las fracturas a lo largo del contacto entre granadiorita y el dique hay concentraciones de cuarzo, biotita, allanita y molibdeno, junto con vetas posteriores de chalcopirita, galena, bornita y cuarzo. Muestras de la allanita rutderfordina ensayaron 0.25 por ciento de U_3O_8 químicamente.

Sobre minerales radioactivos en el país podemos seguir mencionado que en general los primeros estudios radioactivos en el Perú, como refiere el ingeniero Alejandro Freyre V. en 1950, se centraron acerca de yacimientos minerales y de manantiales de aguas radioactivas. Hasta ese momento fueron objeto de estudios las Pegmatitas Urano Thoníferas en Pampacolca Arequipa, las Arenas Monacíticas en el litoral de Pacasmayo hasta Sechura, y algunos manantiales y rocas como los Baños del Inca en Cajamarca, Chancos en Huaylas y los de Arequipa, rocas como el granito rojo en Camaná, la Adamelita en Vitor y Areniscas en Huallanca.

Históricamente quien inicio estudios radioactivos en el Perú fue el ingeniero Marco Aurelio Denegri en 1901, analizando en el laboratorio de la Escuela Nacional de Ingenieros muestras de arenas procedentes de Pacasmayo donde encontró hasta 1.5% de Torio.¹⁰

En el Boletín de Mayo de 1941 de la Sociedad de Ingenieros, el ingeniero Eduardo López de Romaña escribió una nota sobre uranio en Castilla. En 1948 la comisión “Estudios de minerales raros y radioactivos”, dirigidos por el Ingeniero A. Freyre, propuso, complementariamente a las ya estudiadas, la prospección de cuatro zonas nuevas de importancia radioactivas en el Perú. En esos años los estudios de minerales radioactivos se consideraban ya en la agenda de trabajo del “Instituto Nacional de Investigación y Fomento Mineros” elaborándose para ello el Plan de Trabajo para la Comisión de Estudios de Minerales Radiactivos y Raros (1953). El trabajo consistió en reconocimientos sobre el terreno de los minerales o rocas cuya radioactividad se había evidenciado. El plan de estudio comprendía reconocimientos e investigaciones por uranio y raros con una cobertura territorial sobre tres zonas:

La zona sur

- I.- Ausangate, Paucartambo, Urubamba, Salcantay en Cuzco (minerales de plata, cobre, plomo, níquel, y cobalto).
- II.- Ichuña, Puno, Juliaca, Cutina, en Puno (minerales de plata, cobre, plomo y tungsteno).
- III.- Puquina, Arequipa, Castilla, en Arequipa (minerales de cobre, pegmatita, etc.).

La zona centro

- I.- Huallanca, Huánuco en Huánuco (minerales de plomo, plata, mercurio, cobre, etc.).
- II.- Cajatambo, Raura, Chiquián, La Unión, en Lima, Pasco y Ancash (minerales de plata, cobre, asfaltitas, vanadio, antimonio, molibdeno, etc.).

La zona norte.

- I.- Sayapullo, Cajabamba, Marañón, Santiago de Chuco en la libertad (minerales de plata, tungsteno, molibdeno, cobre, etc.)
- II.- Cajamarca, Celendín, Chota, en Cajamarca (minerales de plata y plomo).
- III.- Huancabamba, en Piura.

Producto de estas investigaciones, que no se profundizaron ni continuaron en las siguientes décadas por diversas razones vinculadas con bajas leyes de uranio ensayadas,

oportunidad de mercado, política global, y crecimiento de la demanda de minería metálica de Cu, Pb, Zn, Au, Ag, etc, se llega a determinar para entonces reservas de Uranio en Macusani en Puno, aunque no lo suficientemente rica y atractiva para la inversión internacional.

A la actividad primaria de reconocimiento de radioactividad en la minería peruana, se la acompaña, a cargo del IPEN en los años 1980, con la experimentación a nivel de laboratorio del procesamiento del mineral de Uranio, pero su sostenibilidad fue abandonada pocos años después. Sin embargo se han realizado algunas investigaciones puntuales para aplicaciones de remediación y cuidado ambiental tales como: **“Estudio de línea de Base Radiológico Ambiental en las zonas Uraníferas de Macusani y Corani en Puno”**, **“Estudio de línea de Base Radiológico Ambiental en el área de influencia del Proyecto Bayovar : Radioactividad beta global en el suelo superficial”** (Yacimiento de Fosfatos) , **“Estudio Piloto para Determinación de Radón en minas subterráneas”**, y el **“Estudio de línea base radiológica ambiental en el área de influencia de un laboratorio de pruebas de lixiviación de uranio en Juliaca, Puno”**. También en el año 2009 el IPEN ha desarrollado los estudios **“Tratamiento de Líquidos Lixiviados conteniendo Uranio”** y **“Monitoreo de Radón en la Zona Uranífera de Macusani”**.

En el año 2010, el Decreto Supremo 010-2010 del Ministerio del Ambiente, **“Aprueban Límites Máximos Permisibles para la Descarga de Efluentes Líquidos de Actividades Minero Metalúrgicas”**, en su Tercera Disposición Complementaria precisa que en el plazo de dos años, el Ministerio del Ambiente en Coordinación con el Ministerio de Energía y Minas, evaluará la necesidad de establecer nuevos Límites Máximos Permisibles para diversos parámetros, entre ellos ²²⁶Ra.

1.3.2 Proyectos Uraníferos en procesos

En 1970, geólogos del Instituto Peruano de Energía Nuclear (IPEN) identificaron 60 anomalías uraníferas en Puno. En 1978, en un área de 600 Km² fueron llevados a cabo sistemáticas prospecciones radiométricas y aperturas de zanjas. En 1984, la Organización para la Cooperación y el Desarrollo Económico (OECD) de la Agencia de Energía Nuclear, y la Agencia Internacional de Energía Atómica - IAEA patrocinaron una misión internacional de evaluación de recursos de uranio en el país. La caída de los precios del uranio y la amenaza de las acciones terroristas en la década de los 80 determinaron el abandono de las tareas de exploración.

El distrito de Macusani es la zona más estudiada del sur peruano. Los informes históricos del IPEN del mes de setiembre de 1983 refieren a las zonas de Chapi, Corani, Tantamaco, Huiquiza, Calvario, Concha Rumio, Huachanne, Chilcuno, Chacaconiza y a la zona circundante al pueblo de Macusani como potencialmente contenedoras de minerales portadores de uranio en el orden de 200,000 toneladas, con valores promedio de 0.2% a 12% de U₃O₈ (Boletín 71 – Sociedad Geológica del Perú – Setiembre 1983).

Las características petrográficas, mineralógicas y tectónicas de las ocurrencias de uranio en Macusani, 150 kilómetros al nor-noroeste del Lago Titicaca en Puno, son tales que dichas mineralizaciones son únicas en yacimientos de uranio asociados con rocas piroclásticas pero similares a los sistemas mineralizados en Lakeview (Oregon), McDermitt (Nevada), Marysvale (Utah), Makkovik (Labrador), Rexpa (BC), Mount Pleasant (New Brunswick) y Maureen (Queensland) en Australia.

Los estudios realizados por IPEN en 1983 mostraron que:

- Los minerales de uranio mayormente se encuentran en los niveles superiores de la secuencia volcánica;
- Las rocas encajonantes son ignimbritas riolíticas y riodacíticas formadas por cuarzo, sanidina, oligoclase, biotita y ocasionalmente muscovita y

andalusita, en una específica matriz dehidratada conteniendo numerosos clastos de lutitas.;

- En los niveles mineralizados existe gran abundancia de biotita, cuarzo grisáceo y andalusita;
- Los minerales metálicos consisten casi exclusivamente de pechblenda masiva más o menos convertida en gummities, fosfatos y silicatos de uranio, y escasos sulfuros Fe;
- La pechblenda rellena fracturas desde apenas unos centímetros hasta varios metros de longitud y entre 1 y 100 milímetros de grosor. Algunas de estas fracturas son sub-verticales y se deben a la contracción originada por la disyunción columnar. Otras son sub-horizontales y paralelas al sistema de formaciones de cizallamiento producidas por compactación y asentamiento de los materiales piroclásticos conteniendo la mineralización.
- En exploraciones de la zona de Macusani realizada por terceros se ha descubierto importantes afloramientos de mineral autonita de uranio en fracturas pequeñas en numerosas zonas. La autonita contiene 51% de uranio por peso y se convierte en 60% - 65% U_3O_8 .

Para el 2007 resurgió la exploración de uranio a cargo de empresas líderes mundiales en su producción, debido al repunte de los precios. Desde entonces la meseta de Macusani en Puno se ha convertido en el centro de exploraciones de uranio en el Perú donde operaban ya en el 2010 cinco mineras junior canadienses: Vena Resources en alianza con Cameco, Southern Andes Energy Inc., Macusani Yellowcake, Fission Energy Corp. y Wealth Minerals Ltd. En la Figura 3 y 4 se presentan la ubicación y amplitud geográfica de los proyectos.

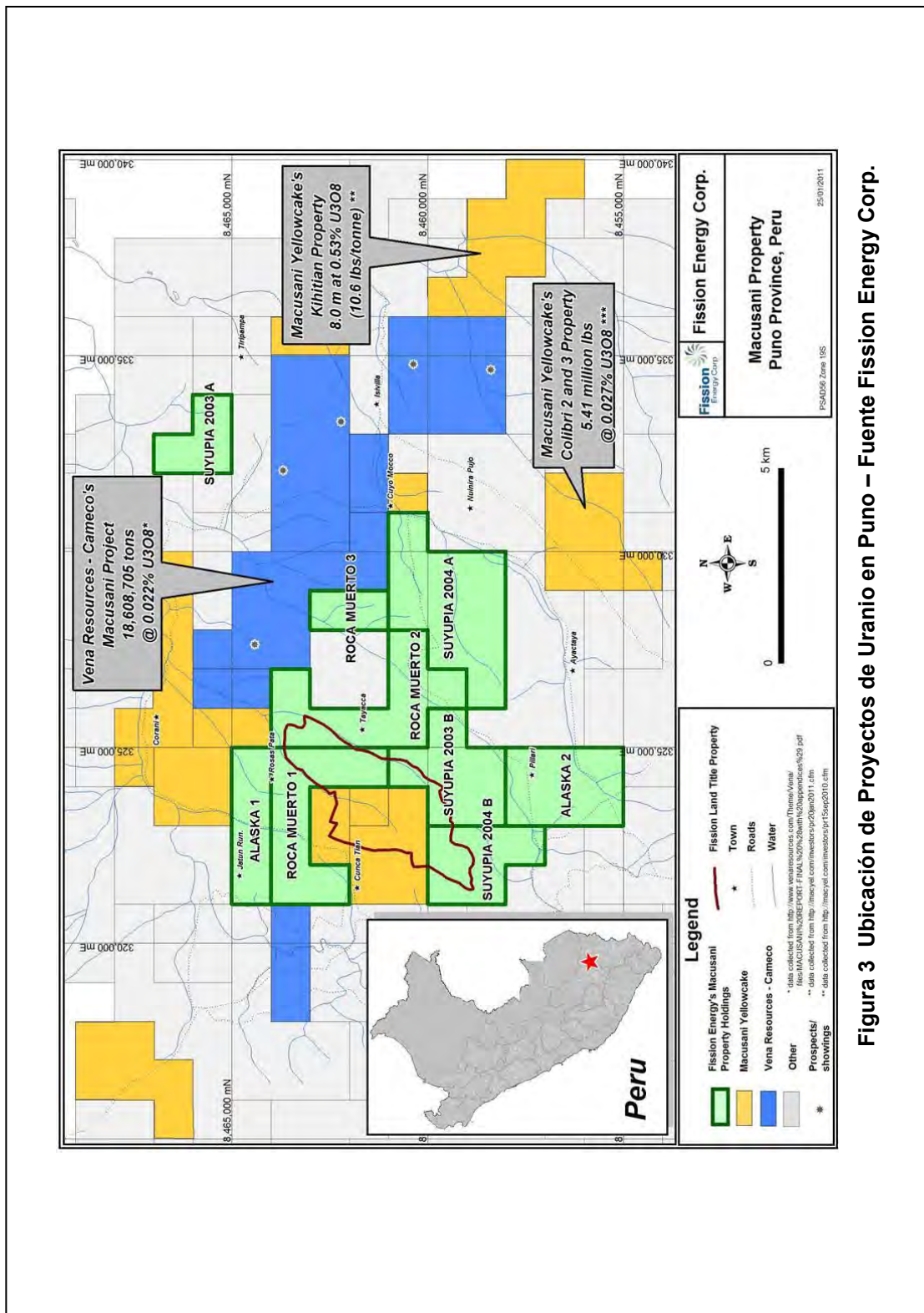


Figura 3 Ubicación de Proyectos de Uranio en Puno – Fuente Fission Energy Corp.

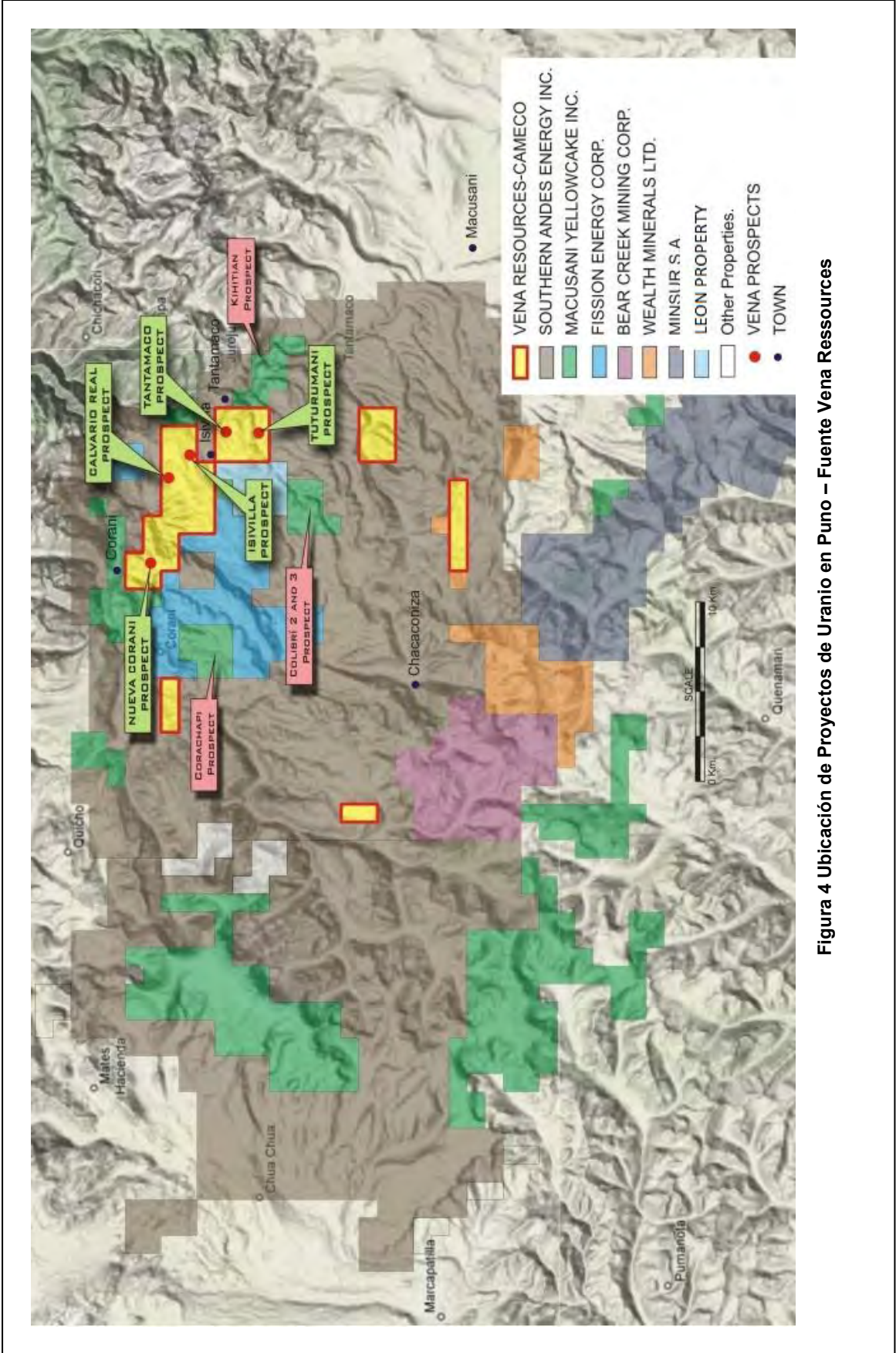


Figura 4 Ubicación de Proyectos de Uranio en Puno – Fuente Vena Ressources

1.3.2.1- SOUTHERN ANDES ENERGY INC

Southern Andes Energy Inc (SAE), es el mayor propietario de tierras en la meseta del distrito de Macusani con 140,000 hectáreas de terrenos. La compañía también es propietaria del 12% de participación de Macusani Yellowcake Inc, que controla dos fases avanzadas de depósitos de uranio en el distrito.

Propiedades

Las propiedades de la empresa se resumen en el siguiente cuadro:

PROPIEDAD	HECTAREAS	MINERAL
Macusani Este	47,819	Uranio
Macusani Oeste	45,900	Uranio
Macusani Sur	10,600	Uranio
Picotani	6,606	Uranio
Pilunani y Princesa	24,000	Plomo y Zinc
Cullquimayo	5,300	Plata, Cobre, Níquel, Oro

Macusani Este

El proyecto de Macusani Este contiene 53 conocidas anomalías de uranio descubiertas en los años de 1970 por el IPEN, y consiste en 72 concesiones que cubren 47,819 hectáreas. El 50 % de la porción de Southern Andes Energy's - (SAE) cubre 21,660 hectáreas más un adicional de 4,500 hectáreas que son propiedad 100% de SAE. Está situado en la provincia de Carabaya, en Puno.

La mineralización del Uranio consiste ante todo en minerales secundarios de amarillos a amarillos verdosos (como Coffinita, Autunita, Tyuyamunita y Carnotita) alojada en afloramientos del Plioceno de flujos de ignimbrita. Ocurrencias típicas consisten en rellenos de fracturas de uranio orientadas en todas direcciones. Granos amarillos diseminados están también presentes y se extienden al menos entre 10 cm a 15 cm dentro de las paredes de la roca. Una prueba de lixiviación en botella en agosto del 2006, en uno de los

objetivos, mostró niveles de recuperación de 99.4% después de 16 días usando una solución levemente ácida.

El Joint Venture completó 27,600 metros de perforaciones en el proyecto de Macusani Este desde 2006 a 2008 para examinar los objetivos iniciales identificados por IPEN en los años 1970. Macusani Este incluye Calvario I, Calvario II, Calvario III, Puncopata, Agaton, Sayaña Oeste y Sayaña Central.

Macusani Sur

El proyecto cubre 5,300 hectáreas al sur del proyecto Macusani Este. El área general está situado dentro de la provincia de Carabaya en Puno.

La primera fase de las perforaciones fue completada en noviembre del 2008. Un laboratorio móvil de pruebas de lixiviado fue operado por SGS minerales en el lugar para mostrar la amplitud de viabilidad de recuperación de uranio con un simple circuito de lixiviación. Se lixivió varias toneladas de material de Macusani Este.

La mineralización está alojada en ignimbritas y consisten en coffinita, autunita, tyuyamunita, carnotita and torbernita.

Macusani Oeste

Está ubicada en la provincia de Carabaya, en Puno. Cubre 51,200 hectáreas y es geológicamente similar al proyecto Macusani Este. Esta situado a lo largo del flanco occidental de la cordillera de los andes.

La mineralización de uranio consiste en coffinita, autunita, tyuyamunita y carnotita.

Proyecto Picotani

Consiste en 8 concesiones mineras en 6,600 hectáreas y se encuentran en la provincia de Putina, en Puno.

La región tiene diversos tipos de mineralización como oro diseminado y vetas de metales base. Se han perfilado en adición al uranio distintos metales base y preciosos.

Proyecto Pilunani

Consiste en 14 concesiones en un total de 11,400 hectáreas. Se encuentra en el distrito de Putina, Provincia de Azángaro, Puno.

La propiedad tiene una larga historia de exploración y exhibe indicadores de alojar cerca a la superficie mineralización tipo manto de zinc y plomo.

Proyecto Princesa

El proyecto de zinc y plomo siguió exploraciones extensivas en la región cerca de Pilunani. El proyecto incluye cinco vetas conocidas que fueron minadas en los inicios de 1960. La propiedad consiste en cinco denuncios que cubren 2,500 hectáreas en el distrito de Crucero.

Proyecto Cullquimayo

El proyecto consiste en nueve propiedades que cubren 5,300 hectáreas y está localizada en el distrito de Vilcabamba en la provincia de la Convención en el Cuzco.

La exploración se llevó a cabo en marzo 2005 en un área que fue anteriormente explorado por una misión de geólogos alemanes que trabajaron durante 1959 a 1967 con la Comisión Atómica Peruana. Ocho prospectos se identificaron con potencial de plata, cobre, níquel y oro, definieron grados de 3.9% de plomo, 8.9% de níquel y 67 onzas/tonelada de plata así como 17% de Uranio.

La mineralización consiste de discretos vetas estrechas con un rango de sulfuros de cobre, zinc, plata y níquel, sulfosales y uranio (pechblenda) con ganga de calcita y cuarzo. Ocurre también pequeños lentes de uraninita en vetas de calcita que principalmente contiene mineralización de cobre-níquel.

En los últimos tiempos, Southern Andes Energy anunció el hallazgo de cantidades apreciables de uranio en el blanco Accocucho Sur, integrante del proyecto Chacaconiza, en el distrito de Macusani. Chacaconiza ha sido calificado como el proyecto de uranio más importante del Perú sin perforar.

1.3.2.2- VENA RESOURCES INC

Según la información de la empresa, Vena Resources Inc. (VR) se encuentra explorando por uranio en una serie de áreas al Sureste del Perú con el soporte técnico de geólogos de Cameco, empresa que ha obtenido un 50% de interés en Minergía S.A.C., subsidiaria de VR que sostiene los denuncios de uranio. Las propiedades de Minergía están localizados en la meseta de Macusani y al Sur del pueblo de Crucero en un área conocida como Muñani.

La división de uranio de Vena Resources actualmente opera en 14,900 hectáreas de tierra en la región de Puno al Sur del Perú, adquiridos cuando el gobierno permitió a las compañías privadas adquirir concesiones de uranio en el 2005. La selección de terrenos fue guiada por las ocurrencias de uranio reportadas por el IPEN (Instituto Peruano de Energía Nuclear) en su reporte resumen de 1984.

La mineralización se encuentra alojada en riolíticos piroclásticos ambos como relleno de fractura y como disseminaciones. En Muñani el uranio se encuentra en estructuras en rocas de andesita basáltica y disseminada dentro de areniscas Cretácicas.

Macusani

A Noviembre del 2010, el área del proyecto Macusani se componía de siete concesiones no contiguas en los distritos de Macusani y Corani, en la provincia de Carabaya, Puno. El área del proyecto es de 4,900 hectáreas de concesiones.

El uranio en el proyecto se presenta en fracturas y en cristales disseminados dentro de distintas zonas mineralizadas. En el 2010 la empresa había definido cinco prospectos

separados que contenían mineralización económica: Tantamaco, Nueva Corani, Isivilla, Tutturumani, y Calvario Real.

En cuanto a la mineralización se tiene para:

Minerales que conforman rocas.- Las ignimbritas están clasificados como tufos de riolitas y tufos de flujos de cenizas riolíticas. Estudios petrográficos muestran que la principal formación mineral es:

Cuarzo	30%-40%
Sanidina	15%-30%
Plagiocasa	10%-20%
Biotita	2%-10%
Muscovita	2%-5%
Andalusita	2%-5%
Clastos de Vidrio	5%-20%
Clastos de Pómez	2%-10%
Litoclastos	1%-2%

Minerales accesorios son sillimanita; turmalina; apatito; zircón; monazita; y titanita. Minerales alterados son epidota y mineraloid de Mn

Minerales de Uranio.- Ocurren como masas de grano fino amarillas y estructuralmente controladas. Sin embargo, también se encuentra diseminado. El principal mineral de uranio en el área del proyecto es la Autunita $[Ca ((UO_2) (PO_4))_2(H_2O)_{11}]$. En menor cantidad también está presente Weeksita $[K_2 (UO_2)_2 Si_6O_{15} (H_2O)_4]$. No se han encontrado otros minerales.

La mineralización diseminada ocurre parcialmente a través de la roca como cristales discretos (alrededor del tamaño de una punta de lápiz). La roca mineralizada en Macusani tiene una gravedad específica de 1.98, siendo muy liviano para una roca ígnea. La baja gravedad específica indica que la roca es bastante porosa, aunque muy pequeños poros.

Hasta el inicio del año 2011 no se condujeron ninguna prueba metalúrgica sobre el material mineralizado de sus prospectos. Sin embargo pruebas metalúrgicas iniciales han

sido realizadas sobre material mineralizado de Colibrí 2 y 3 (C 2-3) (de propiedad de Macusani Yellowcake) localizadas a 5 km del prospecto Tantamaco.

Las pruebas metalúrgicas fueron realizadas sobre materiales mineralizados muy similares a las encontradas por Minergia en la proximidad de los prospectos.

Los datos accesibles de las pruebas en Colibrí 2 y 3 reportan:

El probable procesamiento para la roca mineralizada desde los prospectos es el Heap leaching. Las pruebas a nivel de laboratorio se hicieron sobre muestras chancadas bastante. Pruebas de botella giratoria seguido por pruebas de lixiviado en columnas son realizadas y representan el primer paso de caracterización metalúrgica.

Para 300 minutos de prueba de botella giratoria sobre el material, con un análisis de cabeza de 590 ppm (1.39 lb/T), los resultados fueron:

Peso de la muestra:	400 gr.
Tamaño de Grano:	80% pasa malla 200.
pH:	1.8
Concentración de H ₂ SO ₄ :	2.1 g/lit
Solubilidad de U:	96%

Para la prueba de Lixiviación en columna sobre 2 muestras con análisis de cabeza de 75 ppm (0.18 lb/T) se obtuvo los siguientes resultados

Recuperación:	77.3% -84.4%
Tamaño de grano:	31 días.
Consumo de ácido:	14.6 -17.1 Kg/T
Concentración de ácido:	15 mg/lit
Tamaño de chancado:	2''

Para la prueba de Lixiviación en columna sobre 2 muestras con análisis de cabeza de 509 ppm (1.39 lb/T) se obtuvo los siguientes resultados

Recuperación:	69.5% -98.6%
---------------	--------------

Tamaño de grano:	31 días.
Consumo de ácido:	14.5 -16.4 Kg/T
Concentración de ácido:	15 mg/lit
Tamaño de chancado:	2''

Basado en mayores detalles de las pruebas a las que la empresa tuvo acceso, concluyeron que sujeto a verificación, pudiera haber una recuperación entre 70% a 90% de contenido de uranio cuando se opera heap leaching. Se subraya que los resultados de pruebas metalúrgicas desde materiales de lugares adyacentes no necesariamente podrían ser los obtenidos para materiales mineralizados propios en la misma área.

Munani

En Munani propiedad de Vena, la mineralización de uranio ocurre en las areniscas fluviales de la Formación Huancané, que data de aproximadamente 146 millones de años atrás. Según Bayswater Uranium, los valores típicos para U_3O_8 hallados en depósitos de areniscas son entre 0.15% y 0.4%. Las formaciones de areniscas, por lo general contienen numerosos depósitos pequeños a medianos en tamaño, y fueron la fuente de más de un 11% de la producción global de uranio en el 2004.

El muestreo en Munani se realizó mediante el empleo de un artefacto detector y medidor de radioactividad, conocido como scintilómetro. Los resultados indican que la totalidad del área se asume como sobreyacente a areniscas presentando antecedentes de radioactividad de 500 conteos por segundo (cps) a 600 cps donde hay concentración de rocas de areniscas, y excede 1,000 cps a 2,000 cps en lugares donde hay rocas individuales. La radioactividad está correlacionada con material negro, potencialmente orgánico, diseminado en las areniscas.

Aunque se desconoce la composición del material negro, éste presenta una fuerte fluorescencia bajo luz ultravioleta. Se cree que la naturaleza de estos depósitos coincide

con el tipo de uranio típicamente encontrado en areniscas tabulares. Vena estima que los depósitos de uranio en Munami son aptos para la extracción a tajo abierto y un objetivo primario de la empresa es el establecer la extensión y profundidad de la mineralización.

1.3.2.3 MACUSANI YELLOWCAKE

La empresa Canadiense Macusani Yellowcake explora desde hace unos años una de las mayores concesiones de uranio en el sureste del Perú que cubren alrededor de 90,000 hectáreas (900 Km²) en Macusani, Puno. Opera actualmente tres proyectos Kihitian, Corachapi, Colibrí 2 y 3. Recientemente han realizado un último descubrimiento en Tupuramani localizado adyacentemente a la propiedad Colibrí 2 y 3.

Cuenta con dos reportes de exploración que presenta las siguientes informaciones relevantes para el objetivo del presente documento:

Proyecto Colibrí 2 y 3

El reporte de septiembre 2010 está referido a la actualización de estimaciones de recurso mineral de las concesiones Colibrí 2 y 3.

Los resultados de sondeo de las primeras perforaciones diamantinas revelaron que la mineralización de uranio es mayormente de naturaleza secundaria, es decir meta – autunita rellenando fracturas planas abiertas diseminadas en las rocas.

El tipo de mineralización del proyecto, dentro de depósitos piroclásticos ácidos fracturados, no es una forma común de mineralización de uranio. Como se dijo el principal mineral de uranio presente es la meta-autunita $[\text{Ca}(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 6-8\text{H}_2\text{O}]$ y con menor cantidad de pechblenda (uraninita) concentrada en fracturas asociadas al sentido de fallas diseminado dentro de las paredes de las rocas. En las paredes se notó biotita alterada.

Pruebas de lixiviación en columna para determinar el heap leaching, como el proceso probable de recuperación de uranio, se realizaron para muestras de dos zonas. La primera muestra con un grado de cabeza de 75 ppm de Uranio, correspondiente a una Zona 1 y una

segunda con 509 ppm de Uranio, correspondiente a una Zona 2. Cada muestra se ensayó dos veces, una con pre tratamiento de remojo por 24 horas en una solución de ácido sulfúrico antes de irrigación en columnas, y la segunda serie sin pre tratamiento. Ambas muestras fueron irrigadas con ácido sulfúrico hasta la aparente completa dilución de uranio. Los resultados obtenidos de esta SERIE 1 de ensayos son:

Tabla 6 Condiciones de ensayo SERIE 1

Pre tratamiento, Peso de muestra, Kg	Aprox. 92-95
Sin Pre tratamiento, Peso de muestra, Kg	Aprox. 85 -87.5
Tamaño de Chancado, pulgadas	2
Rate de irrigación, e/h/m ²	8
Concentración de ácido, g/l	15
pH de solución lixivante	<2
Tipo de irrigación	Goteo

Tabla 7 Resultados SERIE 1

Muestra	Extracción %	Tiempo de Lixiviación, días	Acido consumido kg/lt	Rate del flujo m ³ /t
Zona 1, pre tratada.	77.32	32	17.05	1.708
Zona 1, sin tratar	84.37	31	14.62	1.525
Zona 2, pre tratada.	69.50	31	16.41	1.599
Zona 2, sin tratar	98.58	31	14.48	1.531

El reporte de la empresa observa que los resultados muestran que el pre tratamiento no ofrece beneficios, mientras que el no tratado proporciona considerablemente mejores resultados. El reporte señala que este fenómeno no fue investigado.

El reporte de la empresa presenta la siguiente Figura 5 mostrando la cinética de lixiviación de las muestras no pre tratadas:

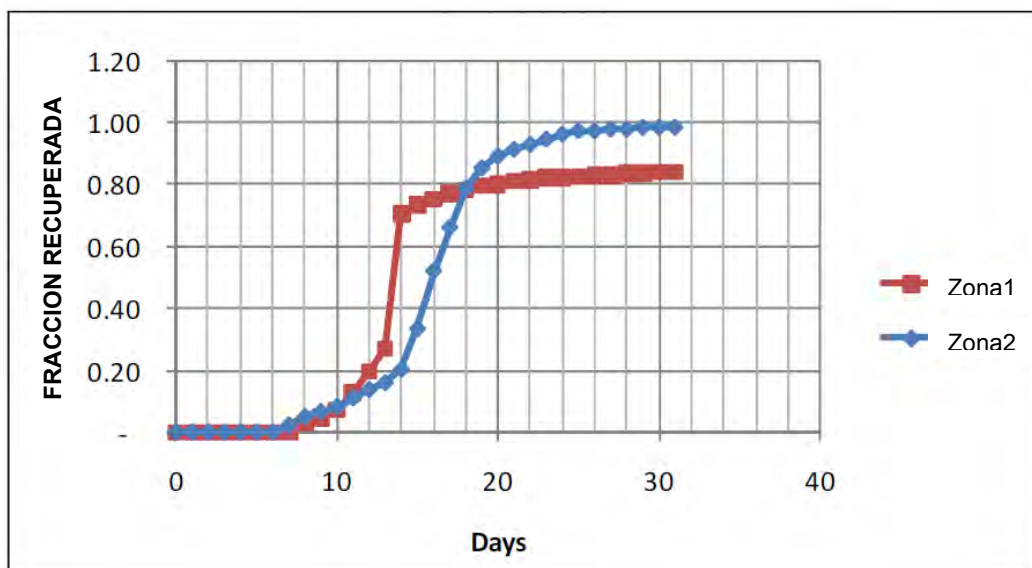


Figura 5.- Mostrando la cinética de lixiviación de las muestras no pre tratadas

Un año después se encargó a una empresa llevar a cabo otra serie de pruebas de lixiviado en columnas (SERIE 2) sobre una muestra de material de bajo grado (aproximadamente 30 ppm de Uranio). La muestra presentó la siguiente distribución de tamaño y grados:

Tabla 8 Distribución de tamaño y grados para muestra serie -2

Tamaño de Malla mm	Peso (kg)	% peso	% peso retenido	% peso pasa	U ppm	mg U	Distribución de U,%
50.800	16,255	31.57	31.57	68.43	24.6	399873.0	26.82
25.400	12,455	24.19	55.76	44.24	28.21	351355.6	23.57
12.700	5280	10.25	66.01	33.99	25.28	133478.4	8.95
6.359	2820	5.48	71.49	28.51	26.76	75463.2	5.06
3.350	3510	6.82	78.31	21.69	27.48	96454.8	6.47
2.400	1075	2.09	80.39	19.61	27.02	29046.5	1.95
1.400	1000	1.94	82.34	17.66	24.67	24670.0	1.65
0.425	5410	10.51	92.84	7.16	20.28	109714.8	7.36
0.300	1085	2.11	94.95	5.05	29.82	32354.7	2.17
0.212	670	1.30	96.25	3.75	38.25	25627.5	1.72
-0.212	1930	3.75			110.23	212743.9	14.27
TOTAL	51,490	100			28.95	1,490,782	100

Se empleó tres tamaños de chancado (-1", -2" y -3"). Las condiciones de la prueba para la serie 2 se presentan a continuación:

Tabla 9 Condiciones para SERIE 2

Peso de muestra , Kg	80
Rate de Irrigación, e/h/m²	8
Concentración de ácido, g/lit	15
pH de solución lixiviante	<2
Tipo de irrigación continua	Goteo
Fecha	6/3/2009

Tabla 10 Resultados para SERIE 2

Tamaño de Chancado	% Extracción	Tiempo de Lixiviación, días	Consumo de ácido, kg/t	Rate de flujo m³/t
-1 pulgada	80.63	51	13.29	2.87
-2 pulgadas	81.59	56	9.04	3.13
-3 pulgadas	78.48	65	5.69	3.75

Según el reporte, esta prueba mostró extracciones similares pero con tiempos de extracción mayores en 80% cuando se incrementa el tamaño de partícula; así el tiempo de lixiviación para menos 3 pulgadas se incrementó a 30 % comparado con el material de menos 1 pulgada. Sin embargo, el consumo de ácido es solo 43% de lo requerido para el material de menos 1 pulgada. Comparando materiales menos 2 pulgadas y menos 1 pulgada, este último requirió de alrededor de 16% más tiempo de lixiviado, pero el consumo de ácido fue sólo de 63% de la cantidad consumida por el material de menos 2 pulgadas.

En la prueba conducida en el 2008 (SERIE 1) para el material de menos 2 pulgadas, el consumo de ácido fue de 16 a 17 Kg/t, mientras en la SERIE 2, fue de 5 a 13 Kg/t. La empresa que realizó el análisis postuló que esta diferencia podría ser debida a los diferentes contenidos de componentes metálicos consumidores de ácido.

El análisis de cabeza para el material de ensayo para la columna es:

Tabla 11 Grado de cabeza para columna SERIE 2

Columna 1, ppm U	32.32
Columna 2, ppm U	40.29
Columna 3, ppm U	28.69

Del resultado observado de las dos series se mostró una relación entre recuperación y grado de cabeza, Figura 6

Tabla 12 Comparación de Grado de cabeza y recuperación

Muestra	Grado de cabeza, ppm	Recuperación, %
Zina 1 Serie 1	28.30	84.37
Zona 2 Serie 2	509.00	98.58
Columna 1, menos 1 pulgada	32.32	80.63
Columna 2, menos 2 pulgadas	40.29	81.59
Columna 3, menos 3 pulgadas	28.69	78.38

Sobre estos resultados la empresa postuló que debido a que las muestras con grado de cabeza en la rango de 30-40 ppm daban recuperaciones de $\pm 80\%$, podría esperarse que la recuperación desde materiales con un grado de cabeza de 200 ppm producirían una recuperación de $\pm 90\%$, pero esta estimación requeriría ser confirmada con pruebas sobre muestras de grados cercanos a los de los materiales dispuestos en las pilas (heap).

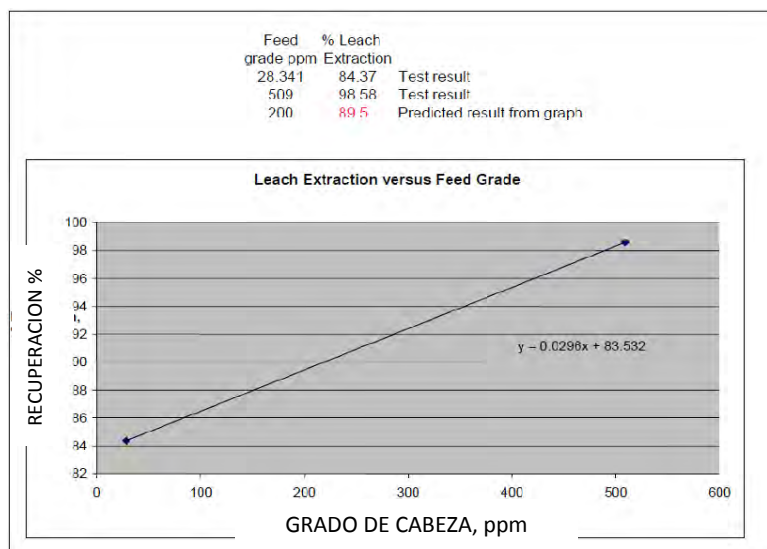


Figura 6.- Comparación de Grado de cabeza y recuperación

Además de los ensayos de lixiviación se encargó pruebas de extracción por solventes (SX) para entender el comportamiento de varios solventes orgánicos de extracción de uranio de soluciones lixiviadas. Para ello las soluciones preñadas de uranio fueron

agrupadas en soluciones de alto grado (870 ppm U); mediano grado (276 ppm U); y bajo grado (34 ppm U). Parte de los objetivos de las pruebas fue establecer ciertos parámetros técnicos tales como ratio orgánico/agua (O/A), pH, revoluciones por minuto (rpm) y tiempo de agitación.

Los solventes utilizados para la extracción SX fueron Alamide 336, Cyanex y Acido fosfórico. La mejor extracción resultante fue obtenida utilizando Alamide 336 que produjo arriba de 98.92% de extracción de uranio de las soluciones preñadas.

Como resultado del ensayo SX, el primer “yellowcake” concentrado fue producido en Macusani a escala de laboratorio. Este ensayo de laboratorio fue seguido por pruebas a mini plantas piloto de SX con el fin de optimizar el proceso a gran escala.

Subsecuentemente a las pruebas de SX, otras pruebas metalúrgicas fueron realizadas dentro del estudio de pre factibilidad.

Después de lixiviación en columnas de uranio la carga de soluciones ácidas se transportó a los Laboratorios Cwenga en Sudáfrica para ensayos metalúrgicos de intercambio de iones (IX).

Las pruebas de intercambio iónico han sido capaces satisfactoriamente de extraer uranio de las soluciones lixiviadas obtenidas en Macusani. El ensayo inicial reveló que varias resinas de intercambio iónico fueron capaces de cargar uranio desde las soluciones.

El uranio fue cargado sobre la resina de intercambio iónico seleccionado utilizando dos columnas en serie. En el primer paso, se obtuvo una recuperación de 80%. Después de la columna final, 98% del uranio remanente fue removido, haciendo un gran total de recuperación de 99.6%. Esencialmente, todo el uranio disuelto puede ser removido por este proceso de intercambio iónico elegido.

El uranio fue eluido desde la resina utilizando un ambiente ácido débil. El exceso de sulfato fue removido con cal y se precipitó yeso, que fue filtrado. La solución filtrada

resultante fue reactivado con varios reactantes a fin de producir un precipitado de óxido de uranio. Después de filtrado y secado, se obtuvo el producto “Yellow Cake”.

Proyecto Corachapi

El reporte de septiembre 2010 está referido a la actualización de estimaciones de recurso mineral del proyecto de Corochapi.

El estilo de mineralización reportado es dentro de depósitos piroclásticos ácidos fracturados, que no es una forma común de mineralización de uranio. El principal mineral de uranio presente es la meta-autunita concentrada como diseminaciones y algunas veces masivamente a lo largo de las fracturas. En la fecha del reporte no se realizaron ensayos metalúrgicos.

1.3.2.4. FISSION ENERGY CORP.

La empresa es propietaria de nueve concesiones en el distrito de Macusani en Puno. Según las informaciones de abril del 2012 proporcionadas por la compañía, la empresa proyecta invertir en actividades de exploración cuyo programa está previsto para el mes de junio ó julio del 2012. En la actualidad, Fission Energy logró la licencia de parte de la comunidad Corani-Aconsaya, lugar donde poseen cuatro concesiones.

El recurso de uranio según la empresa está compuesto principalmente de Ignimbrita. La mineralización está dominada por vetas de un alto grado de autunita a lo largo de fracturas planas enriquecidas.

1.3.2.5. WEALTH MINERALS LTD.

Proyecto Voluptuosa.

La propiedad en el 2008 de la empresa estaba compuesta de tres concesiones mineras que abarcan 800 hectáreas, en la provincia de Carabaya, Departamento de Puno. A setiembre de ese año, los resultados finales del programa de exploración inicial en las

propiedades Macusani (Radiante y Voluptuosa) fueron proveídos. La mineralización de uranio en Voluptuosa se extiende sobre un área de 300m x 500 m con 9 muestras promedian 0,22 lb/t U_3O_8 (0,009% uranio) y variando a más de 0,78 lb/t U_3O_8 (0,330% uranio).

Proyecto Radiante I-II

La propiedad está compuesta de una concesión minera en la Provincia de Carabaya. La Fm. Quenani contiene numerosas ocurrencias que previamente han sido exploradas por métodos geoquímicos radiométricos de terreno, zanjas y perforación diamantina. A setiembre del 2008, los resultados finales del programa de exploración inicial en las propiedades Macusani (Radiante y Voluptuosa) fueron proveídos. Ensayos de 22 muestras recolectadas de la más occidental "Radiante" muestran promedios de 0,35 lb/t U_3O_8 (0,015% U) y varia hacia un máximo valor de 2,57 lb/t U_3O_8 (0,109% U).

Proyecto Hilton

La propiedad está compuesta de una concesión minera en la Provincia de Carabaya, posee reservas de uranio. A mayo del 2008, un total de 71 muestras fueron coleccionadas de las propiedades Radiante, Hilton y Voluptuosa, los resultados están pendientes.

CAPITULO II

RESIDUOS RADIOACTIVOS

2.1.- RESIDUOS RADIOACTIVOS

2.1.1 Residuos Radioactivos.

El término Residuos Radioactivos es definido en el glosario de IAEA, como residuos que contienen o que está contaminado con radionucleidos en concentraciones o actividades mayores a los niveles acreditados según el órgano regulador de cada estado.

2.1.2 Clasificación de residuos radioactivos

La Agencia Internacional de Energía Atómica (IAEA), que agrupa a 154 países, ha generado y puesto a disposición de sus miembros una serie de *Estándares de Seguridad* que cubren diversos aspectos sobre seguridad, entre los que se encuentra la seguridad de residuos radioactivos para proteger la salud y minimizar los peligros que aseguren la vida y las propiedades.

Como se establece en los estatutos de la IAEA, sus estándares de seguridad deben ser utilizados para las propias operaciones de la Agencia, y cada país miembro puede aplicarlos por medio de sus disposiciones reglamentarias en materia de seguridad nuclear y radiológica.

Con estos aspectos señalados, las guías de seguridad de la agencia han establecido un esquema general para la clasificación de residuos radioactivos que están basadas principalmente en consideraciones de seguridad a largo plazo, y en la disposición final de los residuos.

La AIEA señala que el esquema de clasificación de residuos radioactivos, establecido en sus guías, están focalizados en los residuos sólidos radioactivos, pero sin embargo el enfoque fundamental también podría ser aplicable a la gestión de residuos líquidos y gaseosos, con la consideración de una debida atención a los aspectos que incluyen el tratamiento de esos residuos para conformarlos en residuos sólidos para su adecuada disposición.

El esquema vigente de clasificación de la AIEA de residuos radioactivos comprende seis clases de residuos:

1. Residuos exceptuados ó exentos (EW- Exempt Waste).- Residuos que cumplen criterios para ser exceptuados o excluidos del control reglamentario con fines de protección radiológica. El residuo presenta un valor en términos de concentración de actividad y/o actividad total por debajo del establecido por un órgano regulador para el control como fuente de radiación.
2. Residuos de muy corta vida (VSLW-Very short lived waste).- Residuos que pueden estar almacenados, a causa de su desintegración de pocos años, por periodos limitados y con posterioridad ser considerados exceptuados de control según reglamento de órgano regulatorio para su disposición, uso y descarga. Esta clase incluye residuos conteniendo radionucleidos primarios con muy corta vida media, muy utilizados en investigación y para propósitos médicos.

3. Residuos de muy bajo nivel (VLLW- Very low level waste).- Residuos que no necesariamente satisfacen el criterio de EW, pero que no necesitan de alto nivel de contención y aislamiento, y por lo tanto es adecuado para su disposición cerca a la superficies en instalaciones tipo relleno sanitario con limitado control regulatorio. Estas instalaciones tipo relleno sanitario podrían también contener otros residuos peligrosos. Residuos típicos en esta clase incluyen suelos y escombros con bajo nivel de concentración de actividad. Concentraciones de radionucleidos de vida más larga son generalmente limitados.
4. Residuos de bajo nivel (LLW).- Residuos que están sobre niveles de excepción, pero con cantidades limitadas de radionucleidos de larga vida. Tales residuos requieren de aislamiento y contención sólidos por periodos superiores a pocos cientos de años y es adecuado para su disposición en barreras construidas en instalaciones cerca a superficie. Esta clase cubre un amplio rango de residuos. LLW puede incluir radionucleidos de vida corta en altos niveles de concentración de actividad, y también radionucleidos de vida larga pero sólo relativamente en bajos niveles de concentración de actividad.
5. Residuos de niveles intermedios (ILW).- Residuos que, debido a su contenido, particularmente radionucleidos de larga vida, requieren un grado mayor de contención y aislamiento que las proporcionadas cerca de la disposición superficial. Sin embargo, ILW no necesita o necesita limitadamente, aprovisionamiento para disipación de calor durante su almacenamiento y disposición. ILW puede contener radionucleidos de vida larga, en particular, radionucleidos emisores alfa que no decaerán al nivel de concentración de actividad aceptable para su disposición cerca de superficie durante un confiable periodo de control. Por ello, residuos de esta

clase requieren de disposición a mayor profundidad, en el orden de decenas de metros a unos cientos de metros.

6. Residuos de alto nivel (HLW- High level waste)- Residuos con niveles de concentración de actividad alta suficiente para generar cantidades significativas de calor por los procesos de decaimiento radioactivo o residuos con gran cantidad de radionucleidos de vida larga que se necesita considerar el diseño de una instalación de disposición para tal residuo. La disposición es a profundidad, generalmente en estables y profundas formaciones geológicas, usualmente varios cientos de metros o más debajo de la superficie.

Una conceptual ilustración del esquema de clasificación de residuos se presenta en la siguiente figura 7:

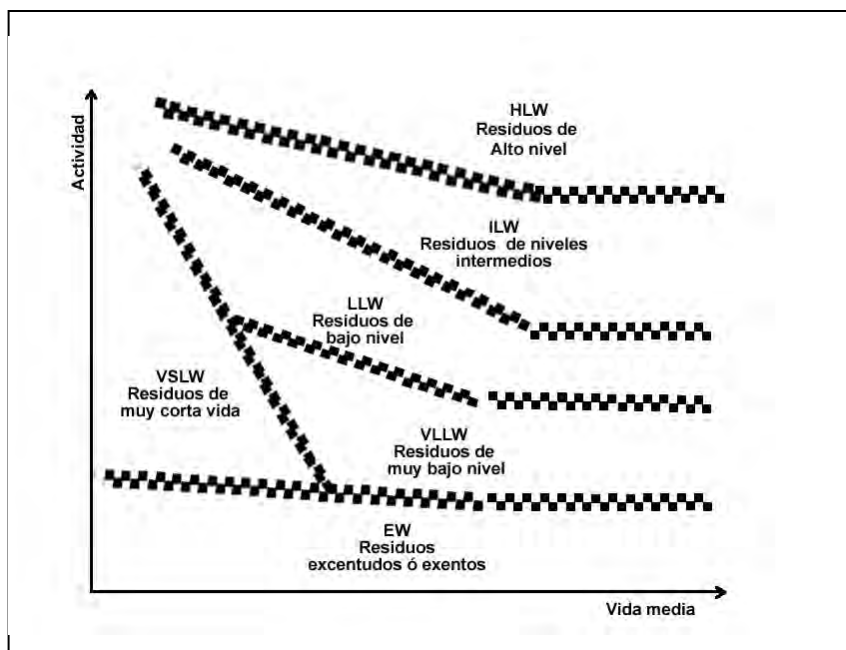


Figura 7. Clasificación de Residuos Radioactivos

2.1.3 Residuos de minas y de procesamiento de minerales con elevado contenido de NORM

La minería de uranio y torio operada para la producción de combustible nuclear, constituye la primera etapa del ciclo de combustible nuclear. Sin embargo, otros productos

radioactivos, tales como el radio, también pueden ser separados de minerales para una variedad de aplicaciones. La actividad minera conduce a la extracción de minerales suficientemente ricos que justifiquen su procesamiento, y también relativamente grandes cantidades de materiales que contienen uranio y torio en pequeñas cantidades cuyo procesamiento no es económicamente justificable. Los materiales minerales no sujetos a procesamiento constituyen los residuos y los relaves de mina que se acumulan generalmente en pilas usualmente en las proximidades de las minas. Los residuos y relaves de mina resultado de la minería de uranio y torio generalmente contienen niveles elevados de radionucleidos de ocurrencia natural y es necesario que sea gestionado como residuos radioactivos para propósitos de protección de la radiación y de seguridad.

Los minerales ricos en uranio y torio son separados y enviados a procesos de beneficio de minerales que generalmente implica chancado y procesamiento químico. Después de la liberación de uranio, los residuos (relaves) contienen un poco de radionucleidos padres de la cadena del elemento minado, pero contienen la mayor parte de sus productos de desintegración. Algunos de los hijos productos pueden ser más susceptibles al lixiviado y la emanación desde los relaves que desde el mineral original. Además, los relaves del procesamiento contienen significativas cantidades de químicos peligrosos, incluyendo metales pesados tales como cobre, arsénico, molibdeno y vanadio; estos necesitan ser considerados en los análisis de seguridad de las opciones de gestión planificadas.

Similares tipos y cantidades de residuos radioactivos conteniendo radionucleidos de ocurrencia natural también surgen de la extracción y/o procesamiento de otros materiales que pasan a ser ricos en materiales radioactivos de ocurrencia natural; estos materiales incluyen minerales de fosfatos, arenas minerales, algunas rocas conteniendo oro, carbón e hidrocarburos, y contienen radionucleidos de vida larga en relativamente concentraciones bajas. La concentración de los radionucleidos en esos flujos de residuos puede exceder a los niveles de excepción para el control regulatorio. En recientes años ha surgido un incremento en la conciencia de la necesidad de acción para reducir las dosis por la

exposición a dichos residuos (siempre referidos a NORN y TENORM) y en que los controles regulatorios son necesarios para asegurar la seguridad. Las características de estos residuos sin embargo, son suficientemente diferentes de las de otros residuos que consideraciones regulatorias específicas pueden ser requeridas. Aspectos de particular relevancia son los radionucleidos de larga vida presentes y los usuales grandes volúmenes derivados.

El esquema de clasificación anteriormente presentada cubre a aquellos residuos de la explotación y procesamiento minero metalúrgico, pero es necesario formular consideraciones específicas a sus propiedades especiales y enfoques regulatorios para su aplicación.

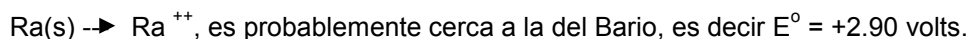
2.2.- FORMAS DE RADIO DE INTERES RADIOQUIMICO

2.2.1.- Radio Metálico

El metal Radio fue preparado por Curie y Debierne por electrólisis de una solución de cloruro de radio utilizando un cátodo de mercurio y un ánodo de platino – iridio. La amalgama resultante fue térmicamente descompuesta en una atmósfera de hidrógeno dejando un residuo de metal de radio puro. El metal también ha sido preparado por descomposición térmica de azida de radio, $\text{Ra}(\text{N}_3)_2$.

Cuando está recién preparado el metal de radio tiene un lustre blanco metálico brillante cambiando rápidamente a oscuro con la exposición al aire debido supuestamente a la formación de un nitruro. Químicamente el metal es altamente electropositivo. Reacciona rápidamente con agua produciendo hidrógeno y formando hidroxilo soluble. El calor de reacción se calcula aproximadamente en 9.0 Kcal /átomo gramo.

El Radio metálico tiene un punto de fusión de 700°C y un punto de ebullición de 1737°C. Tiene una gravedad específica de aproximadamente 5.0. El potencial de oxidación estándar para:



2.2.2.- Sales solubles de radio

Radio es un elemento alcalino térreo con propiedades químicas muy similares a las del Bario. Este elemento exhibe sólo un estado de oxidación. Debido a su alto carácter básico, el ión divalente no es fácilmente complejizado. Por lo tanto la mayoría de los compuestos de radio son simples sales iónicas blancas cuando están preparados recientemente, tornándose amarillo y posteriormente oscuro con el tiempo debido a la auto descomposición con radiación α .

El cloruro, bromuro y nitrato de radio son solubles en agua, pero su solubilidad decrece con el incremento de concentración de su respectivo ácido mineral. Cloruro y Bromuro de radio son menos solubles que las correspondientes sales de bario, pero el nitrato de radio es más soluble que el nitrato de bario. Estos compuestos son frecuentemente utilizados en la cristalización fraccional y en métodos de precipitación para la separación de bario y radio.

Hidróxido de radio es el más soluble de los hidróxidos de alcalinos térreos y más básico que el hidróxido de bario. Es más soluble que los hidróxidos de actinio y torio y puede ser separado desde estos elementos por su precipitación con amoniaco.

El cloruro de radio se cristaliza desde soluciones acuosas en la forma de un dihidratado, $\text{RaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, isomorfo con el $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. El Cloruro anhidro es preparado por calentamiento de bromuro de radio en una corriente de cloruro de hidrógeno seco ó por deshidratación de sulfato de radio en una corriente de aire seco a 300°C y luego conduciendo el sulfato seco a rojizo por calentamiento en una corriente de cloruro de hidrogeno y tetracloruro de carbono en un tubo de cuarzo. Tiene una densidad de 4.9 gr/cm³ y un punto de fusión de alrededor de 900°C. La solubilidad del cloruro de radio es 24.5

gramos por 100 gramos de agua, mientras que del cloruro de bario es de 30.7 gramos por 100 gramos de agua a 25°C. Esta diferencia en solubilidad es la base para la separación fraccionada de los dos elementos.

El Bromuro de radio cristaliza desde soluciones acuosas como un dihidratado isomorfo con el compuesto de bario $\text{BaBr}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

El Bromuro de radio puro funde a 728°C y se descompone a más altas temperaturas, formando un vidrio insoluble. La densidad de la sal anhidra es 5.78 gr/cm^3 . Es considerablemente más soluble que el cloruro, su solubilidad es 70.6 gramos en 100 gramos de agua. Aunque la diferencia entre las solubilidades de bromuros de radio y bario es menor que para los cloruros, los bromuros ofrecen un sistema más eficiente para la separación por cristalización fraccionada. Cuando la concentración de radio en la mezcla con el bario es 20 miligramos por kilogramo, un grado de cristalización fraccionada con bromuro es alrededor de dos por cloruros.

El Nitrato de radio es un compuesto blanco preparado más convenientemente disolviendo carbonato de radio en ácido nítrico. El compuesto es soluble en agua en un grado de 13.9 gramos por 100 gramos de agua. La solubilidad de nitrato de radio en solución acuosa decrece con el incremento de la concentración de ácido nítrico. La muy baja solubilidad de nitrato de radio en ácido nítrico 80% es útil en su separación de la mayoría de otros elementos.

2.2.3.- Sales Insolubles de Radio

2.2.3.1 Características de precipitación y coprecipitación

El Radio produce los mismos tipos de compuestos insolubles que el bario. Los más conocidos de estos se muestran en la tabla 13. En adición a esta lista, los fosfatos, oxalatos, y sulfitos coprecipitan con el correspondiente bario compuesto y son ellos mismos probablemente insolubles.

La mayoría de los compuestos de radio son más insolubles que los correspondientes compuestos de bario y son concentrados en el precipitado sobre una precipitación fraccionada de mezclas de bario – radio. Una notable excepción es el carbonato de radio, que es más soluble que el carbonato de bario y, por ello, se concentra en la fracción soluble (filtrado) cuando mezclas de carbonato de bario-radio son separadas fraccionadamente.

El Radio coprecipita con todos los compuestos de bario (y un poco menos extendido con la mayoría de los compuestos de estroncio y plomo) aún sin embargo la solubilidad de los productos de radio en sí mismos podrían no ser excedidos. Debido a que el Radio fue uno de los primeros elementos radioactivos utilizados en la investigación con trazadores, fue utilizado en el desarrollo de las leyes de coprecipitación.

Tabla 13 Compuestos Insolubles de Radio

Reactivo	Precipitado	Solubilidad en agua	Solubilidad en otros reactivos
$\text{SO}_4^{=}$	RaSO_4	$2.1 \times 10^{-4} \text{g}/100 \text{g}$ 20°C, S.P. = 4.25×10^{-11} , menos soluble que BaSO_4	Insoluble en ácido diluido, soluble en ácido sulfúrico concentrado, convertido a RaCO_3 por fusión con carbonato de sodio.
$\text{CrO}_4^{=}$	RaCrO_4	Muy Insoluble, menos soluble que BaCrO_4	Soluble en ácidos fuertes (>1N), insolubles en soluciones diluidas calientes de carbonato de sodio
$\text{CO}_3^{=}$	RaCO_3	Insoluble. Mas soluble que BaCO_3	Soluble en ácidos diluidos, más soluble que BaCO_3 en soluciones de carbonato de amonio
$\text{IO}_3^{=}$	$\text{Ra}(\text{IO}_3)_2$	0.176 g/l @0°C , 0.437 g/l @25°C 0.244 g/l @78°C , 0.705 g/l @100°C	
$\text{BeF}_4^{=}$	RaBeF_4	Probablemente menos soluble que BaBeF_4	
$\text{NO}_3^{=}$	$\text{Ra}(\text{NO}_3)_2$	13.9 g/100g	Insoluble en 80% HNO_3

2.2.3.2 Leyes de Coprecipitación

Cuando una sal de radio es coprecipitada con una sal de bario, hay dos maneras sistemáticas en que el radio puede ser distribuido en los cristales. Un tipo de distribución es expresada por la ley de distribución homogénea de Henderson y Kracek en que el ratio de la concentración de radio a bario en cristales precipitados es proporcional al ratio de las concentraciones en la solución final:

$$(Ra/Ba)_{\text{cristales}} = D (Ra/Ba)_{\text{solución}} \quad (1)$$

Donde D representa el coeficiente de distribución homogénea. Esta ley de distribución indica un estado de verdadero equilibrio termodinámico en la cual la fase sólida ha sido asimilada suficientemente para remover toda gradiente de concentración y es homogénea.

El segundo tipo de distribución está caracterizado por la ley de distribución logarítmica introducida por Doerner y Hoskings y expresada por la siguiente ecuación:

$$\text{Log} (\text{total Ra} / \text{Ra en solución}) = \lambda \text{Log} (\text{total Ba/Ba en solución}) \quad (2)$$

Donde λ representa el coeficiente de distribución logarítmica. En este caso un estado de verdadero equilibrio termodinámico existe en todo momento entre la solución y una infinitesimal capa de superficie sobre el cristal (pero no con el cristal como un todo, que conserva una gradiente de concentración radial). Las leyes de distribución son útiles en la selección de un método práctico para la separación fraccionada de bario y radio. Coeficientes de distribución mayores a la unidad indican que el radio está siendo concentrado en el precipitado, mientras que aquellos menores a la unidad indican concentración en el filtrado.

En la selección de un eficiente portador para trazadores radioactivos, un material sería seleccionado cuando el coeficiente de distribución (sea λ ó D) es no menos de 1.

El sulfato de Radio es el más insoluble de los sulfatos alcalinos térreos y probablemente el más insoluble compuesto de radio conocido. Su solubilidad es 2.1×10^{-4} gramos por 100 mililitros de agua. Por esta razón, precipitación como sulfato es una práctica común para la recuperación de radio, particularmente con la adición de portadores bario. Precipitación es rápidamente realizada por adición de ácido sulfúrico diluido a la solución de un compuesto de radio soluble. Sulfato de radio puede ser deshidratado completamente por calentamiento en aire seco a 300°C . El compuesto es soluble en ácido sulfúrico concentrado, pero precipita en una dilución del ácido. Es convertido en carbonato de radio por fusión con

carbonato de sodio (una técnica frecuentemente utilizada para la disolución de sulfatos de bario conteniendo radio, debido a que los carbonato de bario-radio resultante son solubles en cualquier ácido mineral diluido). Sulfato de radio es reducido a sulfuro por ignición con carburo de calcio, calcio hidratado, y carbón. El sulfuro resultante es soluble tanto en agua como en ácidos diluïdos.

El sulfato de estroncio coprecipita radio en una manera muy similar al de sulfato de bario pero algo menos completo. El sulfato de plomo es moderadamente un buen portador de radio. La coprecipitación de radio en sulfato de calcio es pobre. La coprecipitación de radio con sulfato de potasio, sulfato de rubidio y sulfato de amonio vía cristales mixtos anómalos también han sido observados.

El cromato de radio es un compuesto amarillento semejante al cromato de bario. Es precipitado añadiendo cromato soluble a una solución de sales de radio. El cromato de radio es menos soluble en la mayoría de ácidos diluïdos que el cromato de bario, pero más soluble que el cromato de plomo. El radio es moderadamente bien precipitado por cromato de plomo y cromato de plata en presencia de un exceso de iones cromato pero es pobremente coprecipitada en presencia de un exceso de iones del metal respectivo.

Los carbonatos de bario y radio no formarían cristales mixtos isomorfos debido a la conversión morfotrópica de sus estructuras resultantes donde el radio del ión de radio es más grande que el radio del ión bario. Mientras el carbonato de bario tiene una estructura similar a la de la aragonita, el carbonato de radio, de acuerdo a postulados de Nikitin, tendría una estructura similar a la del nitrato de rubidio. Nikitin determinó las solubilidades de los carbonatos de radio y bario a temperatura ambiente en una solución concentrada de carbonato de amonio y cloruro de amonio, y encontró que el carbonato de radio es alrededor de 10 veces más soluble que el carbonato de bario. La diferencia en solubilidad es mayor que lo usualmente encontrado para la mayoría de los compuestos de bario y radio.

Consecuentemente a estas características de precipitación y coprecipitación y en vista de su gran insolubilidad, el sulfato de radio es el compuesto menos peligroso biológicamente que la mayoría de los compuestos de radio.

2.2.5 Quelatos complejos de radio

El Radio tiene la menor tendencia de todos los metales alcalinos térreos a formar iones complejos. Las constantes formaciones de complejos de radio que han sido medidas están dadas en la tabla 13a. Los complejos están dispuestos en orden decreciente de estabilidad. En cada caso se encontró radio en la forma compleja 1: 1 con el agente complejizante. La fortalezas de los diversos complejos fueron determinados por la medición de la distribución de radio entre una resina de intercambio catiónico, tal como Dowex 50, y una solución con o sin el agente complejizante. Incluidos también en la tabla 13a están las constantes de formación para algunos pocos complejos de bario determinados por los mismos investigadores bajo condiciones idénticas a aquellas utilizadas para los complejos de radio. Comparación de las constantes indica que los complejos de bario son más fuertes que los del radio.

Un anión complejo de radio, $[\text{RaA}]^{-2}$, con sal disódico de ácido de etilendiaminotetraacético (EDTA) es formado en pH 5.5 a 6.9. Pueden ser detectados en solución formas no complejas debajo de pH 4.5, mientras que a pH 5.5 iones no libre de radio. Un complejo aniónico de nitrilotriacetato $[\text{RaX}]^{-}$ es formado a pH 6-8.

No se conoce algún complejo de radio con Tenoil trifluoro acetona (TTA). Debido al carácter altamente básico del ión de radio, un complejo podría sólo existir en un muy alto pH. Sin embargo, la extracción desde soluciones acuosas de TTA con valores de pH controlado con una solución de benceno ha sido usada para separar radio de actividades de su descendencia, incluyendo actinio, torio, polonio, plomo, bismuto y talio. El radio permanece completamente en la fase acuosa, todos los otros son extraídos dentro de la fase orgánica en un pH característico del particular elemento.

Tabla 13 a- Complejos de Radio de algunos agentes complejizantes

Agente	Log K		Fuerza Iónica
	Radio	Bario	
EDTA	7.12	7.69	--
Acido Nitriolotriacético (NTA)	5.75	6.67	--
Acido cítrico	2.36	2.54	0.16
Acido sulfosalicílico	1.90	--	0.16
Acido oxaloacético	1.80	--	0.16
Acido fumárico	1.60	--	0.16
Acido tartárico	1.24	1.67	0.16
Acido succínico	1.0	--	0.16
Acido málico	0.95	1.36	0.16
Acido malónico	0.95	--	--
Acido pirúvico	0.89	--	0.16
Acido aspártico	0.86	--	0.16

2.2.6. Extracción de radio dentro de solventes orgánico

Los compuestos de radio tienen muy baja solubilidad en solventes orgánicos. La insolubilidad de compuestos de radio en solventes orgánicos es frecuentemente la base para la separación de radio de otros elementos. Por ejemplo, Häissinsky separó torio y actinio del radio por el tratamiento de sus nitratos con alcohol puro. Los nitratos de torio y actinio se disolvieron, pero no los de radio.

2.2.7.- Comportamiento de Radio en Intercambio Iónico

Trazas de cantidades de radio pueden ser separadas del bario y de otros elementos alcalinos térreos por intercambio iónico. Aunque las cantidades de radio separadas por intercambio iónico sean miligramos, resulta una dificultad la radiactividad causada por una

resina al quebrarse (usualmente un poliestireno sulfonado entrecruzado con divinilbenceno, tales como Dowex 50 o Amberlite IR -120).

Intercambio Catiónico.- Diamond investigó el efecto de concentración de ácido hidrocórico sobre el coeficiente de distribución, D, de alcalinos térreos con la resina Dowex 50. El coeficiente de distribución fue definida como sigue:

$$D = \frac{\text{Fracción de alcalinos térreos / gramo de resina}}{\text{Fracción de alcalinos térreos / mililitro de solución}}$$

Los datos son mostrados en la Figura 8. A mayor coeficiente de distribución mayor es la atracción por la resina.

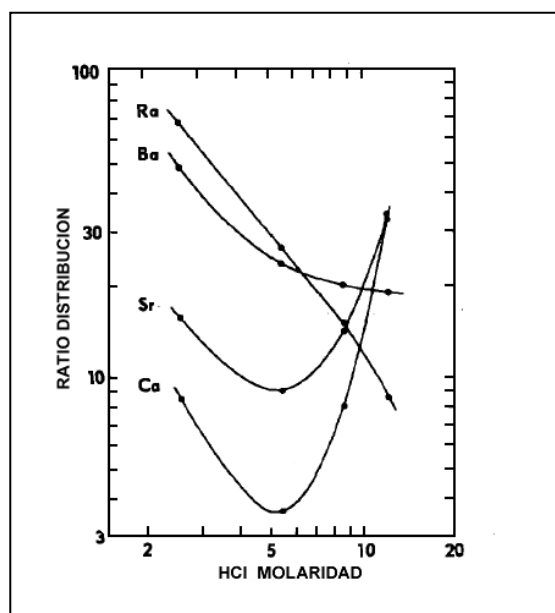


Fig 8.- Variación de ratios de distribución de iones de alcalinos térreos, Ra, Ba, Sr y Ca en Dowex 50 (10 -12 % DVB) con la variación de concentración de ácido clorhídrico como eluente.

En ácido clorhídrico, la elución del calcio sería primero de una columna y el radio después, pero en ácido hidroc্লórico concentrado produce el orden inverso de la elución.

En HCl diluido el orden de elución es el mismo que el orden de decrecimiento de radios iónicos hidratados, así, el ión con mayor hidratación está ligado con menor estrechez y será eluido primero. De esta manera el orden es $\text{Ca} > \text{Sr} > \text{Ba} > \text{Ra}$. Cuando la concentración de HCl se incrementa, D decrece para todos los iones. El decrecimiento para el radio es completamente uniforme con la concentración de HCl. Aún mayores concentraciones de HCl causan deshidratación de los iones hidratados resultando en un incremento en capacidad de adsorción y un mínimo en la curva para el calcio y estroncio en aproximadamente 6M HCl. Sin embargo el efecto es menos para el bario, su coeficiente de distribución es mayor que del radio en 9M HCl. En 12M HCl el orden de elución es revertido del que ocurre en 3M HCl, de esta manera, $\text{Ra} > \text{Ba} > \text{Sr} > \text{Ca}$.

Milton y Grummitt¹¹ separaron radio de alcalinos térreos y magnesio en una columna de Dowex 50 por elución con 1.5 M lactato de amonio a pH 7 y a 78°C. Una separación cuantitativa de todos los elementos fue posible en pocas horas usando 0.25 gramos de resina por miliequivalente de muestra. Una típica curva de elución es mostrada en la Fig 9. Lactato de amonio fue considerablemente más eficiente que el ácido clorhídrico como agente para la elución.

Tompkins separó cantidades de microgramos de radio desde miligramos de bario y estroncio por elución cromatográfica sobre una columna de DOWEX 50 con 0.5 M de solución de citrato de amonio a pH 7.8. Se logró la separación completa. Radio fue elucido de columna después que el bario y estroncio. Para la separación de miligramos de radio y bario, 0.32 M de citrato de amonio a pH 5.6 es más satisfactorio eluyente desde el punto de vista tanto del coeficiente de separación y de la liberación para precipitación dentro de la columna. Mezcla que contienen alrededor de 4,000 partes de bario por cada parte de radio fueron separadas con una simple elución de la columna de Dowex 50.

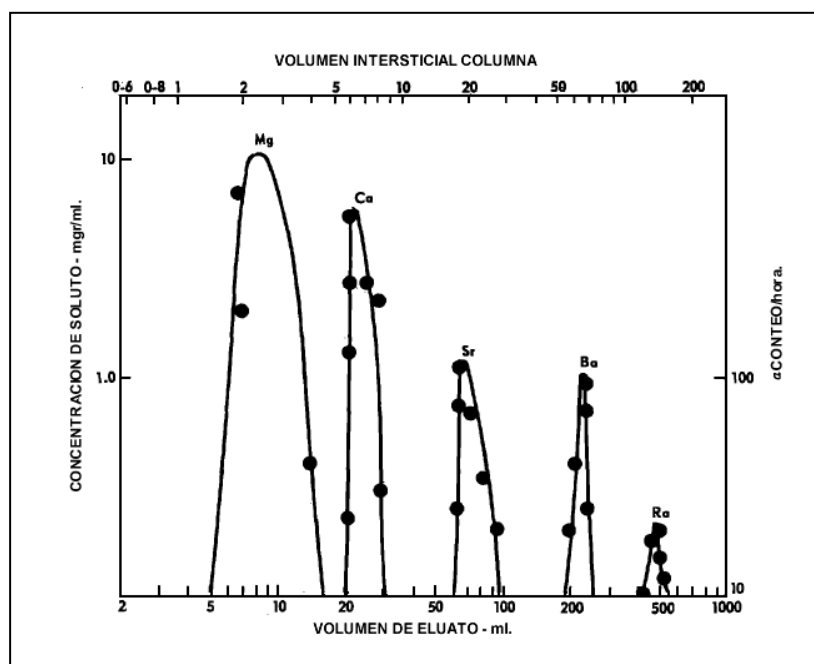


Fig.9 La separación de magnesio, calcio, estroncio, bario y radio con lactato de amonio como eluyente 1.5 M a pH 7.1 y columna 1x8 cm, velocidad del flujo 1.0 ml/minuto, T=78oC.

Radio ha sido separado desde bario por elución cromatográfica (desde una columna de Dowex 50) con acetato de amonio y EDTA. La separación desde actinio puede ser llevada a cabo por elución con ácido oxálico al 70 % a 80°C ó por elución con ácidos minerales.

Intercambio Aniónico.- La capacidad de adsorción de los alcalinos térreos sobre Dowex 1 desde una solución de citrato de amonio se incrementa en el orden $Ra < Ba < Sr < Ca$. Los coeficientes de distribución decrecen con el incremento de la concentración de citrato. Similar orden para la absorbilidad de los alcalinos térreos fue observado desde una solución de EDTA conteniendo cloruro de amonio como electrolito de soporte. La constante de estabilidad para el complejo de radio EDTA fue estimado, desde información de intercambio anionico, en $10^{7.4}$ que está de acuerdo al valor reportado en la Tabla 13a.

Debido a que el radio no forma un anión policloro no es adsorbido desde ácidos hidroclicóricos fuertes por Dowex 1. Por esta razón puede ser separado desde esos elementos que hacen formas aniónicas de policloro complejas (entre estas, uranio, polonio, bismuto, plomo, y proctatinio) por intercambio anionico en Dowex 1 desde fuertes soluciones de acido hidroclicórico. Radio no es adsorbido y permanece cuantitativamente en la solución efluente.

CAPITULO III

CONSIDERACIONES AMBIENTALES

3.1.- CONSIDERACIONES AMBIENTALES DEL RADIO

3.1.1 Consideraciones de efectos ambientales del Radio

El efecto de los elementos radioactivos en el medio ambiente no fue considerado sino hasta después de la segunda guerra mundial. Con la escalada de ensayos de armas nucleares, los investigadores comenzaron a rastrear el destino de ^{90}Sr y ^{131}I en la cadena alimenticia. Sin embargo en los estudios del medio acuático, el radio fue considerado simplemente como un radionucleido de ocurrencia natural con pequeños impactos. Es recién en los años 50 que se trabajó en los problemas de la contaminación de agua por residuos del procesamiento de minerales de uranio. En esos estudios el Ra fue identificado como un residuo importante que ocurre en los desechos, relaves y desmontes que se disponen alrededor de los centros de procesamiento de minerales de uranio y que pueden depositarse en los ríos a niveles peligrosos. El radio tiene un protagonismo en los estudios ambientales sobre minería de uranio, siendo sus vías a través de la biósfera un tema clave de investigación.

3.1.2 Distribución en Acuíferos

- Agua Subterránea

El Radio en aguas subterráneas puede originarse desde fuentes naturales como resultado de la interacción de agua subterránea con materiales como rocas, suelos, cuerpos minerales etc. que contienen radio. Puede originarse también indirectamente por la explotación de minerales radioactivos como uranio, torio, etc., en el proceso de generación de combustible nuclear. La radioactividad puede presentarse además en otros minerales comerciales como fosfatos, apatito, cobre, oro, lignita, hulla, bauxita, etc., debido a la presencia de uranio y sus hijos de larga vida como ^{226}Ra , ^{230}Th , ^{210}Pb , ^{210}Po , etc. La minería y procesamiento de estos minerales para la recuperación de metal, pueden aumentar los niveles de radio en el medio ambiente por encima de los valores regulares. En el caso de depósitos de mineral sin explotar la liberación del radio desde los minerales se produce por la lixiviación debido a las aguas subterráneas, incorporándose el radio en éstos flujos de agua y en los acuíferos. Manantiales geotérmicos son considerados otra fuente natural de radioactividad, conteniendo entre otros radionucleidos al ^{226}Ra y ^{222}Rn .

Los residuos radioactivos producto del procesamiento de minerales y de otros procesamientos industriales, aunque podrían no caracterizarse por altas actividades específicas, representan una principal preocupación debido al aporte de radio en los efluentes de los residuos. Si su control no es eficiente, la mayoría del ^{226}Ra disuelto se encaminaría por alguna vía llegando a los arroyos cercanos. Aún cuando los embalses de relaves están destinados al control ambiental, el radio puede llegar a aguas subterráneas por la filtración directa de los efluentes del embalse. Además de los relaves producto de la lixiviación, el agua de lluvia y su percolación hacia sistemas de aguas subterráneas pueden elevar sus niveles de radio.

- Agua Superficial

Las aguas superficiales a diferencia de las subterráneas son receptores inmediatos de los escurrimientos sobre la tierra, de efluentes industriales y municipales, de residuos de la aplicación de fertilizantes y pesticidas en la agricultura, etc. Al mismo tiempo son fuente ilimitada para el uso humano como en suministros de agua potable, en la agricultura, industria, transporte, recreación, etc. Con el crecimiento de población, la masiva urbanización e industrialización se han incrementado la polución en muchas vías de agua con una variedad de cargas contaminantes y materiales tóxicos.

Las corrientes superficiales juegan un rol vital en el ciclo biogeoquímico de muchos elementos esenciales y tóxicos del medio ambiente, por ello es esencial su consideración en las evaluaciones ambientales del procesamiento de minerales de uranio, en particular sobre el radio en efluentes.

- Sedimentos fluviales

En un entorno de flujo natural, muchos elementos disueltos, incluyendo algunas trazas de metales tóxicos, tienden a asociarse entre ellas mismas en la fase de partículas por un proceso de sorción sobre los materiales particulados asentados o en suspensión, normalmente presentes en las corrientes fluviales. Los mecanismos por los que se lleva a cabo pueden definirse en general como procesos de adsorción, intercambio, y coprecipitación. La rapidez y eficiencia con que se lleva lugar dependen, aparte del comportamiento físico químico del elemento en cuestión, en gran medida de la caracterización de las partículas existentes en las condiciones naturales de las corrientes. En general las partículas del flujo pueden categorizarse en detríticos, autógenos y biógenos, siguiendo su origen; y bajo condiciones del flujo naturalmente, cada uno de los tipos de material sedimentado estarán presentes en varias proporciones, mostrando una cierta capacidad de sorción para un elemento dado. Una suma total de su capacidad para la captura de un específico elemento es presentada como un factor K_d del entorno del flujo estudiado, que es el ratio de la concentración del elemento en el material particulado y en el agua.

No obstante que en la mayoría de los cuerpos de agua hay un cierto grado de equilibrio entre el material disuelto y particulado, es de considerable importancia un estudio de la partícula asociada a un elemento de interés a fin de entender la naturaleza, comportamiento y movimiento de ese elemento. En el caso del radio, la experiencia general ha visto, cercano a operaciones de explotación y procesamiento de uranio, que sedimentos de corrientes cuentan con una gran fracción de radio en el entorno del flujo. Los relaves del mineral producto de la recuperación de uranio son depositados en embalses que con el curso del tiempo puede generar una gradual filtración de ^{226}Ra y de otros radios tóxicos que fluyen dentro de corrientes cercanas tanto en forma disuelta como en suspensión. El material finamente suspendido rico en Ra, comparado al grueso de la fracción, sedimentará eventualmente con el curso del tiempo en los tramos inferiores de los ríos. El radio presente inicialmente en estado disuelto también tiende a adsorberse sobre partículas suspendidas o asentadas, y bajo las condiciones de la mayoría de las corrientes naturales, esta se lleva a cabo muy eficazmente, haciendo que los sedimentos con radio alcancen entornos acuáticos mayores.

- Medio Biótico

En el contexto ecológico y con referencia a la exposición de una población, en el ambiente acuático la fase de sedimentos ofrece un medio para la transferencia de radio a la cadena alimenticia. Los ambientes acuáticos con sedimentos en el fondo ofrecen un ideal habitat y requerimientos de alimento para la biota acuática tales como almejas, cangrejos, camarones y ciertos tipos de peces. El grado y estado de enriquecimiento de radio en el sedimento puede esperarse que se vea reflejado en las concentraciones de radio en los tejidos de esos organismos.

Debido a la similitud entre el comportamiento químico del radio y del calcio, el radio se metaboliza fácilmente en sistemas biológicos. Además las finas suspensiones en corrientes de agua, particularmente aquellas que son floculadas, tienden a adsorberse en las plantas

que crecen en la corriente. La captura de radio sucesivamente en la cadena biológica puede conducirlo hasta el ser humano.

3.2.- TOXICOLOGIA

Cuando un químico radioactivo es liberado desde un área grande tales como una planta industrial, o de un recipiente tal como un tambor o botella, ingresará al medio ambiente como una emisión química radioactiva. Esta emisión, también llamada liberación, no siempre desemboca en una exposición. Se puede estar expuesto a un químico radioactivo cuando se entra en contacto con el químico solo o con la sustancia que lo contiene. Se puede estar expuesto al respirar, comer, tomar el contenido de la sustancia química radioactiva, o por contacto con la piel. También puede ocurrir exposición al estar cerca a concentraciones que se encuentran en lugares con residuos peligrosos ó en accidentes industriales.

Al estar expuesto a una sustancia peligrosa tal como radio, muchos factores determinarán si ocurrirán efectos tóxicos a la salud, así como los tipos y severidad de esos efectos. Estos factores incluyen la dosis, la duración de exposición, la ruta o vía por la que son expuestos (respiración, digestión ó contacto de piel), otros químicos con la que son expuestos, y las características individuales de cada persona como edad, sexo, estado nutricional, estilo de vida, rasgos familiares, y estado de salud.

El radio ha sido encontrado en muy bajos niveles en el suelo, agua, rocas, carbón, plantas, y alimentos. Una típica cantidad podría ser picogramos de radio por gramo de suelo o roca. Cada isotopo de radio libera radiación en su propia tasa, así el radio 226 libera la mitad de su radiación en alrededor de 1,600 años.

Cuando el radio se decae se divide en dos partes. Una parte es llamada radiación, y una segunda parte el llamado hijo (nucleido). El hijo, como el radio, no es estable; y también se divide en radiación y otro hijo. Las divisiones continúan hasta que se forma un hijo estable

no radioactivo. Durante el proceso de decaimiento, son liberados radiaciones alfa, beta y gamma. Las partículas alfa pueden viajar sólo una corta distancia y no pueden hacerlo a través de la piel. Partículas beta pueden penetrar a través de la piel, pero no pueden ir a través de todo el cuerpo. La radiación gamma sin embargo, puede ir a través de todo el cuerpo. En consecuencia hay muchos productos decaídos que resultan de la desintegración del radio.

Debido a que el radio está presente en el ambiente circundante, usualmente en bajos niveles, siempre existe exposición a pequeñas cantidades de radiación que son liberadas en el entorno. Exposición a altos niveles de radiación por radio es posible en un área donde es liberado debido a combustión de carbón u otros combustibles, o si se ingiere agua potable de una fuente que es alta en radio naturalmente, como un pozo profundo, o desde una cercana fuente de residuos radioactivos dispuestos en el lugar.

Los niveles de radio en agua para beber son usualmente menores que un picocurie por litro de agua. Las mayores fuentes de exposición al radio son por el consumo de agua y alimentos. De los radionucleidos que se encuentran en la naturaleza, el radio es considerado uno de los más importantes debido a su amplia ocurrencia en agua subterránea, y debido a que, como el calcio, es retenido en el tejido óseo. Cáncer al hueso es mayor riesgo en la salud por la exposición al radio¹².

Niveles de exposición ocupacional por radio han sido difíciles de analizar por los círculos de investigación mundial, quienes estiman que los trabajadores son laboralmente expuestos al radio a través de la minería y procesamiento de uranio, simultáneamente a las exposiciones de uranio, torio y radón por inhalación y probablemente exposición dérmica. Nielson y Rogers (1981) sugieren que la exposición a inhalación durante operaciones de minería y procesamiento de uranio, que involucra, chancado, clasificación, o voladuras, son las rutas más significativas de exposición. Existe también alguna preocupación por la ingesta de polvo en plantas de procesamiento (Dixon 1985). Se ha sugerido también que la

inhalación de emisiones fugitivas desde relaves de mina podrían ser localmente significativas (Ruttenber et al. 1984).

3.2.1 Vías corporales de ingreso de radio

El radio puede entrar al cuerpo por medio de la respiración e ingesta. No se sabe si la piel la puede absorber. A través de la respiración una parte del radio puede permanecer en los pulmones por meses, pero gradualmente entrará al torrente sanguíneo llegando a todas partes del cuerpo, especialmente a los huesos.

Durante meses después de la exposición, muy pequeñas cantidades abandonan el cuerpo diariamente, a través de las heces y la orina. Cuando se ingiere el radio a través de la comida o bebida, el cuerpo eliminará gran parte de esta sustancia química (alrededor del 80%) inmediatamente a través de las heces. El otro 20 % entrará al torrente sanguíneo a través del cual llegará a todas partes del cuerpo, especialmente a los huesos. Parte de este radio se excretará a diario por las heces y la orina.

3.2.2 Afectación a la salud

No existe clara evidencia de que la exposición prolongada al radio, a los niveles en que se presenta normalmente en el medio ambiente (por ejemplo 1 pCi de radio por gramo de tierra), cause efectos nocivos a la salud. Sin embargo, la exposición a niveles altos de radio, por períodos prolongados, puede causar efectos dañinos como anemia, cataratas, fractura de dientes, cáncer (especialmente en los huesos) y muerte. Algunos de los efectos pueden tardarse años en aparecer y se deben principalmente a la radiación gamma. El radio emite radiación gamma que puede desplazarse por el aire a distancia bastante largas. Por lo tanto, hallarse cerca de algunos de los sitios de desechos en donde se puede encontrar el radio a altos niveles puede ser peligroso para la salud.

3.2.3 Niveles de exposición para efectos nocivos a la salud

La Agencia para sustancias tóxicas y registro de enfermedades de los Estados Unidos señala que se desconoce la relación entre cantidad de radio al que se está expuesto y el

tiempo necesario para provocar efectos a la salud. Aunque no se sabe con certeza qué niveles de exposición al radio aumentan las probabilidades de producir efectos nocivos para la salud, si se sabe que a mayor cantidad total de exposición al radio, mayor será la probabilidad de contraer una de las enfermedades mencionadas anteriormente.

La agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (EPA), ha establecido como límite para el agua potable una concentración de 5 picocuries por litro (5pCi/lt) para el ^{226}Ra y el ^{228}Ra (combinados).

La EPA también ha establecido un límite para las concentraciones de ^{226}Ra en las colas de procesamiento de uranio y torio de 5 picocuries por gramo en los primeros 15 centímetros del suelo y 15 picocuries por gramo para suelos más profundos.

3.3.- DETERMINACION DEL CONTENIDO DE RADIO

3.3.1 Técnicas de Medición de Radio

3.3.1.1 Espectrometría Alfa

La espectrometría alfa puede ser descrita como el registro de energía de partículas alfa emitidas en la forma de un pulso de alta distribución. Los pulsos son creados en un volumen sensible del detector que puede ser gaseoso, líquido o sólido, y registrados después de amplificación electrónica. Aunque la radiación alfa exhibe energías discretas la interacción entre la partícula alfa y el detector está sujeta a las variaciones estadísticas que causa la emergencia de un pico ampliado en lugar de una línea discreta. Comúnmente los tipos de detector utilizados son cámaras de ionización, contadores proporcionales, contadores de semiconductores y de centelleo.

La actividad de un radionucleido desconocido es determinada generalmente en relación a un estándar con actividad conocida. Para la determinación de la eficiencia del detector un estándar deberá ser preferiblemente preparado de un radionucleido similar y medido bajo las mismas condiciones instrumentales.

3.3.1.2 Espectrometría Gamma

La espectrometría gamma es un conveniente método no destructivo que permite la determinación simultánea de muchos radionucleidos en una muestra bulk, sin la necesidad de complicadas separaciones radioquímicas que consumen tiempo, como se lleva a cabo para la espectrometría alfa. Sin embargo está limitada por las probabilidades de débiles emisiones de muchas líneas de emisión potencialmente útiles, la relativamente pobre eficiencia de los detectores de germanio de alta pureza (HPGe) sobre un amplio rango de energía, la difícil tarea de calibrar con precisión la eficiencia del detector, y la necesidad de evaluar efectos de auto absorción.

La espectrometría gamma se basa en la generación de un pulso electrónico, proporcional en magnitud a las emisiones de rayos gamma producido por el decaimiento radioactivo del material radioactivo a ser medido. Cada material radioactivo que emite radiación gamma tiene una huella digital que puede ser utilizado para identificar cuantitativamente el radionucleido presente, y para establecer cuantitativamente la concentración de actividad del material (hay un numero de procesos de decaimiento donde no se produce radiación gamma, esos radionucleidos no pueden ser medidos directamente por espectrometría gamma).

3.3.1.3 Espectrometría de centelleo líquido

La medición de radio con la aplicación de espectrometría de centelleo líquido empezó en los años 1960, aplicando técnicas de conteo a la medición de ^{226}Ra en muestras de agua natural. La técnica es siempre utilizada para la determinación de isótopos de radio en muestras ambientales, especialmente en líquidos. La espectrometría de centelleo líquido puede proporcionar alto flujo de muestras, y aceptable limite de detección para varios isótopos de radio. Varios métodos de preparación de muestras diferentes pueden ser aplicados, permitiendo el análisis de una variedad de muestras. El método de espectrometría de centelleo líquido para determinación de radio puede ser dividido en procedimientos donde no se lleva a cabo la preparación de la muestra (no se añade líquido

centellante), o la muestra es simplemente mezclada con un coctel inmiscible de agua (como una muestra de dos fases, usualmente solo ^{226}Ra puede ser medido vía ^{222}Ra y su progenie), o con un coctel miscible (como una muestra homogénea o semi homogénea para ^{226}Ra y ^{228}Ra). Tales métodos se pueden utilizar sólo para las muestras con actividad relativamente alta o el tiempo de conteo debe ser bastante largo.

3.3.1.4 Espectrometría de Masas

En espectrometría de masas, especies ionizadas y descompuestas de una muestra son distribuidas por medio de un campo eléctrico y/o magnético en el analizador electrostático o magnético de acuerdo a sus masas iónicas específicas (masa/carga). Espectros de masas son obtenidos mediante la detección de los haces de iones en diferentes posiciones (o en la misma posición pero diferentes campos magnéticos) correspondientes a diferentes masas de iones. Las partes principales de un espectrómetro de masa son las fuentes de iones para la excitación e ionización de la muestra, un simple o doble analizador por dispersión de haces de iones, y el dispositivo de registro para la detección de la distribución de masa.

Los métodos de espectrometría de masas, que son utilizados para la determinación de isótopos de elementos, también han sido desarrollados para la determinación de radionucleidos relativamente de larga vida (generalmente tiempo de vida media más de 25 años). En estos métodos, los átomos del radionucleido de interés son directamente detectados.

Entre los diferentes isótopos de radio, los de más larga vida ^{226}Ra (1600 años), se han determinado por varios métodos de espectrometría de masas. Aunque el radio ^{228}Ra tiene una relativamente corta vida media (5.75 años) su determinación por espectrometría de masas también ha sido ocasionalmente reportado.

Las principales ventajas de métodos de espectrometría de masas son la alta sensibilidad y corto tiempo de análisis, típicamente de algunos minutos. Procedimientos de preconcentración y separación radioquímica son usualmente inevitables, pero los tiempos

de proceso son típicamente más cortos que en el caso de métodos radiométricos debido a los pequeños tamaños de muestras.

3.3.2 Criterios para selección de métodos

La selección del método para análisis de muestras del medio ambiente debe ser realizada considerando los requerimientos del usuario y de las regulaciones legales que definen los contenidos de isótopos de radio. La más importante tarea para cada análisis es escoger el más apropiado y adaptado procedimiento analítico para el análisis. La determinación del método debe ser elegida tomando en cuenta los siguientes parámetros:

- El objetivo del análisis;
- El tipo de muestra, incluyendo la matriz de la muestra;
- El radio isotopo a ser determinado;
- Concentración prevista de determinados isotopos de radio;
- Costos.

Cuando una determinación es llevada a cabo para analizar el peligro de radiación de trabajadores o población, la fiabilidad de los resultados y el análisis de todos los radionucleidos claves es de importancia. Es importante también asegurar se ha conducido una validación adecuada del método, y cuando sea conveniente, se debe cumplir una certificación del método bajo estándares internacionales. Cuando las mediciones son realizadas sólo con propósito de investigación, la elección puede basarse en las necesidades del usuario.

Usualmente las concentraciones de radio en muestras ambientales son muy bajas por lo tanto es necesario una pre concentración y preparación química para tales muestras, a pesar de que algunas mediciones están realizadas muy cerca al límite de detección.

Es evidente entonces que existe un número disponible de técnicas para la determinación de isótopos de radio en muestras ambientales.

3.4.- REMOCION DE RADIO EN MEDIO ACUOSO

3.4.1 Procesos de remoción de Radio en sistemas de agua potable

La investigación científica y el desarrollo tecnológico mundial en países desarrollados han impulsado desde hace más de 60 años programas de evaluación sobre la exposición de sus poblaciones a radiación ionizante. Estos estudios se han realizado con el fin de establecer medios de control necesarios para proteger la salud pública y seguridad. Bajo este enfoque, se han promovido investigaciones acerca de las fuentes de radiación natural y sus asociaciones con el radionucleido Radio dentro de los sistemas de abastecimiento de agua potable con el fin de establecer las eficiencias en los procesos de tratamiento de agua en la remoción de este radionucleido, que como se sabe, por su presencia en suelos y rocas, pueden encontrarse en aguas subterráneas y superficiales.

Tomando como referencia las normas de la Agencia de Protección del Medio Ambiente de los Estados Unidos de Norte América (EPA), sobre los radionucleidos en Sistemas de Agua Comunitario (agua potable), se presenta en los siguientes cuadros los Niveles de Contenido Máximo (MCLs) de radionucleidos en el agua de consumo humano, y las opciones de tratamiento listado por la EPA. Las opciones de tratamiento se definen en dos categorías: BATs (Best Available Technology) para las tecnologías y técnicas de tratamiento validados por la EPA después de una evaluación de eficacia bajo condiciones de campo y no solo de laboratorio; y los SSCTs (Small System Compliance Technology) para tecnologías que han sido federalmente aprobadas para sistemas de abastecimiento en comunidades de menos de 10,000 personas y que satisfacen los niveles de contenido máximo.

Tabla 14.- Niveles de Contenido Máximo de Radionucleidos – EPA - USA

Radio combinado 226 y 228	5 pCi/lit
Uranio	30 µgr/lit
Actividad de partícula Alfa	15 pCi/lit
Radioactividad partícula beta y fotón	4 mrem/año

Tabla 15 Aplicabilidad de tecnologías de tratamiento de agua – EPA –USA

Tecnología Tratamiento	Categoría	Capacidad de Tratamiento				Fuente de agua (subterránea-superficial)
		Ra	U	Alfa (G)	Beta (B)	
Ablandamiento con cal	BAT-SSCT	X	X			Todas
Intercambio Iónico -IX	BAT-SSCT	X	X		X	Subterráneas
Osmosis inversa - OR	BAT-SSCT	X	X	X	X	Superficial con pre filtración
Filtración con arena verde	SSCT	X				Subterráneas
Co – precipitación con Sulfato de Bario	SSCT	X				Subterráneas con adecuada calidad de agua
Adsorción en Oxido de Manganeso Hidratado	SSCT	X				Todas subterráneas
Activación de Alúmina - AA	SSCT		X			Todas subterráneas
Coagulación - Floculación	BAT-SSCT		X			Amplio rango de calidades
Electrodialisis/Electrodialisis Inversa	SSCT	X				Todas subterráneas

3.4.2 Principales Sistemas de remoción de Radio en sistemas de agua potable subterráneas

Los sistemas de trabajo principalmente operados para la remoción de radio, según reportes de la Water & Wastewater International, involucra los métodos de co-precipitación, intercambio iónico y adsorción. Se señala que también el método de osmosis inversa remueve radio pero que por lo general va a generar flujos de aguas residuales del 15 a 20%.

Dado que la reducción de radio en el agua se traduce en el radio concentrado en los residuos, la disposición de estos residuos es una preocupación central. Si bien cada una de las tecnologías de tratamiento disponibles tiene características únicas, los sistemas de tratamiento suelen ser seleccionados en base a la capacidad de una planta de eliminar los residuos con el radio concentrado.

Remoción de Radio a través de Co- precipitación con HMO

(Oxido de manganeso hidratado)

Medios filtrantes como arena verde o dióxidos de manganeso son generalmente utilizados en la remoción de manganeso y hierro, pero se observó hace muchos años que estos filtros fueron capaces de remover radio. Dado que el radio se une rápidamente al dióxido de manganeso, con la adición de óxido de manganeso hidratado (HMO) es posible co precipitar radio durante la remoción de manganeso. Durante la co precipitación HMO, se añade óxido de manganeso preformado, que es luego filtrado a través de un sistema estándar de remoción de hierro y manganeso. El radio es removido del agua como un sólido cuando el filtro es retrolavado. Los sistemas de coprecipitación pueden emplear tanto el ablandamiento con cal como los filtros de óxido de manganeso. Estos sistemas proveen el beneficio adicional de remover hierro y manganeso.

Los sistemas que utilizan con precipitación con HMO requieren de un regular retrolavado, dando lugar a descargas de agua de retrolavado con radio que debe cumplir los niveles de contenido máximo normados.

Remoción de radio a través de Intercambio Iónico

Como sucede con cualquier contaminante removido por intercambio iónico, el radio es adsorbido en la resina. Una vez que el radio es removido por regeneración, este es concentrado en el eluato. Los líquidos residuales de la remoción de radio son descargados a un alcantarillado conteniendo los niveles menores a los reglamentarios para descargas. Si se excede los niveles se debe remover el radio antes de la descarga. Puede para ello adicionarse un sistema de adsorción.

Remoción de radio a través de la adsorción

El radio puede ser removido del agua para consumo humano a través de la adsorción a través de resinas que han sido desarrolladas para tratar eluatos, o directamente del agua residual que contiene radio. En un proceso de adsorción indirecta, el agua pasa a través de un lecho de resina donde el radio es adsorbido a la resina. Dado que el radio es permanentemente adsorbido, no se requiere regeneración y no hay residuos de descarga.

Generalmente, pasarán muchos años antes de que sea necesario el reemplazo de resina. La resina gastada se dispone como un residuo sólido radioactivo de bajo nivel de acuerdo a regulaciones de residuos radioactivos. Para el monitoreo de niveles de radio y la disposición de la resina gastada, debe tomarse precauciones de seguridad por constituir un residuo radioactivo de bajo nivel que se destinará a un lugar legalmente aprobado.

Remoción de radio a través de Osmosis Inversa

La ósmosis inversa puede remover muchos contaminantes orgánicos muy efectivamente, incluyendo metales pesados y radionucleidos como radio y uranio. De hecho los sistemas de osmosis inversa han demostrado capacidad para remover 87 a 98% del radio presente en agua para consumo humano. Similar eliminación puede ser lograda para la actividad de las partículas alfa y beta total, y la actividad emitida por el fotón. Sistemas de osmosis inversa proporciona beneficios adicionales mediante la eliminación de muchos otros contaminantes. Un potencial inconveniente serio de la ósmosis inversa es la generación de un importante flujo de residuo concentrado. Generalmente estos sistemas tendrán flujos de residuo de 15 a 20 %, que contendrá altos niveles de radio y de sólidos disueltos totales. El residuo de bajo nivel de radioactividad tendrá que ser dispuesto de acuerdo a las regulaciones locales. Otra inconveniente de la ósmosis inversa para remoción de radio es que puede haber necesidad de pre tratamiento. Hay que considerar que este sistema puede significar además la demanda de un gran capital y elevado costos de operación.

3.4.3 Tratamientos para remoción de metales en aguas residuales de procesos minero metalúrgicos

Las tecnologías operadas común e históricamente se focalizan principalmente en tecnologías físicas y químicas. Las técnicas biológicas han comenzado a implementarse aunque con limitada aplicación y extensión. Dado que los metales no pueden ser destruidos, los procesos de tratamiento involucran la separación de los metales de las aguas residuales.

Las técnicas ampliamente operadas para la remoción de metales son:

- Precipitación Química.
 - Precipitación de Hidróxidos.
 - Precipitación de sulfuros.
 - Coprecipitación.
- Intercambio de Iones.
- Osmosis Inversa.
- Adsorción por carbón.
- Tratamiento Biológico.

3.4.3.1 Precipitación Química

Este tratamiento involucra la adición de químicos para alterar el estado físico de los sólidos disueltos y suspendidos a fin de facilitar su remoción por sedimentación. El proceso generalmente es en dos etapas, la primera para que los metales en solución se conviertan a forma insoluble, luego aglomerados en partículas grandes, pesadas, y eliminadas por medios físicos como sedimentación/clarificación, filtración, o centrifugación. La técnica proporciona un proceso de tratamiento bien desarrollado y efectivo en la remoción de un amplio rango de metales pesados de aguas residuales.

La precipitación satisfactoria de los metales depende principalmente de dos factores:

- La adición de aniones suficientes para conducir la reacción química hacia la precipitación del soluto.
- La separación física de la fase sólida resultante del agua residual.

Los métodos más comunes son la precipitación de hidróxidos; precipitación de sulfuros; y la coprecipitación. Otros métodos se han desarrollado, aunque no son de uso extendido. Todos los procesos requerirán de separación sólido-líquido y remoción de lodos.

Precipitación de Hidróxidos

La precipitación de hidróxidos es un método convencional de remoción de metales pesados de aguas residuales. Involucra la adición de soda caústica ó cal para ajustar el pH de la solución a un punto de solubilidad mínima. La concentración de metal residual total es una función compleja del valor de pH, con la ocurrencia de menor concentración de metal residual para un valor óptimo del pH.

La precipitación de hidróxidos es simple, efectiva y ampliamente aplicada, pero tiene limitaciones debido a la alta solubilidad y propiedades anfotéricas de ciertos hidróxidos de metálicos (Kim, 1981). (Metales anfóteros actúan como ácidos y bases redisolviéndose en soluciones excesivamente acidas o alcalinas). Las solubilidades mínimas para diferentes metales ocurren en diferentes valores de pH y la precipitación individual de hidróxidos ocurre sólo en un estrecho rango de pH. Por esta razón, la máxima eficiencia de remoción de mezclas de metales no puede ser lograda en un simple pH de precipitación (Bhattacharyya et al., 1981). Por lo tanto, dependiendo de los objetivos del tratamiento, puede ser necesario etapas múltiples de precipitación a niveles de pH diferentes.

El tratamiento por precipitación de hidróxidos solo, podría no ser adecuado para el logro de los objetivos del tratamiento. Por ello tratamientos adicionales vía alguna de las otras tecnologías, menos ampliamente practicadas, podría ser necesaria. Concentraciones teóricas de metal basadas en la precipitación de hidróxidos pueden ser predichas, sin embargo estimaciones numéricas de remoción de un metal por precipitación como hidróxido debería ser tratado con atención debido a que la sobre simplificación de los datos teóricos de solubilidad pueden conducir a errores de diversos órdenes de magnitud (AWWA, 1990). Por esta razón, entre

otras, los ensayos sobre tratamientos son críticos para predecir eficiencia en la remoción de metales específicos de aguas residuales.

Precipitación de sulfuros

La precipitación de sulfuros es una alternativa de método de precipitación que ofrece ventajas debido principalmente a la alta reactividad de sulfuros con iones de metales pesados y la muy baja solubilidad de los sulfuros metálicos en un amplio rango de pH. Los metales pueden ser removidos por precipitación de sulfuros a concentraciones extremadamente bajas a un solo pH. Consecuentemente, la precipitación puede ser un tratamiento viable alternativo cuando la precipitación de hidróxidos no es posible, o cuando se requieren efectividad en la remoción de iones metálicos a bajas concentraciones para atender calidad de agua basados en límites de efluentes. El grado en que el sulfuro del metal precipita está en función del pH, tipo de metal, nivel de sulfuro, y la presencia de otros iones de interferencia (Bhattacharyya.1981).

Los métodos actuales de precipitación de sulfuros – el método de sulfuro soluble y el método de sulfuro insoluble- difieren en la técnica de presentación de iones sulfuros. El método de sulfuro soluble involucra la adición de soluciones de Na_2S o NaHS al agua residual. El método de sulfuro insoluble utiliza un sulfuro de metal poco soluble, tal como FeS utilizados en el método patentado Sulfex (Scott, 1979). Algo de precipitación de sulfuro ocurre naturalmente en sistemas de precipitación de hidróxidos debido a que siempre se encuentran bajos niveles de sulfuros en las aguas residuales sin tratar.

Los métodos actuales de precipitación de sulfuros tienen varios inconvenientes. La adición de Na_2S usualmente producen coloides o muy

finas partículas, que sedimentan mal y deben ser tratadas con coagulantes y floculantes antes de clarificación. El uso de FeS requiere de una excesiva cantidad de reactivo y produce una gran cantidad de lodos debido a la adición de hierro (Kim, 1981). Para minimizar estos problemas, sulfuro de calcio pueden ser utilizados como una fuente de sulfuro. La adición de CaS (como una pulpa) producen precipitados que sedimentan fácilmente; el incremento en el volumen del lodo es mínimo debido a que el calcio es mayormente disuelto en el agua residual después de la reacción (Kim, 1981).

Coprecipitación

La co precipitación generalmente describe un proceso de etapa simple que combina dos precipitantes en un recipiente de reacción que sirve para incrementar la eficiencia de una mayor precipitación metálica que en una precipitación individual. Los precipitantes químicos que han sido utilizados en aguas residuales en minería incluyen sulfuros, hidróxidos, y hierro férrico. La ventaja de la co precipitación, en comparación con los procesos de precipitación con cal y sulfuros, es que la co precipitación consume menos de los caros reactivos de sulfuro, mientras también remueven metales que tienen solubilidades de sulfuro bajas. Por lo tanto, la co precipitación puede permitir el cumplimiento de estrictos límites de descarga a un costo menor que la sola precipitación de sulfuro. Un sistema de precipitación convencional de hidróxido puede ser modificado fácilmente para facilitar la co precipitación hidróxido-sulfuro (Kim, 1981). La mayor desventaja de la co precipitación es probablemente la necesidad de mantener en el sitio cantidades de más de un precipitante químico.

3.4.3.2 Intercambio Iónico

El proceso de intercambio iónico es esencialmente similar al de sistemas de adsorción en la que el agua residual es pasada a través de una resina (partículas sólidas porosas con reactivos superficiales). El ión metálico en el agua residual que tiene mayor afinidad para el reactivo (adsorción) en la superficie de la resina que el grupo unido, son intercambiado con el grupo unido removiendo el ión metálico de las aguas residuales. La resina cargada del metal debe periódicamente ser regenerada por la introducción de una solución de iones concentrados, como el cloruro de sodio, que desplaza la remoción del metal de la resina cargada. El flujo de regeneración, rica en metales, debe luego ser tratada o dispuesta.

La eficiencia y desempeño de un sistema de intercambio iónico depende generalmente del pH, temperatura, y concentraciones contaminantes. La mayor eficiencia de remoción son mayormente observadas para iones polivalentes (EPA, 1979). El sistema de intercambio iónico usualmente requiere de algún grado de pre tratamiento o pre acondicionamiento (por ejemplo coagulación y filtración) de aguas residuales para reducir la concentración de sólidos suspendidos, que tienden a obstruir las resinas de intercambio iónico.

La aplicación de la tecnología de intercambio iónico ha sido históricamente limitada por aspectos económicos y de capacidad de intercambio de la resina, y a tratamiento de agua que contengan no más de 500 mgr/lit de sólidos totales disueltos. El proceso de intercambio iónico tiene relativamente alto costo de operación y de mantenimiento. En altos niveles de sólidos totales disueltos, predomina la remoción de calcio y magnesio, resultando en la necesidad de frecuente regeneración y un gran volumen de regenerante a disponer. La tecnología ha sido más comúnmente aplicada a la purificación del agua y a la remoción selectiva de metales pesados (es decir, sales solubles, metales ionizados) y complejos cianuro-metálicos de aguas residuales industriales.

3.4.3.3 Osmosis Inversa

Osmosis es definida como un pasaje espontáneo de un solvente de una solución diluida a una más concentrada a través de una membrana semipermeable (Ramalho, 1983). El proceso utiliza membrana de materiales semipermeables y presión para retardar o detener selectivamente el paso de iones (incluyendo metales). En ósmosis inversa, se aplica presión a las aguas residuales, forzando el permeado (es decir, agua limpia) al difundirse a través de la membrana. La ósmosis inversa divide el agua residual en dos componentes: el permeado; que es adecuado para su utilización/reciclaje o descarga, y el residuo concentrado (es decir flujo de salmuera) conteniendo casi todo el contaminante original. La unidad de ósmosis inversa produce un flujo de salmuera igual o cerca del 10 a 50 % del volumen de afluente tratado, flujo que debe tratarse para ser descargado. En parte, el volumen del flujo de salmuera dependerá de los sólidos totales disueltos del flujo de alimentación (volumen de salmuera se incrementa con la concentración de los sólidos totales disueltos).

La ósmosis inversa es un proceso sensible que no puede resistir a variaciones de las condiciones de operación. Por ejemplo, la presencia de incrustaciones de iones (ejemplo, calcio, magnesio, fierro) puede causar obstrucción de las membranas. Como consecuencia es generalmente necesario un pretratamiento (filtración y adsorción por carbón). Generalmente el pH, la temperatura y el nivel de sólidos suspendidos del agua residual debe ser modificado previo al tratamiento de osmosis inversa en aras de la eficiencia y la vida de la membrana (EPA, 1979).

Osmosis inversa es altamente efectiva en la remoción de metales a bajos niveles y es uno de los pocos procesos que también reducen los sólidos totales disueltos en el flujo de residuo. Concentraciones de sólidos totales disueltos de 100 mg/lit pueden lograrse con sistemas de paso simple. Dos o más unidades operando en serie pueden lograr aún más bajas concentraciones de sólidos totales disueltos (10 a 25 mg/lit). Históricamente, la

remoción de metales por ósmosis inversa ha estado limitada por costos de capital, necesidades de mantenimiento intensivo, y alto costo de energía.

3.4.3.4 Adsorción en carbón

En adsorción en carbón, las aguas residuales son generalmente bombeadas a través de una o más recipientes conteniendo carbón activado. Sustancias orgánicas y algunos metales son adsorbidos dentro del carbón. Como en el intercambio iónico, el carbón debe ser periódicamente reactivada o dispuesta y reemplazada por carbón fresco. La adsorción por carbón es más comúnmente utilizada para remover materiales orgánicos en tratamiento terciario de aguas residuales. Se ha observado que alguna remoción incidental de metales también ocurre en estos sistemas. Más probablemente, esta remoción es el resultado del material orgánico adsorbido sobre el carbón degradándose bajo condiciones anaeróbicas produciendo iones sulfuro. Estos iones luego forman sales de sulfuro insolubles con metales en las aguas residuales. Estas partículas insolubles resultantes son luego atrapadas en la estructura del carbón y esencialmente removidas por filtración.

3.4.3.5 Tratamiento Biológico

Ciertos procesos biológicos han sido documentados como tecnologías efectivas para la remoción de metales de efluentes mineros metalúrgicos. Sistemas de tratamiento biológico están basados en la adición de bacterias que promueven bioadsorción de metales tóxicos y sólidos en suspensión de efluentes. Otros mecanismos, tales como precipitación, oxidación/reducción, filtración y bioacumulación, pueden ser involucrados en varios tipos de tratamiento biológico, que van desde construcción de humedales a sistemas de reactores contenedores.

Los procesos de tratamiento biológico ofrecen algunas ventajas sobre los métodos de tratamiento químicos, incluyendo costo-efectividad, baja producción de lodos, características de diseño flexible, compatibilidad con flujo de efluentes recibidos, y desempeño del tratamiento. Sin embargo se puede necesitar tratamiento adicional para cumplir los límites

de descarga, y pre tratamientos pueden ser requeridos ya que los procesos biológicos son sensibles a las la temperatura y a otras fluctuaciones estacionales.

3.5- GESTION DE RESIDUOS RADIOACTIVOS DE LA EXPLOTACION Y PROCESAMIENTO DE MINERALES

Los residuos de la actividad minera contienen sólo bajas concentraciones de material radioactivo, pero es generada en grandes volúmenes. Los métodos de gestión de los residuos involucran la disposición sobre o cerca de la superficie, en torno a la mina y a la planta de procesamiento. Los residuos contendrán radionucleidos de vida larga, teniendo implicaciones importantes para su gestión debido a que será necesario largos períodos de tiempo para el monitoreo y control.

Los residuos radioactivos de la minería y procesamiento provienen de todas las etapas de operaciones, los relaves de molienda, residuos de roca, residuos de roca mineralizada y aguas de procesos que incluyen soluciones lixiviadas. Los escurrimientos de lluvia y derretimiento de la nieve, las infiltraciones de pila mineral y de las áreas de la planta que procesa uranio, deben también ser gestionados.

Los aspectos ambientales significativos y los peligros a la salud humana que pueden representar los residuos radioactivos de minería y procesamiento, se potencia con la presencia de químicos tóxicos y otros materiales en estos residuos. Por ello es necesario el impulso de instrumentos reguladores con enfoques coherentes para proteger contra los diferentes riesgos que pueden configurar los residuos de esta minería, lo que representa un reto para las instancias reguladoras de todo país.

La gestión de residuos de minería y procesamiento es necesaria para la implementación de medidas que protegerán la salud humana y ambiental, que pueden formularse atendiendo los requerimientos y recomendaciones de la Agencia Internacional de Energía Atómica (IAEA), y la Comisión Internacional de Protección Radiológica (ICRP). Dado que la

presente tesis está centrada en los métodos de remoción de radio de los efluentes líquidos mineros metalúrgicos, sólo comentaremos las recomendaciones para esta etapa del proceso minero metalúrgico de la minería de uranio. Un análisis más amplio de la estructura de gestión integral de los procesos merece un estudio específico y detallado con objetivos más específicos.

3.5.1 Gestión de residuos radioactivos en minería de uranio

En algunos casos los residuos de roca pueden generar drenaje ácido de roca que lixivía metales movilizándolos hacia el medio ambiente. Estos residuos pueden tener concentraciones de uranio que son mayores al estándar, pero que no justifican su procesamiento de recuperación. En estos casos se debe implementar medidas que aseguren que ni la roca ni su lixiviado abandonen el entorno previniendo así la contaminación del agua superficial ó subterránea.

En el caso de relaves, el aspecto ambiental primordial de largo plazo es el aislamiento de los radionucleidos de larga vida a la accesibilidad al ambiente, donde migrarían rápidamente incorporándose en los sistemas de soporte de vida y cadena alimenticia. Para lograr el aislamiento de los radionucleidos procedentes del lixiviado de los relaves, se debe construir una contención para la disposición a largo plazo del material.

En algunas operaciones mineras los relaves son dispuestos ubicándolas en un foso en la terminación de la mina a cielo abierto. Para este sistema se ha desarrollado mejoras a través de la incorporación de una capa permeable en la base y paredes del foso, que constituido de capas de arena porosa, opera como un perímetro de drenado, haciendo que las aguas subterráneas entren a un sistema de circunvalación minimizando su flujo por los relaves. También es una opción la disposición de los relaves dentro de la mina explotada.

Como se ha mencionado, el agua decantada de los relaves contiene alta concentración de radio y puede contener otros potenciales contaminantes. Por ello esta agua residual debe

ser tratada antes de liberarse al ambiente. Las aguas de mina y de proceso que no son recicladas deben ser contenidas o tratadas antes de descargarlas al ambiente.

3.5.2 Tratamiento de efluentes.

Materiales orgánicos, alcalinidad, acidez, sólidos suspendidos, materiales tóxicos (radioactivos y no radioactivos), coloración, compuestos orgánicos volátiles, son las principales características de aguas residuales industriales que afectarán la calidad de un cuerpo de agua receptor. Por ello de los muchos tratamientos disponibles, se debe seleccionar el más adecuado a la química y biogeoquímica del sistema.

En resumen se puede mencionar tres tipos de tratamiento:

- a) Para agua de mina.- Para la remoción de valores y/o contaminantes por medio de intercambio iónico, precipitación, etc.
- b) Para Pulpa de relaves.- Neutralización con cal, y adición de cloruro de bario para precipitación de radio como una mezcla de sulfato de bario-radio. Adicionalmente puede ser utilizado intercambio iónico, para remover el radio antes de la descarga del efluente. La presencia de arsénico en el efluente puede requerir de remoción por precipitación con cal y fierro para formar un precipitado de arseniato férrico.
- c) Escurrimientos y/o infiltraciones.- Es posible varios tratamientos, por ejemplo intercambio iónico, adsorción, precipitación, osmosis inversa, adsorción biológica.

Debido a la complejidad del problema de los efluentes, que siempre son específicos a la naturaleza del lugar, los responsables de las operaciones deben realizar un estudio de viabilidad de los posibles tratamientos en planta.

Para una alta calidad de purificación, los procesos unitarios de pretratamiento en operaciones de uranio incluyen:

1. Coagulación y adición de polyelectrolitos, como es el caso para producir una rápida sedimentación de lodos de bario-radio.
 2. Sedimentación de residuos lixiviados y precipitados tales como fierro-arsenico-yeso.
 3. Neutralización de descarga de efluente a la presa de relaves.
 4. Filtración por arena, que es utilizada en particular en la clarificación y remoción de partículas suspendidas del precipitado de radio-bario del efluente final antes de ser descargado de un último estanque.
 5. Filtración por carbón, sedimentación, filtrado en línea, coalescentes o centrifugas pueden ser necesarios para remover grandes cantidades de material orgánico que podrían ser el resultado de una mala operación de extracción por solventes.
 6. Intercambio Catiónico, Iónico ó de lecho mixto puede ser requerido para remover ciertos constituyentes.
 7. Precipitación puede ser requerido para ciertos materiales nocivos.
 8. Tratamiento biológico puede requerirse para oxidar materia orgánica y tiosales.
- Niveles de concentración de actividad para regulación.

3.5.3 Regulaciones internacionales

La regulación de actividades de producción de uranio es principalmente controlada por las legislaciones ambientales de cada país productor. La Agencia Internacional de Energía Atómica facilita el establecimiento de convenciones internacionales que conducen aspectos que pueden ser relativos a instalaciones de producción de uranio, tales como:

- La convención de análisis de impacto ambiental en un contexto transfronterizo firmada en 1991.

- La Convención en acceso a la información, Participación Pública en la toma de decisiones y el acceso a la justicia en aspectos ambientales firmada en 1998.
- La Convención sobre la Protección del medio ambiente a través de Leyes Criminales firmada en 1999.

La primera es aplicable a las instalaciones nucleares e instalaciones de gestión de residuos radioactivos. La segunda aplicable a instalaciones nucleares e instalaciones de gestión de residuos radioactivos. La tercera para penalizar la descarga, emisión o introducción ilegal de radiación ionizante en el aire, suelo y agua. Otras convenciones internacionales que pueden afectar a la minería y procesamiento de uranio incluyen: La Convención del Patrimonio Mundial de 1972, la Convención de Biodiversidad de 1989, el Protocolo de Kyoto de 1997.

En 1996 se publicó “Estándares de Seguridad Básica para la Protección contra la Radiación Ionizante”, documento promovido por la Agencia Internacional de Energía Atómica (IAEA), la Organización Internacional del Trabajo (OIT), la Organización Mundial de la Salud (OMS), la Organización Panamericana de la Salud (OPS) y la OECD/NEA. Estos estándares fueron establecidos en base a las recomendaciones de la Comisión Internacional de Protección Radiológica (ICRP). Se establece en estos estándares que el límite de dosis efectiva para trabajadores en minería y procesamiento de uranio es de 20 mSv por año anual sobre 5 años consecutivos, incluyendo una dosis efectiva de 50 mSv en un solo año. También se establece que para el público en general el límite de dosis es de 1 mSv por año.

3.5.4 Nivel de concentraciones de radio en Efluentes Minero Metalúrgicos

El nivel de concentración de radio de efluentes minero metalúrgico está definido por cada país. Es la concentración permitida para descarga en cuerpo de agua. Así, los niveles en algunos países son: Canada (0.37 Bq/lit), USA (0.37 Bq/lit), Australia (1.0 Bq/lit), Polonia

(0.7 Bq/lit), China (1.11 Bq/lit), India (400 Bq/m³), Argentina (60 uCi/año, límites de liberación radioactividad en efluentes al medio ambiente).

Instancias reguladoras a nivel mundial han mostrado un interés creciente por la regulación del radio en la mayoría de industrias y productos. La Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (EPA) ha publicado regulaciones nacionales para el agua de consumo humano que limita la concentración de varios contaminantes a niveles definidos y establece los niveles de máxima contaminación para la suma de ²²⁶Ra y ²²⁸Ra en 185 mBq/lit (5pCi/lit) y para ²²⁴Ra a 555 mBq/lit (15pCi/lit). Las directivas para agua de consumo humano de la Comisión Europea fija una dosis indicativa efectiva de 0.1 mSv/año por ingestión de sustancias radioactivas en agua de grifo (TID – Dosis total indicativa), pero la dosis no define las concentraciones máximas por radionucleidos individuales.

3.5.5 Legislación peruana

El Perú cuenta con la Ley 28028 y su respectivo reglamento, que tiene como objetivo regular las prácticas que dan lugar a exposición o potencial exposición a las radiaciones ionizantes con el fin de prevenir y proteger, de sus efectos nocivos, la salud de las personas, el medio ambiente y la propiedad. Identifica como Autoridad Nacional Competente al Instituto de Energía Nuclear. El reglamento de la Ley trata de las autorizaciones a las personas naturales y/o jurídicas que realicen prácticas que suponga exposición con materiales radioactivos; las obligaciones con el cumplimiento con los Convenios internacionales; sobre la indemnización y cobertura por daños; sobre el régimen sancionador.

También se cuenta con un Reglamento de Seguridad Radiológica que tiene por objeto establecer los requisitos fundamentales para la protección contra la exposición a la radiación ionizante y para la seguridad de las fuentes de radiación que causan dicha exposición. Asimismo en el 2009 se aprobó el Plan de Emergencias Radiológica Nacional que proporciona la base para la respuesta del Instituto Peruano de Energía Nuclear (IPEN) ante emergencias radiológicas que ocurran en el territorio nacional.

Históricamente entre las normativas de seguridad radiológica y medio ambiente es relevante mencionar el decreto legislativo N° 613 de 1990 Código del Medio Ambiente y los Recursos Naturales que a la letra decía en su *“Artículo 67, Control de Residuos Radioactivos: Los residuos radioactivos evacuados de las instalaciones minero-metalúrgicas, no deberán superar los límites tolerables establecidos por los estándares internacionales que determine la autoridad ambiental. Los responsables de las instalaciones efectuarán periódicamente mediciones de descargas e informarán a la autoridad ambiental de cualquier alteración detectada sin perjuicio de adoptar las medidas que resulten necesarias para prevenir o evitar daños al ambiente, a la salud humana o la propiedad”*. Este artículo fue sustituido por el Artículo 52 del Decreto Legislativo N° 708 publicado el noviembre de 1991, recogido por el Artículo 224 del Decreto Supremo N° 014-92-EM, publicado en Junio de 1992; cuyo texto es el siguiente: *“Los residuos radioactivos evacuados de las instalaciones minero-metalúrgicas no deberán superar los límites tolerables establecidos por los estándares que determine la autoridad competente. Los responsables de las instalaciones efectuarán periódicamente mediciones de descargas e informarán a la autoridad competente de cualquier otra alteración detectada, sin perjuicio de adoptar las medidas que resulten necesarias para prevenir o evitar daños al ambiente, a la salud humana o a la propiedad”*.

Desde el contexto de minería de minerales radioactivos los antecedentes normativos sucedidos y relevantes a mencionar incluyen: El decreto Ley 23112 de 1980, VIGENTE, que considerando normativas previas que reserva a favor del estado las actividades mineras de explotación, beneficio y refinación de minerales radioactivos en el territorio nacional, se promueve con esta norma la actividad sobre minerales radioactivos a través de la regulación de la intervención del estado y la participación de inversionistas nacionales y extranjeros. Otra normativa vigente, más específica a la actividad operativa minero metalúrgica es la Norma: **IR.00x2010: REQUISITOS PARA LA SEGURIDAD RADIOLOGICA EN MINERIA E INSTALACIONES DE URANIO Y TORIO O MATERIAL**

SIN PROCESAR. Emitida en el 2010 actualmente está en proceso de revisión para una versión IR.00x2012.

El propósito de la norma es regular los requisitos de seguridad que se deben cumplir en las actividades mineras que comprendan la exploración, la explotación, minería y procesamiento de minerales de uranio, torio u otro material sin procesar. Un análisis de su contenido y la norma completa se adjuntan en Anexo 2.

CAPITULO IV

PROCESOS DE REMOCION DE RADIO

4.1- PROCESOS DE REMOCION DE ^{226}Ra DE EFLUENTES MINEROS METALURGICOS

Las instancias mundiales de seguridad radiológica estiman que los radionucleidos de origen natural están presentes tanto en los entornos laborales como en los públicos, aunque sus concentraciones de actividad varíen considerablemente. Las exposiciones a fuentes naturales no son en la mayoría de los casos materia para preocupación regulatoria. Sin embargo existen situaciones donde la exposición a fuentes naturales puede justificar consideración en cuanto a si deberían ser aplicados controles. Una de esas situaciones es la minería y/o el procesamiento de material donde las concentraciones de actividad de radionucleidos de origen natural en el material en sí mismo, o en algún material resultante del proceso, son significativamente elevados.

Sobre este contexto se ha focalizado las regulaciones mayormente sobre las exposiciones resultantes de la explotación y el procesamiento de mineral de uranio, pero en los últimos tiempos la atención ha sido ampliada a incluir las exposiciones de otros minerales como se verá en los procesos investigados en el presente trabajo.

Muchos de los materiales disueltos en pulpas de relaves son precipitados por la adición de cal y piedra caliza previa a su descarga. Sin embargo, la actividad del ^{226}Ra permanece

relativamente alta en los efluentes. El ^{226}Ra es de una particular atención ambiental por su radiotoxicidad. En definitiva la experiencia internacional estima que:

Todo efluente líquido de procesos mineros metalúrgicos del uranio debe ser tratado para remover radio 226 antes de descargar el efluente al ambiente.

4.1. 1 Método de Precipitación con Cloruro de Bario

4.1.1.1 Investigación y desarrollo del método de precipitación con BaCl_2

CANADA

Método Fundamental

Este proceso ha sido utilizado desde 1965 en Canada, y en otros países, para la remoción de ^{226}Ra desde efluentes mineros metalúrgicos en el procesamiento de uranio. Consiste en la mezcla de una solución de cloruro de bario en los efluentes para precipitar sulfato de bario-radio ($(\text{Ba,Ra})\text{SO}_4$), seguido por una separación sólido/líquido en pozas de sedimentación. A fin de mejorar la eficiencia de la sedimentación puede utilizarse coagulantes como sulfato férrico o ferroso. Aunque las actividades del ^{226}Ra disuelto son general y efectivamente reducidas, el proceso puede tener dos indeseables características: La primera relacionada al ^{226}Ra suspendido en los efluentes y el segundo la disposición final de los lodos de radio ($(\text{Ba,Ra}) \text{SO}_4$). El sulfato de bario-radio precipitado es un fino sólido cristalino sedimentado lentamente, que no es fácilmente removible en sistemas de sedimentación simple. Dependiendo del tamaño del estanque de sedimentación, de los factores hidrológicos, y si no se ha utilizado coagulantes en el beneficio como parte del proceso de tratamiento, cantidades apreciables de ^{226}Ra pueden encontrarse en los estanques de efluentes. La segunda preocupación son los problemas potenciales asociados con la recuperación de los precipitados de los estanques para su disposición final.

Desarrollo de Métodos

A finales de los años 70, a fin de investigar métodos más efectivos de remoción de ^{226}Ra , se han realizado estudios en Canada para el desarrollo de sistemas de tratamiento mecánico alternativos al método fundamental de estanques de sedimentación.

Los aspectos claves del estudio se presentan a continuación.

Propósito del Estudio

Evaluar la factibilidad de usar precipitación, coagulación, floculación, y sedimentación para la remoción de ^{226}Ra .

Alcance operativo

Se formuló un programa muy exhaustivo de desarrollo y de demostración de procesos a escalas piloto y en banco de pruebas.

Programa Experimental

El objetivo del programa experimental fue desarrollar y demostrar un proceso físico-químico para la remoción de ^{226}Ra de los efluentes de depósitos de relave del procesamiento de uranio. Las metas respecto a la remoción de ^{226}Ra fueron:

Metas

1. Desarrollar a escala piloto, un proceso físico-químico para reducir el contenido de ^{226}Ra de los efluentes minero metalúrgico de uranio.
2. Demostrar a escala piloto un nivel de ^{226}Ra razonablemente practicable en un efluente, con niveles totales de ^{226}Ra de 0.37Bq/lit (10 p Ci/lit) y 0.11 Bq/lit (3pCi/lit) de ^{226}Ra disuelto.

3. Establecer una base de datos para el diseño de un sistema de tratamiento a escala industrial.

Opciones tecnológicas

Dos procesos fueron investigados (Figura 10), ambas incorporando la coprecipitación de bario-radio en tanques reactores agitadores conectadas en serie. En uno de los procesos, la coprecipitación fue seguida por mezclado rápido de un coagulante químico, floculación en floculadores mecánicos conectados en serie y separación sólido/líquido en un clarificador. En el segundo proceso, la coprecipitación de bario-radio fue seguido directamente por separación sólido/líquido utilizando filtración en medio granular con ayuda química.

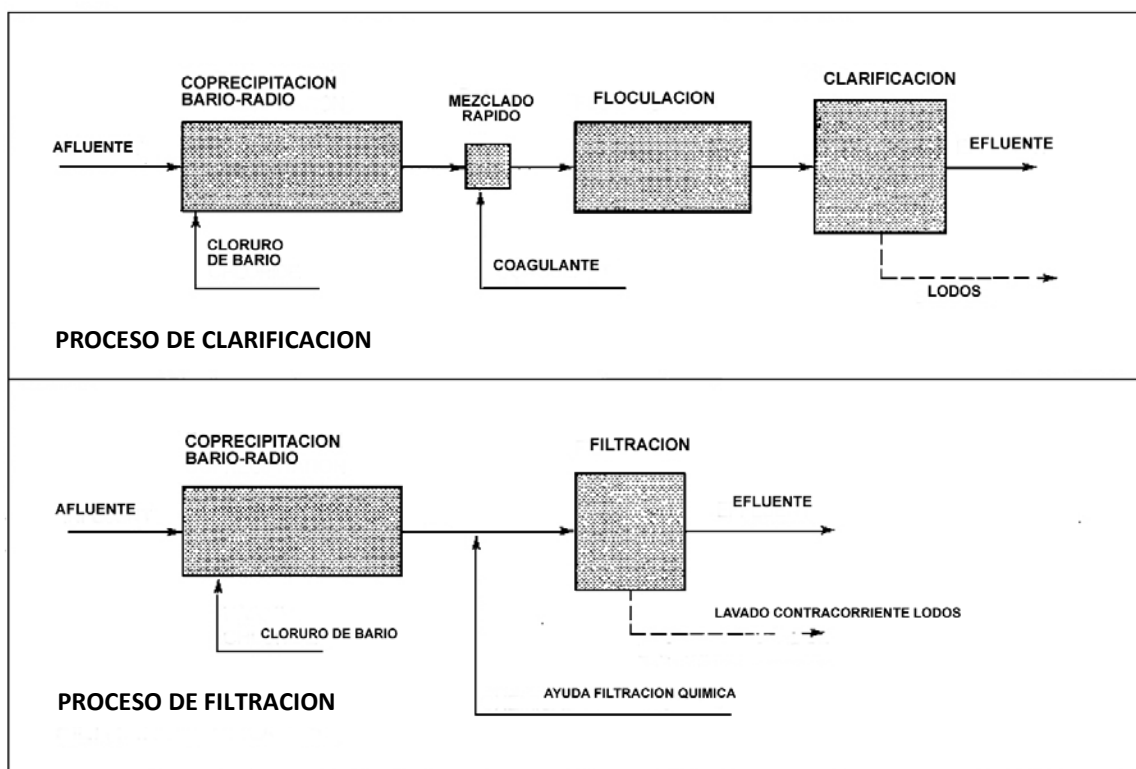


Figura10. Proceso de tratamiento de agua residual

Características del efluente

El efluente de depósito de relaves utilizado correspondió al de la mina Quirke de Río Algom Limited de Ontario, Canadá. Sus características se muestran a continuación,

Tabla 16 Características de Efluente Mina Quirke de Río Algom Limited – Ontario Canadá

Parámetro		Valor medio	Rango
Total de Radio-226	(Bq/lit) (pCi/lit)	22.10 (597)	7.4 – 38.4 (200 – 1038)
Radio disuelto- 226*	(Bq/lit) (pCi/lit)	19.70 (532)	6.0 – 34.3 (163 – 927)
pH		9.30	6.7 – 10.6
Sulfato	(mg/lit)	1187	490 – 1870
Alcalinidad	(mg/lit como CaCO ₃)	108	27 – 200
Sólidos suspendidos	(mg/lit)	~2	<2 – 36
Nitrógeno - Nitrato	(mg/lit)	66.50	0.2 – 154
Nitrógeno - Amoniaco	(mg/lit)	23.50	6.9 - 41

*Actividad de Radio 226 filtrado que pasa membrana de 0.45µ

Pruebas por lotes a escala de laboratorio fueron utilizados para optimizar las variables del proceso. Pruebas a flujo continuo a escala de banco de pruebas fueron empleados para confirmar los resultados de las pruebas por lotes. Un programa a escala piloto como fase de desarrollo fue diseñado para confirmar los resultados de los experimentos previos, identificar sus relaciones, y para continuar la optimización de las variables de los procesos. También el programa a escala piloto como una fase demostrativa durante la cual las condiciones óptimas de operación fueran probadas según diversas condiciones de afluentes por un periodo de varios meses.

La planta piloto fue ubicada por debajo de la principal presa del depósito de relaves de la mina Quirke. La planta consistente de un remolque cerrado y en un remolque de plataforma que contenían tanques reactores y floculadores, equipo alimentador químico y un clarificador circular. Adicionalmente incluían unidades de procesos separados como un segundo clarificador circular, un clarificador de plano inclinado, y varios filtros de medio granular. La capacidad nominal de la planta piloto era de 23 lt/minuto. La figura 11, muestra

Resultados

Coprecipitación de Bario-Radio

La operación de coprecipitación de bario-radio fue común para los procesos de clarificación y filtración. El objetivo de la operación fue el reducir la actividad del ^{226}Ra disuelto en el efluente del depósito de relaves desde un valor inicial de aproximadamente 20 a 40 Bq/lit (550 a 1100 pCi/lit) a un objetivo de 0.11 Bq/lit. (3pCi/lit).

Las pruebas por lotes fueron conducidas en laboratorio para identificar las condiciones óptimas del proceso y caracterizar la cinética de las reacciones. Se encontró que la operación de coprecipitación era sensible a la dosis de cloruro de bario y al tiempo de reacción; una dosis de bario de 16 mg/lit (29 mg/lit como $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) y un tiempo de reacción de 15 minutos fue identificada como óptima. La reacción fue aparentemente de primer orden durante los 15 minutos, y la residual actividad de ^{226}Ra disuelta fue generalmente entre 0.26 y 0.37 Bq/lit (7 y 10 pCi/lit). Subsecuentemente, la actividad de ^{226}Ra disuelto decreció muy lentamente.

En los ensayos de banco a flujo continuo utilizando un sistema de dos tanques reactores agitadores en serie (CSTR's) con tiempo de residencia volumétrica de 90 minutos y 16 mg/lit de bario produjo un promedio de actividad de ^{226}Ra disuelto en efluente de 0.37 Bq/lit (10 pCi/lit). Un segundo sistema consistente en tres CSTR's con un tiempo de residencia volumétrica total de al menos 115 minutos produjo un promedio de actividad de ^{226}Ra disuelto de 0.19 Bq/lit (5 pCi/lit). El objetivo de 0.11 Bq/lit (3 pCi/lit) no fue logrado en estos experimentos.

En las pruebas de desarrollo a escala piloto la actividad del ^{226}Ra disuelto en efluente desde los sistemas de coprecipitación fueron altamente variables (Figura 12). Como fase de demostración las pruebas piloto continuaron por un período de casi 10 meses monitoreándose las características de efluentes y afluentes. Para esta fase el sistema de reactores seleccionados consistió en cinco CSTR's en serie con un tiempo de residencia

volumétrica de 70 minutos. El sistema fue requerido para satisfacer la demanda hidráulica de unidades corriente abajo y proporcionar el equivalente teórico del sistema originalmente seleccionado sobre las bases de los resultados de la prueba a escala pequeña (tres CSTR's en 115 minutos). La fase demostrativa fue iniciado en octubre de 1979 (Figura 12). El sistema de coprecipitación inicialmente rindió muy bien, produciendo actividad de ^{226}Ra disuelto con rangos generalmente de 0.11 y 0.19 Bq/lit (3 y 5 pCi/lit). Fue observado un aumento en la actividad de ^{226}Ra disuelto y al mismo tiempo el incremento de la temperatura de los efluentes del depósito de relave. Sin embargo, a mitad de Julio de 1980, el desempeño del sistema de coprecipitación repentinamente se deterioró de manera severa, provocando una reexaminación del problema. Se descubrió que el agua utilizada para la composición química contenía excesiva concentraciones de sulfato, por lo que se formaba precipitado de sulfato de bario en el tanque químico en lugar de los reactores de coprecipitación, afectando negativamente el desempeño de la operación de coprecipitación. El abastecimiento de agua fue cambiado, lográndose mejorar el desempeño. Los datos generados durante el período alterado fueron eliminados del cómputo de promedios. En la figura 13 se muestra un ploteo del promedio de actividad de ^{226}Ra en los efluentes de los cinco reactores de coprecipitación. Los datos resumidos en la figura corresponden a la fase demostrativa completa de aproximadamente 10 meses, excluyendo los resultados anómalos obtenidos durante un periodo de 10 días en Julio de 1980. El gráfico representa el desempeño durante todo el año y constituye la principal conclusión con respecto a la operación de coprecipitación. El sistema produce un promedio de actividad de ^{226}Ra disuelto de 0.19 Bq/lit (5 pCi/lit).

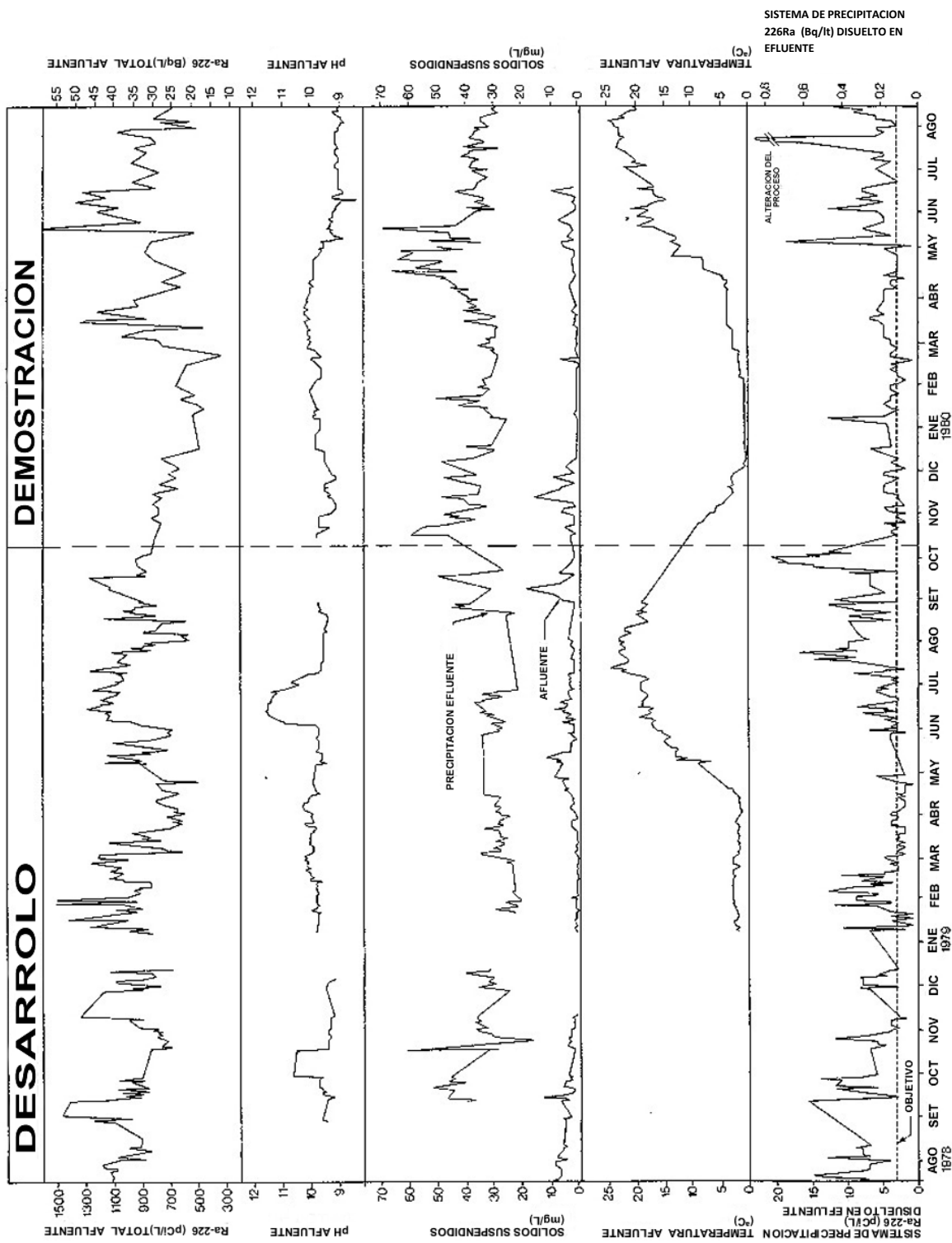


Figura 12 Desempeño de sistema a escala piloto de coprecipitación de bario-radio

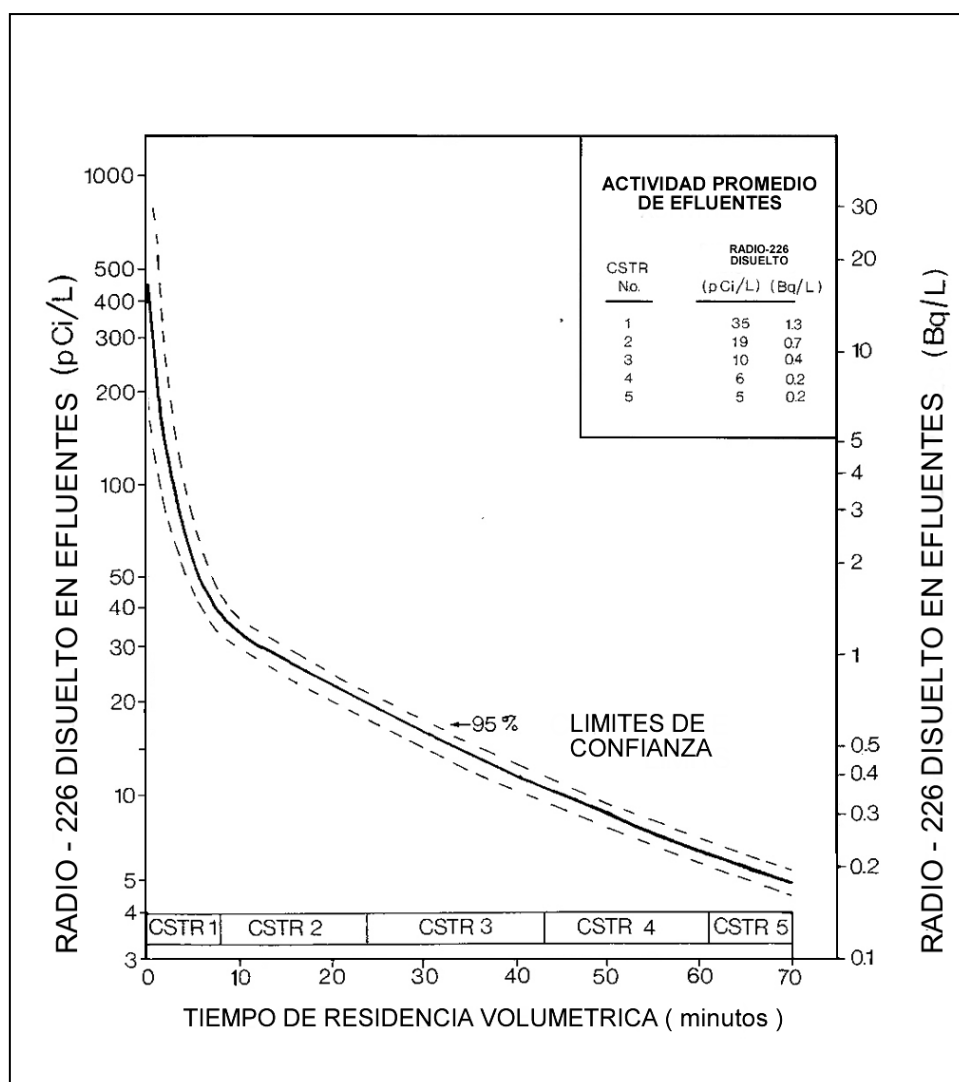


Figura 13 Desempeño de Sistema de Coprecipitación – Fase Demostración

Coagulación, Floculación y Clarificación

El proceso de clarificación fue concebido como un conjunto de las siguientes operaciones: coprecipitación bario-radio en tanques reactores agitadores conectados en serie, adición de coagulante químico en una unidad de mezclado rápido, agitación suave en unidad de floculación mecánica y separación sólido/líquido en un clarificador. El objetivo de las operaciones de coagulación, floculación, y clarificación fue la producción de una actividad

de ^{226}Ra total menos o igual a 0.37 Bq/lit (10 pCi/lit) debido a remoción de precipitado de $(\text{Ba}, \text{Ra})\text{SO}_4$ formado en el sistema de coprecipitación.

Aunque el trabajo desarrollado a escala piloto resultó en un dramático incremento en los rates de sedimentación, y proporcionó una percepción dentro del comportamiento del sistema coagulación / floculación, el objetivo de 0.37 Bq/lit (10pCi/lit) para actividad de ^{226}Ra total no fue alcanzado consistentemente. El trabajo sobre el proceso de clarificación fue terminado en Junio, 1980, durante la fase demostrativa del proceso del programa.

Filtración

Se investigó la Filtración por medio granular como una alternativa de operación de separación sólido/líquido, a fin de lograr una actividad de ^{226}Ra total de 0.37 Bq/lit (10pCi/lit) en el efluente procesado. Todo el trabajo para una fase de desarrollo del filtrado fue llevado a cabo a escala piloto.

El programa de filtración examinó varias alternativas de diseño, incluyendo filtración directa versus coagulación/floculación y filtración, operación a presión versus por gravedad, lechos filtrantes de medio simple versus medio-dual, y filtración no asistida versus asistida químicamente. El tamaño del medio fue establecido sobre las bases de experiencias previas. El medio consistió en arena de sílice con un tamaño efectivo de 0.4 mm sólo ó en combinación con carbón antracita chancada de tamaño 1.2 mm. La profundidad del medio se estableció arbitrariamente dentro de los rangos normales de diseño. Cloruro férrico y un polímero aniónico fue probado como ayuda filtrante sobre las bases de resultados de un "Jar Test".

Los resultados de los experimentos iniciales para una fase de desarrollo de la filtración indicaron que sistemas de filtración directa de coprecipitación era factible utilizando filtrado por gravedad y medio granular con ayuda química. Un rate de filtración de 6.5 lt/m^2 seg fue posible utilizando un filtro de medio-dual. Subsecuentemente, las experiencias en esta fase de desarrollo del filtrado se llevaron a cabo durante cinco meses para identificar posibles

problemas de diseño y operaciones que podrían no haber sido evidentes durante las pruebas iniciales de corto tiempo. Incertidumbres se asociaron a necesidades de acondicionamiento de polímeros del lecho filtrante, que tiende a formar escamas de las aguas residuales (particularmente escamas de yeso), y a la eficiencia de la operación de lavado. Se operó un filtro de 20 cm de diámetro (Fig.14) continuamente por aproximadamente 165 días; y se monitoreo 4 corridas de filtrado de 24 horas por semana, cuyas condiciones de operación se muestra en Tabla 16 b. Aunque el desempeño del filtro fue inicialmente muy bueno, un incremento gradual en la pérdida de carga inicial y final se observó durante varias semanas. El incremento de pérdida de carga fue causado en parte por problemas mecánicos en el sistema de drenaje, aunque un significativo problema operacional también fue identificado. El problema apareció por expansión del medio e intermezclado, que podría estar asociado con el incremento de la pérdida de carga ó a la calidad del efluente según la cantidad de esfuerzo ejercido al asentarse el lecho después del lavado contracorriente. Se pensó en incluir como factores que contribuyeron al problema la acumulación de polímero y la formación de escamas químicas sobre las partículas del medio. Se probó el lavado ácido con agitación proporcionado por un sistema de batido por aire, que se creyó es un método factible de lavado del filtro. Sin embargo, la frecuencia e intensidad de cada operación de lavado se mantuvo pendiente de ser determinado.

Tabla 16 b Condiciones de Operación de Filtración

Condiciones Operacionales	Fase Desarrollo N° de corrida	Fase Demostración N° de corrida		
	10 20 30 40 50 60	70 80 90 100 110	120 130 140	
Equipo y operación: Filtro gravedad d= 20 cm Rate filtración 6.5 lt/m ² .sg Duración carrera = 24 horas.				
Lecho filtrante: Carbón 30 cm profundidad 45 cm profundidad 50 cm profundidad Arena 60 cm profundidad 50 cm profundidad Soporte 15 cm profundidad 30 cm profundidad				
Monitoreo: Rate, SS afluente, disolución Ra 226, SS efluente, disolución Ra 226 y Ra 226 Total. Altura lecho				
Polímero (Percol 727): Acondicionamiento de lecho con 1 mg/l de solución 1 hora. Dosis = 0.01 mg/l 1 hora cada 8 horas.				

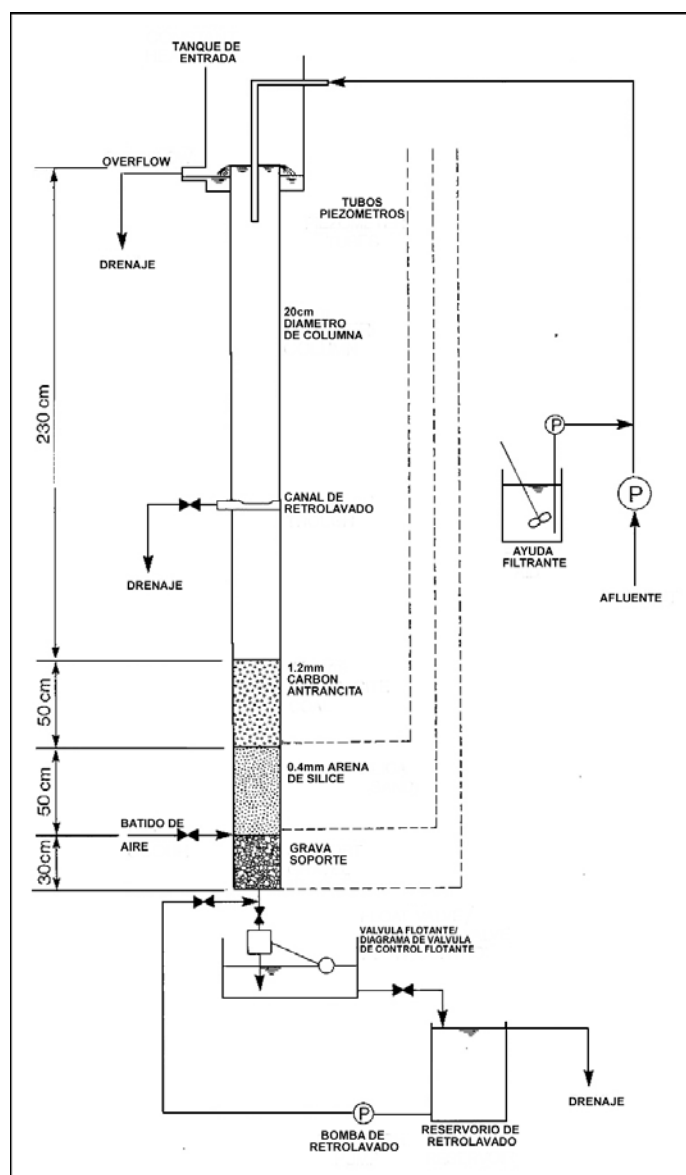


Figura 14 Filtro de medio dual

En una fase de demostración se consideró una demostración de largo plazo de la calidad de efluente aceptable e identificación de confiabilidad de proceso y necesidades de lavado del medio. La fase de demostración se empezó al final de febrero de 1980 y continuó hasta finales de Julio de 1980. Esta fase consistió en dos períodos operativos, cada uno empezando con un ensayo para seleccionar la óptima dosis continua de polímero. Ambos

períodos de operaciones fueron iniciados con medio filtrante de antracita fresca y arena. Los resultados para la fase demostrativa se ilustran en la figura 15.

En el primer período se obtuvo efluentes de excelente calidad. El promedio de actividad de ^{226}Ra total en la corriente de efluente filtrado fue de 0.11 Bq/lit (3pCi/lit) y el promedio de concentración de sólidos suspendidos fue de 0.4 mg/lit (corridas número 66 a 113). ^{226}Ra disuelto también fue removido por el filtrado. El promedio de actividad de ^{226}Ra disuelto de 0.19 Bq/lit (5 pCi/lit) del sistema de coprecipitación fue reducido a 0.07 Bq/lit (2 pCi/lit) en el efluente filtrado.

El segundo período de operaciones padeció de dos problemas que no se originaron en la operación de filtración. Una proliferación de algas en el depósito de relaves generó sólidos suspendidos que no pudo ser removido por el filtrado de medio granular. El cambio consecuente en el ratio sólido-a-radio en el efluente filtrado causó alguna confusión con respecto a la operación de la planta piloto, particularmente debido a que los largos tiempos de retraso comprometió los resultados en la obtención de ^{226}Ra y la necesidad de tomar decisiones operativas a corto plazo sobre la base solo del análisis de sólidos suspendidos.

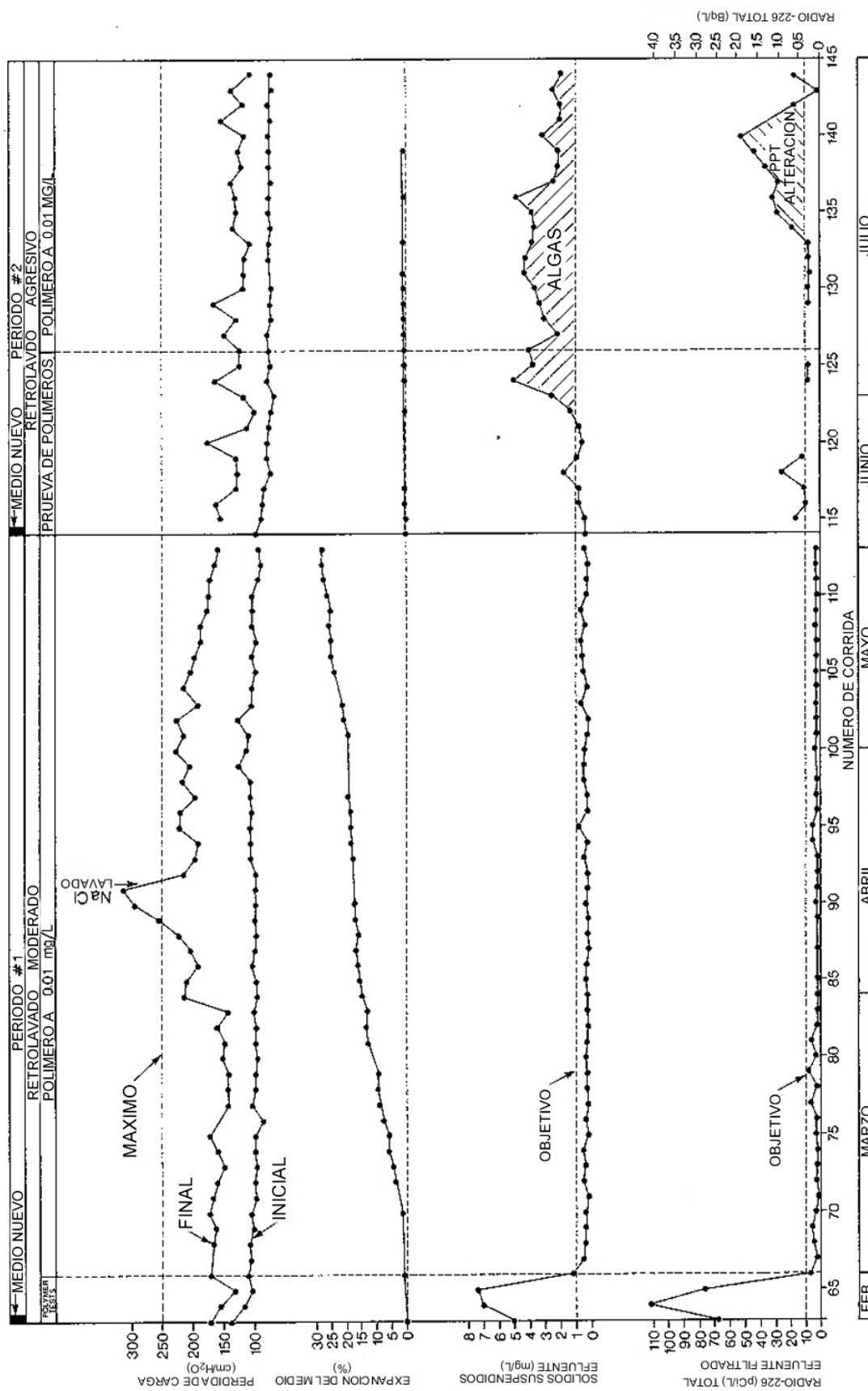


Figura 15 Resultados de demostracion de filtrado con medio dual

Secundariamente, el problema de la calidad de la composición química del agua en el sistema de coprecipitación fue reflejada en la medida elevada de actividad de ^{226}Ra total en el efluente filtrado. Estos factores dieron lugar a la falta de datos significativos de los efluentes durante este período.

Una serie de pruebas de sensibilidad del proceso siguió a la fase demostrativa. Se condujo una ampliación de filtrado a $6.5 \text{ lt/m}^2\cdot\text{seg}$ bajo condiciones de operación normal para proporcionar una línea de base comparativa (Fig. 16).

El rate de filtración y la concentración de sólidos suspendidos del afluente fueron variados en las corridas de filtración. Se determinó como factible un máximo rate de filtración de $9.8 \text{ lt/m}^2 \text{ seg}$. Además, el filtrado demostró pequeña sensibilidad a variaciones de condiciones de carga y a la tendencia a fracasar por el taponamiento con sólidos o por penetración de radio.

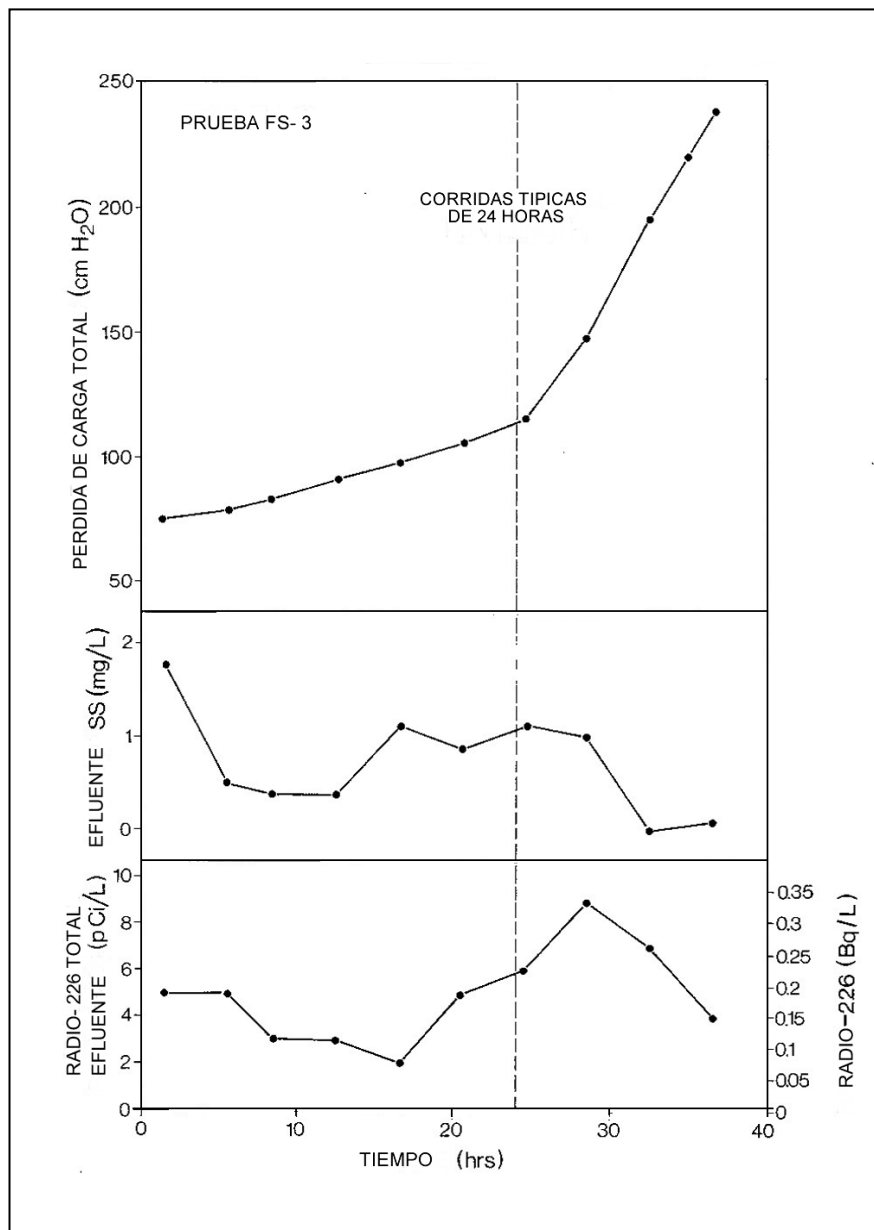


Figura16. Típico desempeño de Filtrado con medio dual

Comentarios

Coprecipitación de Bario Radio

Tanto el equipamiento de flujo continuo a pequeña escala y el sistema a escala piloto produjeron un promedio de actividad de ^{226}Ra disuelto de 0.19 Bq/lit (5pCi/lit).

La actividad de ^{226}Ra disuelta fue significativamente reducida al paso del agua residual a través de cada uno de los cinco reactores conectados en serie. Aunque estadísticamente significativa sobre un periodo de aproximadamente diez meses, una diferencia de solo 0.04 Bq/lit (1 pCi/lit) entre el cuarto y quinto reactor se consideró no ser lo suficientemente amplio para justificar un quinto reactor. De allí que el siguiente sistema de reactores fue seleccionado con cuatro CSTR's de igual tamaño en serie teniendo un tiempo de residencia volumétrica de 15 minutos. El desempeño de este sistema de cuatro reactores, así como la alternativa de sistemas de tres y cinco reactores, fue previsto utilizando datos de rate de reacción obtenidas de la planta piloto. Se espera de la alternativa de sistemas de reactores la producción de una actividad de ^{226}Ra disuelto de aproximadamente 0.22 Bq/lit. Este nivel de desempeño podría estar anticipado en alguna escala, proporcionando la geometría, dinámica y química similar a la que mantiene el sistema de planta piloto.

Filtración

El proceso de filtración ha sido satisfactoriamente demostrado durante los dos periodos de operación en la fase demostrativa. Durante el primer periodo, el filtrado produjo un efluente de muy buena calidad con un rate de filtración que es generalmente considerado dentro del rango de factibilidad técnica y económica. Desafortunadamente, dos factores externos a la operación de la filtración, la presencia de algas en el afluente de la planta y una alteración en el sistema de coprecipitación, limitó la cantidad de datos significativos disponibles de los efluentes durante el segundo periodo de operaciones.

Sistemas de filtración a full escala son comúnmente diseñados sobre las bases de estudios a escala piloto utilizando filtros de columnas de al menos 10 cm de diámetro. Los modelos a escala piloto representan razonablemente el desempeño del filtro en modo de filtración, no son adecuados para representar el desempeño del lavado en contracorriente

(USEPA, 1975). Por lo tanto el desempeño de filtración experimentado a escala piloto se prevé que se produzcan a full escala. Sin embargo, desde que el lavado de filtro fue identificado como un potencial problema y la planta piloto fue muy pequeña para adecuar modelados de lavado contracorriente, las especificaciones para un lavado contracorriente a full escala y operaciones de lavado ácido deberían incluir un considerable nivel de flexibilidad.

La base de datos para el diseño de procesos a full escala se presenta en la tabla 17. La figura 17 es una representación esquemática del proceso.

Tabla 17 Base de datos para diseño de proceso

Coprecipitación Bario-Radio	Dosis de bario*	16 mg/lit como Ba
	Reactores de precipitación: (Sistemas alternativos)	3x26.7 = 80 minutos
	Nº de unidades de CSTR y tiempo de residencia volumétrica	4x15.0 = 60 minutos 5x11.0 = 55 minutos
	Potencia de precipitación	6×10^{-2} Kw/m ³
Filtración por medio granular	Dosis de ayuda filtrante**	0.01 mg/lit
	Rate de filtración: Diseño	6.5 lt/m ² .seg
	Máximo	9.8 lt/m ² .seg
	Profundidad de lecho filtrante: Antracita	0.5 mt
	Arena	0.5 mt
	Especificaciones de antracita: Tamaño efectivo	1.2 mm
	Coefficiente de uniformidad	1.6
Tamaño máximo	4.8 mm	
Especificaciones de arena de sílice: Tamaño efectivo	0.4 mm	
Coefficiente de uniformidad	1.6	
Tamaño máximo	1.2 mm	
*Bario debe estar en forma disuelta y disponible. El sulfato en la composición química del agua precipitará bario reduciéndose la eficiencia del proceso.		
**Flujos continuos de polímero aniónico de alto peso molecular (Percol 727); tipo de polímero óptimo y dosis puede ser especificado en el lugar.		

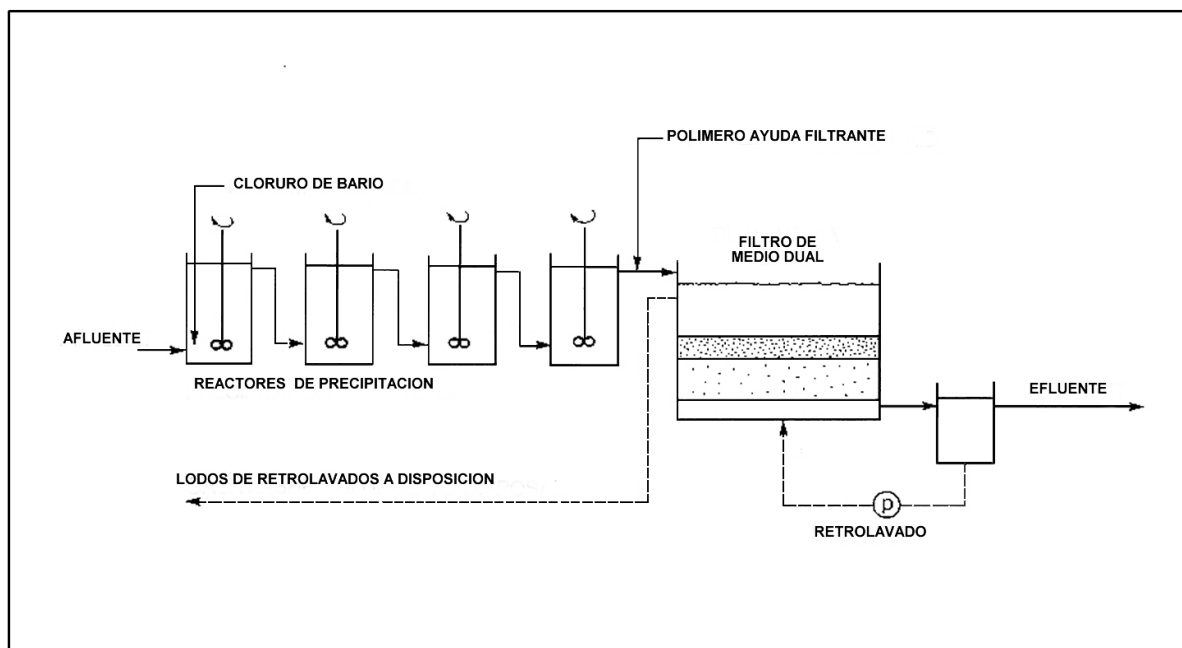


Figura17. Proceso de Remoción de ^{226}Ra

Comentarios

Las metas esperadas 1, 2, y 3 fueron alcanzadas. Un proceso de tratamiento físico/químico de aguas residuales fue desarrollado, y se demostró en escala piloto que la producción de efluentes satisfizo los objetivos del programa de 0.37 Bq/lit (10 pCi/lit) para total de ^{226}Ra y 0.11 (3 pCi/lit) para ^{226}Ra disuelto. Las principales especificaciones de diseño se proporcionan en la Tabla 17. Los principales factores en la operación de coprecipitación de bario-radio fueron la dosis de bario y tiempo de residencia en reactor. El logro del objetivo del programa de 0.11 Bq/lit sobre una base continua no fue factible dentro del sistema de reactor de coprecipitación. El sistema de reactores demostró a escala piloto la producción de un promedio de actividad de ^{226}Ra de 0.19 Bq/lit (5pCi/lit). Se estima que las alternativas de configuraciones de reactores producen una actividad de ^{226}Ra disuelto de aproximadamente 0.22 Bq/lit (6pCi/lit).

Separación de sólido/líquido fue lograda por filtración en medio granular de los efluentes del sistema de coprecipitación. Un filtro de medio dual a gravedad fue operado con un rate de filtración de $6.5 \text{ lt/m}^2 \cdot \text{seg}$ utilizando un polímero aniónico de alto peso molecular como ayuda filtrante. El filtrado produjo un efluente con una actividad de ^{226}Ra total menor al objetivo de 0.37 Bq/lt (10 pCi/lt) y una actividad de ^{226}Ra disuelta menor al objetivo de 0.11 Bq/lt (3 pCi/lt).

Planos de Procesos

La investigación culminó con la esquematización de planos a escala industrial cuyo diagramas se adjuntan como Anexo 3 (Figura 18, 18a y 18 b).

4.1.1.2 Reducción de radio en el tratamiento de efluentes líquidos de la mina de uranio de Key Lake en Canada

La mina de Key Lake en Canada abierta en 1983 (con exploraciones desde 1968), operada por la Corporación CAMECO, es una de las operaciones de procesamiento de minerales de mayor alto grado de uranio en el mundo.

CAMECO en 1996 y en perspectiva del nuevo milenio impulsó, en las operaciones de concentración de uranio de diversos depósitos entorno a la mina, el estudio e implementación de procesos de tratamiento de efluentes más específicos para los requerimientos ambientales de su operación minero metalúrgica. Así el proceso instalado para el tratamiento de efluentes consiste en cuatro secciones: *Neutralización de refinado de extracción por solventes; remoción de radio; ajuste de pH y neutralización de relaves*. El esquema se presenta en Figura 19.

En el circuito de remoción de radio del tratamiento de efluentes (Figura 20) consiste en añadir cloruro de bario en la corriente overflow del espesador del bulk de neutralización, antes de que entre al reactor N° 1. La descarga del reactor N° 1 es tratada con cal en un pequeño tanque de mezcla relámpago para luego entrar al reactor N° 2. El pH es mantenido en 10.5 a 11.0. El overflow del reactor N° 2 va a través de otro tanque de mezcla relámpago

donde se puede añadir cal si es requerido para mantener el pH, para luego entrar al reactor N° 3.

La descarga del reactor N° 3 va dentro del espesador de remoción de radio para separación de sólidos de la solución. El underflow sólido es bombeado a los tanques de relave y el flujo de la solución a los tanques de mezclado y ajuste de pH de efluentes. Se añade ácido sulfúrico en dos etapas para reducir el pH muy levemente por debajo de lo neutral para el control de toxicidad de amoníaco. Luego fluye por gravedad a través de un sistema de lavado abierto a uno de los cuatro estanques de control situados a lo largo del lado norte de la terraza de la planta.

El efluente es muestreado mientras un estanque es llenado, y cuando el pozo este lleno la muestra es analizada por el laboratorio. El estanque se retiene hasta que los resultados estén disponibles para tomar una decisión comparando sus resultados con los parámetros de licencia. El estanque es liberado al lago Wolf o es reciclado al reservorio 2.

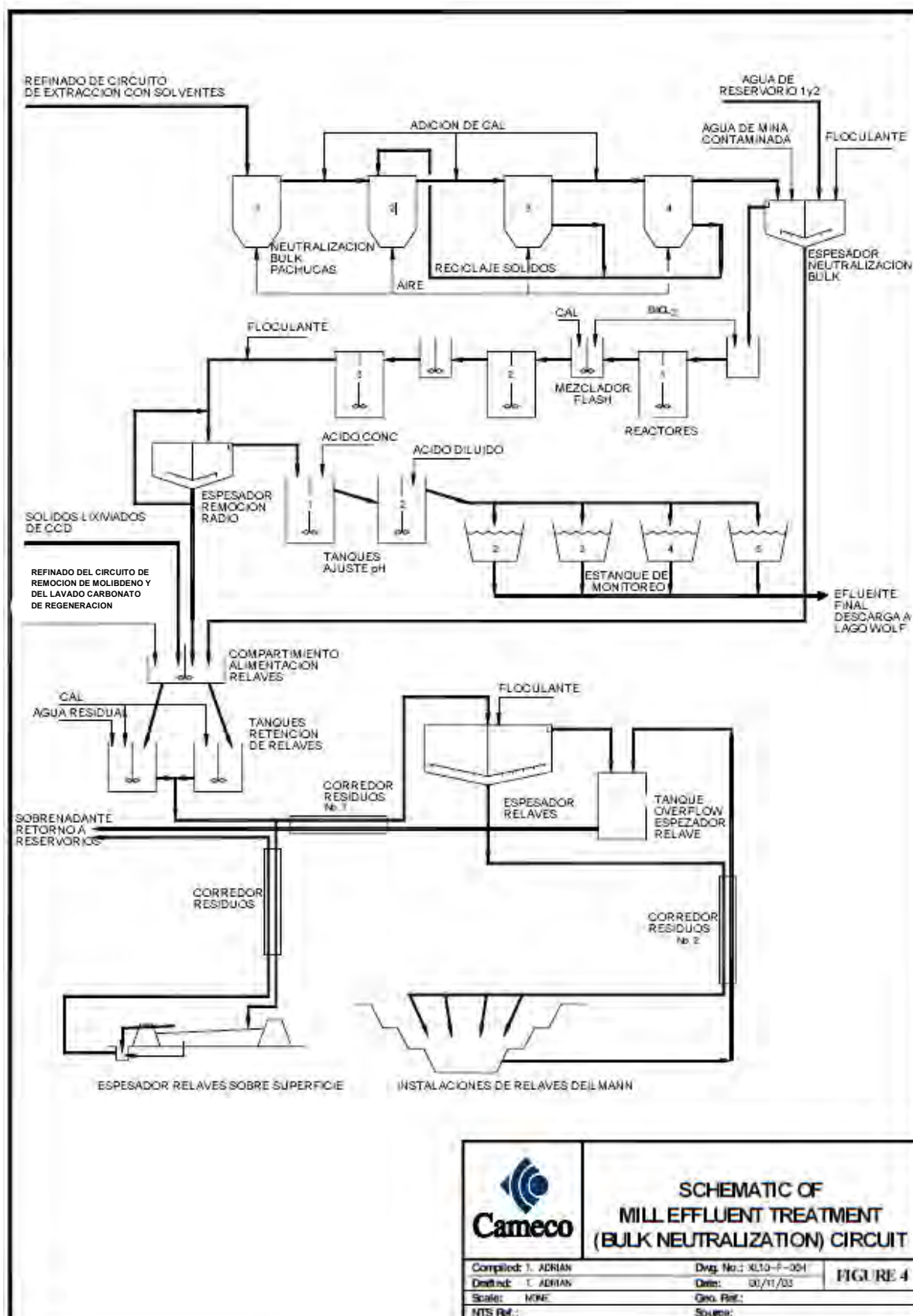


Figura 19 Tratamiento de efluentes de Mina de Uranio Key Lake.

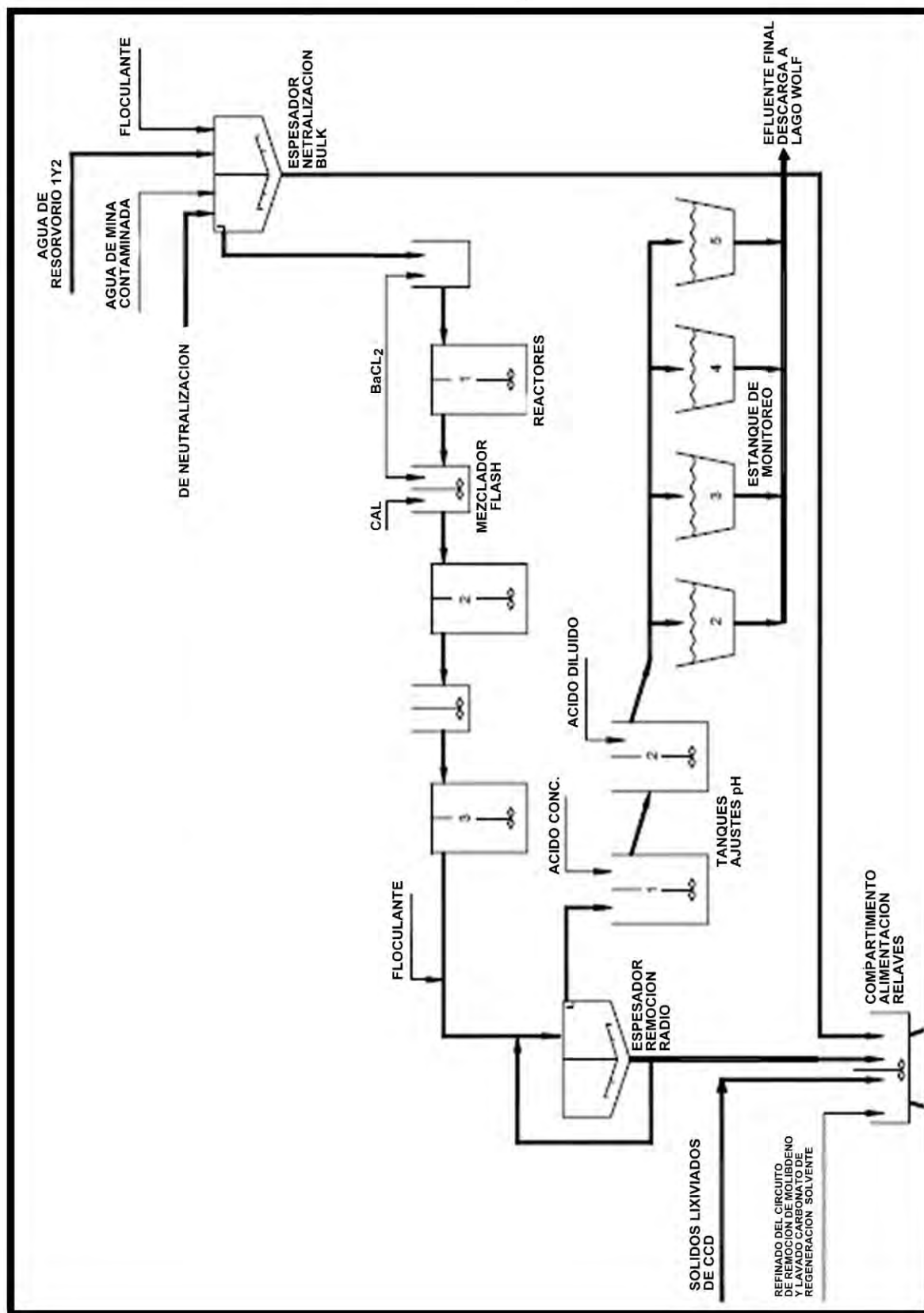


Figura 20 Circuito de remoción de radio en tratamiento de efluentes Mina Key Lake

4.1.1.3 Reciclaje de lodos de precipitación con $BaCl_2$ para el tratamiento de efluentes ácidos de procesamiento de mineral de uranio en China

En el Instituto de investigación de Ingeniería Química y Metalúrgica de Beijing en China presentó en el 2004, como parte de un proyecto de investigación coordinada de la Asociación Internacional de Energía Atómica, los resultados de una investigación referida al reciclaje de lodos de precipitación con cloruro de bario para el tratamiento de efluentes ácidos en el procesamiento de mineral de uranio.

La investigación tomó como base el método clásico, extensivamente utilizado para el tratamiento de efluentes de procesamiento de minerales de uranio, que aplica el proceso de precipitación con cloruro de bario. Como se ha visto, el principio de este método consiste en el uso de los iones sulfatos en el efluente líquido para que con la adición de cloruro de bario formar un precipitado de sulfato de bario, que por remplazamiento isomorfo de radio co – precipite en la forma de $Ba(Ra)(SO_4)$, mientras que los radionucleidos naturales de uranio, torio en los efluentes son retenidos por descarga estándar durante el ajuste del pH del efluente con lechada de cal. En esta operación los cationes de manganeso, magnesio, etc., también forman depósitos floculantes, tomando los roles de floculación y transporte para la precipitación de $Ba(Ra)(SO_4)$, acelerando el proceso. El método de cloruro de bario es fácilmente operado y tiene buenos resultados de remoción de radio con la desventaja de generar colas con alto contenido de agua que dificulta comprimir los lodos. Las velocidades de asentamiento son bajas y generalmente necesitan de grandes celdas de asentamiento.

La investigación del instituto Chino describe el estudio del proceso de reciclaje de lodos de precipitación con cloruro de bario en el tratamiento de residuos líquidos ácido de uranio. Se encontró en el estudio que el método de reciclar lodos de precipitación con cloruro de bario en el proceso de efluentes ácidos de uranio puede ahorrar reactivos en porcentajes superior al 10% y mejorar las propiedades de precipitación de lodos.

La experiencia tuvo las siguientes características:

La composición del efluente se presenta en la tabla 18 siguiente;

Tabla 18 Composición del efluente - China

U	mg/l	5.8
Th	mg/l	1.7
As	mg/l	1.0
Ra	Bq /l	31
Cd	mg/l	<0.02
Cr	mg/l	0.05
Mn	mg/l	41
F	mg/l	40
SO ²⁻⁴	mg/l	1560
Ca ⁺²	mg/l	300
Al ³⁺	mg/l	90
SiO ₂	mg/l	80
COD	mg/l	102
pH		1.54

En la parte operativa del experimento consistió primero en ajustar el pH del efluente a 8 añadiendo lechada de cal al 10%w/w. Luego se añadió cloruro de bario y se agita alrededor de 20 minutos, luego el pH del efluente se ajusta a 11. Después de clarificación alrededor de una hora se muestreó el sobrenadante de la solución para análisis de radionucleidos y otros elementos. Los métodos de análisis utilizados fueron:

- Para Uranio, método capilaridad por tubo tritrimétrico para cantidad normal de uranio, y trazas de cantidad de uranio el método de separación por resinas y luminosidad.
- Para Radio, por técnica de emanación de radón.
- Para Flúor, electrodo selectivo por ión fluoruro.
- Para Torio, luminosidad TBP elución resina separación arsenazo.

Resultados y discusión

Valores de pH y sus efectos sobre el tratamiento de purificación

El valor de pH es un factor muy importante en el tratamiento de efluentes ácidos de procesamiento de mineral de uranio. Por ello se experimentó primero los efectos del pH en la remoción de elementos en los efluentes. Así, tomando un litro de efluente se ajusta con lechada de cal el pH a diferentes valores. Luego se clarifica por alrededor de una hora. Los resultados se muestran en la Tabla 19.

Tabla 19 Efectos del pH sobre la remoción de radionucleidos naturales y otros elementos nocivos desde efluentes ácidos de uranio

pH		2.63	5.25	6.05	7.64	8.60	8.93	9.02	9.84	10.01	10.40	11.03	11.83
U	mg/lt	4.91	0.93	0.51	0.367	0.327	0.314	0.293	0.119	0.059	0.039	0.05	0.053
Th	mg/lt	0.30	0.02	0.01	0.020	0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
Ra	Bq/lt	30.00	23.00	19.00	10.00	8.00	9.00	7.00	8.00	7.00	8.00	-----	10.0
F	mg/lt	25.00	20.00	15.00	5.00	4.75	5.00	3.50	3.50	3.50	3.00	3.50	3.00
Cr	mg/lt	<0.30	<0.30	<0.30	<0.30	<0.30	<0.30	<0.30	<0.30	<0.30	<0.30	<0.30	<0.30
As	mg/lt	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
Mn	mg/lt	2.00	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05

Los resultados indican que el pH tiene una gran influencia sobre el procesamiento de efluentes ácidos de uranio. Cuando el pH del efluente está ajustado entre 7 – 8, los elementos no radionucleidos pueden cumplir con los estándares requeridos de descarga. La concentración de fluoruro en efluente con pH ajustado alcanza los estándares de descarga de efluentes industriales. Cuando el pH aumenta, el contenido de fluoruro es mantenido alrededor de 3 mg/lt. Si el contenido de fluoruro se reduce más, se debe añadir al proceso sulfato de aluminio. Los radionucleidos de larga vida del torio que pueden ser removidos fácilmente de los efluentes, y el uranio pueden satisfacer estándares de descarga en pH de sobre 10.40. El contenido de radio excede los estándares de descarga.

Relación de consumo de CaO con pH y con producción de lodos

La disposición y gestión de lodos de procesamiento de efluentes de uranio es muy importante para a la protección del medio ambiente debido a que contiene radionucleidos de larga vida. Así la producción de lodos es lo más bajo posible en aras de reducir la polución

por residuos sólidos en el medio ambiente. El resultado experimental para un litro de muestra se muestra en la Tabla 20.

Tabla 20 Relación de consumo de CaO con pH y con producción de lodos

pH	2.65	5.25	7.64	8.60	10.0	10.4	11.03	11.86
CaO consumo, g/lt	0.65	0.93	1.10	1.15	1.30	1.32	1.40	1.53
Volumen Lodos, ml	13	35	60	67	94	107	107	130

El volumen de lodos de la tabla es el volumen natural depositado con 24 horas de libre precipitación. No ocurre compresión. El consumo de CaO y volumen de lodos se acumula con el incremento de pH. Un pH de 11 fue elegido para procesar efluentes ácidos de uranio de acuerdo a los requerimientos de purificación y la relación entre consumo de CaO y producción de volumen de lodos.

Influencia de contenido de Cloruro de Bario en los resultados de remoción de radio

Para un litro de efluente medido el pH se ajustó a 8. Se añaden diferentes cantidades de cloruro de bario dentro del efluente. Se agita durante 30 minutos y se ajusta luego el pH alrededor de 11 y se continúa agitando por 20 minutos. Después de clarificación por una hora se tomó una muestra para análisis. El resultado se muestra en la tabla 21.

Tabla 21 Efectos en la concentración de cloruro de Bario sobre la remoción de radio

BaCl ₂ consumo mg/lt	5.0	8.0	10.0	13.0	15.0	20.0
U mg/lt	0.057	0.039	0.028	0.027	0.044	0.027
Ra Bq/lt	1.0	0.8	0.8	0.3	0.4	0.1
F mg/lt	3.5	3.0	3.0	3.0	2.7	2.7

Como se presenta en la tabla, el cloruro de bario es muy efectivo para la remoción de radio bajo las condiciones del experimento y el consumo de reactivo es bajo pudiendo ser debido al alto contenido de aluminio y magnesio que existe en el efluente. Así, 5 mg de cloruro de bario para un litro de efluente puede satisfacer el requerimiento de remoción de radio para reducirlo a estándares de descarga, 10 mg de cloruro de bario podría ser añadido como un factor adicional de seguridad.

Influencia del tiempo de agitación en la remoción de radio

Bajo otras condiciones como pH 11 y 10 mg/lit de BaCl₂, se añade la sal de bario. Después de diferentes tiempos de agitación las muestras tomadas para medir radio en el efluente arrojan los resultados siguientes:

Tabla 22. Influencia de tiempo de agitación sobre la remoción de radio

Tiempo de agitación (minutos)	Contenido de radio en efluente procesada(Bq/lit)
5	0.13
10	0.21
15	0.26
20	0.25
30	0.11

Los resultados muestran que la coprecipitación de radio con sulfato de bario es rápida. Un tiempo de agitación de entre 20 a 30 minutos puede satisfacer los requerimientos de remoción de radio dentro de un factor de seguridad.

Experiencia de reciclado de lodos

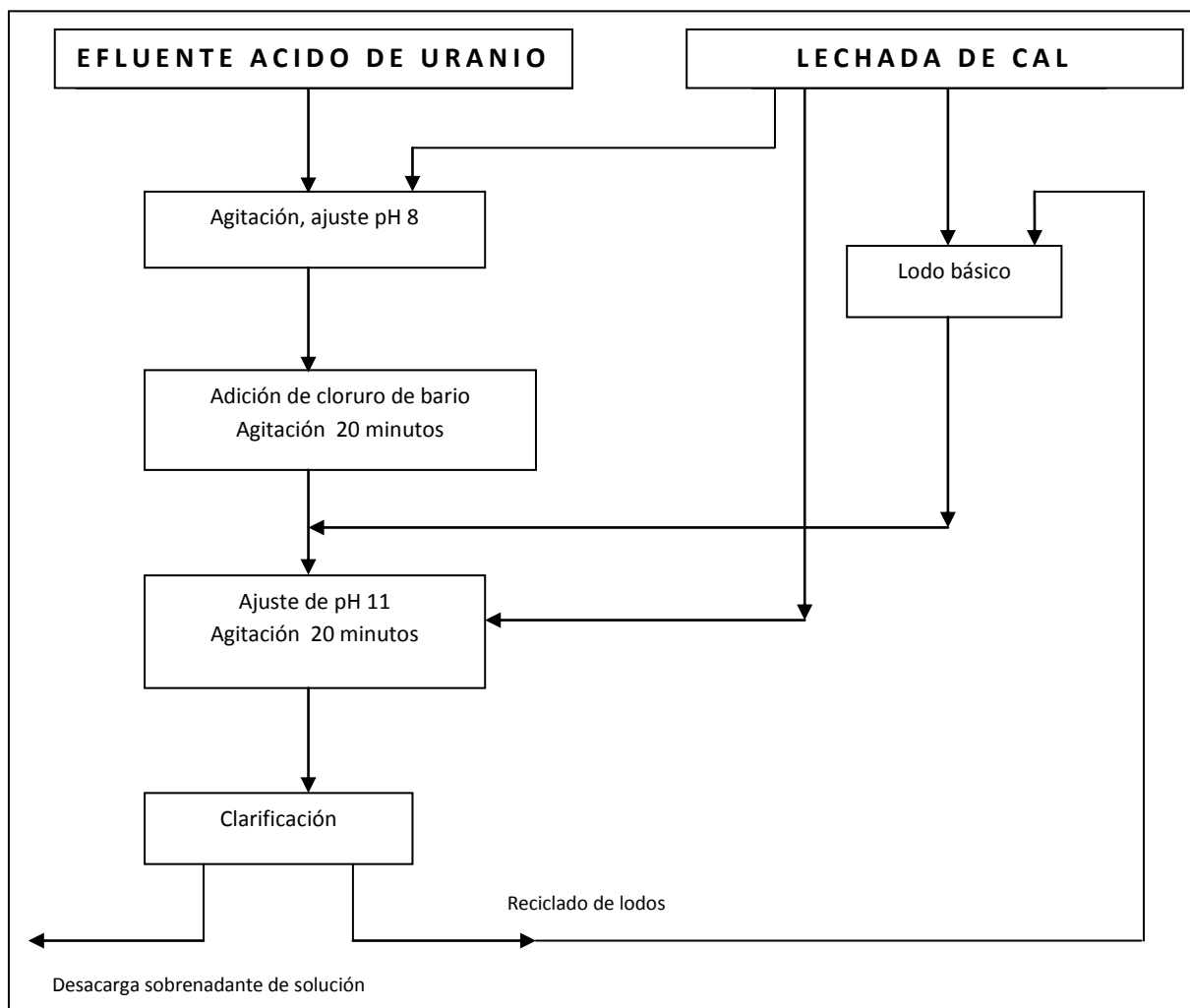


Fig 21 Experiencia de reciclado de lodos.

Como se aprecia en la figura 21 el pH del efluente es ajustado a 8 con lechada de cal, luego el cloruro de bario es añadido en el proceso con una agitación de 20 minutos. Después el reciclado de lodos es añadido al efluente, con lechada de cal y agitación se continúa ajustando el valor del pH a 11. Después de una hora es descargado el sobrenadante de la solución de clasificación. Así mismo, es reciclado al circuito lodos frescos depositados. Con éste método se puede ahorrar alrededor del 10% el consumo de óxido de calcio y las propiedades de precipitación de los lodos son mejoradas.

Curva de asentamiento

La curva de asentamiento para el efluente procesado se muestra en la figura 22. Con la intención de satisfacer los estándares de descarga de residuos líquidos de uranio, una clarificación de una hora es necesaria para lograr la mayoría del asentamiento.

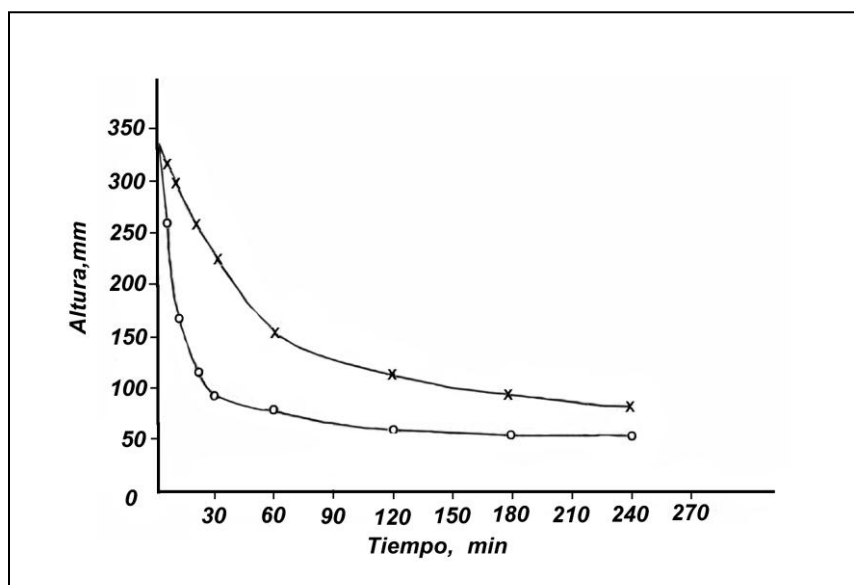


Fig 22 Curva de Asentamiento de efluente procesado

Comentarios

El reciclado de lodos de precipitación con cloruro de bario es un efectivo método para el tratamiento de efluentes ácidos de uranio para lograr alta remoción de radio. Las propiedades de la precipitación del lodo son mejoradas con el método además de ahorrar reactivo

- La acidez es un muy importante parámetro en el proceso de neutralización precipitación para efluentes ácidos de uranio. Con un control apropiado del valor del pH se puede remover de los residuos líquidos radionucleidos (uranio, radio) y otros elementos no radioactivos.

- En el presente experimento, el consumo de cloruro de bario fue determinado en 5 mg/lt, sin embargo por seguridad debería ser recomendado 10 mg/lt. Se recomienda un tiempo de agitación de alrededor de 20 minutos.
- Debido al costo del cloruro de bario es importante reducir el consumo para ahorrar costos de reactivos.
- El reciclado de lodos puede mejorar las propiedades de procesamiento de efluentes ácidos de uranio. Alrededor del 10% de CaO puede ser ahorrado por el reciclaje de lodos. El asentamiento de propiedades de lodos son mejoradas, conteniendo menos agua y haciendo fácil su compresión.

4.1.1.4 Opciones de Tratamiento de efluentes del “Complejo Los Gigantes” en Argentina

El presente reporte está referido al complejo minero metalúrgico de Los Gigantes en la Provincia de Córdoba, Argentina. Se trata de los resultados de un estudio realizado por la Comisión Nacional de Energía Atómica de Argentina, para definir metodologías de tratamiento de efluentes líquidos acumulados en el sitio, a 100 Km de la capital de la provincia, producto de la operación entre 1980 y 1990 de la explotación y procesamiento de mineral de uranio.

La producción de uranio en el Complejo los Gigantes fue de 210 toneladas de U como torta amarilla (yellowcake). Las operaciones del procesamiento del mineral fueron: Heap Leaching ácidos, recuperación de uranio por intercambio iónico, precipitación con amoníaco, secado y almacenamiento de yellowcake. También se hicieron Tratamientos de residuos líquidos con cal.

El resultado de las actividades productivas generó residuos de mina, mineral de bajo grado, lodos, residuos de pilas de lixiviación, y líquidos efluentes todos acumulados en el lugar del complejo.

El volumen de los efluentes líquidos almacenados llegó a 60,000 m³. Este efluente es principalmente el resultado de la neutralización de solución barren de intercambio iónico. Sin embargo la captura de agua de lluvia por los embalses de los efluentes producen la lixiviación de lodos y relaves aguas arriba del embalse constituyendo una segunda fuente de residuos líquidos acumulados como se puede ver en la Figura 23 y 23a.

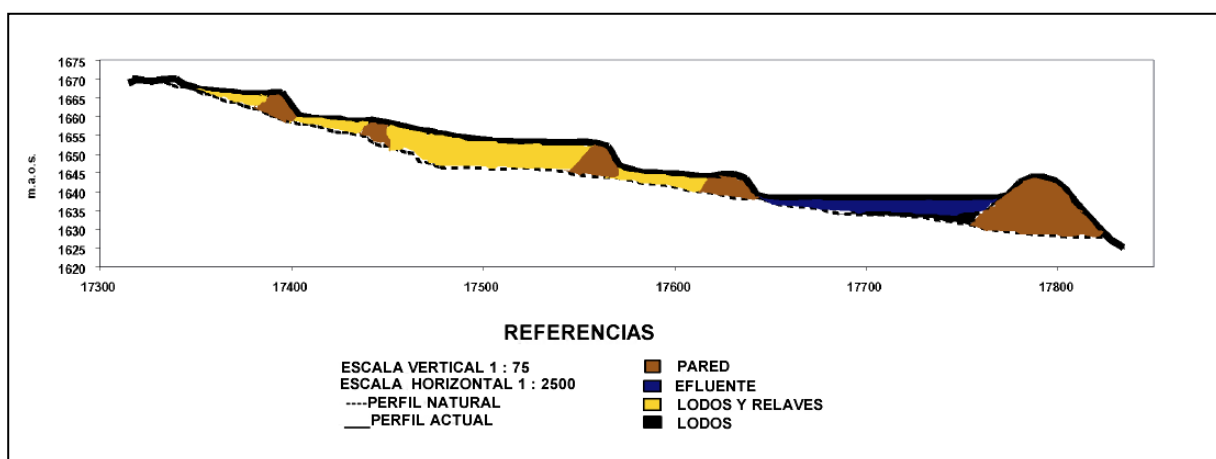


Figura 23 Ubicación altitudinal de embalse de efluentes

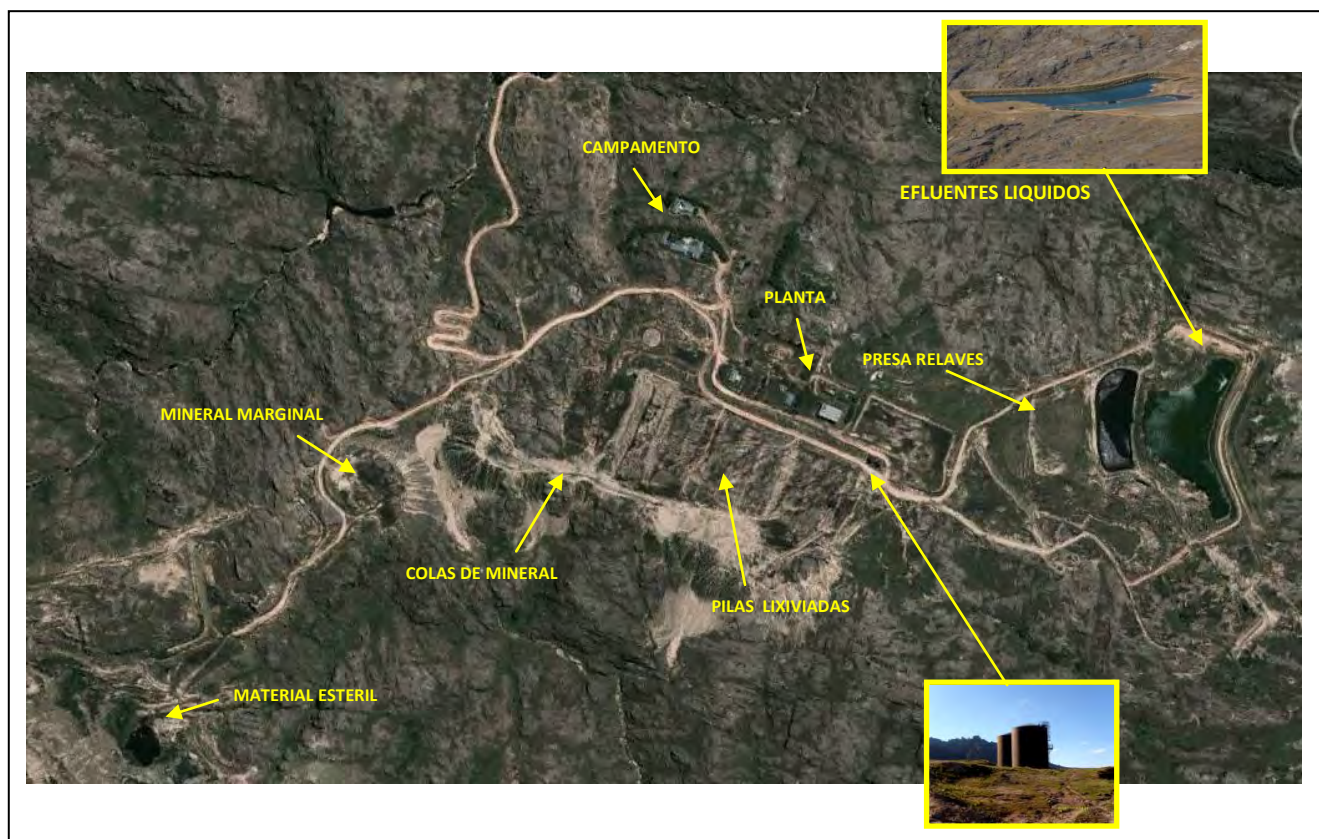


Figura 23 a. Complejo Minero Metalúrgico Uranífero Los Gigantes – Argentina

Los principales constituyentes del efluente, promedio de diversas muestras, es:

Tabla 23 Caracterización del efluente.

pH : 4.5			
Disolución de sólidos (ppm): 5000			
Cl ⁻ (ppm)	120	Cd (ppm)	0.1
SO ₄ ⁼ (ppm)	3600	Cu (ppm)	0.1
NO ₃ ⁻ (ppm)	80	Ba (ppm)	---
P ₂ O ₅ (ppm)	43	Sr (ppm)	1.7
Dureza (°F)	245	V (ppm)	0.1
U (ppG)	72	Mo (ppm)	1
NH ₄ ⁺ (ppm)	320	Li (ppm)	1.7
Ra (pCi/lit)	23	K (ppm)	155
Zn (ppm)	1.2	Ca (ppm)	450
Co (ppm)	0.1	Mg (ppm)	295
Ni (ppm)	0.1	Fe (ppm)	0.15
Cr (ppm)	0.1	Al (ppm)	13
Pb (ppm)	0.1	Na (ppm)	67
		Mn (ppm)	68

Resultados de tratamiento con cal**Tabla 24 Resultados Ensayo 1- Escala de Laboratorio**

Caracterización de muestra de efluente		Condiciones del ensayo	Resultados
pH	4.5	Adición de Cal: 0.62 g/lit Tiempo de agitación: 1 hora Volumen de efluente: 2 lit Tiempo desorción de NH ₃ : 72 Horas	pH: 9.23 NH ₄ ⁺ : 190 ppm Ra: 12.8 pCi/lit Dureza: 285 °F Mn: 19.8 ppm
Cl ⁻ (ppm)	120		
SO ₄ ⁼ (ppm)	3648		
NO ₃ ⁻ (ppm)	82		
P ₂ O ₅ (ppm)	43		
Dureza (°F)	242		
U(ppG)	72		
NH ₄ ⁺ (ppm)	307		
Ra (pCi/lit)	22		
Ba(ppm)	-		
K(ppm)	109		
Ca(ppm)	410		
Mg(ppm)	212		
Fe(ppm)	0.15		
Al(ppm)	13		
Na(ppm)	67		
Mn(ppm)	68		

Tabla 25 Resultados Ensayo 2- Escala de Laboratorio

Caracterización de muestra de efluente		Condiciones del ensayo	Resultados
pH	4.5	Adición de Cal: 0.65 g/lit Tiempo de agitación: 1 hora Volumen de efluente: 2 lit Tiempo desorción de NH ₃ : 7 días	pH: 9.10 NH ₄ ⁺ : 172 ppm Ra: 5.04 pCi/lit
Cl ⁻ (ppm)	120		
SO ₄ ⁼ (ppm)	3648		
NO ₃ ⁻ (ppm)	82		
P ₂ O ₅ (ppm)	43		
Dureza (°F)	242		
U(ppG)	72		
NH ₄ ⁺ (ppm)	307		
Ra (pCi/lit)	22		
Ba(ppm)	-		
K(ppm)	109		
Ca(ppm)	410		
Mg(ppm)	212		
Fe(ppm)	0.15		
Al(ppm)	13		
Na(ppm)	67		
Mn(ppm)	68		

Tabla 26 Resultados Ensayo 3 - Escala de Laboratorio

Caracterización de muestra de efluente		Condiciones del ensayo	Resultados
pH	4.5	Adición de Cal: 3.8 g/lit Tiempo de agitación: 1 hora Volumen de efluente: 2 lit Tiempo desorción de NH ₃ : 72 Horas	pH: 12.2 NH ₄ ⁺ : 36 ppm Ra: 14.8 pCi/lit Mn: < 0.2 ppm
Cl ⁻ (ppm)	120		
SO ₄ ⁼ (ppm)	3648		
NO ₃ ⁻ (ppm)	82		
P ₂ O ₅ (ppm)	43		
Dureza (°F)	242		
U(ppG)	72		
NH ₄ ⁺ (ppm)	307		
Ra (pCi/lit)	22		
Ba(ppm)	-		
K(ppm)	109		
Ca(ppm)	410		
Mg(ppm)	212		
Fe(ppm)	0.15		
Al(ppm)	13		
Na(ppm)	67		
Mn(ppm)	68		

Tabla 27 Resultados Ensayo 4- Escala de Laboratorio

Caracterización de muestra de efluente		Condiciones del ensayo	Resultados
pH	4.5	Adición de Cal: 3.95 g/lit Tiempo de agitación: 1 hora Adición de BaCl ₂ : 10 mg/lit Volumen de efluente: 2 lit Tiempo desorción de NH ₃ : 7 días	pH: 12.03 NH ₄ ⁺ : 5 ppm Ra: 0.76 pCi/lit
Cl ⁻ (ppm)	120		
SO ₄ ⁼ (ppm)	3648		
NO ₃ ⁻ (ppm)	82		
P ₂ O ₅ (ppm)	43		
Dureza (°F)	242		
U(ppG)	72		
NH ₄ ⁺ (ppm)	307		
Ra (pCi/lit)	22		
Ba(ppm)	-		
K(ppm)	109		
Ca(ppm)	410		
Mg(ppm)	212		
Fe(ppm)	0.15		
Al(ppm)	13		
Na(ppm)	67		
Mn(ppm)	68		

Tabla 28 Condiciones para Ensayo 5 – Escala Piloto

Características del efluente	Condiciones del ensayo
pH: 5	Adición de cal: 8.4 g/lit
NH ₄ ⁺ : 338 ppm	Tiempo de agitación: 1.25 horas
Mn: 68 ppm	Adición de Cloruro de bario: 10 mg/lit
Ra: 23.15 Ci/lit	Volumen de efluente: 25 lit
	Equipo: Tanque con agitación escala piloto
	Tiempo de desorción de NH ₃ : 90 días

Tabla 29 Resultados de Ensayo 5 – Escala Piloto

Tiempo (días)	pH	NH ₄ (ppm)	Mn(ppm)	Ra (pCi/lit)
1	12.07	268	<0.2	0.77
7	12.05	157	<0.2	2.10
14	11.98	75	<0.2	0.97
21	11.94	30	<0.2	1.18
30	11.95	15	<0.2	0.68
35	11.97	7	<0.2	0.73
42	11.96	3.6	<0.2	0.65
50	11.95	1.6	<0.2	0.30
60	11.90	0.88	<0.2	0.63
90	11.82	<0.5	<0.2	0.56

Tratamiento Caliente con Cal

Tabla 30 Ensayo 1 -Escala de Laboratorio

Condiciones: Adición de cal: 1.5 g/lit Tiempo de agitación: 1 hora Temperatura: 97°C		
Parámetro	Inicial	Final
pH	5.2	8.5
NH ₄ ⁺ (ppm)	302	38
Ra (pCi/lit)	17	17
SO ₄ ⁻ (ppm)	4118	2930
Sólidos disueltos (ppm)	5943	4485
Mn (ppm)	70	2.5

Tabla 31 Ensayo 2 -Escala de Laboratorio

Condiciones: Adición de cal: 2.73 g/lit Tiempo de agitación: 1 hora Temperatura: 97°C		
Parámetro	Inicial	Final
pH	5.3	11.7
NH ₄ ⁺ (ppm)	302	1
Ra (pCi/lit)	17	16.5

Tabla 32 Ensayo 3 - Escala de Laboratorio

Condiciones: Adición de cal: 2.6 g/lt Adición de BaCl ₂ : 50 mg/lt Tiempo de agitación: 1 hora Temperatura: 97°C			
Parametro	Inicial	Final	Lodos
pH	5	8.5	
NH ₄ ⁺ (ppm)	455	2.7	---
Ra (pCi/lt)	20	0.74	---
Ra (pCi/gr)	---	---	---
U (ppG)	50	0.9	3.9
SO ₄ ⁼ (ppm)	3620	1640	
Sólidos disueltos (ppm)	5160	2888	0.01
Mn (ppm)	56	<0.2	
Dureza (°F)	230	138	
Conductividad (uS)	5450	3280	

Comentarios:

Los efluentes tratados añadiendo cal hasta alcanzar valores de 11.2 de pH, calentando a 97°C, adicionando BaCl₂ 50 mg/lt, después de 1 hora de agitación, contiene bajas cantidades de NH₄⁺, Ra, U y Mn.

La concentración de sulfatos, dureza y sólidos disueltos decrecieron pero se mantienen más altos que los límites aceptados en Argentina.

4.1.1.5 Tratamiento de agua de mina portadora de Radio en Minas de Carbón de Polonia

La explotación de carbón está vinculada al bombeo de agua de mina sobre la superficie. Su volumen y contenido dependen de la estructura hidrogeológica de la cuenca minera. La estructura y la profundidad de la explotación tienen significativa influencia en su mineralización así como de su contenido de elementos radioactivos. Las corrientes de agua del interior de las minas en Polonia son marcadamente mineralizadas con concentraciones de sales superiores a 200 Kg/m^3 y alta concentración de radio. Principalmente ^{226}Ra y ^{228}Ra de la serie de torio, y ^{226}Ra de la serie de uranio. En las corrientes subterráneas de agua de mina que fluyen en explotaciones en tajo, las concentraciones de isótopos de ^{226}Ra y ^{228}Ra pueden alcanzar 390 KBq/m^3 , pero las aguas bombeadas sobre la superficie alcanzan 20 KBq/m^3 . Es relevante enfatizar que las concentraciones de radio en las aguas bombeadas al exterior son considerablemente menores que las que fluyen directamente desde las rocas. Esto se debe al mezclado de aguas radioactivas con las demás, y por el depósito de radio con los sedimentos de la explotación a tajo. Se ha encontrado que cerca del 40 % de radio que ocurre en el agua de mina se deposita como sedimento en la explotación a tajo abierto, mientras que 60% entra en contacto con la superficie, luego en ríos contaminando el ambiente.

De acuerdo a las regulaciones de Polonia las aguas de mina que contengan radio ^{226}Ra son tratadas como residuos líquidos radioactivos si la concentración excede de 0.7 KBq/m^3 .

Clasificación de aguas de mina portadores de radio

En las minas de carbón de Polonia son clasificados las aguas portadores de radio en dos tipos. Agua de tipo A, conteniendo radio así como iones de bario, pero no conteniendo iones sulfato. Y de otro lado, agua de tipo B conteniendo radio y gran cantidad de sulfatos, pero no contienen iones de bario. En la tabla 33 siguiente se muestra una comparación de tipos de agua de la mina de carbón Upper Silesian:

Tabla 33 Tipos de agua de Mina Upper Silesian

Indicador	Unidad	Agua tipo A	Agua Tipo B
Conductividad	($\mu\text{S}/\text{cm}$)	160000	86000
pH	---	7.3	7.56
^{226}Ra	(Bq/dm^3)	2.69	3.37
^{228}Ra	(Bq/dm^3)	35.7	5.05
Cationes			
Ca ²⁺	(mg/dm^3)	6398	1042
Mg ²⁺	(mg/dm^3)	3548	1315
Na ⁺	(mg/dm^3)	28450	18047
K ⁺	(mg/dm^3)	205	196
Fe ²⁺	(mg/dm^3)	<0.05	<0.05
Mn ²⁺	(mg/dm^3)	<0.05	0.75
Ba ²⁺	(mg/dm^3)	1623	-
Total	(mg/dm^3)	40224	20601
Aniones			
Cl ⁻	(mg/dm^3)	51835	31551
SO ₄ ⁼	(mg/dm^3)	-	1518
SiO ₄ ⁻⁴	(mg/dm^3)	2	1.8
Br ⁻	(mg/dm^3)	241	88
I ⁻	(mg/dm^3)	10	3.75
CO ₃ ⁼	(mg/dm^3)	-	-
HCO ₃ ³⁻	(mg/dm^3)	24.4	280.6
Total	(mg/dm^3)	52102	33443

Los resultados muestran que las aguas no difieren significativamente con respecto a los principales componentes químicos, excluyendo la concentración de bario e iones sulfato.

A inicios de la década de 1990, aguas tipo A fueron descargados en los ríos por seis minas del distrito de Rybnik Mining localizado en la cuenca Oder Polonia, mientras que aguas de tipo B se descargaron desde tres minas en la región minera de Upper Silesian, localizada en la cuenca de Vistula Polonia. La cantidad total de radio en agua tipo A fue igual a 250 MBq por día. A través de las tres minas que descargaron aguas tipo B se introdujo mucho más radio, 200 MBq por día para ^{226}Ra , y 120 MBq por día para ^{228}Ra , causado por un gran volumen de agua existente.

Tabla 34 Descargas de aguas tipo A y B de nueve minas

Mina de carbón	Tipo de agua	Flujo de agua (m ³ /día)	Concentración ²²⁶ Ra antes de tratamiento (kBq /m ³)
Silesia	A	10520	5.1
Horynia, ZMP	A	3225	2
Krupinski	A	5500	17.6
1 Maja	A	1820	12.8
Pniowek, Warszowice	A	100	9.5
Jankowice	A	8000	1.4
Piast	B	29790	6.3
Czeczott	B	20000	4.6
Ziemowit	B	34560	2.4

Después de llevar a cabo un amplio rango de actividades técnicas y organizativas para reducir el volumen de descarga de aguas de mina e introducir métodos como la precipitación de radio-bario con sulfato e intercambio iónico, para el tratamiento de agua, el número de minas emisoras de radio decreció a tres. Para el 2008 el total de radioactividad de ²²⁶Ra descargado con aguas alcanzó a 30 MBq por día.

Tratamiento de Aguas de Mina Tipo A

Aguas de tipo A, como contienen iones de bario, es relativamente más fácil el tratamiento. El más simple y más efectivo método de remoción de radio de aguas es precipitando en la forma de sulfato de radio- bario. En el tipo A de aguas la concentración de iones de bario son mucho más alto que la concentración de radio, de allí que precipita el sulfato de bario, y junto con el coprecipita el sulfato de bario-radio BaRa(SO₄).

En algunas minas la diversidad de condiciones hidrogeológicas en diferentes partes del depósito causa que aguas con radio tipo A pueden fluir con aguas conteniendo iones sulfato. La mayoría de las veces la fuente de sulfatos en minas son los compuestos de sulfuro. Los sulfatos pueden llegar a las aguas de mina gracias al proceso de disolución, lixiviación y oxidación. En explotaciones a tajo dejan cavidades subterráneas después de remover el carbón. La ventilación de mina distribuye aire en las cavidades, incluyendo oxígeno y dióxido de carbono. Bajo estas condiciones los minerales sulfurados se oxidan, y

después de llenado de cavidades con agua ocurre el proceso de hidrólisis y los productos de oxidación se disuelven. Como resultado, los sulfatos ingresan al agua y precipitan al bario que ocurren en el agua de mina. El proceso es espontáneo, y conducen a generar depósitos de sulfatos con concentración de radio mucho mayor. Ocurre mucho en los tajos de explotación, pero puede ocurrir también en tuberías y otros dispositivos de bombeo y transporte de agua, en tanques de sedimentación en superficie o subterráneos, contenedores de retención, canales de agua y riberas.

Para precipitar isótopos de bario y radio se puede también utilizar los sulfatos que ocurren en las fugas de pilas de residuos de minas.

Tratamiento de Aguas de mina de Tipo B

En el caso de aguas de tipo B la concentración de radio es baja (y no está presente bario), se ha encontrado que se puede utilizar sorbentes (RA1 clase especial de baritina, y RA2 consistente en cloruro de bario) para interactuar química y físicamente con el radio de agua de mina. Los sorbentes actúan adsorbiendo los compuestos de radio sobre la superficie de los cristales de sulfato de bario. La ventaja es que no son tóxicas y la desventaja es que tiene baja eficiencia y necesita el uso de grandes dosis.

En general la solubilidad del producto del sulfato de bario producido es alrededor de 0.002 gr/dm^3 y la presencia de iones sulfato la hace prácticamente insoluble. Ensayos de laboratorio el proceso de precipitación con BaCl_2 se describen en 4.1.1.6.

4.1.1.6 Remoción de Radio en agua de mina de carbón en Polonia- Cinco años de Instalaciones de Tratamiento Subterráneo

A finales de los años 80 en el Laboratorio de Radiometría del Instituto Central de Minería fueron iniciadas investigaciones sobre técnicas para purificar aguas tipo B conteniendo radio, que como se indica en 4.1.1.5 contienen radio y sulfatos pero no bario. Sobre la base de regulaciones, concernientes al nivel de permisibilidad de isótopos de radio en aguas residuales, la autoridad local en Katowice tomó la decisión de que las minas de carbón de

Piast hicieran el esfuerzo para reducir, al nivel más bajo posible, la concentración de radionucleidos naturales (isótopos de radio) en el agua antes de descargarlo en el río Gostynka.

El Comité Polaco de Investigación Científica apoyó las Investigaciones de laboratorios y de campo sobre la remoción de radio de aguas de minas. Los resultados obtenidos durante las pruebas (también en galerías subterráneas) dieron bases firmes para el diseño de una estación de purificación en minas de carbón de Piast. En 1996 la construcción de la estación fue iniciada, parcialmente apoyada por la Fundación Nacional de Protección del Medio Ambiente y de Recursos de Agua. La construcción fue terminada a finales de 1998 e iniciado los ensayos.

Para ayudar en la precipitación de radio, se eligió como agente al cloruro de bario. Durante pruebas de laboratorio y de campo se probaron las capacidades de ese agente para coprecipitar con el radio como sulfato contenido en el agua tipo B.

Desafortunadamente hubo algunas limitaciones sobre el uso de aquel agente químico. Primero que todo, el cloruro de bario es venenoso (MSDS en Anexo 4) y el personal de la mina tuvo que ser entrenado en procedimientos relativos a la seguridad. Además, como toda actividad de investigación, tuvo que ser monitoreada el nivel de radiación, antes de la implementación del proceso de purificación en galerías subterráneas como sobre la superficie.

En mayo de 1999 una Estación Subterránea de Purificación (UPS por sus siglas en inglés) empezó a operar en las minas de carbón de Piast a 650 metros de nivel. Fue la única instalación subterránea para tratamiento de agua de mina y remoción de isótopos de radio construida en una mina que no era de uranio. Desde Julio de 1999, la instalación ha sido usada para purificar $6 \text{ m}^3/\text{minuto}$, esto es $7200 \text{ m}^3/\text{d}$, de salmuera con concentraciones aumentadas de isótopos de radio.

ESTACION SUBTERRANEA DE TRATAMIENTO – CONSTRUCCION

El sistema completo se localizó en la parte central de la mina Pias. Una pequeña galería preparada para la estación de purificación fue localizada cerca a las chimeneas y galerías de transporte para facilitar el transporte de los agentes de purificación. El agua fue bombeada desde la parte este de la mina ($3.5 \text{ m}^3/\text{min}$) hacia la estación de purificación a través de una tubería de 1,500 m de longitud, mientras que desde la parte oeste el agua fluyó a lo largo de canaletas con velocidad de $2.6 \text{ m}^3/\text{min}$.

Sobre la cámara de la estación de purificación se instaló (Figura 24) un alimentador automático de cloruro de bario, para que el agente de purificación fuera alimentado dentro del flujo de agua que corría bajo la parte inferior del alimentador. Muchos deflectores se construyeron para hacer que el agua fluya de manera más turbulenta. Bajo estas condiciones, la mezcla del cloruro de bario con el agua fue mejor y la disolución de cloruro de bario fue tan rápida como la precipitación de radio como sulfato con portadores de bario. El agua fue removida hacia un sistema de embalses de sedimentación. En estos embalses de sedimentación se llevó lugar los depósitos de radio/bario y las suspensiones mecánicas. Los embalses de purificación estuvieron aislados de las otras partes de la mina. Se construyeron especiales barreras para el agua, a fin de asegurar que no fugara hacia los conductos de ventilación adyacentes. Adicionalmente, los depósitos radioactivos en el sistema fueron confinados, y el peligro de radiación para los mineros fue despreciable.

El Agua que fluyó desde los embalses de sedimentación hacia el embalse principal de agua, fue bombeada al exterior hacia la superficie, inicialmente hacia reservorios de Bojszowy, para posteriormente descargarlo en el río Gostynka River.



Fig. 24 Estación subterránea de tratamiento de agua de mina Polonia.

RESULTADOS DE PURIFICACION

La purificación de agua de mina se inició en las minas de carbón Piast en mayo de 1999. Como los embalses estaban llenos de agua con concentraciones aumentadas de radio, la alimentación de cloruro de bario durante los primeros diez días fue llevado a cabo continuamente a razón de alrededor de 100 gr/m³. Ya que el volumen de los embalses de sedimentación fue estimado en 80,000 m³ y el flujo de ingreso era aproximadamente 10,000 m³, no se esperó registrar ningún cambio en el flujo de salida hasta el sexto a octavo día transcurrido.

El radio contenido en el agua se monitoreó en muchos puntos del sistema. Se tomaron muestras de agua del flujo de ingreso (antes de purificación), del flujo de salida del sistema, y del agua bombeada hacia la superficie. El reservorio Bojszowy fue muestreado cada tres meses. Las concentraciones de isótopos de radio en el agua (²²⁶Radio y ²²⁸Radio) se midieron por conteo por centelleo líquido, precedidos de separación química de radio.

En la fig. 25, se muestran los resultados de la purificación en 1999. Son ploteados Curvas de concentraciones de ²²⁶Radio y ²²⁸Radio en el flujo de ingreso de agua, así como curvas similares para las concentraciones de isótopos de radio en el flujo de salida del sistema. Se debe puntualizar que rápidamente en dos semanas se lograron muy buenos resultados. La

eficiencia del tratamiento fue del 90 % en promedio. Esto significó que la cantidad de isótopos de radio en la descarga de agua decreció significativamente – alrededor de 40 MBq/d en el caso de ^{226}Ra y 65 MBq/d para el ^{228}Ra . La actividad total de isótopos de radio remanente diario en los embalses de sedimentación del sistema excedieron de 100 MBq/d. En la figura 26, se muestran los resultados de purificación en el año 2000. Puede observarse fácilmente la muy buena eficiencia de la purificación.

En la tabla 35, se muestran los resultados del monitoreo de los dos primeros años. En este periodo el promedio de eficiencia del tratamiento fue de 90 %, ligeramente un poco más bajo que el pronosticado durante los experimentos y modelos de laboratorio. La más importante razón para este resultado fue el “factor humano”, esto es, la influencia de los mineros en el mantenimiento de las instalaciones. La alimentación de cloruro de bario debe ser continuo - cualquier interrupción afecta la eficiencia del tratamiento. En circunstancias de una operación de mina es imposible lograr el mismo grado de purificación como en el laboratorio.

TABLA 35. Eficiencia de purificación subterránea durante los primeros dos años de operación

Punto de muestreo	^{226}Ra (kBq/ m ³)				^{228}Ra (kBq/ m ³)			
	Min	Max	Promedio	Media	Min	Max	Promedio	Media
Flujo de entrada UPS	3.51	7.33	5.20±0.93	5.02	5.77	10.75	8.27±1.21	8.22
Flujo de Salida UPS	0.05	1.47	0.55±0.24	0.53	0.05	2.29	0.86±0.37	0.80
Eficiencia purificación (%)	–	–	~90	–	–	–	~90	–

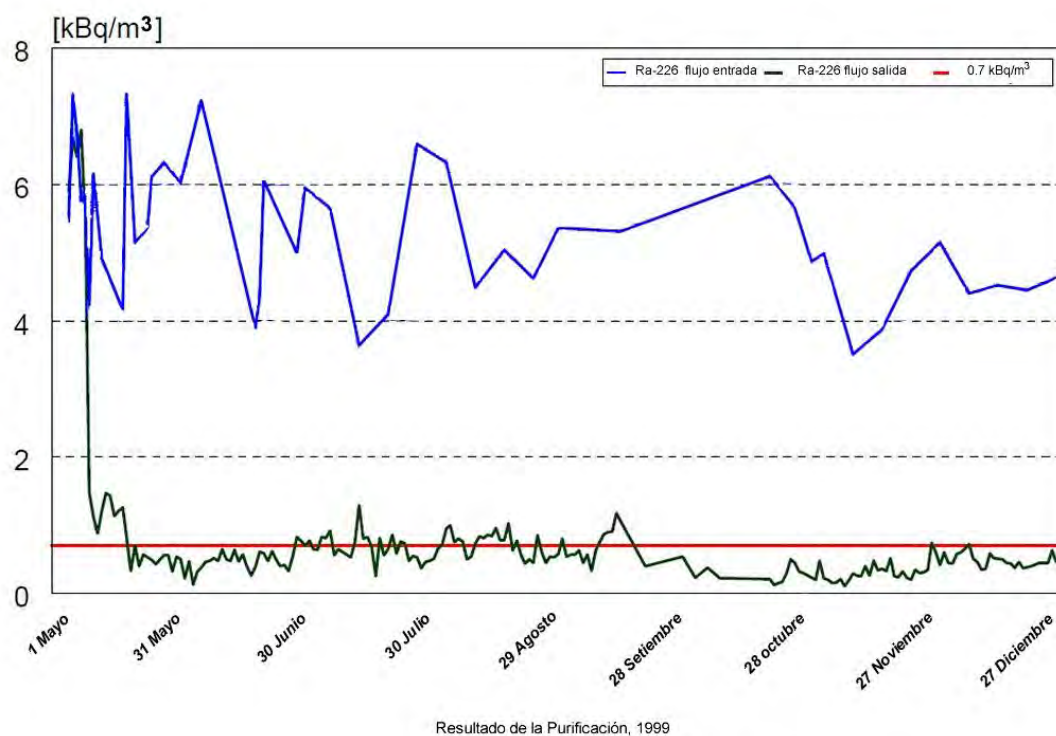


Fig. 25 Resultados de la purificación en año 1999

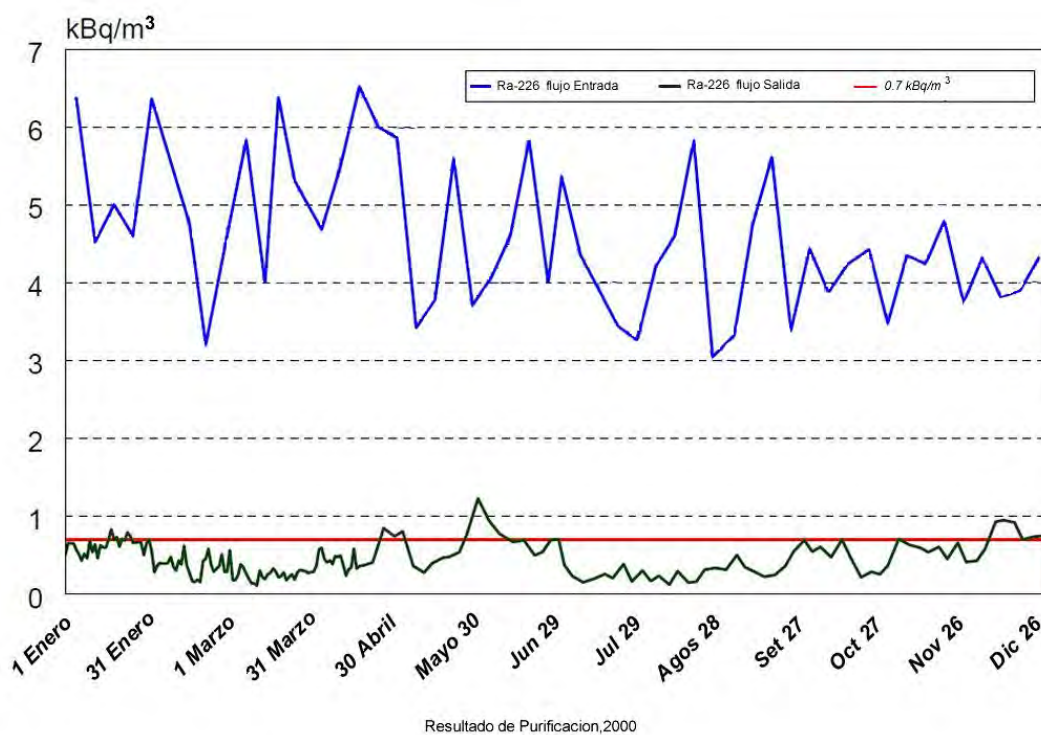


Fig. 26 Resultados de purificación en año 2000

En la figura 27, se muestran los resultados de purificación de agua para 1999 – 2001. Al final de Junio 1999, el ajuste de la instalación fue formalmente terminada, y el mantenimiento y supervisión se volvió probablemente menos cuidadoso de lo previsto observándose un incremento inmediato de contenido de radio en el flujo de salida. Después de un adiestramiento adicional al staff, la eficiencia de la purificación se incrementó. Pero otra vez al final de 1999, se observó el desmejoramiento de los resultados. Por ello, se ordenó un incremento en la cantidad de cloruro de bario alimentado diariamente en el agua (de 500 a 750 kg), con resultados positivos. En el 2001, la cantidad de agente purificador utilizado fue sólo de 250 kg/d en los tres primeros meses y 500 kg posteriormente. La razón fue solamente financiera – problemas con el pago del cloruro de bario causó el decrecimiento de la eficiencia de purificación. Desde el inicio del 2002, los problemas financieros fueron resueltos.

INFLUENCIA DE LA PURIFICACION SOBRE EL MEDIO AMBIENTE.

La medición de concentración de radio en el agua descargada de la mina Piast al río Gostynka se empezó hace muchos años, y la contaminación en el entorno del reservorio Bojszowy y del río más recientemente. Durante este período, se recogió gran cantidad de datos con las que se pudo analizar efectos de la purificación. En la fig.26, se muestran los resultados de mediciones de concentraciones de radio contenido en el agua en diferentes puntos de muestreo. El contenido de radio en agua de las principales galerías se midió en el nivel 650 m, en la descarga de la mina Piast en sus lagunas de sedimentación sobre la superficie, así como en el agua de los pozos de sedimentación liberados dentro del río Gostynka. Los resultados se muestran en la fig. 28.

Durante el ajuste de la purificación, el efecto de remoción de radio fue significativo. Acumuladamente en el agua desde el nivel 650 m, la concentración de isótopos de radio 226 y 228 decrecieron desde 15 a 1.5 kBq/m³. Significa que la cantidad de radio bombeado a la superficie desde aquel horizonte fue reducido en un factor de diez (ver fig. 28).

POSIBILIDAD DE APLICACIÓN DE CLORURO DE BARIO EN FORMA LIQUIDA

La idea de utilizar cloruro de bario en forma líquida parece ser una solución de dos problemas principales en el tratamiento de aguas salubres. Primero, la alimentación de cloruro de bario sólido fue construida como prototipos de alta resistencia, cuyos daños mecánicos se complicaban con los años. Segundo, el resultado de purificación con la utilización de un agente sólido fue vulnerable a un mantenimiento inapropiado. Por ello, en muchas minas se utilizan alimentadores de líquidos, como los de coagulantes y floculantes en la remoción mecánica de suspensiones en agua de mina. Tales unidades son comercialmente disponibles y permiten ser instalados en galerías subterráneas. La aplicación de alimentadores de soluciones de agentes químicos haría posible el tratamiento automático de salmueras, y decrecería el peligro de inhalación inadvertida de cloruro de bario tóxico. El transporte de la solución desde la superficie hacia la instalación tendría que ser seguro.

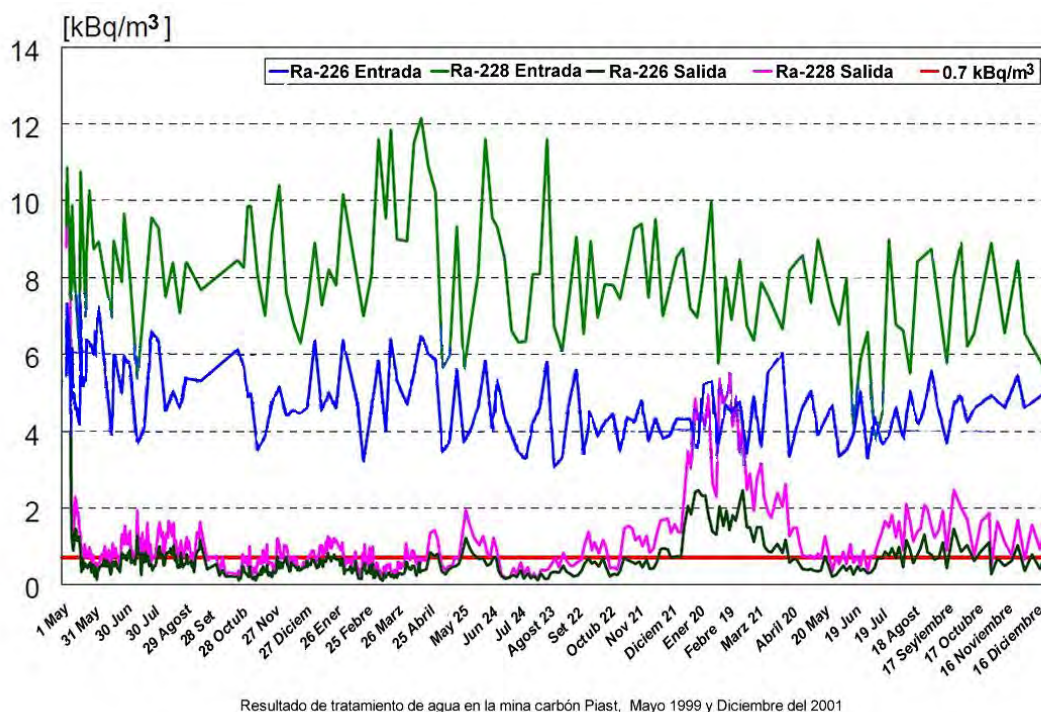


Fig.27 Resultados de purificación de agua para 1999 – 2001-Mina Carbón Piast

La primera etapa de la investigación consistió en pruebas de laboratorio de la eficiencia de la solución de cloruro de bario. Para las investigaciones se utilizó aguas de minas de diferentes minas con diferente mineralización y contenidos de radio. Se operaron series de pruebas de purificación, con tiempos de contacto diferentes, y diferentes cargas de solución de limpieza. Los resultados se muestran en la fig. 29.

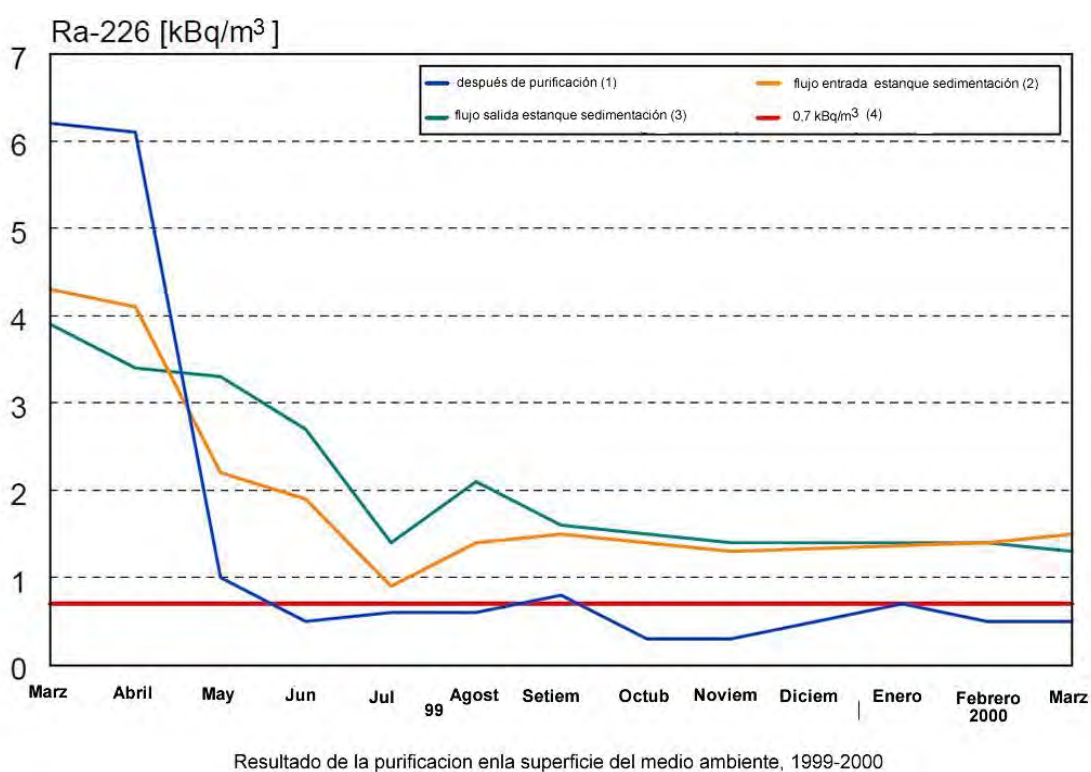


Fig.28 Resultados de la purificación en superficie del medio ambiente 1999 – 2000

Se puede ver que la eficiencia del cloruro de bario en forma sólida y líquida es similar, especialmente para largos tiempos de contacto. Las diferencias en tiempos de contacto cortos fueron principalmente debido a problemas de filtración de finos cristales de sulfato de bario desde salmueras después del tratamiento. Para un tiempo de contacto de 24 h, no se observaron diferencias mayores a las incertidumbres de los resultados. Por esta razón se

puede concluir que la eficiencia de cloruro de bario líquido es la misma que la del cloruro de bario sólido. Experimentación de campo son necesarias para confirmar los resultados de las investigaciones de laboratorio.

RESUMEN

La estación de purificación en la mina de carbón de Piast es única, siendo la primera instalación subterránea para la remoción de isótopos de radio desde aguas salinas. Por ello no había experiencias previas de respaldo para su construcción, operación y gestión.

La implementación de este método de purificación de aguas conteniendo radio en una mina que no es de uranio fue difícil. Todos los elementos del sistema _ embalses de sedimentación, alimentadores, unidades de control, etc, _ tuvieron que ser diseñadas sin ninguna referencia de otros sistemas similares. En particular la propia organización del transporte de sustancias tóxicas desde la superficie a la cámara dentro de una operación de la mina de carbón fue muy importante. De otro lado, observaciones y experiencias recogidas durante la implementación del método fue estimado como ventajoso para el futuro, para ayudar en el planeamiento y desarrollo de sistemas similares en otras minas de carbón. El efecto ecológico de la purificación es también importante. Sobre la superficie, las concentraciones de isótopos de radio en el flujo de entrada de agua salina, dentro las lagunas de sedimentación, así como en los flujos de salida de las lagunas, son aproximadamente 60 – 65% menor que antes de la purificación. Esto corresponde alrededor de 45 MBq para ²²⁶radio y 60 MBq para ²²⁸radio de liberación diaria de la mina Piast. Significa que la cantidad total de radio descargado dentro de los ríos Gostynka y Vistula es 105 MBq/d menor.

La implementación del método y tecnología de purificación de agua de mina recibió un premio en el año 2000 del Ministerio del Medio Ambiente. En el 2001, El Instituto Central de Minería obtuvo un certificado del presidente de Polonia por la Mejor Tecnología Realizable.

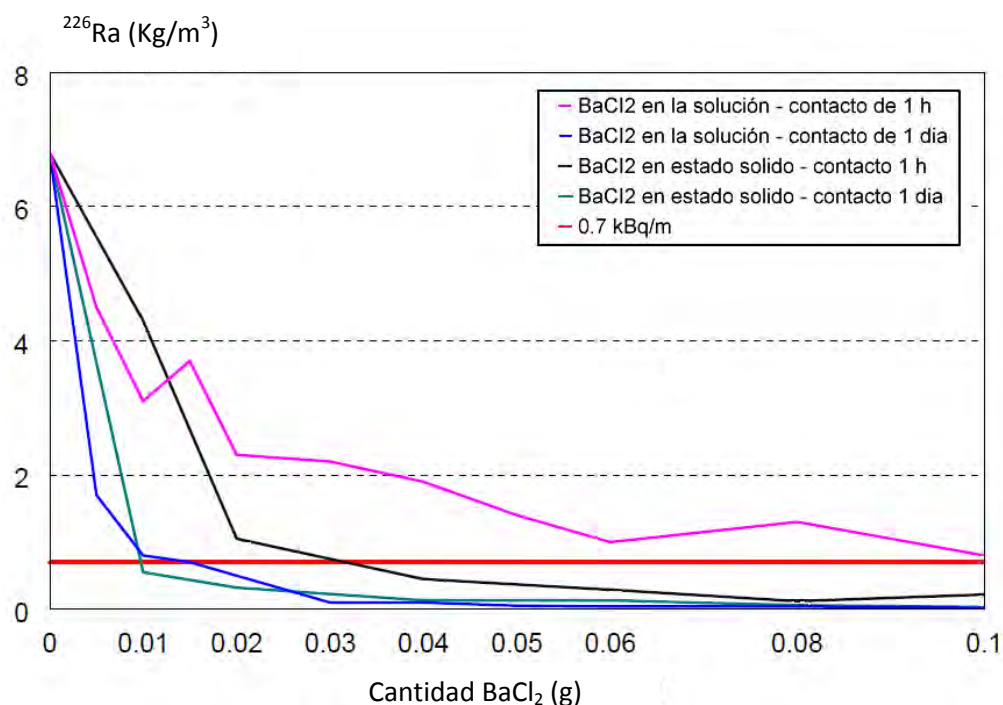


Fig. 29 Resultados de remoción de radio de mina con aplicación de solución de BaCl₂ en ensayo de laboratorio

4.1.1.7 Implicancias del proceso HDS en la remoción de radio de efluentes líquidos en la minas de Australia

El programa de investigación de Australia examinó, a finales de los 90, diversos tópicos relacionados al tratamiento de efluentes producto del procesamiento de mineral de uranio. Cubrió aspectos sobre el proceso convencional de tratamiento para licores resultantes, así como la aplicación de otras tecnologías emergentes. Entre los diversos estudios uno estuvo referido al proceso de tratamiento con cal, focalizándolo en cambios de estrategias de operación para incrementar la densidad de los lodos resultantes. El estudio realizado estuvo destinado a mejorar la eficiencia de los procesos de tratamiento de agua, particularmente con miras a la reducción de volumen de lodos, que significará un menor volumen de almacenamiento, considerando la relevancia del factor concentración de

actividad radioactiva por volumen, y una mayor disponibilidad de agua para reciclado al reducir la humedad de los lodos. Para ello se realizaron ensayos con procesos de neutralización con cal por el método convencional, y con reciclaje de lodos (lodos de alta densidad –HDS) que permitiera determinar el nivel de mejoramiento de la eficacia en la reducción de volúmenes de lodos.

Para el propósito de esta tesis, se ha buscado conocer más bien los indicadores, que han resultado de los ensayos, relativos al efecto sobre la remoción de ^{226}Ra del efluente líquido. Para ello se presentan primero la composición de dos muestras de agua, colectadas de dos lugares distintos, 1 y 2 (una segunda muestra del sitio 1, denominada 1-A, se obtuvo de un mismo lugar en un tiempo diferente).

Aunque los resultados de remoción de ^{226}Ra se registraron en el ensayo sólo para la muestra 2, como se verá más adelante, se presentan la composición de las tres muestras para fines del tema general.

TABLA 36 Composición del efluente - Australia

		Mina Ranger		Olympic Dam
		Muestra 1	Muestra 1-A	Muestra 2
pH		1.16	1.17	1.66
Fe ⁺²	g/lt	3.90	2.40	<0.10
Fe ⁺³	g/lt	1.30	3.60	2.60
Fe(total)	g/lt	5.20	6.00	2.60
Al	g/lt	1.27	1.43	1.47
SO ₄	g/lt	29.10	33.3	39.60
Si	mg/lt	102.00	110.00	510.00
U	mg/lt	233.00	271.00	8.20
Cu	mg/lt	705.00	1040.00	17.60
Ca	mg/lt	669.00	721.00	490.00
P	mg/lt	42.00	25.00	103.00
Mg	mg/lt	251.00	278.00	3810.00
Mn	mg/lt	78.00	95.00	2040.00
Co	mg/lt	9.00	8.10	2.80
Zn	mg/lt	9.0	17.20	1.10
Pb	mg/lt	0.93	0.45	3.20
Mo	mg/lt	0.37	0.53	0.043
V	mg/lt	0.56	0.87	8.80
Th	mg/lt	2.40	2.60	1.10
Cr	mg/lt	4.00	5.80	4.40
Zr	mg/lt	7.00	9.90	0.054
Se	mg/lt	0.53	0.81	0.87
Bi	mg/lt	0.18	0.21	0.0067
F	mg/lt	1.81	nm	nm
K	mg/lt	500.00	nm	66.20
²³⁰ Th	Bq/lt	2770.00	2730.00	11200.00
²²⁶ Ra	Bq/lt	5.40	2.10	6.00
²¹⁰ Pb	Bq/lt	514.00	420.00	350.00

El circuito utilizado en el ensayo comparativo consistió en:

- Un circuito convencional de neutralización donde el reactivo de neutralización se añade junto con el agua de alimentación al primer tanque de la cascada.
- Un circuito HDS donde lodos del underflow del espesador es reciclado a un tanque de acondicionamiento y mezclado con el agente de neutralización. La pulpa acondicionada fluye por gravedad al primer reactor de neutralización para reaccionar con el agua de alimentación que ingresa.

La figura 30 muestra los circuitos de las pruebas donde el tanque de neutralización era de 11.3 litros de volumen. El overflow del tanque final se floculó y alimentó por gravedad al espesador de 1.0 m de diámetro. La altura del lecho del espesador se controló a un nivel fijo mediante el bombeo del underflow a un tanque de almacenamiento de lodos. Para el circuito HDS, la pulpa acondicionada fluiría por gravedad al primer tanque. En todo el circuito el rate del flujo de agente de neutralización fue controlado para lograr el pH deseado para el efluente del espesador.

Los ensayos sobre la muestra de agua 2 consistieron en dos series de pruebas, ambas utilizando como agente de neutralización cal hidratada de alto grado que se adicionó de manera simple en el primer tanque para obtener una concentración al 30% de sólidos. En la primera serie se operó un circuito convencional, mientras que en la segunda un circuito HDS.

Las concentraciones en overflow de elementos menores y radionucleidos para la muestra de agua 2 se presentan en la tabla 37. Se aprecia que para ambos procesos de neutralización no hubo diferencias significativas en concentración de elementos menores.

Con la excepción de ^{226}Ra , la remoción de radionucleidos fue mayor al 99 % en todas las corridas. El dato de ^{226}Ra son consistentes con el encontrado en muchas otras operaciones de uranio donde ha sido establecido que un tratamiento secundario (Ejemplo, adición de cloruro de bario) es necesario para reducir el radio en neutralización de licores a <0.1 Bq/lt. La remoción de ^{226}Ra logrado a pH 7.5 fue de 94%.

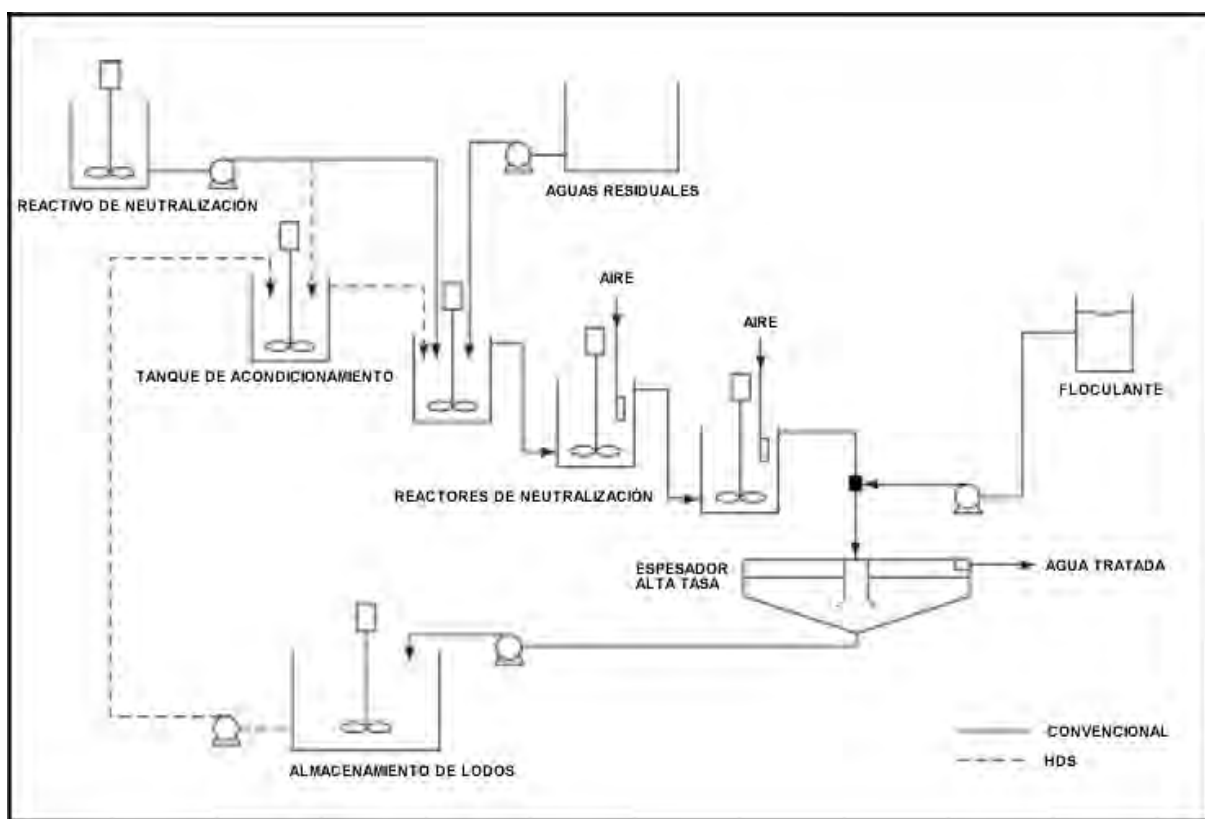


Fig.30 Circuitos de neutralización ensayados (Australia)

Tabla 37 Concentraciones en overflow de elementos menores de Agua 2(Mg/lit)

	Composición de agua alimentada	Neutralización Convencional	Tratamiento HDS Reciclaje : 2.9/1
pH	1.66	6.83	6.95
Bi	0.0067	0.0003	0.0003
Co	2.8	1.8	0.11
Cr	4.4	0.046	0.057
Mo	0.043	0.020	0.026
P	103	<0.01	<0.01
Pb	3.2	0.0088	0.0057
Se	0.87	0.94	0.06
Th	1.1	<0.0001	<0.0001
U	8.2	0.13	0.26
V	8.8	0.067	0.053
Zn	1.1	0.57	<0.01
Zr	0.054	<0.0001	<0.0001
²³⁰ Th	11200	0.079	0.82
²²⁶ Ra	6.0	0.22	0.19
²¹⁰ Pb	350	0.12	0.90

(*) Radionucleidos en Bq/lit.

4.1.2 Método de intercambio iónico y de adsorción para la remoción de radio

4.1.2.1 Intercambio iónico

El intercambio iónico es uno de los mejores métodos para la reducción de la concentración de metales pesados en flujos residuales de la industria que permite alcanzar los requerimientos regulatorios que existen sobre la disposición de aguas residuales para la protección del medio ambiente. También, el proceso es utilizado en el tratamiento de aguas, para el ablandamiento bajo estándares destinados al consumo humano (remoción de calcio y magnesio), para la remoción de algunos radionucleidos (radio por ejemplo), y para la remoción de otros contaminantes (nitrato, arsenato, cromato, selenato, etc). El radio también es removido de manera no selectiva a través del uso de resinas de intercambio catiónico estándares,.

En los últimos tiempos, se ha extendido más el interés del intercambio iónico como un tratamiento de efluentes. Por ello el proceso se ha generalizado para lixiviados de uranio y de agua de mina uranífera, lo que ha impulsado mejoramientos en equipos y tecnologías. En estos procesos el lixiviado de uranio es absorbido por resinas de intercambio de iones para concentrar o purificar el uranio. En las primeras plantas de uranio, la concentración y la purificación de soluciones se lograron por la adsorción de uranio por medio de una resina de intercambio iónico en columnas de lecho fijo. Con el tiempo, el desarrollo de los sistemas de intercambio iónico continuos ha representado un gran avance en la tecnología de extracción de uranio, lo cual es particularmente importante para los licores de lixiviación por clarificar, y para cuando grandes volúmenes de soluciones con concentraciones bajas deben ser tratados.

Como es conocido, la técnica del lecho fluidizado ha sido estudiado y aplicado en la industria del uranio a partir de 1970, y en la última década la industria ha promovido la investigación y aplicación de las técnicas de lecho densamente compacto.

Las aplicaciones industriales para el tratamiento de agua por intercambio iónico han generado la producción de resinas de intercambio catiónico fuertemente ácidas, así como débilmente ácidas, que se utilizan para varios ciclos de regeneración, y que pueden remover el radio no selectivamente. Sin embargo también se han producido resinas que son extremadamente efectivos en la remoción de radio y bario para aplicaciones de agua potable. Estas resinas permiten concentrar el radio en pequeños volúmenes para su disposición, pero no son regenerables, situación que para algunos investigadores atenta contra su elección para procesos industriales.

4.1.2.2 Tratamiento de efluentes por intercambio ionico en el “Complejo metalurgico de Los Gigantes”

Retomando el contexto técnico de ensayos de tratamiento de efluentes del complejo minero metalúrgico de Los Gigantes en la Provincia de Córdoba, Argentina, cuya experiencia se presentó anteriormente para el método de precipitación (4.1.1.4) , se presenta ahora los ensayos realizados con el método de intercambio iónico catiónico, así, como las especificaciones adicionales del efluente a tratar son:

Ensayo 1

Condiciones:

Resina:	Catiónica IRA 120
Volumen de Resina (BV):	100 cm ³
Volumen de efluente ensayado:	4,000 cm ³ (40 BV)
Elución:	Solución NaCl 20g/lit
Volumen elución:	500 cm ³ (5 BV)

Fijación: La capacidad de la resina a fijar iones fue controlada monitoreando la concentración de NH_4^+ en los líquidos que dejaban la resina.

Tabla 38 Monitoreo de concentración de NH_4^+

Bed Volumen (BV)	pH	NH_4^+
2	6.29	0.289
4	6.40	0.269
6	6.38	0.248
8	6.32	0.082
10	6.31	0.630
12	5.86	0.062
14	5.74	0.228
16	5.82	0.187
18	5.82	9.550
20	5.84	20.790
22	5.85	53.320
24	5.80	138.000
26	5.75	290.000
28	5.75	540.000
30	5.76	859.000
32	5.73	975.000
36	5.42	1,056.000
38	5.04	803.000
40	4.89	492.000

Punto de saturación: 20 BV (arriba de este valor la concentración de NH_4^+ se incrementa rápidamente). Promedio de concentración de iones en el primer 20 BV (2000 cm^3):

Tabla 39 Promedio de concentración de iones en el primer 20 BV (2000 cm^3)

Parámetro	Inicial	Final
pH		6
NH_4^+ (ppm)	283	3.23
Mn (ppm)	80	<0.2
Ra (pCi/lit)	23	1.6
Dureza	230°F	3.4 °F

Elución:

Elución: Solución NaCl 20 g/lit

Volumen de elución: 500 cm^3 (5 BV)

Es necesario 5 BV (500 cm³) para la elución de la resina. Representa 25 % del total del efluente tratado (2000 cm³). El volumen de la solución de elución es alto, significando que podría obtenerse 15,000 m³ de solución de elución para tratar 60,000 m³ de efluente.

Comentarios: A escala industrial, utilizando una serie de dos columnas, resinas catiónicas de intercambio iónico podrían producir un efluente con cantidades bajas de dureza, U, Ra, Mn y NH₄⁺, pero también producirá soluciones de elución residuales.

Ensayo 2

Condiciones:

Resina: Catiónica IRA 120, aniónica IRA 93

Volumen de Resina (BV): 100 cm³ cada lecho

Volumen de efluente: 4,000 cm³ (40 BV)

Elución

Elución: Solución NaCl 20g/lit.

Volumen elución: 1,000 cm³ (10 BV)

Resultados:

Tabla 40 Promedio de concentración de iones primer 20 BV. Ensayo 2

Parámetro	Inicial	Final
Dureza °F	230	5.4°F
Mn (ppm)	80	<0.2
NH ₄ ⁺ (ppm)	283	5
Ra (pCi/lit)	23	5
SO ₄ ⁼	3600	284
NO ₃		<1
Cl ⁻		1480
Na		515

Punto de saturación de resina: Ambos 20 BV (después de este valor la concentración de NH₄⁺ en resina catiónica y la concentración de SO₄⁼ en resina aniónica se incrementa rápidamente).

Comentarios:

La concentración de U, Ra, NH_4^+ , Mn, SO_4^- , NO_3^- y dureza son bajos, pero la concentración de Cl^- y Na son altos, debido a la acción del NaCl utilizado como solución de elución. El volumen de solución de elución (50% del total del efluente líquido será tratado) es muy alto.

4.1.2.3 La Adsorción

Como sabemos la adsorción es la remoción, por adherencia, de impurezas de la sustancia en la superficie (incluye poros y superficie interna) del sorbente (interfase entre dos fases). Este proceso es imprescindible en plantas de purificación de agua. En las operaciones de adsorción los componentes (adsorbato) de la mezcla líquida son selectivamente transferidos a la superficie de un sólido adsorbente. La adsorción física permite la reversibilidad de la adsorción y poder recuperar el adsorbente y la sustancia adsorbida, operación con la que se logra el propósito de separación.

4.1.2.4 Adsorción de radio con pirolusita

Esta experiencia se reporta desde una operación de tratamiento del efluente de relave del procesamiento de mineral de uranio en la provincia de Jiangxi en China¹³. El agua residual registró contenido de uranio con alta concentración de ^{226}Ra , ^{210}Po , y ^{210}Pb . Para la liberación del efluente sobre el sistema de agua natural se requirió de tratamiento apropiado.

El efluente de relaves provino principalmente de la neutralización con cal de aguas residuales ácidas de concentración de uranio. La descarga anual de agua ácida en la presa de relave era de 1.42×10^6 toneladas con la siguiente composición:

Tabla 41 Composición de agua de descarga

	U (mg/lit)	²²⁶ Ra	Mn	F	pH
Valor más alto	3.60×10^{-2}	10.73	16.05	24.0	8
Valor más bajo	7.23×10^{-4}	0.26	0.40	1.0	5
Promedio	1.38×10^{-2}	3.47	4.71	5.90	6.69
Diferencia estándar	$\pm 0.948 \times 10^{-2}$	± 4.33	± 4.49	± 3.57	± 0.57
Numero de muestras	51	56	44	40	48
Numero de muestras con valores estándares	51	3	6	37	46
Tasa de muestras satisfactorias al estándar	100	5	14	93	96
Estándar normativo	5×10^{-2}	1.11		10	6 – 9

Como muestra el cuadro el contenido de uranio en el efluente se encuentra dentro del estándar normativo para descarga, así como el contenido de Flúor y el nivel de pH, pero el contenido de ²²⁶Ra es superior al estándar. El valor más alto es 9.6 veces y el promedio es 3.12 veces mayor que los valores estándar para descarga.

El proceso de remoción de radio se operó pasando el efluente de la presa de relave a través de celdas de absorción de pirolusita, removiendo también el Mn contenido. El pH del efluente antes de la celda de absorción fue de 6 a 7. El tamaño de partícula fue de 0.5 a 1.5 mm. El contenido de MnO₂ fue de 40 a 50 %. El espesor del lecho fue de 1000 mm y la porosidad de 50 %. El tiempo de contacto fue de 5 minutos. Cuando se alcanzó el punto de ruptura (²²⁶Ra = 1.11 Bq/lit), la capacidad de radio fue menor a 74 Bq/g de MnO₂.

Después del tratamiento por adsorción, los contenidos de ²²⁶Ra y el Mn en el efluente tratado son muchos menores, y la tasa de conformidad del ²²⁶Ra alcanza el 94%. Se estimó, por los resultados, que la adsorción en celdas con pirolusita era muy efectiva y económica además de práctico al considerarse de que la pirolusita utilizada puede ser transferida a la etapa de lixiviado para utilizarla como un agente oxidante. Los resultados del tratamiento se muestran en el siguiente cuadro:

Tabla 42 Resultados de tratamiento de adsorción con pirolusita

	U (mg/lit)	²²⁶ Ra	Mn	F	pH
Promedio	6.56×10^{-5}	0.43	2.72	6.29	6.28
Diferencia estándar	$\pm 4.96 \times 10^{-3}$	0.39	± 3.69	± 4.39	± 0.78
Numero de muestras	85	88	70	61	81
Numero de muestras con valores estándares	85	83	16	56	79
Tasa de muestras satisfactorias al estándar	100	94	23	92	98

4.1.2.5 Investigación sobre la remoción de radio de efluentes de uranio por adsorción del Hidróxido de Manganeso hidratado y aireado

Esta investigación ha sido realizada en la República Popular China por la Corporación Nuclear Nacional y el Instituto de Investigación de Ingeniería Química y Metalúrgica. El reporte corresponde al presentado a la instancia de coordinación de proyectos de investigación de la Asociación Internacional de Energía Nuclear para el período 1996 -2000, y publicada en el 2004.

El estudio parte del análisis de que en los procesos de lixiviación ácida de uranio los efluentes resultantes contienen el ión manganeso como contaminante conjuntamente con otros tantos tales como U, Ra, Th, As, Zn, Cu, F⁻, SO₄²⁻, etc. Se estima que el contenido de manganeso en los efluentes es de alrededor de 100 a 200 mg/lit, por lo que puede ser utilizado para la remoción de radio. Como se sabe, el radio permanece presente en el efluente a pesar de que en la neutralización convencional con lechada de cal se logre remover a niveles estándares de descargas al U, Th, Mn, SO₄²⁻ etc. En esta neutralización también está presente el ión Mn en forma de Mn(OH)₂, hidróxido que puede ser fácilmente oxidado por aireación a la forma MnO(OH)₂ y constituir un complejo que puede ser utilizado para adsorber al radio del efluente.

En esta experiencia se muestra que:

1. El pH del efluente, la concentración del Mn en el efluente, la intensidad de la aireación, el tiempo, etc., influyen en la eficiencia de la remoción de radio. Bajo las condiciones del ensayo, cuando el manganeso en el efluente está entre 100 a 300 mg/lit, y el pH esta alrededor de 10.5, el radio puede ser reducido a valores de actividad de 1.11 Bq/lit en el efluente procesado. La eficiencia de la remoción será afectada cuando existan altos contenidos de impurezas en el efluente tales como aluminio, sílice y magnesio.

2. Bajo las condiciones del experimento, los lodos del complejo hidróxido de manganeso hidratado y aireado es estable. No hay una liberación obvia de radio adsorbido por el complejo de hidróxido de manganeso hidratado y aireado en los lodos.
3. Las experiencias muestran que los lodos del complejo de hidróxido de manganeso hidratado tienen muy buena habilidad para la remoción de radio de los efluentes de uranio.
4. Comparado con otros procesos, tales como neutralización de efluentes sin aireación; o neutralización con cloruro de bario a pH 5, 8, y 11, la remoción de radio de efluentes de uranio por adsorción del hidróxido de manganeso hidratado y aireado puede efectivamente remover radio de efluentes. Bajo las condiciones del estudio la pulpa formada de hidróxido de manganeso hidratado y aireado necesita de un tiempo largo para la clarificación.

Ante otros métodos de remoción de radio desde afluentes de uranio los investigadores ponen en relevancia algunas desventajas de esos procesos. Así, señalan que en el proceso de precipitación con bario pueden obtenerse buenos resultados de remoción de radio, cuando existe algo de iones sulfato en el efluente, y que el sulfato de bario precipitado tiene pobres propiedades de deposición que necesitarán de amplias celdas de deposición. En la adsorción con Baritina se señala que no existen apropiados métodos de tratamiento del radio adsorbido por la baritina. En cuanto a la adsorción con pirolusita para la remoción de radio se señala que es uno de los métodos económicos para la remoción de radio, teniendo en cuenta además que la pirolusita adsorbida puede ser reciclada de retorno al proceso de lixiviación como un oxidante. Sin embargo también se debe considerar que existen diferentes clases de pirolusita que tienen significativas diferencias en las propiedades de adsorción que exige la necesidad de una apropiada selección de fuente de pirolusita.

Para un análisis de métodos para aplicaciones en general se debe tomar nota que los estándares de descarga de efluentes líquidos en diferentes países tienen algunas pequeñas diferencias. Así en Canadá el nivel máximo admisible de ^{226}Ra es 0.37 Bq/lit. En la República Popular China, el estándar de descarga industrial de ^{226}Ra en efluentes es de 1.1 Bq/lit. Además hay que considerar también que las características de efluentes líquidos de uranio dependen ampliamente de la composición del mineral explotado, clima local, régimen hidrogeológico, ubicación geográfica, y lo más importante del tipo de minería y técnicas de procesamiento utilizados para una explotación económicamente viable del depósito.

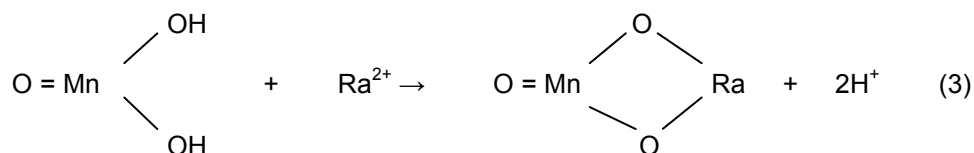
Mecanismo

El mecanismo de adsorción del hidróxido de manganeso hidratado y aireado precipitado toma ventaja del ión Mn^{2+} en el efluente de uranio para el tratamiento del efluente, ***es decir el tratamiento de residuos se lleva a cabo por los residuos***. En la República Popular de China la mayoría de los procesos de lixiviación ácida de mineral de uranio utiliza la pirolusita o manganeso en polvo como oxidante. Por ello efluentes de uranio contienen generalmente una gran cantidad del ión Mn^{2+} . La pulpa de relave procesada es neutralizada con lechada de cal a pH 7 a 8 para ser descargada dentro de los embalses de relaves. Los efluentes contienen aún radio, uranio, fluoruro, iones de manganeso, etc. El contenido de manganeso como se dijo alcanza alrededor de 100 a 200 mg/lit. Al seguir ajustando el valor del pH del efluente, ocurre la reacción del ión de manganeso como muestra la ecuación (1) para formar un depósito de hidróxido de manganeso. Este depósito es fácilmente oxidado a la forma de hidróxido de manganeso hidratado como se muestra en la ecuación (2).



Reportes de otras investigaciones muestran que este hidróxido de manganeso hidratado tiene mucha mejor eficiencia de adsorción de radio en medio alcalino que la pirolusita

natural. La adsorción mecánica para el radio por el dióxido de manganeso hidratado se muestra en la ecuación (3):



Bajo las condiciones del experimento, los lodos del complejo de hidróxido de manganeso formado por aireación de la precipitación con cal fueron estables. No hubo en los lodos una obvia liberación de radio adsorbido por el complejo de hidróxido de manganeso hidratado, que además tuvieron una buena habilidad de re adsorción para remover el radio de los efluentes. Las muestras reales de efluente conteniendo radio procedieron de la Planta de Procesamiento de Lantan. Para determinar las condiciones del proceso y estabilidad de los lodos, el estudio fue llevado a cabo aplicando el método de precipitación con cal y aireación. Las muestras reales de efluente contenían cierta cantidad de iones de aluminio, sílice y magnesio, y la eficiencia del proceso para radio no fue buena. Se encontró que cuando los contenidos de Al, Si, Mg son altos, mayores tiempos de clarificación son necesarios (7 a 8 días), o son necesario dos etapas para procesar el efluente. En la primera el pH del efluente es ajustado a 8 con lechada de cal, formándose Al, Si, y Mg que son removidos. El segundo paso es tomar el sobrenadante líquido a pH 10.5 a 11, airearla alrededor de 30 minutos para oxidar $\text{Mn}(\text{OH})_2$ y depositarla en la forma $\text{MnO}(\text{OH})_2$ y remover radio por adsorción.

En el experimento, el lodo de radio adsorbido fue examinado y analizado regularmente durante 6 meses. El resultado indicó que el lodo de radio adsorbido era estable. También, que el complejo formado por la aireación de hidróxido de manganeso hidratado tenía una muy buena habilidad de re adsorción de radio desde el efluente de uranio.

Experimentos

(a) Instrumentos y Equipos

pH-metro

Compresor de aire

Celda de aireación

Cilindro de 2000 ml

Columna de adsorción

(b) Químicos

CaO (Grado químico) Q.P.

MnSO₄ (Grado reactivo) P.A.

Aire comprimido

NaOH P.A.

(c) Operación de aireación

De acuerdo con el volumen de efluente procesado, 2000 ml son utilizados cilindros o celdas de aireación. La intensidad de aireación fue de sobre 0.05 lt/cm² minuto.

(d) La composición del efluente utilizado se muestra en la Tabla 43

Tabla 43 Composición del efluente

U (mg/lt)	5.8	F (mg/lt)	40
Th (mg/lt)	1.7	SO ₄ ²⁻ (mg/lt)	1560
As (mg/lt)	1.0	Ca ²⁺ (mg/lt)	300
Ra (Bq/lt)	31	Al ³⁺ (mg/lt)	90
Cd (mg/lt)	<0.02	SiO ₂ (mg/lt)	80
Cr (mg/lt)	0.05	COD (mg/lt)	102
Mn (mg/lt)	41.0	pH	1.54

Debido a que el contenido de manganeso en el efluente era bajo, se añadió una cantidad de manganeso para garantizar el funcionamiento adecuado del experimento.

Resultados y Discusiones

Condiciones experimentales sobre la formación de lodos de hidróxido de manganeso hidratado y la adsorción simultánea de radio

Influencia del pH sobre la adsorción de radio

Mientras el pH se incrementa en el proceso de precipitación con cal y aireación, el contenido de radio residual en el efluente decrece. Cuando el pH se ajusta en más de 10.5, el contenido de radio en el efluente puede ser reducido de 31 Bq/lt a 1.1 Bq/lt. Este resultado satisface los estándares requeridos para descarga. Los resultados se muestran en la figura 31

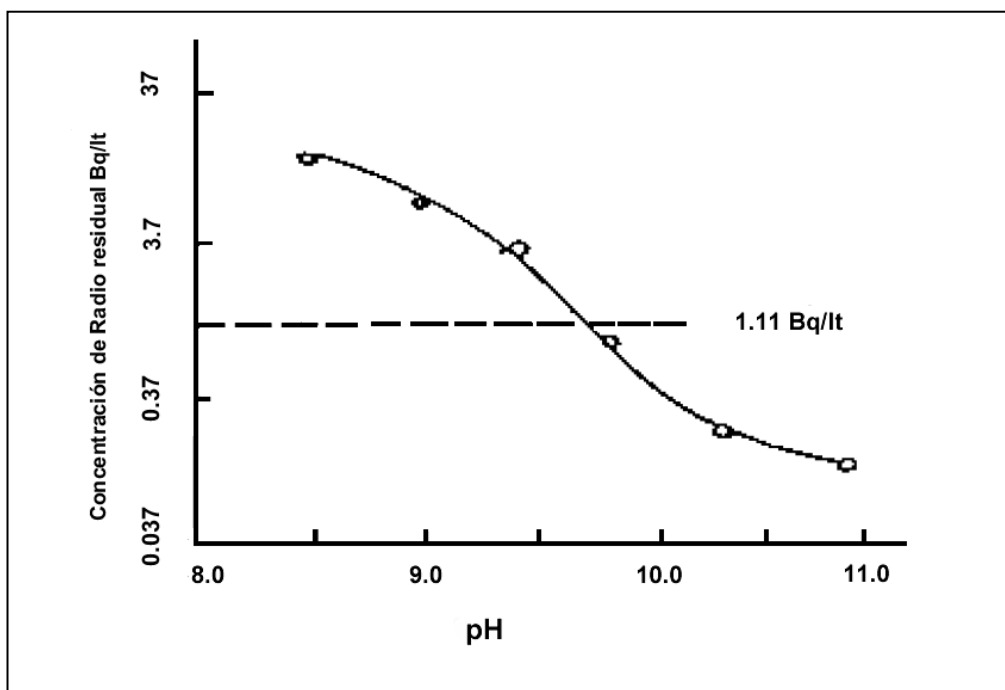


Fig 31 Influencia del pH en la remoción de radio en el proceso de precipitación. Contenido de manganeso 150 mg/lt. Tiempo de aireación 30 minutos

Influencia del Contenido de Manganeso en la remoción de radio

El efecto del contenido de manganeso en la remoción del radio se muestra en la figura 32

Mientras el contenido de manganeso en el efluente es incrementado, el contenido de radio residual en el efluente decrece. Esto es debido a que la cantidad de hidróxido de manganeso hidratado formado se incrementa con la cantidad de manganeso presente. El contenido de manganeso debería ser incrementado con el incremento del contenido de radio original en el efluente. Cuando el contenido de radio original en el efluente es 3 a 40 Bq/lit (típico) o 180 Bq/lit (máximo), los contenidos de iones manganeso en el efluente debe estar sobre 100 mg/lit o 200 mg/lit respectivamente. En esos casos, hay una cantidad adecuada de manganeso y el radio puede ser reducido tan bajo como sea requerido. Una buena eficiencia en la remoción del radio puede ser obtenida con el incremento del ión manganeso en el efluente.

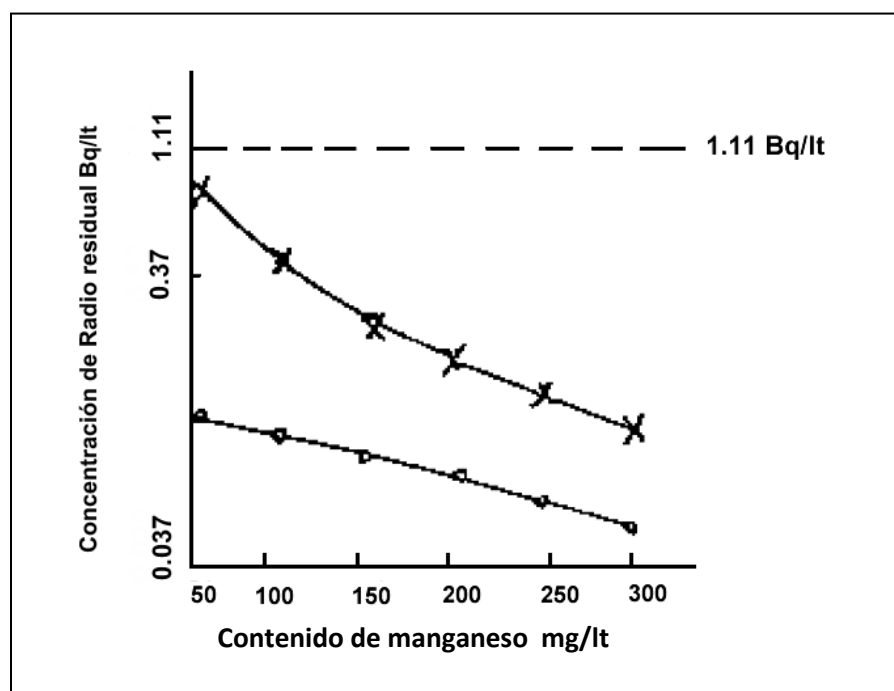


Figura 32. Influencia del contenido de manganeso en la remoción de radio

Tiempo de aireación

Mientras el tiempo de aireación se incrementa, la eficiencia de la remoción del radio es incrementada. Esto es debido a que cuando las demás condiciones están fijadas, el mayor

tiempo de aireación proporciona suficiente oxígeno del aire para oxidar al hidróxido de manganeso para formar la gran área de superficie específica del hidróxido del manganeso hidratado utilizado para adsorber el radio. Esto es, cuando el tiempo de aireación se incrementa, la tasa de producción de hidróxido de manganeso hidratado es elevada. Para efluentes conteniendo radio entre 3 y 40 Bq/lit, concentración de iones de manganeso de alrededor de 300 mg/lit, con 30 minutos de tiempo de aireación puede fácilmente satisfacer la concentración de radio requerida. El resultado se muestra en la figura 33.

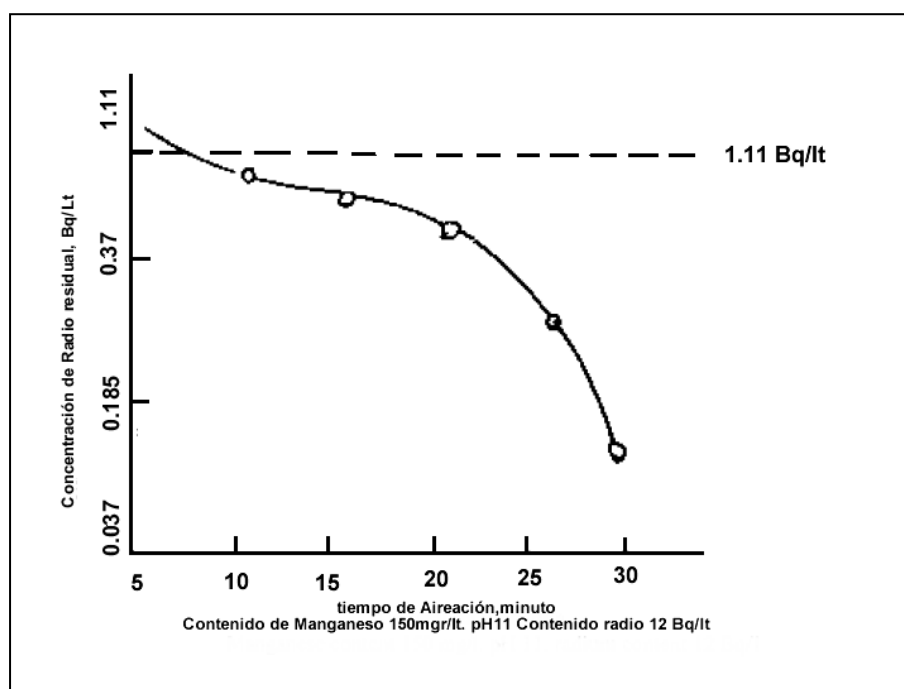


Fig.33 Influencia de tiempo de aireación en la remoción de radio

Efectos de impurezas de aluminio, sílice y magnesio sobre la remoción de radio

En efluentes industriales de uranio, hay siempre alguna cantidad de aluminio, silicio y magnesio. Los contenidos dependen de la propiedad del mineral y de la tecnología del proceso. El aluminio, sílice y magnesio en efluentes tienen una gran influencia sobre el

proceso de precipitación con cal y aireación para la remoción de radio desde efluentes acidos de uranio. El resultado se muestra en la figura 34.

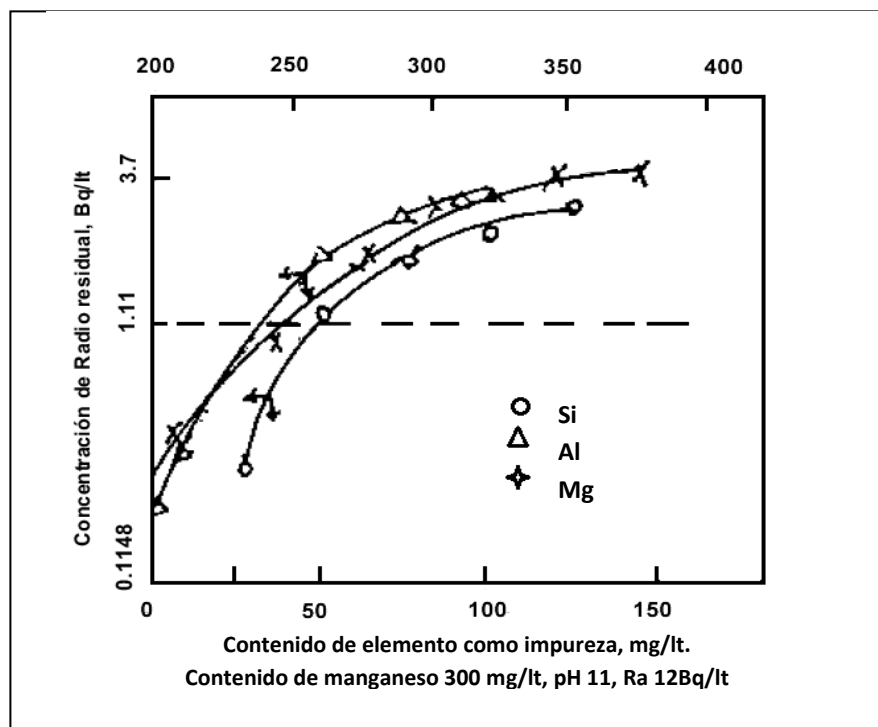


Fig.34 Influencia de impurezas en la remoción de radio

Debido a que los contenidos de aluminio, silicio y magnesio en estos efluentes son relativamente altos, los resultados de remoción de radio por adsorción de hidróxido de manganeso hidratado de la precipitación con cal y aireación son pobres y no pueden satisfacer los requerimientos en estos altos niveles de impurezas. La clarificación necesita de 8 a 9 días. En ese caso, son empleadas dos etapas para el tratamiento de esta clase de efluente. Primero el pH del efluente es ajustado a 8 para remover el aluminio, sílice y magnesio. Segundo la solución clara es decantada y ajustada el pH a 10.5 a 11 con lechada de cal, luego aireado. El resultado de la remoción de impurezas es mostrado en la Tabla 44

Tabla 44 Resultados de remoción de impurezas

Elementos	U(mg/Lt)	Ra(Bq/Lt)	Mn ²⁺ (mg/Lt)	Al ³⁺ (mg/Lt)	SiO ₂ (mg/Lt)	Mg ²⁺ (mg/Lt)	pH
Efluente original	5.8	31	300	90	80	91	1.54
Efluente procesada	1.23	24	223	1.1	4.0	30	8

Como se puede ver, cuando el efluente original es ajustado a 8, son casi completamente precipitados aluminio, silicio, y la mayoría del magnesio es depositado. El pH de la solución sobrenadante es luego ajustada a 11.4 La aireación tomó 30 minutos. El contenido de uranio en el refinado se redujo por debajo de 0.05 mg/lit, el contenido de radio fue de 0.2 Bq/lit y otros elementos tóxicos también pueden satisfacer los estándares de descarga.

Tiempo de Clarificación

En el proceso de precipitación con cal y aireación para el tratamiento de efluentes ácidos de uranio, cuanto mayor sea el tiempo de clarificación, menor será el radio en el refinado. El tiempo de clarificación tiene relación con el contenido original de radio y el contenido de iones manganeso en el efluente. Cuando el contenido de aluminio, silicio y magnesio es bajo en el efluente, puede requerirse de 1 a 5 horas de clarificación. Si los contenidos de aluminio, silicio y magnesio son altos, se necesita de mayor tiempo de clarificación para la precipitación del radio a niveles requeridos. Debido a los niveles de aluminio, sílice y magnesio existentes en el efluente del proceso de precipitación con cal y aireación, se presentan algunas partículas muy finas o soluciones tipo gel, por consiguiente es necesario mayor tiempo para conglomerar partículas grandes para la decantación.

Experimento sobre la estabilidad de adsorción de lodos del complejo de hidróxido de manganeso hidratado

Experimento de redisolución

- (a) Tomando un litro de efluente con contenido de radio de 62 Bq/lit, se añadió 300 mg/lit de ión manganeso como sal $MnCl_2$. Se ajustó el pH del efluente a 11.1 con lechada de cal 10% w/w, y luego se aplicó 30 minutos de aireación. Después de 40 minutos de clarificación, se analizó los elementos U, TH, Ra, y F, etc. del líquido sobrenadante. El líquido en contacto con lodos depositados fue agitado periódicamente. Regularmente se llevó a cabo análisis de radio y

de otros elementos para ver si había un problema de redisolución. Los resultados se muestran en la tabla 45.

- (b) Tomando 1.6 lt de efluente con contenido de radio de 62Bq/lt, se añadió 300 mg/lt de manganeso como sal $MnSO_4$. Se ajustó el pH del efluente a 11.93 con lechada de cal a 10 % w/w, y luego se aplicó 30 minutos de aireación. El depósito se muestra un marron muy oscuro. Mediciones de radio se toma regularmente. Los resultados se muestran en la tabla 46.
- (c) Redisolución de lodos por agua: Tomando 200 g de lodos de hidróxido de manganeso hidratado y aireado de la precipitación con cal, se añade 2000 ml de agua para redissolver el radio en el lodo. La relación de contacto de sólido a líquido es de 1:10. Los resultados se muestran en la Tabla 47.

Tabla 45 Resultados de redisolución de radio desde depósitos de lodos-1Lt de efluente

	Ra (Bq/lt)	U(mg/lt)	Th (mg/lt)	F (mg/lt)	pH
40 minutos	8.50	<0.05	<0.025	4.5	11.10
9 días	1.50				11.10
12 días	0.80				11.06
25 días	0.50				10.56
32 días	0.20				9.57
44 días	0.10				8.65
60 días	0.02				7.60
90 días	0.03				7.70
120 días	0.04				7.64
150 días	0.02				7.65
185 días	0.06	<0.05	<0.025	3.0	7.65

Tabla 46 Resultados de re disolución de radio desde depósitos de lodos-1.6Lt de efluente

	Ra (Bq/lt)	U(mg/lt)	Th (mg/lt)	F (mg/lt)	pH
1 días	4.50	<0.05	<0.02	4.5	12.00
8 días	1.20				12.05
17 días	0.20				11.53
24 días	0.30				11.36
36 días	0.03				10.64
53 días	0.04				8.30
86 días	0.05				8.17
114 días	0.03				7.93
144 días	0.03				8.25
180 días	0.06	<0.05	<0.01	2.75	7.80

Tabla 47 Resultados de re disolución de radio desde depósitos de lodos-Por agua

	Ra (Bq/lt)	U(mg/lt)	Th (mg/lt)	F (mg/lt)	pH
5 días	Trazas	<0.05	<0.01	0.5	8.05
25 días	0.30				9.40
55 días	0.03				9.33
85 días	0.01				9.34
115 días	0.02				8.96
150 días	0.01	<0.05	<0.01	0.49	8.91

Se puede ver en las tablas 45, 46 y 47 que la adsorción de radio en el lodo es estable. No hay mucha liberación de radio del depósito de lodos bajo condiciones experimentales.

El pH de la solución decrece con el tiempo llegando casi a valores neutrales. Esto es debido a que el efluente adsorbe CO₂ del aire al estar en contacto la solución alcalina con el aire por un largo tiempo. Esto es benéfico para el proceso de precipitación con cal y aireación. Si el efluente procesado no es directamente descargado al medio ambiente natural, no necesita ser re neutralizado con ácido sulfúrico. Este efluente puede ser retenido en la presa de relaves por algún tiempo y el pH puede alcanzar la condición neutral.

Re lixiviación de radio adsorbido en hidróxido de manganeso hidratado

A fin de profundizar el estudio de la estabilidad del radio absorbido en hidróxido de manganeso hidratado, se estudió la re lixiviación de radio, con carbonato y sulfato, adsorbido en ese complejo. Los resultados se muestran en las tablas 48 y 49.

Tabla 48 Re lixiviación de radio con sulfato de sodio. Relación sólido líquido 1:5, tiempo de lixiviación 24 horas intermitentes con agitación

SO ₄ ²⁻ , concentración/ppm	200	500	1000	1500	2000
Ra, Bq/lt en licor lixiviado	0.5	0.4	0.4	0.3	0.3

Tabla 49 Re lixiviación de radio con carbonato de amonio. Relación sólido líquido 1:5, tiempo de lixiviación 24 horas intermitentes con agitación

CO ₃ ²⁻ , concentración/ppm	200	500	1000	1500	2000
Ra, Bq/lt en licor lixiviado	0.1	0.2	0.1	0.2	0.3

Se puede ver en la tabla 48 y 49 que el radio adsorbido en hidróxido de manganeso hidratado es estable bajo las condiciones del experimento.

Re adsorción de radio de un efluente de uranio en lodos de complejo de hidróxido de manganeso hidratado formado por precipitación con cal y aireación

El experimento ha mostrado que la precipitación con cal y aireación formó lodos de complejos de hidróxido de manganeso hidratados que tienen habilidad para remover radio de los efluentes de uranio, y mantener el radio adsorbido. Para la aplicación de esta técnica en una práctica industrial, un experimento de re adsorción de radio en lodos de complejo de hidróxido de manganeso hidratado y aireado fue realizado en la que fue utilizado lodos normal (con poco manganeso) de relave de uranio.

Efectos del pH del efluente sobre la adsorción de radio por complejo de hidróxido de manganeso hidratado

Se utilizaron dos tipos de adsorbente: Complejo de hidróxido de manganeso hidratado y lodos normal de relave de uranio. Una muestra de 0.10 gramos de cada adsorbente se pone en contacto con 100 ml de efluente de uranio con pH variable para un tiempo de adsorción de 24 horas. Luego la separación se lleva a cabo y es analizado radio del efluente del relave. El resultado se muestra en la tabla 50.

Tabla 50 Efecto del pH en efluentes sobre la absorción de radio por complejo de hidróxido de manganeso hidratado y por lodos de relave de uranio normal

pH efluente	Adsorbente	Radio contenido en efluente Bq/lit	Radio adsorbido en licor Bq/lit	pH de licor adsorbido	Eficiencia de remoción de radio %
1.45	Complejo hidróxido de manganeso hidratado	35.00	0.18	7.90	99.5
	Lodo normal de relave de uranio		11.00	1.78	68.6
7.0	Complejo hidróxido de manganeso hidratado	9.0	0.30	9.95	96.7
	Lodo normal de relave de uranio		1.20	7.45	86.7
9.42	Complejo hidróxido de manganeso hidratado	4.0	0.16	10.17	96.0
	Lodo normal de relave de uranio		1.10	8.04	72.5

Influencia del tiempo de contacto sobre la adsorción de radio.

Un gramo de complejo hidróxido de manganeso hidratado y de lodo normal de relave de uranio se puso en contacto con 100 ml de efluente original con pH = 1.45, Ra = 35 Bq/lit, U = 11.7 mg/lit para diferentes tiempos de adsorción a fin de estudiar la influencia del tiempo de contacto sobre el proceso de adsorción de radio. Los resultados experimentales se muestran en las tablas 51 y 52.

Tabla 51 Influencia del tiempo de contacto sobre la adsorción de radio por complejo de hidróxido de manganeso hidratado

Nº	Tiempo de contacto (minutos)	pH Efluente Adsorbido	U en efluente adsorbido (mg/lit)	Ra en efluente adsorbido (Bq/lit)	Eficiencia de remoción de U (%)	Eficiencia de remoción de Ra (%)
M1	5	2.56	11.7	25	-	28.57
M2	10	2.95	11.2	20	4.3	42.86
M3	15	2.64	11.6	17	0.1	51.43
M4	30	2.58	11.4	19	2.5	45.71
M5	60	3.14	10.1	16	13.7	54.29
M6	120	5.24	0.9	1.6	92.3	95.43
M7	300	6.06	0.9	0.74	92.3	97.89

Tabla 52 Influencia de tiempo de contacto sobre la adsorción de radio por lodo normal de relave de uranio

Nº	Tiempo de contacto (minutos)	pH efluente adsorbido	U en efluente adsorbido (mg/lit)	Ra en efluente adsorbido (Bq/lit)	Eficiencia de Remoción de U (%)	Eficiencia de remoción de Ra (%)
W1	5	1.31	10.5	30	10.25	14.28
W2	10	1.30	10.8	35	7.69	
W3	15	1.29	10.3	34	11.96	2.86
W4	30	1.29	10.3	32	11.96	8.57
W5	60	1.29	10.3	33	11.96	5.71
W6	120	1.29	10.3	35	11.96	
W7	300	1.23	10.3	29	11.96	17.14

Influencia de pH de efluente original y tiempo de contacto sobre adsorción de radio por complejo de hidróxido de manganeso hidratado.

El valor de pH de 1.45 del efluente de uranio se ajustó a 7.44 con hidróxido de sodio. El contenido de uranio en la solución ajustada estaba por debajo de 1mg/lit, el contenido de Ra estaba en 7.7 Bq/lit. Esta solución (100ml) se contacto con 1 gramo de complejo de hidróxido de manganeso hidratado a diferentes tiempos de contacto. El contenido de uranio y radio en efluente de relave adsorbido fue analizado para evaluar la influencia de pH y del tiempo de contacto sobre la adsorción de radio. El resultado se muestra en la Tabla 53.

Tabla 53 Influencia de pH de efluente original y del tiempo de contacto sobre la adsorción de radio por complejo de hidróxido de manganeso hidratado

Nº	Tiempo de contacto (minutos)	pH de efluente adsorbido	U en efluente adsorbido (mg/ lit)	Ra en efluente adsorbido (Bq/ lit)	Eficiencia de Ra removido (%)
M11	5	8.71	0.5	0.66	91.43
M12	10	8.56	0.6	0.95	87.66
M13	15	8.72	0.6	0.38	95.06
M14	30	8.71	0.4	0.85	88.96
M15	60	8.70	0.9	0.42	94.55

Experimento de columna de adsorción.

La columna fue de 14.6 mm de diámetro, 15 gramos de complejo de hidróxido de manganeso hidratado se compactó en la columna. La altura de la columna empaquetada fue 120 mm, con volumen de 20 ml. La densidad de empaque fue de 0.75 gr/cm^3 . El pH de entrada del efluente fue de 7, y contenido de radio fue de 9.0 Bq/lt. El tiempo de residencia fue de 30 minutos. El experimento tomó tres meses. El punto de ruptura fue definido en 1.11Bq/lt. Los resultados en la operación en la columna se muestran en la Tabla 54.

En alrededor de tres meses de operación, 26000 ml de efluente de uranio fue procesada con una descarga estándar de radio de 1.11 Bq/lt. Alrededor de 22000 ml de descarga de efluente de uranio tuvo un contenido de radio por debajo de 0.4 Bq/lt. Un total del 228 Bq de radio fue adsorbido por 15 gramos de lodo de complejo de hidróxido de manganeso hidratado. El contenido de manganeso en los lodos fue de 5.6%. de esta manera, el contenido de manganeso en 15 gramos de lodo de complejo de hidróxido de manganeso hidratado fue de 0.84 gramos. Así la habilidad del manganeso en el proceso de adsorción de radio fue de 271 Bq/g.

En general, el pH tuvo una gran influencia sobre la operación de adsorción del radio por complejo de hidróxido de manganeso hidratado. La elección del pH de absorción puede estar entre 6.5 y 9. En este pH del efluente el tiempo de residencia de adsorción puede ser de 5 minutos. También el complejo de hidróxido de manganeso hidratado mostró buena capacidad de adsorción para el radio de "afluentes" de uranio. La capacidad en punto de ruptura de 1.11 Bq/lt fue de 271 Bq/g de manganeso. Los lodos normales de uranio tuvieron alguna capacidad de adsorción de radio. Pero comparado con la capacidad del complejo de hidróxido de manganeso hidratado fue menor. Además, el radio en el efluente absorbido (a la salida del efluente) estuvo sobre los estándares de descarga industrial.

Tabla 54 Resultados de adsorción en columna por complejo de hidróxido de manganeso hidratado

Nº	Volumen de salida (ml)	pH de salida de efluente	Volumen total (ml)	BV volumen	Contenido de Ra en salida de efluente (Bq/lit)
1	50	8.53	50	2.5	0.19
2	50	8.56	100	5	0.09
3	50	8.53	150	7.5	0.08
4	69	8.30	333	16.65	0.06
5	68	8.44	469	23.45	0.04
6	51	8.43	679	33.95	0.15
7	50	8.21	830	41.5	0.15
8	50	8.13	982	49.1	0.10
9	50	8.17	1133	56.65	0.09
10	50	8.19	1233	61.65	0.12
11	50	8.13	1385	69.25	0.10
12	50	8.07	1537	76.85	0.12
13	50	7.0	1689	84.45	0.14
14	51	8.11	1842	92.1	0.16
15	50	8.19	2043	102.15	0.2
16	51	7.94	2247	112.35	0.08
17	51	8.04	2451	122.55	0.27
18	51	8.01	2655	132.75	0.15
19	50	8.09	2859	142.95	0.13
20	51	8.01	3012	150.6	0.18
21	51	7.97	3215	160.75	0.17
22	50	8.07	3417	170.85	0.15
23	75	7.90	3593	179.65	0.15
24	95	8.04	3688	184.4	0.16
25	50	7.91	3950	197.5	0.16
26	50	7.97	4150	207.5	0.14
27	50	8.03	4350	217.5	0.12
28	70	8.13	4616	230.8	0.14
29	50	8.10	4841	242.05	0.15
30	50	8.11	4991	249.55	0.15
31	60	7.76	5261	263	0.16
32	53	7.99	5524	276.2	0.17
33	55	7.99	5735	286.95	0.19
34	55	7.42	5998	299.9	0.17
35	54	7.90	6215	310.75	0.21
36	54	7.94	6429	321.45	0.16
37	57	7.96	6599	330	0.13
38	58	7.0	6862	343.1	0.16
39	53	7.92	7075	353.75	0.18
40	53	7.94	7286	364.3	0.16
41	55	7.93	7448	372.4	0.17
42	55	8.01	7553	377.65	0.18
43	54	7.90	8091	404.55	0.18
44	54	7.96	8461	423	0.2
45	54	7.90	8728	436.4	0.23
46	54	8.15	9155	457.75	0.21
47	54	7.98	9585	479.25	0.18

Continuación...

48	54	7.97	9905	495.25	0.19
49	54	7.82	10289	514.45	0.17
50	54	7.93	10659	532.95	0.18
51	52	7.86	10921	546	0.18
52	45	7.90	11228	561.4	0.19
53	53	7.53	11603	580.15	0.17
54	53	7.53	11976	598.8	0.18
55	53	7.35	12346	617.3	0.17
56	52	7.49	12612	630.6	0.18
57	53	7.45	12980	649	0.17
58	52	7.48	13347	667.35	0.20
59	52	7.46	03712	685.6	0.18
60	52	7.42	14076	703.8	0.18
61	52	7.50	14440	722	0.19
62	45	7.60	14680	734	0.19
63	44	8.43	15415	770.75	0.34
64	75	8.43	15835	791.75	0.31
65	45	7.67	16230	811.5	0.29
66	52	7.93	13947	847.35	0.32
67	155	7.82	17612	880.6	0.35
68	52	7.94	18329	916.45	0.38
69	51	7.92	19045	952.25	0.33
70	52	7.84	19757	987.85	0.34
71	51	7.86	20416	1020.8	0.37
72	51	7.86	21122	1065.1	0.40
73	50	7.84	21827	1091.35	0.40
74	150	7.86	22527	1126.35	0.43
75	52	6.65	23407	1170.35	0.52
76	55	6.52	24112	1205.6	0.81
77	77	6.42	24674	1233.7	1.06
78	70	6.53	24969	1248.45	0.88
79	70	7.00	25294	1264.7	1.08

Comparación con otros métodos.

La remoción de radio desde efluentes de uranio por adsorción en hidróxido de manganeso hidratado aireado es una manera de tratar los efluentes de uranio. Su principal ventaja es el uso de los iones de manganeso en el efluente, es decir utilizar residuos para tratar residuos.

Para profundizar el estudio del método, se emplearon como referencia sistemas comparativos. Se hicieron los siguientes trabajos:

- Neutralización de efluentes sin aireación a pH 5, 8 y 11, en tres tanques, una hora de duración por tanque.

- Neutralización de efluente con aireación a pH 5, 8, y 11, en tres tanques, duración una hora por tanque.
- Neutralización de efluente con cloruro de bario a pH 5, 8, y 11, en tres tanques, duración una hora por tanque.

El pH del efluente original fue de 1.54, $U=11.8$ mg/lit, $R_a = 32$ Bq/lit; $SO_4^{2-} = 3.36$ g/lit, $Mn^{2+} = 89.25$ mg/lit. El pH de la solución es ajustado con 10 % de cal. Los resultados son mostrados en tablas 55, 56 y 57 y figuras 35, 36 y 37.

Tabla 55 Efluente neutralizado con lechada de cal a pH 5, 8, y 11

Condiciones	pH		
	5	8	11
Tiempo de agitación, minutos	60	60	60
Tiempo de clasificación, Horas	4	4	4
U mg/lit, efluente procesado	0.88	0.3	0.3
Tasa de eficiencia de remoción de U %	95.5	97.5	97.5
Ra Bq/lit, efluente procesado	24	10	8.6
Tasa de eficiencia de remoción de Ra %	25	68.75	73.13

Tabla 56 Efluente neutralizado con cloruro de bario a pH 5, 8, y 11

Condiciones	pH		
	5	8	11
Tiempo de agitación, minutos	60	60	60
Tiempo de clasificación, Horas	20	20	20
Ra Bq/lit, efluente procesado	2.1	1.4	0.81
Tasa de eficiencia de remoción de Ra %	93.44	95.63	97.47

Tabla 57 Efluente neutralizado con aireación a pH 5, 8, y 11

Condiciones	pH		
	5	8	11
Mn ²⁺ , mg/lit	300	300	300
Tiempo de aireación	60	60	60
Tiempo de clarificación, Horas	4	4	4
Ra Bq/lit, efluente procesado	13	6.8	3.6
Tasa de eficiencia de remoción de Ra %	59.38	78.75	88.75
Tiempo de clarificación, Horas	48	48	48
Ra Bq/lit, efluente procesado	13	6.5	2.7
Tasa de eficiencia de remoción de Ra %	59.38	79.68	91.56
Tiempo de clarificación, días	7	7	7
Ra Bq/lit, efluente procesado	13	5.3	1.0
Tasa de eficiencia de remoción de Ra %	59.38	83.44	96.87
Tiempo de clarificación, días	15	15	15
Ra Bq/lit, efluente procesado	13	4.8	0.31
Tasa de eficiencia de remoción de Ra %	59.38	85	99.03

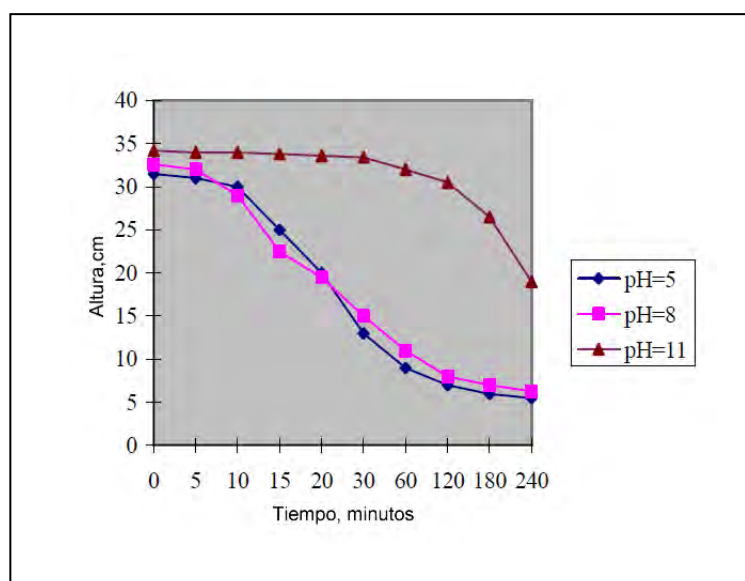


Fig 35 Curvas de sedimentación por depósitos alcalinos.

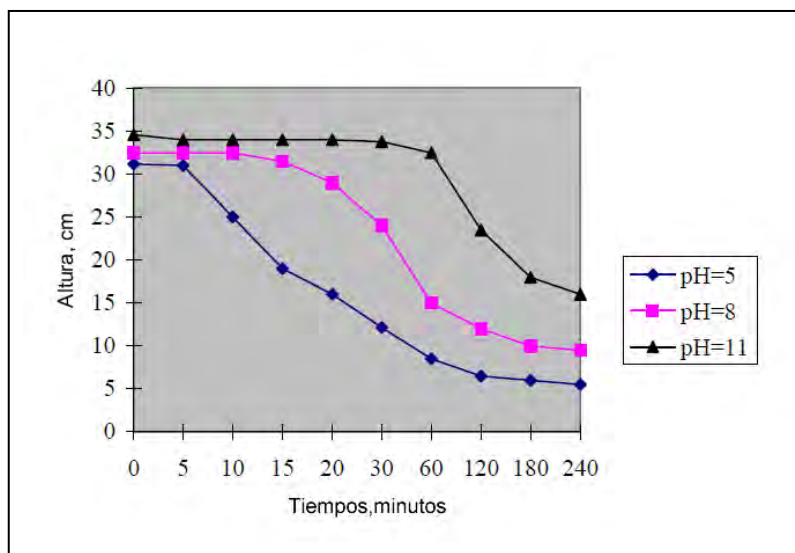


Fig. 36 Curva de sedimentación por cloruro de bario

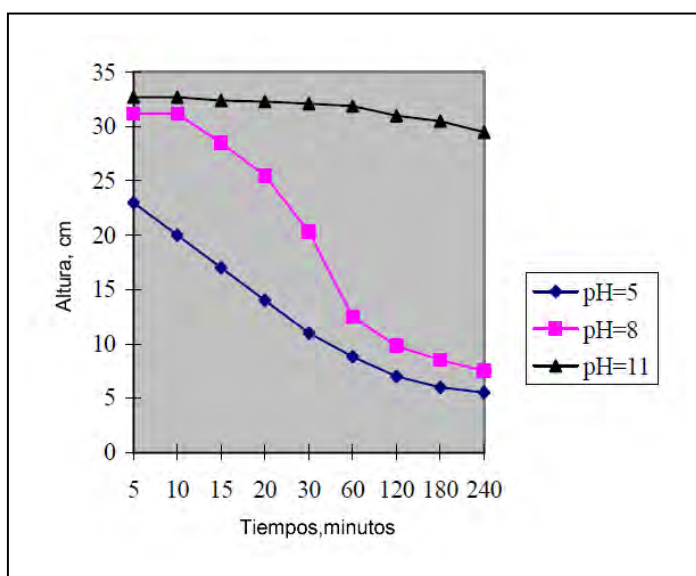


Fig.37 Curva de sedimentación por aireación de hidróxido de manganeso

Resultados de tablas 35, 36 y 37 indican que la remoción de radio de efluentes de uranio por adsorción de hidróxido de manganeso hidratado puede remover eficazmente el radio.

Bajo las condiciones experimentales, el efluente aireado necesita mucho más tiempo para asentarse. Como muestra a tabla 57, en siete días, el radio en el efluente procesado puede llegar a 1.0 Bq/lt satisfaciendo los estándares industriales de descarga. En el efluente real, la mayor concentración de aluminio, sílice y manganeso puede influir mucho en la eficiencia de la remoción. Aireación forma pequeñas partículas pegajosas alcalinas del hidróxido de manganeso hidratado, que necesita largos tiempos para asentar. Bajo pruebas comparativas, la neutralización por cal y cloruro de bario es también efectiva. El tiempo de clarificación es más corto, pero necesita 20 horas para sedimentar. En todas las condiciones experimentales, el uranio del efluente puede ser removido. Se puede ver en las figuras 35, 36 y 37, cuanto mayor sea el pH del efluente, mayor es el tiempo de asentamiento. Esto se debe a que bajo las condiciones experimentales de agitación y aireación, se formó una solución de gel alcalino.

Comentarios

La ventaja de adsorción del hidróxido de manganeso hidratado aireado precipitado con cal para procesar efluentes de uranio es aplicación de los iones residuales en el efluente para el tratamiento del efluente, lo cual es benéfico para la protección ambiental. Es también un método efectivo para procesar efluentes de uranio. Las siguientes conclusiones se extraen de la investigación y experimentos:

1. El pH del efluente de la aireación para producir hidróxido de manganeso hidratado para adsorber radio y remover otros elementos tóxicos deben ser ajustado alrededor de 11 con lechada de cal. Concentraciones de iones de manganeso en efluentes entre 100 a 300 mg/lt pueden satisfacer los requerimientos de remoción de radio. Los contenidos de manganeso dependen de la cantidad de radio en el efluente original y de otras impurezas.
2. Cuanto mayor es el tiempo de aireación, mejor es el resultado de remoción de radio debido a que cuando el tiempo de aireación se incrementa, la tasa de

producción de hidróxido de manganeso hidratado es elevado. Normalmente 30 minutos de aireación puede satisfacer el requerimiento.

3. Elementos impuros de aluminio, sílice, y magnesio tienen un gran efecto sobre el hidróxido de manganeso hidratado aireado precipitado con cal para procesar efluentes ácidos de uranio. Esto es una gran desventaja. Si cuanto más altos contenidos de estos elementos existen en el efluente, mayores tiempos de clarificación son necesarios o son requeridos dos pasos. El primer paso para remover las impurezas del efluente ajustando el pH a 8, y el segundo paso para remover el radio por aireación a pH alrededor de 11.
4. El mayor tiempo de clarificación beneficia el proceso del efluente. El tiempo de clarificación es relativo a los niveles de impurezas en el efluente. Para bajas concentraciones de aluminio, sílice y magnesio en el efluente, 1 a 5 horas puede satisfacer los requerimientos. Para mayores concentraciones, el tiempo de clarificación puede ser mayor a 8 y 9 días.
5. Bajo las condiciones experimentales, el proceso de adsorción de radio por lodos de hidróxido de manganeso producido con precipitación con cal y aireación, es estable. No hay una obvia liberación de radio de los lodos. Si el efluente alcalino procesado está almacenado en una presa de relaves, no hay necesidad a neutralizar el efluente. Será neutralizado por adsorción de CO_2 del aire. Esto ahorrará costos de reactivos.
6. El pH tiene una gran influencia sobre la adsorción de radio por complejo de hidróxido de manganeso hidratado. El pH de adsorción elegido puede estar entre 6.5 y 9. En este pH del efluente, el tiempo de residencia de adsorción puede ser 5 minutos. También el complejo de hidróxido de manganeso hidratado muestra buena habilidad de re adsorción en remoción de radio en efluentes de uranio.

7. Comparado con efluentes neutralizados sin aireación y procesos de cloruro de bario a pH 5.8 y 11, la remoción de radio de efluentes de uranio por adsorción de hidróxido de manganeso hidratado puede remover efectivamente el radio del efluente. Por supuesto que también es efectivo la neutralización con cal y el depósito de cloruro de bario. Cuanto mayor sea el pH del efluente, mayor es el tiempo de asentamiento.

4.1.2.6 Tratamiento Biogénico de efluentes de procesamiento de mineral de uranio

La adsorción como proceso físico químico específico para separación de metales es una alternativa tecnológica que está recibiendo una mayor atención en investigadores. Por ello en la última década se han impulsado el desarrollo de biotecnología ambiental que incorpora el uso de microorganismos como biosorbentes para la recuperación de metales tóxicos de efluentes industriales. Esta alternativa biotecnológica parte de la estimación de que los métodos convencionales para el tratamiento de aguas residuales con metales como precipitación, intercambio iónico, filtración, tecnologías de membranas y recuperación por evaporación, etc., resultan costosas e ineficientes, especialmente cuando la concentración de los metales es muy baja. Por ello los investigadores piensan que el uso de sistemas biológicos para la eliminación de metales tóxicos a partir de soluciones diluidas tienen el potencial para hacerlo mejor y a menor costo. También estiman que los métodos químicos resultan costosos debido a que el agente activo no puede ser recuperado para su posterior reutilización, y que el producto final es un lodo con alta concentración de metales lo que dificulta su eliminación.

Los especialistas en biotecnología afirman que los microorganismos y sus productos pueden ser bioacumuladores muy eficientes de metales solubles y particulados, especialmente a partir de concentraciones diluidas, por ello las tecnologías basadas en los

microorganismos ofrecen una alternativa o ayudan a las técnicas convencionales para la eliminación/recuperación de metales.

El término “biosorción” se utiliza para referirse a la captación de metales que lleva a cabo una biomasa completa (viva o muerta), a través de mecanismos fisicoquímicos como la adsorción o el intercambio iónico. Cuando se utiliza biomasa viva, los mecanismos metabólicos de captación también pueden contribuir en el proceso.

El proceso de biosorción presenta las características del proceso general de adsorción, es decir, involucra una fase sólida (sorbente) y una fase líquida (solvente) que contienen especies disueltas que van a ser sorbidas (sorbato ejemplo iones metálicos). Debido a la gran afinidad del sorbente por las especies del sorbato, este último es atraído hacia el sólido y enlazado por diferentes mecanismos. Este proceso continua hasta que se establece un equilibrio entre sorbato disuelto y el sorbato enlazado al sólido (a una concentración final o en el equilibrio). La afinidad del sorbente por el sorbato determina su distribución entre fase sólida y líquida. La calidad del sorbente está dada por la cantidad del sorbato que puede atraer y retener en forma inmovilizada.

Como explica la investigadora Dra. Rasa Cañizares del Instituto Politécnico Nacional de México¹⁴, muchos metales pesados son esenciales para el crecimiento y el metabolismo microbiano en bajas concentraciones, Cu, Zn, Mn, mientras que a otros no se les conoce función biológica, ejemplo. Au, Ag, Pb, Cd. Una característica de estos metales y de elementos relacionados es que pueden ser altamente tóxicos para las células vivas. Por lo tanto, si se considera el uso de células vivas para un sistema de eliminación de metales, la toxicidad puede conducir a un envenenamiento e inactivación. De otro lado el uso de biomasa muerta o productos derivados de ella elimina el problema de la toxicidad, no solo de la provocada por metales disueltos, sino también por condiciones adversas de operación, así como que hay que considerar el componente económico de mantenimiento, incluyendo el suplemento de nutrientes. Sin embargo, las células vivas pueden presentar una variedad más amplia de mecanismos para la acumulación de metales como el transporte, la

formación de complejos extracelulares y la precipitación. De manera adicional, la tolerancia y resistencia a los metales pesados son propiedades que están muy distribuidas en los microorganismos de todos los grupos. En el esquema de la Fig. 38, la biomasa microbiana (o sus productos) es puesta en contacto con una solución de metales y una vez que éstos han sido removidos por ella, se tiene la opción de recuperar la biomasa íntegra (funcional) utilizando reactivos químicos suaves para retirar los metales sin destruirla, permitiendo así su utilización posterior en un nuevo ciclo de tratamiento. En caso de que no importe la integridad de la biomasa, el metal puede ser retirado de la misma por métodos más drásticos. En la parte central del esquema, cuando se ha llegado a la saturación de la biomasa (o de sus productos) con el metal, se plantea la posibilidad de recircular parte de la solución que aún contiene metales, para ser sometida a un nuevo ciclo de eliminación por biomasa fresca y/o regenerada, por otra parte se tiene una descarga descontaminada o con una concentración de metal menor a la inicial.

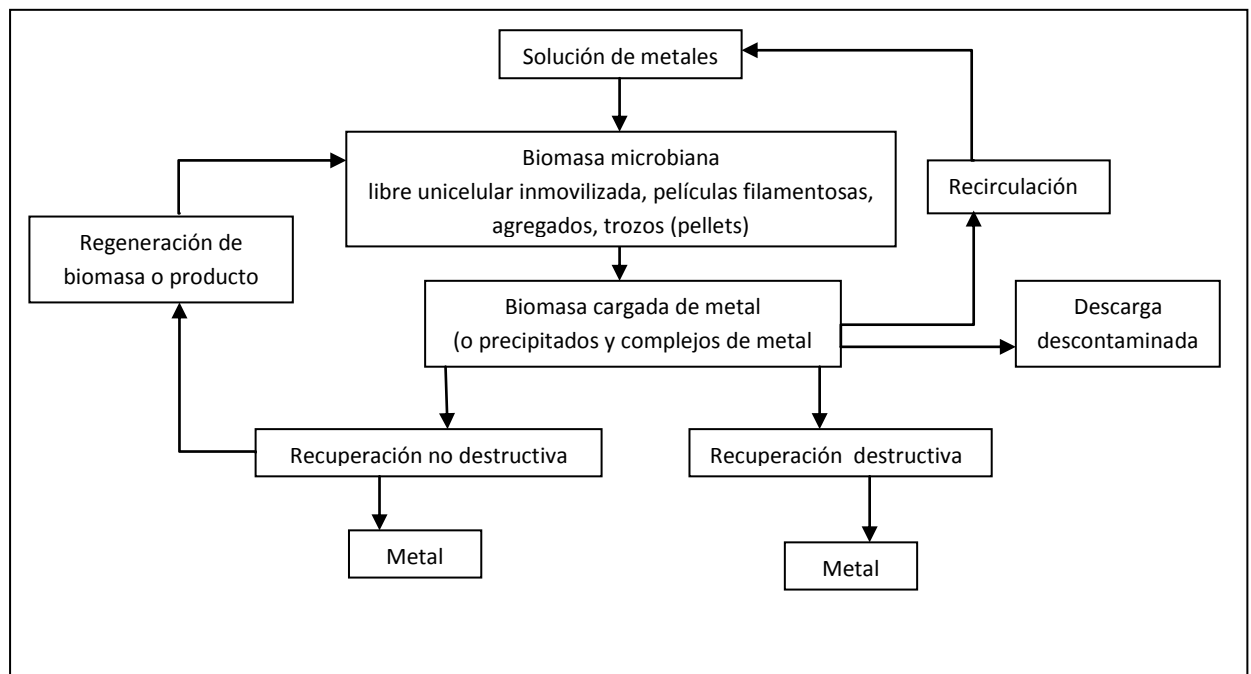


Figura 38 Ciclo de recuperación de biomasa

Con respecto a la remoción de radio, una especie de hongo de *Pencillium chrysogenum* ha sido encontrado como biosorbente específico del ^{226}Ra . Se ha observado que valores de hasta 96% de ^{226}Ra puede ser adsorbido por tratamiento químico con biomasa de *Pencillium chrysogenum* desde efluentes contaminados de ^{226}Ra en el rango de 400 a 2000 Bq/m³. La biomasa en forma de gránulos pueden ser utilizados en columnas, como resina, para remover ^{226}Ra .

En el Departamento de Energía Atómica de Begumet, Hyderabad, India, los investigadores Ak. Mathur y V.K. Murthy han experimentado con el tratamiento de biosorción de efluentes de uranio para demostrar que el *Pencillium chrysogenum* es un hongo selectivo para la biosorción de ^{226}Ra . A continuación se adjunta el reporte de la investigación:

Materiales y métodos

Proceso de extracción de uranio. (Pug cure leaching)

Se utilizó para el estudio de lixiviación de uranio una arenisca de 0.24% de U_3O_8 del área de Domiasiat, en el estado de Meghalaya de la India. Alrededor de 100 Kg de mineral fue muestreado y chancado a -35 # (425 μm). 10 Kg de la muestra fue tomada para lixiviación. El mineral fue mezclado con ácido sulfúrico 8N a 90% de densidad de pulpa y curado a 70°C utilizando 2.5 Kg de MnO_2 por 2 horas. La lixiviación de la masa fue dejada en un tanque Pachuca, a 50% de densidad de pulpa y 50°C por 4 horas. Se utilizó 45 Kg de H_2SO_4 /t para la lixiviación. La pulpa fue filtrada y lavada con agua, para remover el uranio completamente, en un filtro a presión. El análisis del licor del lixiviado obtenido fue: U_3O_8 – 1740 mg/lit; Fe – 1870 mg/lit; Mn – 317 mg/lit; Pb – 1.04 mg/lit, Cd-0.73 mg/lit; V – 19.2 mg/lit, SO_4^{2-} - 15.5 gr/lit; TDS – 24 gr/lit; ^{226}Ra – 3056 Bq/m³.

Intercambio Iónico

Para la recuperación de uranio se operó dos columnas con resinas de intercambio iónico. El complejo aniónico de uranio ($\text{UO}_2(\text{SO}_4)_3^{4-}$) fue adsorbido selectivamente por la resina

INDION 103 desde el licor de lixiviación. Para la reversibilidad de la reacción de intercambio se utilizó cloruro de sodio para elución y obtener solución de uranio purificado. El licor estéril se colectó separadamente. El análisis de la solución estéril fue: U_3O_8 – 20 mg/lit; Fe – 1869 mg/lit; Mn – 306 mg/lit; Pb – 1.0 mg/lit, Cd-0.75 mg/lit; V – 15 mg/lit, SO_4^{2-} - 15.5 gr/lit; TDS – 24 gr/lit; ^{226}Ra – 3050 Bq/m³.

Esta solución estéril se neutralizó a pH 10.0 utilizando solución de cal. El análisis obtenido fue:

Fe < 10 mg/lit; Mn – < 10 mg/lit; Pb – 1.0 mg/lit; V – 0.5 mg/lit, SO_4^{2-} - 2.5 gr/lit; TDS – 12.4 gr/lit; ^{226}Ra – variado entre 400 a 825 Bq/m³.

Detección de microorganismos adecuados para la adsorción de ^{226}Ra

Los siguientes cultivos de bacterias y hongos fueron proporcionados por el Centro Nacional de Colección de cultivos del Laboratorio Químico Nacional de la India, y fueron probadas su habilidad de adsorción de ^{226}Ra .

1.	Rhizopus arrhazius	NCIM 877
2.	Penicillium chrysogenum	NCIM 722
3.	Streotomyces albus	NCIM 2413
4.	Saccharomyces cerevisiae	NCIM 2812
5.	Bacillus subtilis	NCIM 2063
6.	Bacillus pumilus	NCIM 2327
7.	Bacillus circulans	NCIM 2107
8.	Pseudomonas aeuroginosa	NCIM 2036

Medios nutrientes para los cultivos utilizados en laboratorio:

a)PDA (Potato Dextrose Broth)

200 gramos de papas peladas en un litro de agua, evaporar por 30 minutos. Decantar el extracto y completar hasta un litro. Añadir 25 gramos de dextrosa. En una autoclave esterilizar a 15 lbs por 20 minutos.

b) Para las levaduras y estreptomices.

Extracto de malta	0.3%
Glucosa	1.0%
Extracto de levadura	0.3%
Peptona	0.5%
Agua destilada	1000 ml
pH	6.8

c) Nutrientes en caldo (para bacteria)

Extracto de carne	1.0%
Cloruro de sodio	0.5%
Peptona	1.0%
Agua destilada	1000 ml
pH	7.0 a 7.2

d) Medio nutriente para el cultivo de *Pencillium chrysogenum*

(Producción de biomasa a granel)

Sacarosa	40 g
Lactosa	10 g
Extracto de malta	10 g
Extracto de carne	10 g
Peptona	10 g
KH ₂ PO ₄	3 g

MgSO ₄ .7H ₂ O	
CaCl ₂ .2H ₂ O	
MnSO ₄ .4H ₂ O	
FeSO ₄ .7H ₂ O	
ZnSO ₄ .7H ₂ O	
CuSO ₄ .5H ₂ O	
Agua destilada	1000 ml
pH	5.2

Preparación de acrilamida para tratamiento de biomasa

La biomasa es inicialmente lavada a fondo con agua caliente para remover algún componente del medio. Se seca a 80°C por 24 horas. Se toma 1 gramo de biomasa en 10 ml de agua y se mezcla con 1.3 gramos de acrilamida, 0.68 mg Bis acrilamida y 1 ml al 5% de N-N- Tetra metil etileno diamina (TEMED) y 1ml de 2.5 %per sulfato de amonio. Este es mezclado muy bien y dejado a temperatura ambiente por una hora, y a 100 ° C por una hora para homogenizar y el uso posterior para hacer gránulos de biomasa.

Confección de gránulos de biomasa de tamaño uniforme a gran escala.

- La biomasa a granel de *Pencillium crysigenum* fue producido en un fermentador de 15 lt utilizando los medios nutrientes antes mencionados manteniendo un flujo de aire a 4 m³/minuto y una velocidad del agitador de eje a 400 revoluciones por minuto durante 35 horas. La biomasa fue lavada, filtrada y la torta guardada a 0°C.
- 100 gr de biomasa seca fue homogenizada a fondo en una licuadora por 30 minutos. 100 ml de esta masa homogenizada en agua se tomó y mezcló con 50gr de acrilamida y 100 ml 5% N-N – Tetra metil etileno diamida (TEMED). Después de mezclado a fondo se añadió

10 ml de 2.5 % de persulfato de amonio y es mantenido por una hora para polimerización. Luego la pulpa fue mezclada con 10 gr de alginato de sodio. La pulpa fue expulsada a través de una boquilla de 1 mm utilizando una bomba peristáltica dentro de una solución de CaCl_2 0.2 M que fue mantenida en condición de agitación utilizando un agitador magnético. Se formó gránulos esféricos de tamaño uniforme de biomasa encapsulada teniendo una matriz de gel, que tiene una capacidad de biosorción para el ^{226}Ra .(Tabla 58)

Tabla 58 Composición de efluente real puro obtenido del procesamiento de mineral de uranio en Jaduguda Biharndia (mg/lt)

N	295	K	34	Ca	348	Mg	41	Mn	30
Cu	27	Al	0.34	Fe(T)	0.30	Ni	0.3	Co	<0.04
Pb	<0.02	Cd	< 0.01	Zn	0.011	Mo	0.25	V	Nil
U	0.43	TDS	4340	NO_3^{2-}	39	PO_4^{2-}		SO_4^{2-}	2000
CO_3^{2-}	Nil			^{226}Ra	1170	Bq/m^3			

Resultados Pruebas de agitación en matraz

Para la detección de microorganismos para biosorción de ^{226}Ra , 200 ml de licor estéril fue mezclado con pellet seco de biomasa y mantenido en agitación. Después de 2 horas, los contenidos son centrifugados y el licor es analizado para ^{226}Ra . Los resultados se muestran en la tabla 59.

Tabla 59 Resultados de agitación para detección de microorganismos para biosorción de ^{226}Ra

Microorganismo	Peso seco de biomasa (g)	Tiempo de contacto (horas)	^{226}Ra adsorción (%)
Rhizopus arrhazius	25	2	23
Saccharomyces cerevisiae	0.5	2	2
Streptomyces albus	8.5	2	44
Penicillium chrysogenum	2	2	68
Aspergillus fumigatus	2	2	58

Nota: Especies de bacterias Bacillus subtilu; Bacillus pumilus; Bacillus circulans y Psumdomonas aeuroginosa no mostraron alguna adsorción de ^{226}Ra .

Pruebas de biosorción de ^{226}Ra con *Pencillium chrysogenum*

Basados en la detección inicial *Pencillium Chrysogenum* fue seleccionado para trabajo en detalle. Un método de equilibrio por lotes se usó para determinar la adsorción de ^{226}Ra por biomasa de *Pencillium chrysogenum*. Un conjunto de Erlenmeyer de 250 ml conteniendo 100 ml de efluente fue utilizado. Tablas 60, 61, 62, 63 Y 64 muestran el efecto del tratamiento químico, variación de peso de biomasa, tiempo de contacto y variación de pH en la captación de ^{226}Ra .

Tabla 60 Volumen de efluente -100 ml, tiempo de contacto -2 horas y pH -7.0

Naturaleza de biomasa <i>Pencillium chrysogenum</i>	Valores finales de ^{226}Ra (Bq/m ³)	Biosorción ^{226}Ra (%)
Nativa	194	50
Tratada con aceylamide	45	88
Tratada con urea Formaldehido	114	71
Control	387	---

Tabla 61 Biomasa -Variación de peso, Volumen de efluente -100 ml, tiempo de contacto - 2 horas y pH 7.0

Biomasa tratada (g)	Valores finales de ^{226}Ra (Bq/m ³)	Biosorción de ^{226}Ra (%)
0.5	310	22
1.0	228	42
2.0	51	87
3.0	47	88
4.0	44	89
Control	393	---

Tabla 62 Variación tiempo de contacto, volumen de efluente-100 ml, pH - 7.0 y peso biomasa -2 gr

Tiempo de contacto (horas)	Valores finales de ^{226}Ra (Bq/m^3)	Biosorción de ^{226}Ra (%)
0.5	320	20
1.0	140	65
2.0	52	87
3.0	52	87
4.0	52	87
Control	400	---

Tabla 63 Adsorción de ^{226}Ra en pH - 4.0; Volumen de efluente – 100 ml; Tiempo de contacto – 2 horas; Peso seco de biomasa – 2 gr y pH – 4.0 (ajuste con ácido diluido)

Naturaleza de Biomasa	Valores finales de ^{226}Ra (Bq/m^3)	Biosorción de ^{226}Ra (%)
Nativa	176	53
Tratada con acrilamida	166	56
Control	373	---

Tabla 64 Biosorción de ^{226}Ra en efluente de alta concentración; Volumen de efluente – 100 ml; pH – 7.0, Peso seco de biomasa – 2 gr y tiempo de contacto – 2 horas

	Concentración de ^{226}Ra inicial (Bq/m^3)	Concentración de ^{226}Ra final (Bq/m^3)	Biosorción de ^{226}Ra (%)
1	1324	63.6	96
2	2644	166	93.7

Carga continua de efluente sobre gránulos de biomasa compacta en columnas de vidrio

Se pasaron cinco litros de real efluente de procesamiento a través de 240 ml de gránulos de biomasa compacta en cuatro columnas (60ml x 4Bv) en serie. Cada lote de 1 lt de efluente fue colectado para determinar los resultados de adsorción de ^{226}Ra , Tabla 65 (ensayo de agitación en matraz) y Tabla 66 (ensayo en columna) muestran los resultados.

Tabla 65 Biosorción de ^{226}Ra por biomasa granular desde real efluente de procesamiento

Volumen de efluente	100 ml
pH	7.0
Peso de biomasa granular	2 gramos
Tiempo de contacto	2 horas
Concentración inicial de ^{226}Ra en efluente	1170 Bq/m ³
Concentración final de efluente	55 Bq/m ³
% Biosorción	95

Tabla 66 Carga continua de real efluente de procesamiento en gránulos de biomasa compacta en columna

Volumen de real efluente de procesamiento	5000 ml			
pH de efluente	7.0			
Volumen de gránulos de biomasa (en 4 columnas)	240 ml			
Tasa de flujo	2 ml/minuto			
Tiempo de retención	18 minutos			
Contenido inicial de ^{226}Ra en efluente	1170 Bq/m ³			
Número de muestra	Lote	Volumen de licor (ml)	Valores finales de ^{226}Ra (Bq/m ³)	Biosorción de ^{226}Ra (%)
1	B1	1000	103	91
2	B2	1000	178	85
3	B3	1000	86	93
4	B4	1000	46	96
5	B5	1000	46	96

Comentarios

- Las pruebas de detección inicial de laboratorio mostró que *Penicillium chrysogenum* era un hongo para la adsorción selectiva de ^{226}Ra .

- La biosorción de ^{226}Ra por biomasa nativa fue del orden del 50 -68 %. Esto podría ser aumentado a 88% por tratamiento químico de la biomasa con acrilamida.
- La adsorción es pH dependiente y a un máximo pH neutral.
- Un tiempo de contacto máximo de 2 horas es requerido para la completa biosorción en pruebas en matraz con agitación.
- Es posible hacer gránulos de biomasa a gran escala en forma de una matriz base de gel que tiene alta capacidad de biosorción para el radio.
- Pruebas en cargas continuas de un real efluente de procesamiento en columnas con biomasa compactas proporcionan 96% de biosorción de ^{226}Ra , que tiene una posible aplicación comercial después de ampliar estudios.
- Este proceso podría reemplazar o substituir los tratamiento de efluentes con BaCl_2 . Este sistema de adsorción podría tratar efluentes de relaves, pasando a través de un sistema de lechos de adsorción en columnas consistente en gránulos de biomasa. Una representación del proceso se muestra en la figura 39.

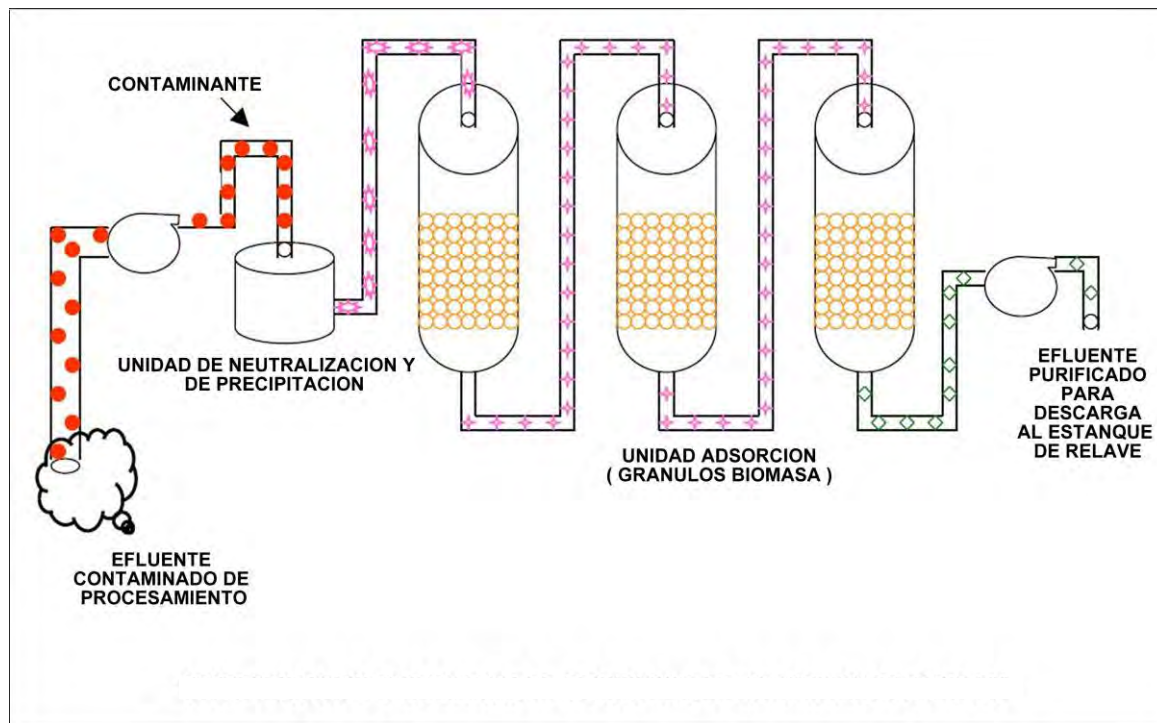


Figura 39 Representación esquemática de tecnología de biosorción de ^{226}Ra

4.1.2.7 Adsorción de ^{226}Ra por adsorbentes de origen biológico.

Una investigación pionera acerca de la biosorción específicamente para el ^{226}Ra ha sido realizada por los investigadores M. Tsezos y D.M. Keller del departamento de Ingeniería Química de la Universidad Mc Master en Hamilton, Ontario, Canadá.

Abordando el conocimiento existente sobre la biosorción, y considerando que existe una preocupación concerniente a aspectos operativos de otros sistemas de remoción de radio, como el de precipitación por cloruro de bario, en la que la estabilidad a largo plazo del sulfato de radio-bario en los lodos es frágil, debido a que la redisolución de radio se llevará a cabo si el agua dulce contacta a los lodos, es que los investigadores arriba mencionados han realizado el estudio de adsorción de ^{226}Ra por adsorbentes de origen biológico que se

constituyó en su oportunidad como la primera investigación sistemática de captación de radio por medio de masa microbiana inactiva.

A continuación se transfiere los resultados del estudio mencionado:

Introducción.

Los datos experimentales del estudio sobre biosorción de radio indicaron que el radio puede ser adsorbido no sólo sobre adsorbentes convencionales orgánicos e inorgánicos (como sucede en algún nivel en los procesos de recuperación de uranio por adsorción), sino muy bien también sobre adsorbentes de origen biológico. Una lista breve de capacidades de adsorción de varios adsorbentes (capacidad de captación en pCi/g) es:

Zeolita natural	2800
Zeolita Mn	2100
Sales de zirconio	2750
Bio- Rex	2900
resina de intercambio iónico	
Carbón activado	3500
Biomasa A del presente estudio	40000
Biomasa B del presente estudio	75000

La lista pone en evidencia que adsorbentes de origen biológico emergieron como una clase reciente de adsorbente con capacidad de captación de radio superior a la de los adsorbentes convencionales.

Experimentación

Muestras de biomasa microbiano residual utilizados en la industria de la fermentación y procesos de tratamiento de agua fueron colectados y procesados, o producidos por fermentación bajo las mismas condiciones como en la industria. Las muestras fueron

requeridas a industrias de Canadá y Estados Unidos. Estuvieron disponibles ocho diferentes tipos de biomasa que se presentan en la tabla 67. También fueron probadas, para comparación, carbón activado, Filtrasorb 400 granular, y Darco S-51 en polvo.

Las concentraciones de soluciones de ^{226}Ra fueron preparadas en un rango de 50 a 1000 pCi/ml. Los niveles de pH de la solución inicial se establecieron en 2, 4, 7, y 10. La prueba puso atención que potenciales dificultades experimentales, cuando se opera con soluciones de radio, podrían generarse. En soluciones neutras y básicas, se produce captación de radio en las superficies de vidrio. Con soluciones de concentraciones bajas de radio, la captación puede ser importante y errática.

Tabla 67 Diferentes tipos de biomasa estudiados

1	Aspergillus niger
2	Penicillium ch ysogenum
3	Pseudomonas fluorescens
4	Streptomyces niveus
5	Rhizopus arrhizus
6	Municipal-wastewater-activated return sludge A
7	Municipal-wastewater-activated return sludge B
8	Industrial-wastewater-activated sludge (Refinety)
9	Filtrasorb 400 granular activated carbon (Calgon
10	Darco S-51 powdered activated carbon (Atlas Chemicals)

En un esfuerzo por minimizar la captación de radio por el contacto con las paredes de los recipientes, se usaron matraces hechos de polietileno, un material menos hidrofóbico que el vidrio. Todos los contactos se realizaron en polietileno, matraces Erlenmeyer con tapón de neopreno. Los matraces fueron agitados en un agitador orbital. La solución de contacto fue

de 100 ml. Se implementó un procedimiento estándar utilizado para la determinación de isotermas de adsorción de carbón activado.

La relación líquido-sólido en los matraces de contacto fue variado según diferentes pesos de biomasa seca entre 10 a 250 mg. La biomasa fue pre acondicionada poniéndola en contacto con agua de un pH apropiado y ajustándolo continuamente al nivel deseado hasta que ningún otro cambio significativo en el pH se produjo. La biomasa fue luego filtrada y secada. Con ello la biomasa pre acondicionada asegura la estabilidad del pH de la solución durante el contacto.

La separación de los sorbentes de la solución fue llevada a cabo por filtración al vacío a través de membranas filtrantes de acetato – nitrato de celulosa 0,45 - μm Sartorius (Milliporo). Cada filtro fue lavado con agua desionizada antes de usarse. La primera porción de 50 ml filtrado fueron utilizados para medición de pH; la segunda porción de 50 ml fue utilizado para la determinación de ^{226}Ra . Se duplicaron contactos sin presencia de sorbentes, para cada nivel de pH, a fin de determinar la extensión de la adsorción de radio por los matraces de contacto.

Los contactos fueron realizados a 23°C . El tiempo de contacto fue de 24 horas para la biomasa y 5 días para el carbón activado. Las soluciones fueron analizadas por ^{226}Ra antes y después del contacto. Los análisis de ^{226}Ra se realizaron llenando frascos estándares de 25 ml de capacidad con muestra de la solución. Los frascos se sellaron con cera para evitar la fuga de gas radón, almacenándolo durante 30 días para establecer el equilibrio duradero.

Resultados

Los valores de captación (q , en nCi/g) se calcularon tomando la diferencia del contenido de radio en la solución antes y después del contacto dividida por el peso de sorbente seco.

Ploteo de q versus concentración en equilibrio residual de ^{226}Ra que permanece en la solución después del contacto (C_{eq} , en nCi/lit), permiten una cuantitativa comparación de la capacidad de absorción de radio de los adsorbentes examinados. Las líneas de tendencia del ploteo facilitan la visualización del comportamiento registrado.

Efectos del contacto de paredes de matraz

La tabla 68, resume algunos valores representativos del cambio de valores en la concentración de radio en la solución de contacto debido a la adsorción de radio en las paredes del matraz. Se conoce que el radio exhibe un gran comportamiento de adsorción, que conjugado con las bajas concentraciones de radio usadas, resulta en desviaciones desde la concentración de radio inicial durante el estudio de equilibrio de biosorción. Estos cambios fueron cuantificados a través del uso de dos matraces de contacto que contenían el volumen estándar de solución de radio de contacto sin biomasa (en blancos). El promedio de la concentración de la solución de radio de los dos blancos al final del tiempo de contacto se utilizó como la concentración de la solución de radio para el resto de los matraces de contacto. Los ensayos en los blancos de contacto revelaron que el uso de polietileno en lugar de matraces de vidrio redujo, pero no eliminó, el problema de captación de radio por el contacto de las paredes del recipiente. Esto dio lugar a alguna dispersión en los puntos registrados.

Efecto del pH de la solución.

Para los tipos de biomasa que adsorben radio, en general, ocurren captaciones no significativas hasta que el pH es elevado a 4. La máxima captación es observada entre pH 7 y 10. Este comportamiento es ilustrado por las isotermas de adsorción linealizadas que se presentan en la figura 40 a 45. Algunos de los materiales examinados (ejemplo *Pseudomonas fluorescens*, exhibieron muy baja captación de radio en las condiciones experimentales examinadas y que no están representadas gráficamente. Su baja carga de radio resulta en una amplia distorsión de registros. Los resultados experimentales

determinaron en el presente trabajo que claramente se indica que el rango del pH de 7 a 10 es el rango óptimo de pH de trabajo para la biosorción de radio.

Tabla 68 Efecto de pared de matraz en la concentración inicial de radio.
Porcentaje de cambio de concentración inicial

pH de solución	Concentración de radio en solución inicial (pCi/ml)		
	50	500	1000
2	+24	+2	-2
4	-6	-5	-5
7	-44	-14	-13
10	-84	-35	-21

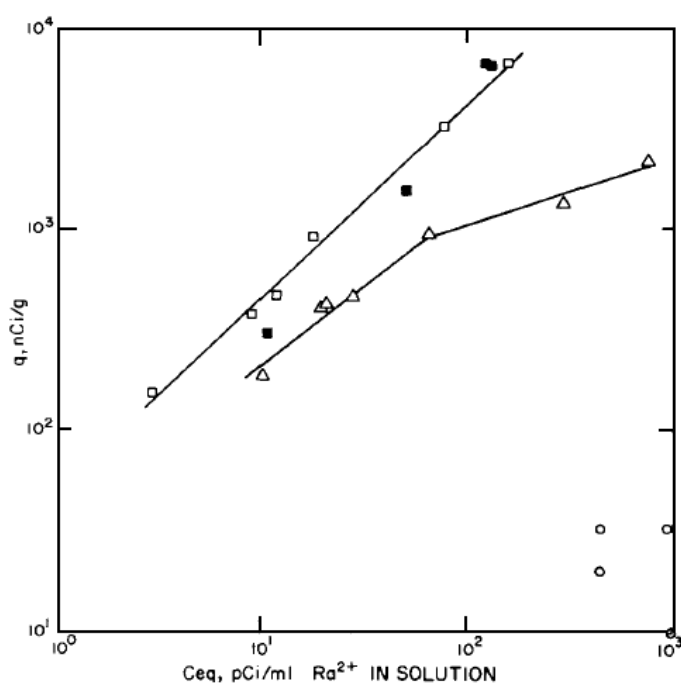


Fig.40 Linealidad de isothermas de adsorción de ^{226}Ra por biomasa inactiva de *Penicillium chrysogenum*: (○) pH 2, (△) pH 4, (□) pH 7 y (■) pH 10

Las diferencias en captación entre pH 7 y 10 fueron pequeñas y en muchos casos insignificantes. La tabla 69, resume la captación de radio observado, para todos los

adsorbentes examinados, a pH 7 y en tres comunes concentraciones de radio de soluciones en equilibrio.

Efecto de la concentración de radio inicial.

Tres diferentes niveles de concentración de radio se examinaron, 50, 500 y 1000 pCi/ml. Se indica claramente que la captación de radio observada de las muestras de biomasa es una fuerte función de la concentración de la solución de radio. Este comportamiento es típico de los sistemas de adsorción fisicoquímico. Toda isoterma de adsorción de radio en equilibrio determinado podría ser linealizada en una escala log-log. Más aún en ciertos casos, isotermas de adsorción de radio presentaron puntos de ruptura tales como los observados en casos de adsorción de orgánicos por carbón activado. Tales puntos de ruptura son usualmente indicativos de un cambio en el comportamiento del equilibrio del sistema de adsorción.

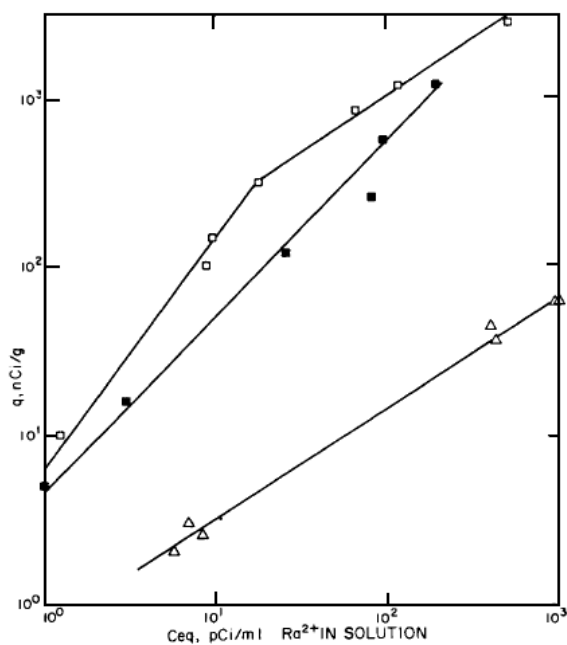


Fig.41 Linealidad de isotermas de adsorción de ^{226}Ra por biomasa inactiva de *Rhizopus arrhizus* : (Δ) pH4, (\square) pH 7 y (\blacksquare) pH 10

DISCUSION

Se observó que todos los medios exhibieron positiva capacidad de captación de radio aunque con considerables variaciones en sus capacidades de adsorción (Tabla 68). Ello sugirió que las características individuales de cada adsorbente afectan significativamente las correspondientes capacidades de adsorción. Por ejemplo *Rhizopus arrhizus* ha demostrado ser mejor adsorbente que el lodo residual activado y que el *Penicillium chrysogenum* para uranio y torio. Lo inverso sin embargo, es válido para la adsorción de radio (Fig. 40, 41 y 44). Similarmente, se exhibió algunas diferencias en la capacidad de adsorción de radio por las dos pruebas en carbón activado. Granular Filtrasorb-400 (F-400) (Fig 46) apareció más efectiva en valores altos de pH que el Darco S-51, a pesar que el S-51 estaba en forma de polvo, presentando así una mayor área superficial externa en la solución de radio. La mayor área superficial específica del F-400 (1,200 m²/gr vs. 700 m²/gr) y el mayor diámetro medio asociado de poro (35 Å vs 30Å) podrían ser los responsables para observar las diferencias.

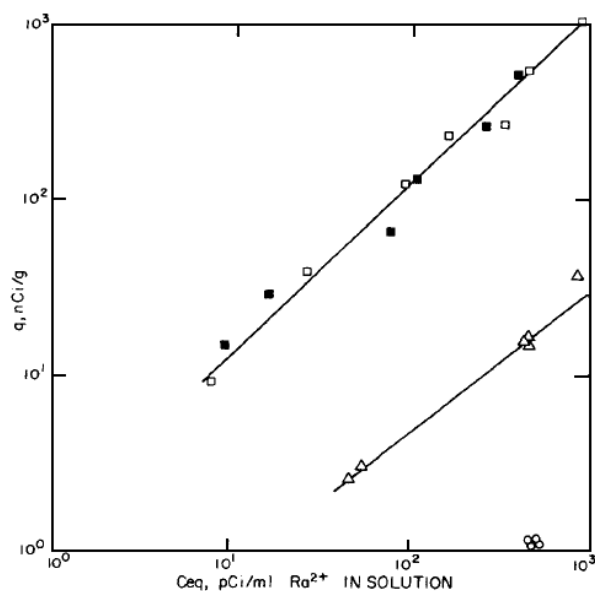


Fig. 42 Linealidad de isothermas de adsorción de ²²⁶Ra por biomasa inactiva de *Aspergillus niger*. Simbolos en figura 40. \circ) pH 2, \triangle) pH 4, \square) pH 7 y \blacksquare) pH 10

Los dos mejores adsorbentes de origen biológico son muestras representativas de dos diferentes tipos de biomasa microbiana. *P. chrysogenum* es un cultivo puro (hongo) mientras que biomasa de lodos activados de aguas residuales municipal es una mezcla de cultivos con considerables proporciones de especies bacterianas.

Dos muestras diferentes de lodos activados municipales se colectaron, procesaron y se probaron sus capacidades de biosorción de radio: uno desde una pequeña planta de tratamiento en Quebec, utilizada anteriormente para experimentos de biosorción de uranio (A), y otra desde la planta de tratamiento de aguas residuales de la ciudad de Hamilton (B). Aunque diferencias en la especiación de las dos muestras podrían ser esperadas, ambas muestras presentaron similar captación de radio a pH 7 y 1000 pCi/lit concentración de radio en equilibrio. El comportamiento de las dos muestras de biomasa de lodos activados no fue muy diferente entre la concentración examinada y rango de pH (Figuras . 44 y 45), ambos tipos exhibieron captaciones del mismo orden. La similitud podría justificarse considerando que los tipos de microorganismo dominante presente en los lodos de las plantas de tratamiento de aguas residuales municipal son usualmente comunes, y que estos componentes comunes son responsable de lo observado, generalmente alta, capacidad de captación de radio (Tabla 69).

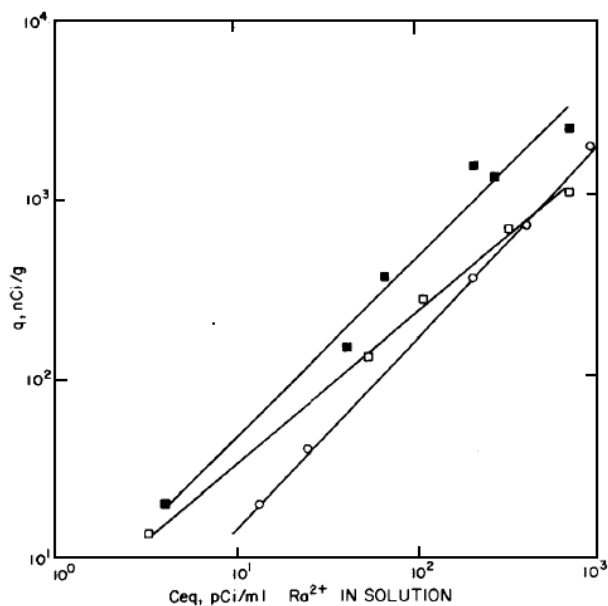


Fig 43 Linealidad de isotermas de adsorción de ^{226}Ra por biomasa inactiva de *Streptomyces niveus*. : (○) pH 2, (□) pH 7 y (■) pH 10

La validez de este mecanismo en la adsorción de radio por lodos residuales activados es significativo ya que indica que los lodos residuales de las plantas de tratamiento de aguas residuales, actualmente depositados en botaderos o incinerados, se puede considerar como adsorbente de radio de bajo costo y eficiente. Este adsorbente podría ser utilizado para desarrollar adsorbentes de características técnicas deseadas, ó aun ser utilizadas para el refinamiento de efluentes contaminados con radio. El mínimo costo de este material, su disponibilidad, y la alta capacidad de adsorción asociada [factores de concentración (concentración fase sólida/concentración fase líquida) de 10^5 - 10^6] lo hacen atractiva.

Efecto del pH de la solución.

Una tendencia clara surgió de los resultados experimentales. La capacidad de captación de radio de todos los materiales que fueron probados se incrementa con el incremento del pH de la solución entre el rango neutral y alcalino. Esta observación es consistente con el incremento de la adsorción de radio incrementado por contacto con las paredes de los matraces cuando se incrementa el pH de la solución. Se sugiere que el nivel de adsorción del radio en una solución se incrementa en el rango de pH neutral a alcalino. Este aumento

de la capacidad de adsorción puede estar asociado con la disminución simultánea observada en la solubilidad a medida que aumenta el pH de la solución, independientemente de las bajas concentraciones de radio de la solución. Siendo el radio el metal alcalino térreo más pesado, muestra la menor tendencia a hidrolizarse y tiene el hidróxido más soluble de los elementos de ese grupo de la tabla periódica. Como resultado, a diferencia del uranio y torio, no debe esperarse que la hidrólisis de radio afecte significativamente el comportamiento de biosorción observado. Además, no se observaron diferencias significativas entre la capacidad de adsorción de radio exhibida a pH 7 y pH 10 por los materiales probados. Consecuentemente, el rango de pH neutral, rango más fácil y ambientalmente segura, puede ser considerado óptimo para remoción de radio por biosorción, hecho que facilita las aplicaciones de ingeniería de proceso.

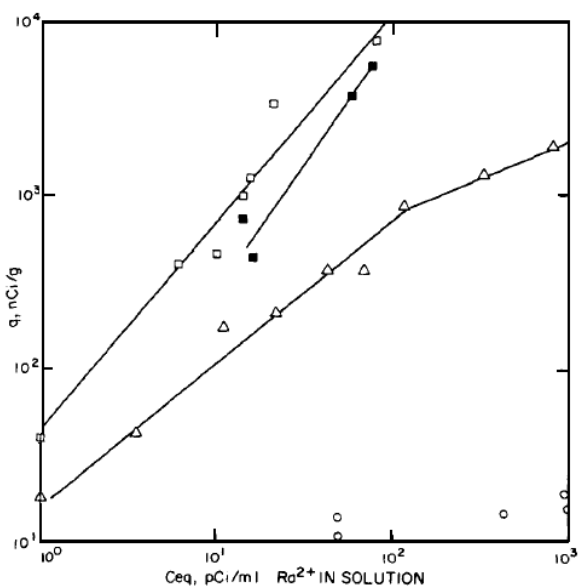


Fig.44 Linealidad de isothermas de adsorción de ^{226}Ra por lodos activados de residuos municipales A. (○) pH 2, (△) pH4, (□) pH 7 y (■) pH 10

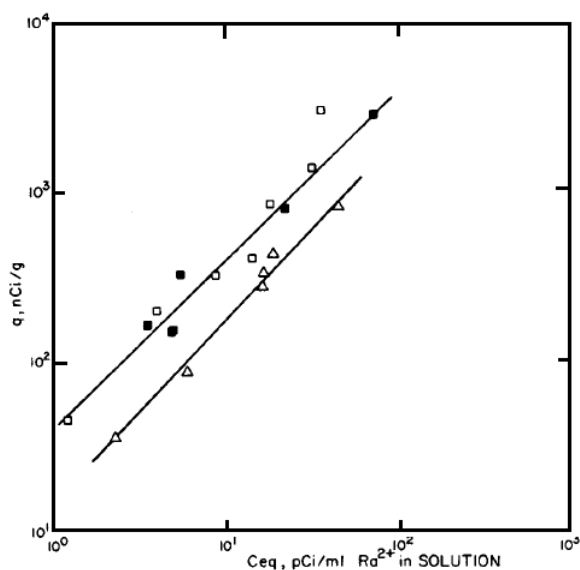


Fig 45 Linealidad de isothermas de adsorción de ^{226}Ra por lodos activados de residuos municipales B. (Δ) pH4, (\square) pH 7 y (\blacksquare) pH 10

Efecto de la concentración inicial de radio.

La concentración inicial de radio no tuvo un discernible efecto sobre las isothermas de biosorción en equilibrio de radio determinado. Iniciando con diferentes condiciones de concentración inicial de radio y de dosis de biomasa (adsorbente) se puede alcanzar el mismo punto de equilibrio. Además, se puede concluir que los puntos de equilibrio determinados son independientes de las muestras utilizadas en cada experimento individual ya que los resultados podrían ser duplicados dentro de la precisión del método experimental empleado. Similares conclusiones han sido alcanzadas para la adsorción del uranio y torio sobre adsorbentes de origen biológico de soluciones acuosas.

Efecto de las paredes de matraces

El sistema – solución de radio y contacto de matraces – tienen que ser tratadas como un ordinario sistema de adsorción reversible. La captura de radio por las paredes de los matraces mostró ser una función de la concentración de solución de radio y del pH, como se

presenta en la tabla 67. Al final de cada experimento, el contacto de las paredes de matraces estuvo equilibrado con radio, según lo dictado por la concentración de la solución de radio y el pH. Un lavado incompleto de los matraces entre experimentos podría resultar en extra lixiviación de radio adicional de las paredes de matraces en la solución de contacto de radio, o en la adsorción de radio de la solución en contacto desde la pared del matraz durante un nuevo experimento. Consecuentemente, la hidrofobicidad de la pared del matraz se convierte en un factor importante que puede determinar la relevancia de los resultados experimentales.

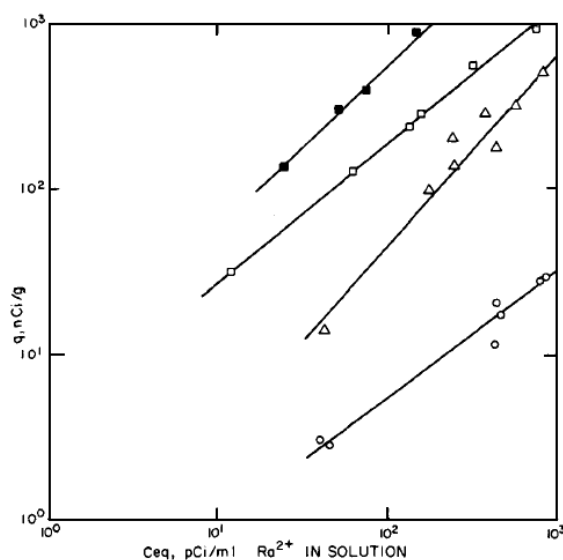


Fig 46 Linealidad de isothermas de adsorción de ^{226}Ra por carbón activado granulado

Filtrisorb 400. (○) pH 2, (△) pH 4, (□) pH 7 y (■) pH 10

Matraces de polietileno, con una tensión superficial crítica de 31 mN/m se usaron en lugar de vidrio (aproximadamente 80mN/m). Sin embargo la experiencia del trabajo de investigación claramente indica que los materiales de aún más baja tensión superficial son necesarios para asegurar mejor precisión experimental. Trabajos en progreso utilizan matraces de teflón con una tensión superficial crítica de 18.5 mN/m. Además, un procedimiento de limpieza más rigurosa ha sido desarrollado, probado y aprobado para el

contacto de matraces con el fin de disminuir los efectos de adsorción reversible de radio por las paredes de matraz durante los experimentos de biosorción. Este procedimiento requiere del uso de reactivos complejos (ácido etildiaminotetracético) y HCl soluciones. La técnica experimental complicada y engorrosa que se desarrolló puede ser mejor apreciada si uno considera el uso de muy bajos niveles de radio en el trabajo y el efecto considerable de la adsorción reversible de radio por las paredes de los matraces que pueden ejercer sobre los resultados significativos del experimento.

Tabla 69 Capacidades de captura de radio (nCi/g) a pH 7

Concentracion Radio equilibrio (pCi/ml)	Tipo de adsorbente									
	P. fluorescens	A.niger	S. niveus	Lodo industrial	R. arhizus	Lodo B	P. crysogenum	Lodo A	S-51	F-400
10	-	12	32	40	140	390	450	700	8a	26
50	-	60	130	230	650	1900	2100	5000	26a	100
300	20	340	580	1700	2000	11000 a	12000a	40000a	120	460

a = valores obtenidos por extrapolación

Comparaciones experimentales.

Muchos de los experimentos que se reportan en la literatura técnica existente están referidos a adsorbentes inorgánicos. En ellos se indican que la mayoría de los adsorbentes inorgánicos experimentados, a 1000 pCi/lit, cargan radio en el orden de 3000 pCi/gr (Arnold y Crouse). También se han registrado en la literatura experimentos con muestras de carbón activado que no exhibieron apreciables capacidades de adsorción de radio, y en donde no se han caracterizado aspectos tales como área superficial específica ó promedio de diámetro de poros, que si han indicado en el trabajo presente, en la medida de que estas caracterizaciones podrían afectar la capacidad de adsorción de radio de un carbón activado. Coincidiendo con trabajos anteriores, el presente trabajo muestra rangos de pH para bajos contenidos de carga de radio de la solución ácida.

Otras investigaciones han utilizado fibras de acrílico impregnadas de dióxido de manganeso hidratado experimentando cargas bajas del orden de 4.3 pCi/gr de fibra en soluciones de radio de concentración 1 pCi/lit. Asimismo se han reportado en estudios de investigación el uso de intercambiadores de iones inorgánicos catiónicos (zeolitas) para remoción de radio de aguas de consumo humano contaminadas. (Brinck eta al). Sin embargo estos registros no permiten el cálculo de la capacidad de adsorción de radio en equilibrio del intercambiador iónico utilizado.

Otros estudios hechos sobre la capacidad de biomasa de *Penicillium chrysogenum* como medio de captación de radio en procesos de adsorción, confirman la habilidad de que biomasa microbiana es capaz de retener radio desde soluciones acuosas. También desde estudios en el ámbito de tratamiento de dos plantas municipales de agua potable en Hamilton y Dundas, Ontario, se determinó las capacidades de carga de radio de sus lodos en 1024 a 634 pCi/kg respectivamente (Durham y Joshi).

Comentarios

Los resultados experimentales conducen a las siguientes conclusiones.

La adsorción de radio por adsorbentes de origen biológico es factible y de hecho pueden presentar mayores valores de cargas de radio que una variedad de adsorbentes convencionales orgánicos e inorgánicos. Como se preveía para un sistema de adsorción fisicoquímica, se observó que la capacidad de adsorción de radio es una función de la concentración en equilibrio de la solución de radio y del pH. El óptimo pH de adsorción de radio está en el rango de 7 – 10. Dentro del rango de pH anterior, el cambio de la capacidad de adsorción de radio puede ser pequeño o insignificante dependiendo del adsorbente. La adsorción de radio en pH bajo de la solución (pH 2) es muy limitado. La biomasa de *Penicillium chrysogenum* puede ser considerado como un efectivo adsorbente de radio. Lodos activados residuales de plantas de tratamiento de agua residuales pueden ser buenos o mejores adsorbentes de radio que *Penicillium chrysogenum*.

4.1.2.8 Aplicación de nanofiltración en el tratamiento de efluentes de procesamiento de minerales de uranio.

Los reportes de aplicaciones convencionales de nanofiltración provienen de las operaciones de plantas de tratamiento y ablandamiento de agua. Esta técnica de separación por membrana se ubica entre la ultrafiltración y la osmosis inversa en términos de la separación de especies. Los diámetros de los poros de estas membranas se encuentran entre alrededor de medio a muchos nanómetros, y son cargadas cuando entra en contacto con soluciones acuosas. La separación se lleva a cabo sobre la base de carga y dimensión.

La nanofiltración en general remueve especies en solución que tienen un efectivo diámetro de alrededor de un nanómetro ó más. Iones multivalentes se eliminan en mayor medida que los iones univalentes. Por el contrario, la osmosis inversa remueve casi todos los iones. Bajo circunstancias cuando la remoción de iones multivalentes es más importante que iones monovalentes, la nanofiltración ofrece una opción más rentable (costo-beneficio) que la osmosis inversa, cuyo equipamiento puede ser operado en significativamente bajas presiones para obtener similares tasas de permeación.

Se presenta a continuación un reporte experimental de la aplicación de nanofiltración en la remoción de especies típicas de efluentes líquidos de procesamiento de mineral de uranio que involucra la remoción de radio. La investigación es reportada por S.J. Macnaughton, J.K. McCulloch, K. Marshall, R.J. Ring de la división Ambiental de la Australian Nuclear Science and Technology Organisation, (ANSTO) Menai, N.S.W., Australia.

4.1.2.8.1 Plan experimental

El programa de esta investigación fue en dos etapas: En la primera etapa se llevó a cabo una rápida evaluación del potencial de separación de una sección transversal de dieciocho membranas comerciales. El efluente para la primera etapa de los experimentos fue un

efluente de procesamiento de uranio (UME) cuya composición se muestra en la Tabla 69. El efluente procedió de un estanque de retención donde también se recolectó la lluvia precipitada sobre las pilas almacenadas de mineral; sobre los tajos de mina y en otras áreas alrededor de la planta de procesamiento. Prácticas actuales aplican el paso de efluentes a través de humedales antes de liberarlas, siendo eficiente para el uranio y el manganeso, pero no lo son para el sulfato.

Al final de la etapa 1 se seleccionó dos de las membranas con mejores desempeños para ensayos posteriores, para la cual se construyó un equipo de filtración de flujo cruzado a escala en batch (por lotes) a fin de evaluar el desempeño en condiciones más realistas. El equipo fue utilizado para determinar si el potencial de separación mostrado en las experiencias iniciales podía ser convertido a procesos de separación técnicamente factibles. El rendimiento de esta celda podría ser correlacionada con el rendimiento de las unidades de membrana en espiral (spiral wound elements).

Para la etapa 1 se utilizó un sistema de filtrado de flujo perpendicular (dead-end filtration) por la simplicidad en su operación, y el uso de pequeños volúmenes de alimentación de licor. Este procedimiento posee varias desventajas y no es usada en operaciones de nanofiltración de gran escala, por ello en su lugar los flujos son pasados, bajo presión, a lo largo de la superficie de la una membrana de un sistema de filtrado de flujo cruzado. (Crossflow filtration).

Para la etapa 2 se utilizó dos soluciones, el UME y una solución típica de proceso, un refinado ácido de la extracción por solventes de uranio (Tabla 70). El pH del refinado estuvo alrededor de 1.2, lo que significó que las cargas de las membranas fueran positivas en la solución, comparado con la carga negativa en la UME.

Tabla 70 Composición de soluciones de alimentación

Especies	Efluente de procesamiento de uranio – UME. (mg/lit)	Refinado ácido (mg/lit)
Al	-	431
Ca	10.8	128
Fe	-	663*
K	1.72	-
Mg	84.5	1040
Mn	0.777	83.2
Na	4.9	-
P	-	18
Ra (Bq/lit)	2.7	14.7
S	118	4720
Si	-	134
U	0.28	0.03
V	-	1.64
Zr	-	0.06
Acido (gr/lit H ₂ SO ₄)	-	4.4

*Alrededor de 98% del hierro en el refinado se presentó como férrico.

4.1.2.8.2 Procedimientos experimentales

Previamente a la pruebas de nanofiltración, ambos licores se pasaron a través de un filtro de 1µm para remover partículas que podrían obstaculizar rápidamente las membranas. En aplicaciones industriales procesos de pretratamiento de la alimentación, tal como una microfiltración, podría ser utilizada para minimizar las partículas que obstruirían las membranas de la nanofiltración.

El porcentaje de rechazo, R, de especies por las membranas se definió como:

$$R = (1 - C_p / C_f) \times 100 \quad (1)$$

Donde C_p es la concentración de lo permeado, y C_f es la concentración alimentada, calculado por análisis de muestras de alimentación y permeado.

Experiencia del Sistema de filtración Batch.

La experiencia se realizó en una celda con agitación Kiryat Weizmann de 30 ml de capacidad (Fig.47). Se ubicó un disco de 25mm de diámetro para cada membrada sobre un soporte de acero inoxidable fijada con una unión de teflón. La sección transversal del área

disponible para el flujo en la celda con agitador fue de $3.80 \times 10^{-4} \text{ m}^2$. Una muestra de entre 10 y 30 ml de UME se ubicó en la celda activándose el agitador magnético. Al inicio de cada experimento se aplicó a la celda una presión apropiada de nitrógeno para lograr la presión de funcionamiento de diseño para cada membrana. La presión se reguló a $\pm 10 \text{ kPa}$ y la temperatura se mantuvo a 20°C . El permeado fue colectado en un recipiente de muestras situado en una balanza de tal modo que las mediciones de flujo (masa de permeado como una función del tiempo) pudieron registrarse continuamente. Las muestras fueron analizadas por ICP – AES a excepción del radio que fue determinado por conteo alfa. Entre los experimentos todo el aparato fue lavado y enjuagado con agua desmineralizada. Las 18 membranas estudiadas se enumeran en la tabla 71 junto con la presión de funcionamiento y el flujo inicial de la UME.

Tabla 71 Membranas y Condiciones de operación

Membrana				Presión	Flujo
Abastecedor	Designación	Composición	IEP	(kpa)	($\text{lt m}^{-2} \text{ h}^{-1}$)
Filmtec/Dow	NF45	TF Compósito poliamida	6.05	1730	48
Hydranautics	ESNA 1	TF Compósito poliamida		520	42
Hydranautics	ESNA 1	TF Compósito poliamida		520	37
Hydranautics	PVD 1	Alcohol de polivinilo	4.0	1030	34
Osmocics	DL		4.0	690	17
Osmonics	DK		4.0	690	16
Millipore	Nanomax 50	Poliamida /Polisulfona TFC		690	38
Trisep	TS 40	Poliamida Aromático		690	25
Trisep	TS 80			690	17
Trisep	ACM 4	Poliamida Aromático		1550	39
PTI	ASP 10	Polisulfona sulfonada		1380	861
PTI	ASP 20	Polisulfona sulfonada		1380	177
PTI	ASP 30	Polisulfona sulfonada		1380	75
PTI	ASP 50	Polisulfona sulfonada		1380	61
PTI	ATF 50	TF Poliamida composito		1380	67
PTI	ATF 60	TF Poliamida composito		1380	109
Pall Gelman	NOVA	Polietersulfona		380	43
Pall Gelman	OMEGA	Poliestel sulfona modificado		380	41

TF: Película delgada

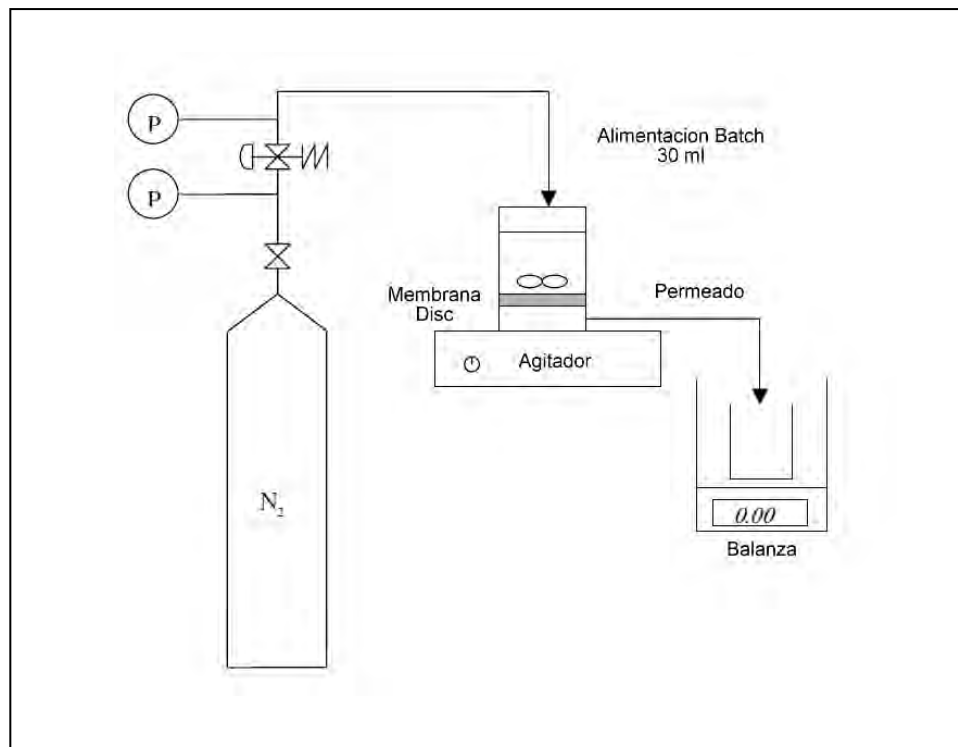


Figura 47 Celda con agitación

Experiencia del Sistema de filtración de flujo cruzado.

La característica de este ensayo fue una celda de flujo cruzado capaz de utilizar una hoja de membrana de 190 x 140 mm y proporcionar un flujo de alimentación a presión a través de la superficie de la membrana. El área utilizada de la superficie de la membrana en la celda fue de 0.0155 m^2 . El aparato permitió que la presión, caudal y tipo de membrana fueran monitoreados independientemente. Datos de rendimiento del aparato puede ser fácilmente ampliado y utilizado para los diseños preliminares de procesos.

El concepto de filtración cruzada se muestra en la figura 48

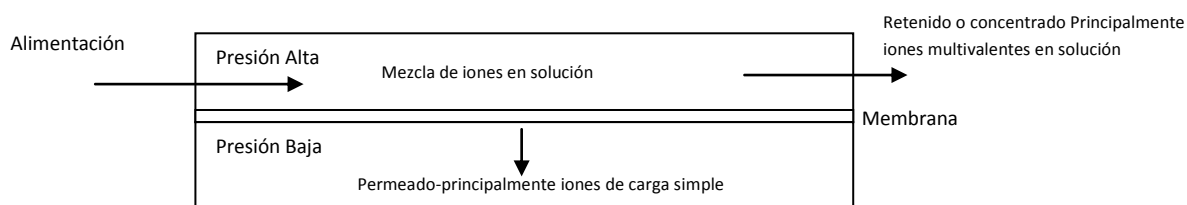


Fig. 48 Filtración cruzada

Un diagrama esquemático de flujo cruzado se muestra en la figura 49. La celda y el tubo se construyeron de acero inoxidable 316, el alimentador y el bloque espaciador del permeado fueron de polipropileno.

La bomba alimentadora es una bomba de pistón dosificador que presuriza el sistema. La válvula V5 (concentrado bleed –sangrado-) se ajusta para controlar la presión en la etapa de filtración. El circuito de reciclado en la etapa de filtración permite que la velocidad del flujo cruzado sea variada independientemente de la tasa de flujo de alimentación y de la presión, ajustando la bomba de velocidad variable del circuito de reciclado de etapa de filtración.

Se tomaron una muestra de alimentación (desde puerto de muestras V4, Fig 49) y de permeado para cada serie de condiciones, y se midieron el flujo del permeado y del concentrado extraído (Bleed). El flujo de alimentación fresca dentro del circuito de filtración pudo ser determinado de la tasa de flujo del permeado y del concentrado extraído. La experiencia se desarrolló a una temperatura ambiente de 20 ± 2 °C.

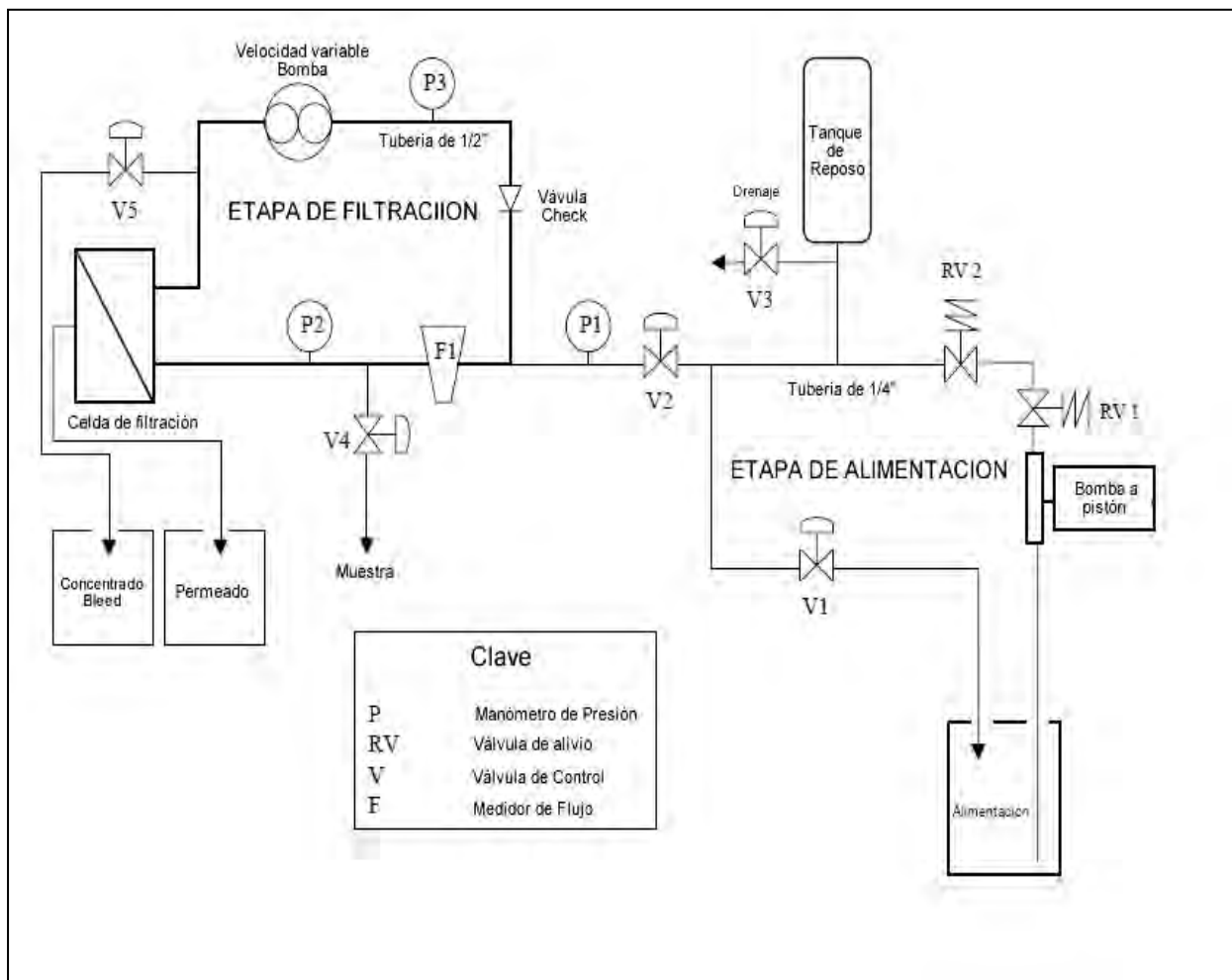


Figura 49 Diagrama esquemático de flujo cruzado

4.1.2.8.3 Resultados

A pesar que la presente tesis se centra en el ²²⁶radio, se reproducirá los resultados con el contenido integro de la investigación realizada por ANSTO que involucra otros elementos objetivos. De esta manera se logrará una mejor exploración técnica del contexto operativo.

Prueba de filtración Batch

Evaluación de Membrana.- Las 18 membranas fueron probadas. El flujo de UME fue medido, con muestras de permeado para ser analizados por varios elementos. El rechazo

inicial logrado por esta membrana fue calculado de acuerdo a la ecuación 1, y se listan en la tabla 72.

Estos valores corresponden al rechazo logrado cuando ha sido producido un volumen de permeado igual al 20 % del volumen de alimentación. Los datos de la tabla 72 proporcionan una visión general del potencial de separación de estas membranas para la remoción de las especies objetivo: U, Mn y SO₄. El rechazo de uranio fue consistentemente alto (>73%), logrando rechazos de 99% con dos membranas. La razón de esto es probablemente debido al tamaño físico del complejo de sulfato de uranilo, que es realmente impedido de pasar a través de los poros de la membrana. El rechazo de los otros elementos objetivos es considerablemente más variable en rangos de entre 9% a 95%, que no es inesperado dada la complejidad intrínseca de los procesos de separación por nanofiltración.

Tabla 72 Rechazo inicial de soluto de celda Batch

Membrana	Rechazo (%)						
	Ca	K	Mg	Na	Mn	SO ₄	U
NF45	86	43	88	23	84	88	90
ESNA 1	20	22	18	18	15	18	86
ESNA2	27	26	23	23	25	20	76
PVD 1	64	44	64	<5	55	63	74
DL	86	66	87	50	87	87	88
DK	87	62	86	47	84	87	91
TS 40	44	28	45	17	42	43	85
TS 80	95	68	95	52	95	93	99
Nanomax 50	83	31	90	6	77	81	93
ACM 4	82	59	84	58	70	83	99
ASP 10	6	8	11	<5	18	10	81
ASP20	7	11	14	<5	13	10	97
ASP30	9	9	14	<5	10	9	84
ASP50	19	22	24	12	14	20	84
ATF50	33	26	32	18	33	31	82
ATF60	7	10	11	8	10	8	73
NOVA 60	17	17	15	13	9	16	79
OMEGA	20	24	19	18	10	19	73

El pH de la solución fue de 7.4, que fue mayor que el IEP de la mayoría de las membranas, por lo que estaría cargado negativamente y tenderían a rechazar el sulfato. Consideraciones de electroneutralidad exigirían que cationes fueran también rechazados.

Los cationes monovalentes (K y Na) pasaron más fácilmente a través de las membranas teniendo el más bajo rechazo. Este efecto puede ser debido al efecto apareamiento iónico con el ión sulfato, o puede ser debido al pequeño tamaño de los cationes hidratados cuando se compara con los cationes divalentes hidratados. De los cationes divalentes en la solución, el Ca, Mg y Mn se comportaron generalmente de similar manera con rechazos de poco porcentaje de diferencia entre ellos.

Efecto de Presión

Se hicieron experimentos utilizando membranas ATF 50 en los cuales los flujos y rechazos se midieron bajo tres presiones aplicadas. Como se esperaba, el flujo se incrementó linealmente con la presión y hubo un correspondiente incremento en el rechazo. La Figura 50 ilustra el comportamiento del rechazo del uranio. El incremento en el rechazo a presiones altas es generalmente explicado por un cambio en el mecanismo de transporte a través de la membrana. A bajas presiones un transporte difuso de sales ocurren, lo que explica los rechazos más bajos, y a más altas presiones un transporte convectivo de sales a través de la membrana llega a ser dominante. Si la presión aplicada fue incrementada se esperaría que los rechazos se estabilizarían, ya que los efectos de polarización por concentración comenzaría a ser significativo.

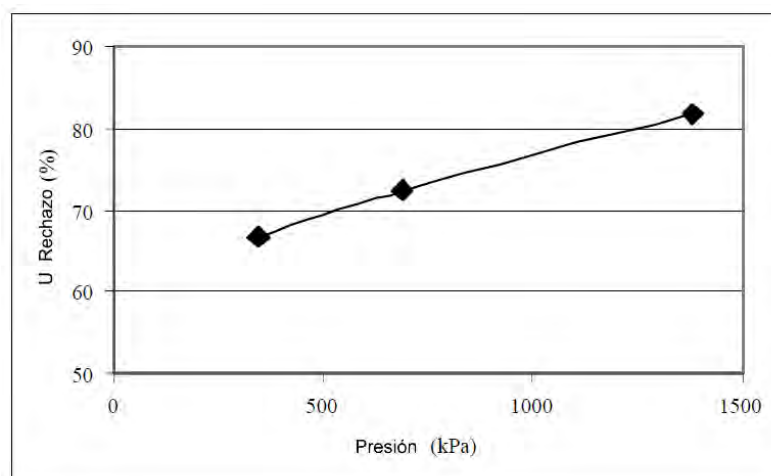


Figura 50 Comportamiento de rechazo de Uranio

Selectividad.- El rechazo que podría ser logrado con cada membrana para el uranio, las especies divalentes y las especies monovalentes variaron ampliamente, ocurriendo también una significativa variabilidad en la selectividad entre especies. Esto se ilustra en la figura 51 a-c. Las membranas Osmoics y el Trisep mostraron altos rechazos para U, Mn y SO₄, sin embargo hubo poca selectividad entre esas especies.

La membrana PTI fue bastante diferente. Aunque el rechazo de U fue solo modesto (~75 %) la selectividad entre U y las otras especies fue bastante significativa. Con estas membranas hay claramente un potencial para la separación selectiva de uranio desde esta mezcla. Es de interés señalar también la poca selectividad entre K y Mn y SO₄, que esta contrastado en la fig.51 a y 51 b. Estos ejemplos ponen en relieve el comportamiento variable de los diferentes sistemas de membrana y también el potencial para el diseño de las separaciones selectivas de metales.

Rechazo de Radio.- En la tabla 73, se presentan datos para los flujos de permeado igual al 80% del volumen alimentado. El propósito del experimento fue obtener suficiente permeado para facilitar el análisis de radio. Como podría esperarse, los rechazos para cada soluto se redujo, sin embargo las tendencias son similares a aquellas presentadas en la Tabla 72.

Con la membrana Osmonics DK se obtuvieron altos rechazos para ²²⁶Ra, mientras que con las dos membranas Trisep los resultados fueron menos agresivos. Con un ión divalente de similar radio iónico hidratado, se esperaría que el radio sea rechazado en una forma similar al Ca, Mg y Mn. Este no es el caso para las tres membranas con rechazos de radio claramente diferente de los otros tres iones. Las razones para esto son difíciles de determinar sin más experimentos, sin embargo la concentración de radio extremadamente bajo en el UME podría ser parcialmente el responsable.

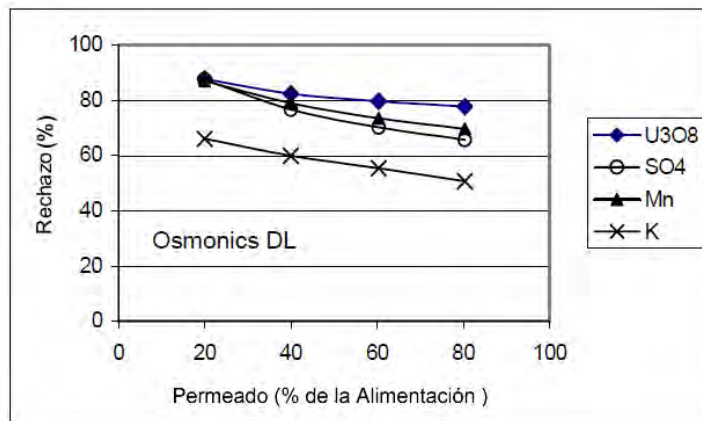


Figura 51 a - Selectividad utilizando membrana Osmonics DL

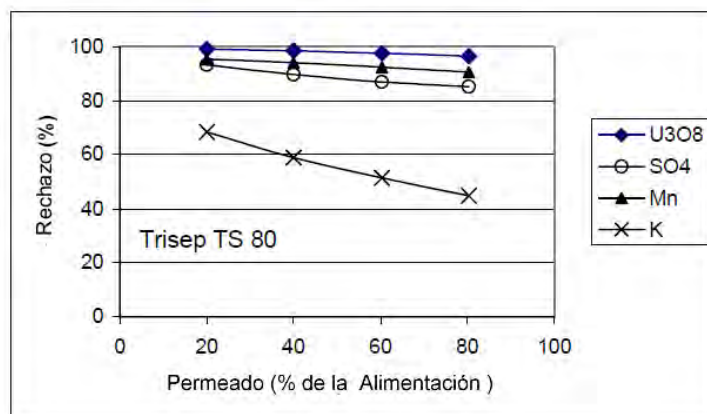


Figura 51 b - Selectividad utilizando membrana Trisep TS 80

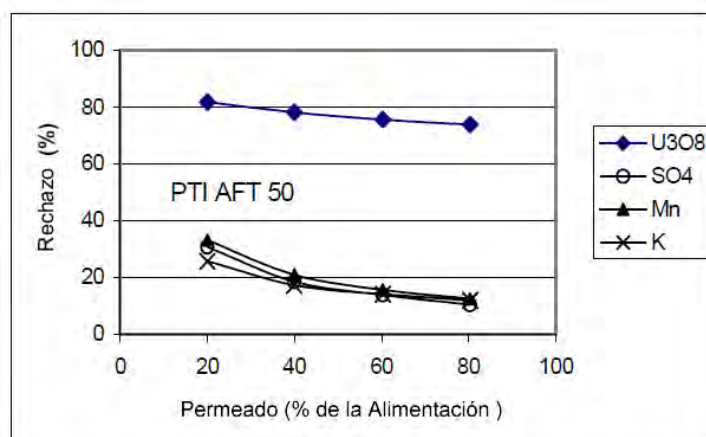


Figura 51 c- Selectividad utilizando membrana PTI AFT 50

Tabla 73 Rechazo general para 80% permeado en celda batch

Membrana	Rechazos (%)							
	Ra	Ca	K	Mg	Mn	Na	SO ₄	U
DK*	87	61	36	59	64	16	61	82
DK*	79	70	47	70	72	26	72	90
TS 40	45	29	17	30	33	8	28	69
TS 80	58	85	45	86	91	25	85	97

*Experimentos duplicados con membranas separadas

Comentario: Los resultados obtenidos con las 18 membranas comerciales revelan la compleja naturaleza que poseen las separaciones con nanofiltración, y también confirman que es una potencial técnica a ser aplicada para tratamientos de efluentes de procesamiento de uranio. Las especies objetivos para la remoción, como el uranio, manganeso, sulfato y radio, fueron rechazadas por alguna de las membranas.

Celdas de Flujo Cruzado

Las dos membranas elegidas para el trabajo fueron el Desal DK, membrana de película delgada, y el Nanomax 50, película delgada, composito poliamida/polysulfone. Como el flujo cruzado utiliza una gran sección de membrana, el efecto de los defectos o las inconsistencias en las hojas de la membrana es menos significativa que cuando un pequeño disco es utilizado, aunque podría ocurrir alguna variación.

UME FILTRACION

Las especies de interés fueron uranio, manganeso, sulfato y radio.

Uranio, radio, manganeso y sulfato: El rechazo de uranio para ambas membranas alcanzó valores muy altos, de hasta 99% para todas las condiciones. Aunque el radio sólo fue determinado en las soluciones de alimentación y permeados para algunas de las condiciones operativas, estas mostraron que el rechazo también fue alto, como el registro lo muestra a continuación en la Tabla 74.

Tabla 74 Rechazo de Radio desde UME

Presión(kPa)	Velocidad(m/seg)	Desal DK	Nanomax 50
1000	0.169	98.6	94.4
1000	0.339	98.9	97.4
1300	0.169	96.5	98.8
1300	0.339	97.1	95.6

Niveles de rechazo de manganeso fueron en general altos, estando por encima de 95% para ambas membranas. Datos de rechazo de manganeso y sulfatos se presentan en la Fig. 52. Generalmente, hubo una tendencia del incremento del rechazo con el incremento de la presión para la mayoría de iones, aunque el efecto fue siempre muy leve. El registro para el sulfato con la membrana Nanomax mostró la existencia de una dependencia a la presión más significativa que, por ejemplo, para los registros de manganeso.

Otras Especies: El rechazo de calcio y magnesio fue superior a 95% para toda medición con UME (Fig. 53). Los iones de una sola carga, sodio y potasio, no fueron eficientemente removidos de la solución. El rechazo de estas dos especies también mostró tener una más alta dependencia sobre la tasa de flujo que los iones multivalentes que fueron rechazados fuertemente. Rechazos de sodio y potasio también decrecieron con el incremento de la presión, que es lo opuesto del comportamiento de otras especies en el UME.

Variabilidad: Las mediciones se llevaron a cabo a 1300kPa y 0.339 m/seg con dos hojas de membranas separadas. Los rechazos para un número de especies claves se muestran en la Tabla 75. La variación de sulfato fue la más significativa, mientras los rechazos de iones metálicos fueron bastante reproducibles. Alguna variabilidad era de esperarse, ya que las secciones de membranas fueron cortadas desde largas hojas, que podrían contener fallas o irregularidades.

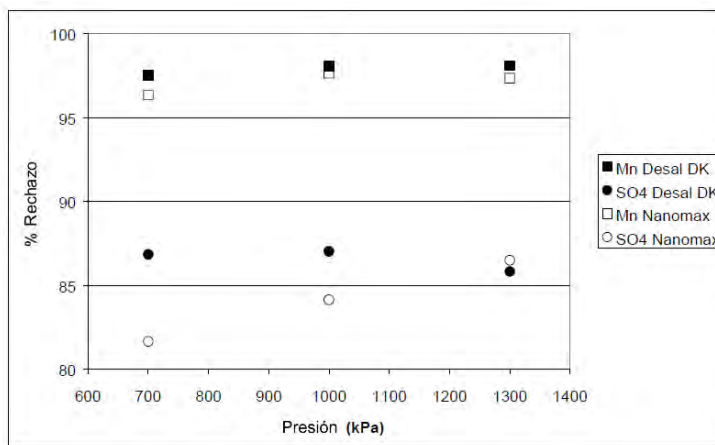


Figura 52 Rechazo de sulfato y manganeso- velocidad de flujo cruzado 0.339 m/seg

Tabla 75 Variabilidad entre hojas cortadas de membrana

Membrana	Rechazos a 1300 KPa, 0.339 m/seg			
	Mn	Ra	SO ₄	U
Desal DK 1	98.1	99.3	85.8	99.3
Desal DK2	98.6	98.2	96.7	99.6
Nanomax 1	97.4	98.7	86.5	99.3
Nano max2	99.0	95.6	98.4	99.6

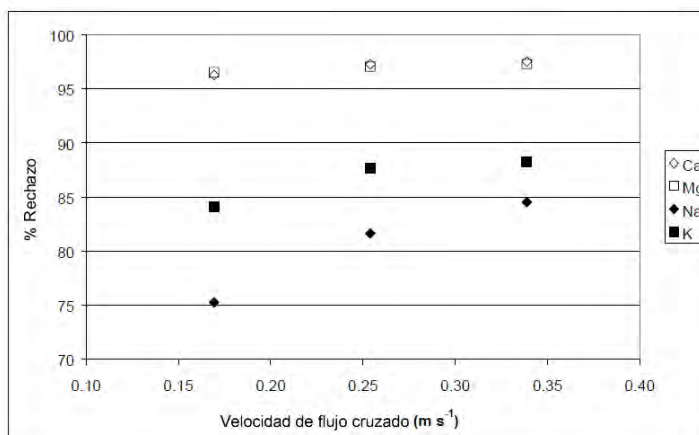


Figura 53 Rechazo de Ca, Mg, Na, y K a 700 KPa, membrana Desal DK

Filtración de refinado

Al contener el refinado un número iones similares al del UME, y debido a su bajo valor de pH, la comparación de los resultados indicaría un efecto de la carga de la membrana en el rechazo de estos iones. Las concentraciones del uranio, manganeso, radio y sulfato fueron bastante diferentes en la solución refinada. Así, la concentración de uranio estuvo en un orden de magnitud más baja que en la UME, mientras que el manganeso, radio y sulfato, estuvieron significativamente más altos. La concentración tendrá un efecto sobre el rechazo de iones, sin embargo es probable que la carga positiva sobre la membrana sea el factor más significativo para determinar la separación de iones.

Registro de Uranio, radio, manganeso y sulfato: El uranio estuvo principalmente por debajo del límite de detección en el permeado, de modo que el rechazo no se pudo calcular con exactitud. El rechazo del radio registrado es presentado en la Tabla 76. Las concentraciones de radio del refinado fueron casi un orden de magnitud mayor que en el UME, aunque las concentraciones de masa son muy bajas.

Tabla 76 Rechazo de radio del refinado

Presión (kPa)	Velocidad (m/seg)	Desal DK	Nanomax 50
1000	0.169	98.9	99.0
1000	0.339	98.9	99.2
1300	0.169	85.9	99.5
1300	0.339	98.2	99.6

El rechazo de manganeso fue ligeramente más alto del refinado que del UME. (fig54). Aunque la concentración mayor de este ión en el refinado significa que el rechazo podría esperarse que sea más bajo, la repulsión electrostática entre cationes y la carga positiva de la membrana lleva a rechazos mayores. Esto fue observado para todos los cationes en la solución refinada.

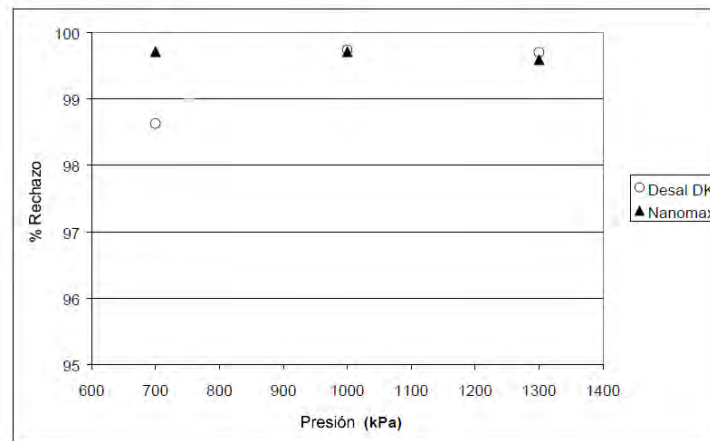


Figura 54 Rechazo de manganeso – velocidad de flujo cruzado 0.339 m/seg

El rechazo de sulfato fue generalmente menor que para la UME y muestra una fuerte dependencia de la presión de operación. Una comparación del rechazo de sulfato en ambas soluciones se muestra en la fig.55. Los rechazos más bajos son debido a la concentración mayor del sulfato en la solución refinada, y la carga positiva sobre la membrana.

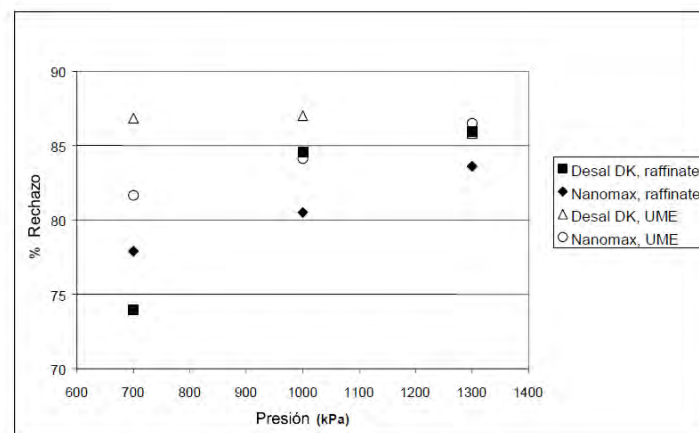


Figura 55 Rechazo de sulfato a 0.339 m/seg – comparación de UME y refinado

Acido Sulfúrico: Datos del refinado dan una oportunidad de evaluar el potencial de estas membranas para recuperación de ácidos. La membrana Desal DK es reportada para su uso en la recuperación de ácidos desde soluciones residuales. Aunque la concentración de ácido es baja (4.4 gr/lit) en la solución de alimentación, el dato muestra que el ácido es rechazado pobremente por ambas membranas, y también que las condiciones ácidas dan alto rechazo de cationes metálicos.

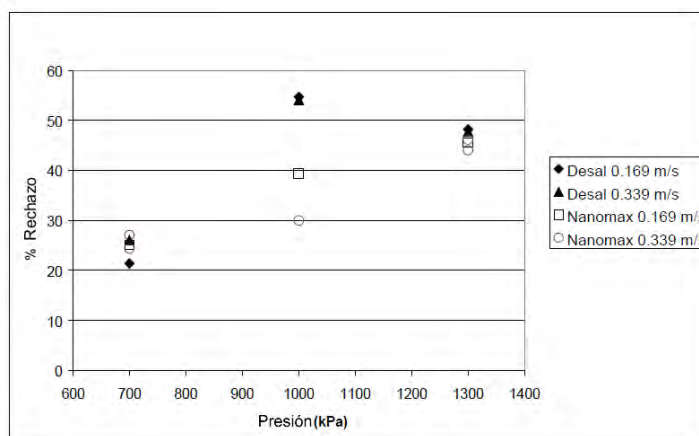


Figura 56 Rechazo de ácido con presión en filtrado de refinado

La remoción de ácido sulfúrico del refinado muestra más variación con las condiciones de operación que el que generan algunos de los iones metálicos. El ácido no es fuertemente rechazado por la membrana de nanofiltración, con todos los niveles de rechazo por debajo de 60%. Fig 56.

Otras especies: Datos de rechazo de aluminio, fósforo y fierro del refinado se presenta en la fig.57. En general más del 95% del aluminio, calcio, fierro, magnesio y manganeso fueron removidos sobre todos los rangos de presiones y tasas de flujo examinados. Arriba de 90% del fósforo y silicio fue removido excepto en la presión más baja. En general: Estos resultados muestran una mayor dependencia sobre la presión que aquellos de la filtración de UME.

Variabilidad: Mediciones fueron llevadas a cabo utilizando dos hojas separadas de membrana, como se describió la filtración de UME. Los niveles de rechazo de algunas especies se muestran en la tabla 77. Alguna variabilidad es aparente en los resultados de uranio, aunque el error en ellos puede ser bastante alto ya que las concentraciones estuvieron muy cerca a los niveles de detección. Hay también algunas variaciones para el sílice y sulfato, mientras que otros iones fueron bastante consistentes.

Tabla 77 Variabilidad entre hojas cortadas de membranas (0.0155 m²)

Membrana	Rechazo *				
	Mn	Ra	S	Si	U
Desal DK1	99.7	99.3	85.9	95.3	94.3
Desal DK2	99.6	98.2	78.4	95.1	73.7
Nanomax 1	99.6	99.4	83.6	89.8	94.1
Nanomax 2	99.5	99.6	80.4	95.1	77.5

*1300 kPa y 0.339 m/seg

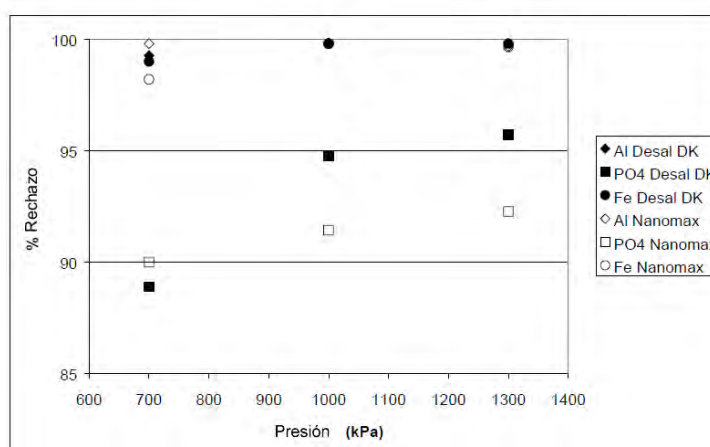


Figura 57 Rechazo de aluminio, fosfato, y hierro: velocidad de flujo cruzado 0.339 m/seg

Desempeño general de membranas con celdas de flujo cruzado

Se lograron altas tasas de producción de permeado para la filtración del UME, comparado al refinado, debido a la baja presión osmótica de la solución. La máxima tasa para ambas soluciones fue medida a 1300 kPa con velocidad de flujo cruzado de 0.339 m/seg. Desde estas mediciones la tasa de producción de permeado del cartucho comercial en espiral Helicon RO-300 (Nano max 50 membranas) y DK 8040 C (membrana Desal DK) fue calculado, y tabulado más abajo. El área superficial de la membrana de estos cartuchos es de 32 m². La producción de permeado de la UME fue alrededor de 75% más rápido que del refinado. Recuperaciones de permeado muestran en la tabla 78 que son de alrededor de

9% para el UME y 5% para el refinado. Esto es típico, o aún bastante alto, para una simple etapa de un equipo de flujo cruzado de escala por lotes, mientras recuperaciones para una operación multi etapas a full escala podrían esperarse que sean de alrededor de 70 – 90%.

Tabla 78 Tasa de producción de permeado a 1300 kPa y 0.339 m/seg

Solución de alimentación	Membrana	Flujo de permeado máximo (m ³ /m ² seg)	Tasa de producción de cartucho SW (klit /día)	Recuperación de permeado
UME	Nanomax 50	1.40 x 10 ⁻⁵	38.7	9.0
	Desal DK	1.30 x 10 ⁻⁵	35.9	8.9
Refinado	Nanomax 50	0.80 x 10 ⁻⁵	22.1	5.5
	Desal DK	0.73 x 10 ⁻⁵	20.2	4.7

La composición del permeado desde cada una de las soluciones se muestra en la Tabla 79 y 80. Ambas membranas utilizadas en esas pruebas mostraron buenas características de separación para iones metálico multivalente bajo condiciones neutral o ácida de solución. La remoción de uranio, radio y manganeso, que son de particular interés, fue muy efectiva, mientras que niveles de remoción de sulfato fue también alcanzada para el UME. Bajo condiciones ácidas el rechazo de catión fue muy alto y el permeado ácido de las membranas bastante fácil, indicando la posibilidad de utilización que esas membranas para la recuperación ácida desde soluciones contaminadas con iones metálicos.

Tabla 79 Composición de solución permeado de filtración de UME*

Especies	Alimentación (mgr/lit)	Permeado Desal DK (mg/lit)	Permeado Nanomax 50 (mgr/lit)
Ca	10.8	0.25	0.39
K	1.72	0.25	0.60
Mg	84.50	2.00	2.36
Mn	0.78	0.018	0.025
Na	4.90	1.08	2.05
S	118.00	20.00	20.00
U	0.28	0.002	<0.002
Ra(Bq/lit)	14.70	0.04	0.11

*1300 kPa y 0.339 m/seg

Tabla 80 Composición de solución permeado de filtración de Refinado*

Especies	Alimentación (mgr/lit)	Permeado Desal DK (mg/lit)	Permeado Nanomax 50 (mgr/lit)
Al	431.00	0.76	1.58
Ca	128.00	0.42	0.66
Fe	663.00	1.35	2.64
Mg	1040.00	2.60	4.59
Mn	83.20	0.23	0.39
P	18.00	1.10	1.70
S	4720.00	782.00	885.00
Si	134.00	9.18	0.18
U	0.03	<0.002	<0.002
V	1.64	0.003	0.007
Zr	0.06	<0.002	<0.002
H ₂ SO ₄	4.40	2.21	2.44
Ra(Bq/lit)	2.70	0.11	0.05

*1300 kPa y 0.339 m/seg

4.1.2.8.4 Discusión y Comentarios

La proyección inicial de los experimentos con las celdas por lotes mostró que el tipo de separación lograda para el UME fue muy dependiente del tipo de membrana. Las dos membranas elegidas para la celda de flujo cruzado mostraron buen potencial para la separación de sulfato, manganeso, uranio y radio. El desempeño fue influenciado por un número de factores que incluye cargas de membrana, ión de especie presente, y las condiciones operativas del equipo de flujo cruzado.

Membranas e ión de especie presente.

Los niveles de rechazo logrados para todos los cationes multivalentes en solución fueron generalmente superiores al 95%. Las membranas Desal DK y Nanomax 50 dieron muy similares resultados para las especies, con diferencias entre los dos menor a medio por ciento, con pocas excepciones. Para estas soluciones hubo, sin embargo, diferencias observadas para el rechazo de otros cationes. Los niveles de rechazo de sodio y potasio de la solución UME fue menor para la membrana Nanomax 50 por alrededor de 20%.

Para el refinado, hubo alguna diferencia en el resultado de rechazos para fósforo y sílice, que puede ser debido a una ligera diferencia en el tamaño de poro de la membrana. En el refinado a pH 1.2, la especiación de estos dos elementos es probablemente H_3PO_4 y $\text{Si}(\text{OH})_4$. Ácido fosfórico tiene un pKa de 2.13, por ello el ratio de H_3PO_4 : H_2PO_4^- es alrededor de 11:1. Desde que tanto H_3PO_4 y como $\text{Si}(\text{OH})_4$ no tienen carga neta en solución, el rechazo tiene lugar sobre la base del tamaño de partícula. Ligeramente más grande los poros en la membrana Nanomax 50 resultaría en menor niveles de rechazo para especies neutras, aunque ambas especies fueron retenidos más del 90 % por ambas membranas.

Los niveles de rechazo difieren entre la UME y el refinado, debido a la diferencia de carga sobre la membrana. Rechazos de catión fue aumentado en la filtración de refinado a pH 1.2, para la misma presión, debido a altas fuerzas repulsivas entre iones y la superficie de la membrana cargada positivamente. Este efecto contrarresta el decrecimiento en el rechazo que podría esperarse debido a las concentraciones significativamente mayores en la solución refinada. Rechazo de sulfato fue mucho más bajo en la filtración refinado como resultado de un número de factores. Primeramente, la membrana cargada en la filtración de UME es negativa, y la repulsión electrostática entre la membrana y los iones sulfato aseguran alto rechazo de esos iones, mientras que en la solución refinada, la membrana está cargada positivamente. La especiación del sulfato cambio con los cambios del pH. En pH neutro, el sulfato estará presente como SO_4^{2-} , mientras que a pH 1.2 el ratio de SO_4^{2-} : HSO_4^- es alrededor de 1:6.6, y los iones de hidrógeno, que atraviesan la membrana más fácilmente que los cationes metálicos, desempeñan el rol de contra iones para esos aniones. La mayor concentración en la solución refinada también lleva a rechazos menores.

Condiciones operacionales

La fuerza motriz para el soluto a través de la membrana tiene dos componentes: Convectiva (transporte del soluto a través del flujo solvente) y difusa (difusión del soluto a través de los poros de la membrana). En los flujos bajos, es decir, presiones bajas, el

componente de difusión, que es impulsado por la gradiente de concentración, aumenta en relación con el componente convectivo. Esto resulta en bajos rechazos de soluto.

El aumento de la presión operacional y la velocidad de flujo cruzado resultaron en un incremento en los niveles de rechazo en la mayoría de los casos, aunque la dependencia sobre la presión fue menor para las especies en el UME. El efecto de presión fue más aparente en datos del rechazo de sulfato para ambas soluciones. Hubo una mayor dependencia del rechazo a la presión para las soluciones de refinado, que en la solución UME, y el rechazo a bajas presiones fue mucho menor para el sulfato en el refinado. Como la concentración de sulfato es mucho mayor en el refinado, se esperaría que la fuerza de conducción de la permeación del componente de difusión del soluto, fuera proporcionalmente más grande para el refinado que para el UME. Esto llevaría a rechazos menores a los observados a presiones menores para el refinado, y también a la mayor dependencia del rechazo sobre la presión de operación cuando la concentración que conduce el mecanismo de transporte de difusión es reducida en comparación al componente convectivo. El incremento del rechazo a altos flujos (esto es, a presiones mayores) es generalmente reportado. Sin embargo, el incremento de flujo a través de la membrana promueve polarización de la concentración. Para esta condición y bajas velocidades de flujo cruzado, se observó bajos rechazos de iones, que decrecieron con el incremento de la presión (Alfonso & dePinho, 1998). El rechazo de ácido por membranas Desal DK mostraron un decrecimiento en rechazos para 1000 kPa a 1300 kPa para todas las velocidades de flujo.

Hay dos mecanismos por la que el incremento de la concentración en las superficies de las membranas, inducidas por la polarización por concentración, afecta el rechazo de soluto. Cuando la concentración se incrementa, las fuerzas electrostáticas entre la membrana y los iones en solución se vuelven más débiles. Además la fuerza motriz de la concentración para el transporte de soluto se incrementa, incrementando el componente de difusión del transporte a través de la membrana. Ambas pueden llevar a decrecer el rechazo del soluto.

El incremento de la presión osmótica puede también llevar a menores flujos permeados. La polarización de la concentración puede ser minimizada por mejora de la mezcla en la celda, por incremento de velocidad de flujo o modificación del espaciador de alimentación, para promover flujo turbulento. Las variaciones de niveles de rechazo con velocidades del flujo cruzado es más evidente en este trabajo a menores presiones, que es, cuando los rechazos son menores.

Las propiedades de separación de estas membranas para iones metálicos en estas soluciones son buenas y bajas para rechazos ácidos, junto con el alto rechazo de cationes bajo condiciones ácidas, muestran gran potencial para recuperación acida de flujos de proceso. Debe ser llevado un trabajo adicional para determinar el rendimiento de largo plazo de la membrana, la recuperación de agua y características de residuos con el fin de evaluar adecuadamente la nanofiltración como un método de tratamiento.

CAPITULO V

PLANTAS DE TRATAMIENTO DE METODOS MULTIPLES

5.1 Opciones de descontaminación y la importancia del tratamiento del agua en antiguos centros de producción de uranio en Alemania del Este

Las áreas en Saxony y Thuringia en Alemania, referidas como “Región Wismut”, fueron adversamente afectadas por más de 40 años, durante la guerra fría, por una desenfrenada explotación y procesamiento de minerales de uranio. En 1990 con la unificación de Alemania se cerró en esta región las operaciones mineros metalúrgicos. El nuevo estado federal percibió una situación de devastación ambiental en el área, que implicaba el impacto sobre la salud pública y el medio ambiente.

Los pasivos ambientales comprendían 1,400 Km de explotación minera, 311 millones de m³ de desmonte y residuos de rocas, y 160 millones de m³ de lodos radioactivos (relaves) localizados en áreas densamente pobladas.

Para la remediación de estos pasivos se asignó la tarea a una nueva empresa de propiedad federal, la compañía “Wismut GmbH”. La remediación se centró en los siguientes enfoques técnicos:

- Desmantelamiento de minas.

- Inundación de Minas
- Tratamiento de agua.
- Desmontaje y demolición de estructuras contaminadas.
- Remediación de depósitos y embalses de relaves.
- Monitoreo ambiental

Representando la minería de Wismut y el proyecto de rehabilitación ambiental una operación única para los estándares mundiales, que involucra métodos de remoción de los principales radionucleidos, entre estos al ^{226}Ra , es que se presenta a continuación reportes técnicos de la operación de tratamiento de agua, que será útil para conocer la práctica integrada de los diversos métodos de remoción de radionucleidos que se han revisado a lo largo de la presente tesis.

Remoción de contaminantes en plantas de tratamiento de agua

Desde que se inició la remediación de los pasivos ambientales de la minería de uranio, el tratamiento de agua fue y sigue siendo un aspecto clave para lograr la remediación en la región Wismut.

El agua contaminada de los pasivos contiene típicamente uranio, radio, arsénico, fierro y una serie de otros metales pesados. Dependiendo de la calidad de alimentación de agua y del volumen así como los objetivos a cumplir, la remoción de contaminantes impuso la aplicación de diferentes métodos de tratamiento, entre estas, las técnicas de precipitación, intercambio iónico y tecnologías de tratamiento biológico.

Las fuentes de agua contaminadas proceden principalmente de agua de mina; de embalses de relave y de infiltración de pilas y desechos.

Tecnologías implementadas de tratamiento de agua

Wismut utiliza tres métodos tecnológicos de base para el tratamiento del agua,

- Técnicas de precipitación.- Con la aplicación de agentes químicos específicos los contaminantes precipitan como compuesto ligeramente soluble.
- Intercambio iónico.- Se utilizan resinas de intercambio iónico para la remoción del agua de contaminantes. Las resinas son regeneradas para su reutilización.
- Tratamiento biológico.- Esta técnica utiliza la capacidad de ciertas plantas a acumular contaminantes en sus raíces y/o follaje. El proceso se lleva a cabo en lo que se denomina humedales artificiales, mediante el cual el agua a tratar pasa a través de uno o varios lechos que sujetan biomasa para la remoción de contaminantes. Como se requiere de grandes superficies, esta técnica es particularmente adecuado para tratar pequeñas cantidades de agua.

5.1.1 Tratamiento de agua en embalses de relaves de Helmsdorf

Entre 1950 y 1989 en la planta de Crossen se procesó 74 millones de toneladas de mineral de uranio. La mayor parte de los residuos se depositó en un embalse de relaves en Helmsdorf, que cuenta con una superficie de 200 hectáreas.

Al momento del cierre de minas y plantas de procesamiento el embalse contenía aproximadamente 48.9 millones de toneladas de relaves radioactivos, aproximadamente 6 millones de m³ de agua sobrenadante y 22 millones de m³ de agua en los poros intersticiales de los relaves depositados. Adicionalmente 0.3 millones de m³ por año de infiltración se colectaban y retornaba dentro del embalse de relave.

El agua del embalse de relaves de Helmsdorf refleja el agua de la operación del proceso de extracción soda – alcalina empleada en la planta de Crossen. La composición química típica del agua del relave se muestra en las tablas 81 y 82.

Tabla 81 Contenido de uranio, radio y arsénico en agua de relave de Helmsdorf

Componente	Unidad	Concentración			Limite de descarga
		Agua sobrenadante	Agua poro	Infiltración de agua	
U_{nat}	mg/lit	8.0	2.0 – 30	10	0.5
^{226}Ra	mBq/lit	400	500 – 2000	230	200
As	mg/lit	55	<6	2	0.3

Tabla 82 Contenido de sales y pH de sobrenadante y en agua de relave de Helmsdorf

Componentes	Unidad	Concentración	
		Agua sobrenadante	Agua poros
SO_4^{2-}	mg/lit	4300	1000 -10 000
Cl^-	mg/lit	1300	100 – 2000
CO_3^{2-}	mg/lit	1500	<2000
HCO_3^-	mg/lit	1900	300 – 4000
pH		9.8	7.5 – 9.5

Basadas en un programa de investigación a escala de laboratorio, más de 30 opciones tecnológicas para el tratamiento de agua se consideraron. El proceso seleccionado fue verificado en un experimento a escala piloto.

El proceso tecnológico adoptado se presenta en forma simplificada en el esquema de la figura 58. El concepto involucra la filtración del agua contaminada seguida de remoción de uranio sobre una resina de intercambio iónico. Para la elución de la resina de intercambio iónico cargado se utilizó una solución de NaCl. Posteriormente, el eluato cargado de uranio se enriqueció en una etapa siguiente de filtración por membrana. En una etapa final el concentrado se inmovilizó, la principal parte del eluato permeado es recuperado y reusado.

El efluente libre de uranio después del intercambio iónico es tratado en una etapa de precipitación para remover el contenido de radio y arsénico. La separación del precipitado se logra por flotación y deshidratación de precipitados por decantación.

El acondicionamiento de los lodos de fierro-arseniato es logrado con cenizas volantes y cemento. La mezcla, en un equipo mezclador de operación continúa de alta eficiencia,

alimenta una faja transportadora de movimiento lento hacia un camión contenedor. El llenado del camión y el transporte al sitio de disposición en una sección designada de la presa de relaves tarda aproximadamente dos horas. Los residuos condicionados son depositados sobre la superficie del relave y cubiertos con tierra que será compactada apropiadamente como un proceso de rehabilitación ambiental.

De otro lado, la inmovilización de la solución cargada con uranio se realiza mediante la mezcla con cemento y ceniza de carbón conteniendo cal libre. Una mezcla de consistencia fluida es preparada en lotes y transportada por bombeo de la pulpa a través de una tubería hacia pequeños rellenos preparados sobre la superficie del depósito de relaves en un segmento del embalse, aproximadamente a 600 metros de la planta de tratamiento. El endurecimiento de la mezcla toma lugar en los rellenos preparados. Inmediatamente después del endurecimiento de la mezcla, una capa de grava se coloca para evitar la suspensión de polvo sobre la superficie del producto de desecho inmovilizado.

La planta de tratamiento de Helmsford fue implementado en Junio de 1995. Desde entonces aproximadamente 8 millones de m³ de agua de embalse de relaves se han tratado manteniendo los estándares regulatorios (Tabla 81) para descargarla controladamente al río Zwickauer Mulde.

Tratamiento de Aguas de WISMUT GmbH

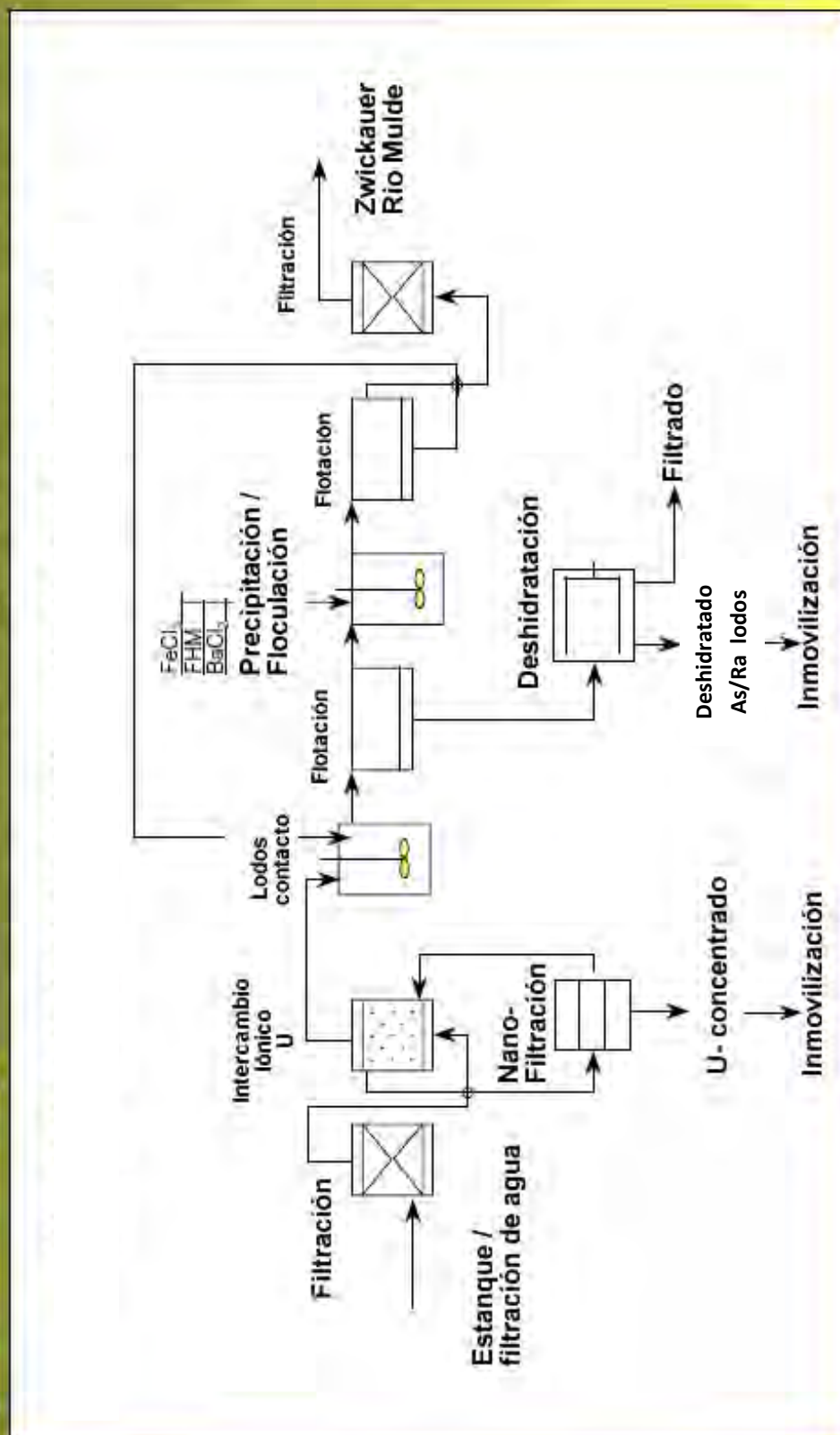


Figura 58 Hoja de Flujo de Proceso de Tratamiento de agua en Helmsdorf

5.1.2 Tratamiento de agua de mina Schlema – Alberoda

La inundación de la mina Schlema – Alberoda en Aue se inicio en 1991. Las labores de la mina se extendían hasta una profundidad de 1800 m. El volumen inundable de la mina era del orden de aproximadamente 37 millones de m³. A la fecha del reporte de esta operación (2000) se había inundado 90% de la mina.

Ante la ausencia de un control de inundación, se esperaba que las aguas de inundación salieran a superficie en un año. Para minimizar el impacto geoquímico, relativo a la inundación, sobre la estabilidad de la mina, y para implementar y completar el relleno de las labores de la mina cerca de la superficie, la suspensión del proceso de inundación se hizo necesaria. Como consecuencia, una planta de tratamiento de agua de 450 m³/hora se puso en marcha en 1998.

La fase para el año 2000 del proceso de inundación dejó claro que, dependiendo de la tasa de precipitación, la infiltración de agua dentro de la mina sería del orden de entre 500 y 1000 m³/hora. Este volumen era significativamente mayor a las previsiones iniciales. Como consecuencia, la capacidad de tratamiento de agua fue aumentada a 1000 m³/hora por medio de la construcción de una segunda línea de tratamiento.

La contaminación de agua de mina se indica en la Tabla 83. Los valores muestran que el agua de mina no podía ser descargada sin tratamiento previo.

Tabla 83 Carga de contaminantes del agua de mina de Schlema – Alberoda (principales componentes, valores promedio en la primera mitad del 2000) y concentraciones de descarga permitidas de la planta de tratamiento de agua

Componente	Unidad	Concentración	Valores de descarga
U _{nat.}	mg/lit	7.2	0.5
²²⁶ Ra	mBq/lit	3800	400
As	mg/lit	2.0	0.3
Fe	mg/lit	11.3	2.0
Mn	mg/lit	5.9	2.0
SO ₄	mg/lit	2000	2500

La remoción de los contaminantes del agua es lograda por PRECIPITACION / COAGULACION selectiva. Un esquema de proceso simplificado de la planta se muestra en la figura 59. El agua en tratamiento pasa a través de varias etapas. El uranio del efluente se presenta como un carbonato complejo.

En una primera cámara, se añade HCl para ajustar la acidez a pH 3.5, y se inyecta aire. Como resultado el carbonato complejo es destruido. Simultáneamente, una solución de BaCl_2 es añadida para la separación de radio. El radio es separado como un co precipitado de BaSO_4 .

En la segunda y tercera cámaras, ocurre la separación de uranio a pH 5.8. Añadiendo el polímero disuelto (GoPur 3000), se afecta la floculación removiendo uranio selectivamente.

En estudios de laboratorio, la capacidad de carga máxima del GoPur 3000 fue de 600 mgr por gramo de polímero aplicado.

En las siguientes cuatro cámaras, se añade una solución de FeCl_3 afectando así la precipitación de hidróxidos de hierro a los que se adhieren iones de arsénico.

En la quinta cámara, se aplica NaOH para elevar el pH a 7.5. Simultáneamente, se añade una solución de KMnO_4 para la separación de Mn.

Debido a la adición de floculante, las partículas presentes en la solución son agregadas para crear un macroflóculo que se segrega por sedimentación. Después de la etapa de filtración se descarga el agua tratada.

Los lodos son periódicamente removidos, pres espesados y mecánicamente deshidratado por filtración a presión. La generación específica de lodos es alrededor de 115 gr de residuo seco por metro cúbico de agua tratada.

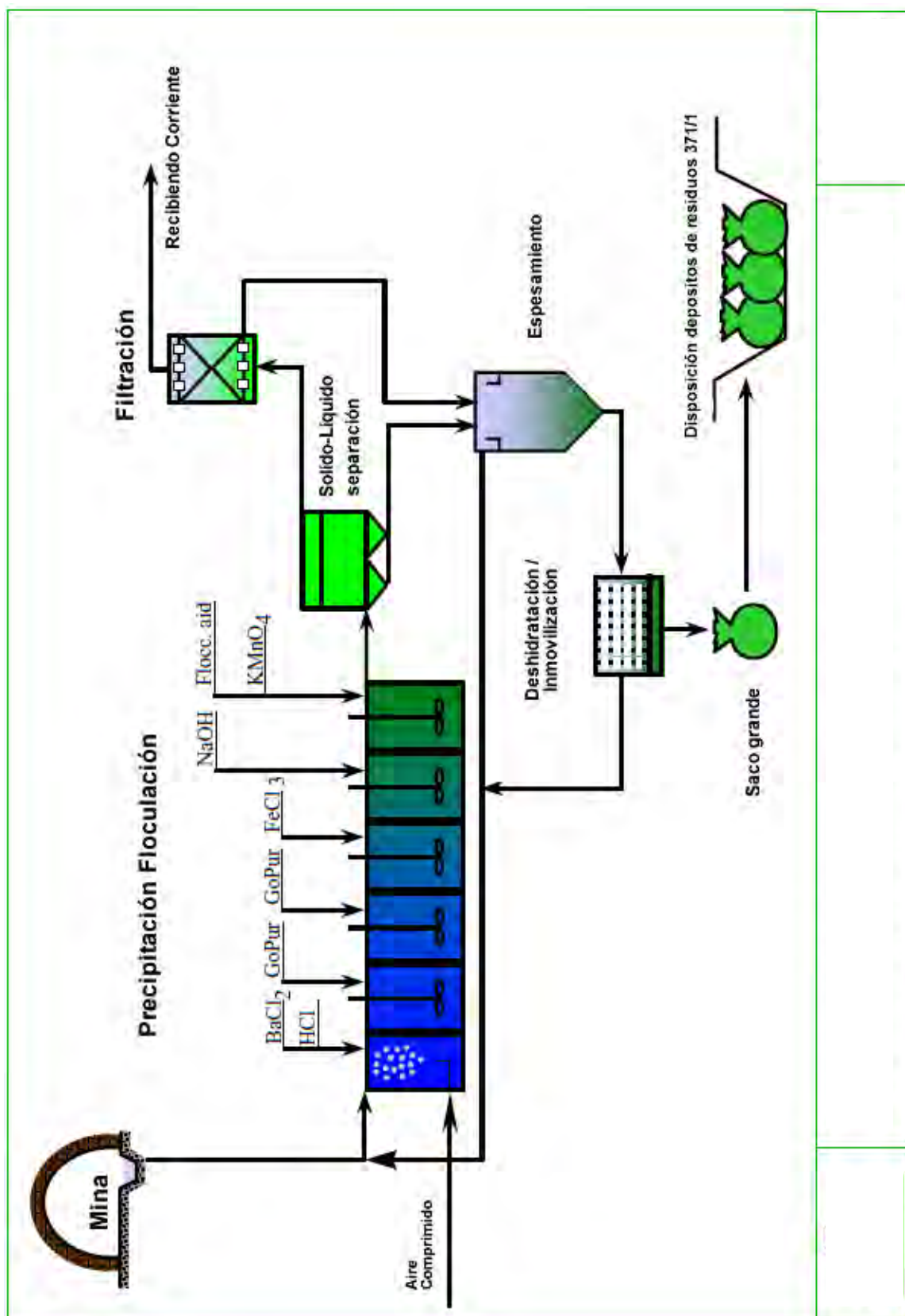


Figura 59 Diagrama de Flujo de proceso de planta de tratamiento de agua Schlema Alberoda

La pulpa deshidratada con un contenido de sólidos de aproximadamente de 35 % se mezcla con cemento para formar mortero que se moldea luego en bloques cuadrados de aproximadamente 1 m³ para curar. Una vez inmobilizado, los blocks son depositados luego en una sección pre evaluada de desechos de mina.

En este caso, el concepto de tratamiento de agua es relativamente simple y no se han encontrado dificultades con el proceso de instrumentación y control durante la operación.

El proceso y la planta probó ser capaz de satisfacer los requerimientos regulatorios (tabla 82) sobre un considerable rango de capacidad de volumen y amplio rango de fluctuaciones de la calidad del agua alimentada.

5.1.3 Ensayo a escala piloto de un tratamiento pasivo biológico en un humedal artificial para agua de mina de Poehla – Tellerhäuser

El Poehla se ubica una relativamente pequeña mina de Poehla –Tellerhäuser con capacidad de inundación de 1 millón de m³. En el curso de 1995, el flujo de agua contaminada llegó a nivel de superficie natural. En promedio, el flujo de agua presentado fue de 17 m³/hora. Por lo tanto se implementó una planta convencional de tratamiento de agua para separar U, Ra, As, Fe y Mn de agua de mina. Esta planta utiliza la misma tecnología para la mina Schlema – Alberoda presentada anteriormente.

La Tabla 84 muestra el desarrollo de concentraciones de contaminantes relevantes en el agua de mina desde 1995 a 2000.

El requerimiento de tratamiento se proyectó que duraría aproximadamente 20 años, estimación basada en moldeamientos geoquímicos. Durante la operación se percibió la necesidad de una optimización de la estrategia para el largo plazo. En el verano de 1998, se construye un primer humedal para operación experimental para tratar una parte de agua inundación de la mina Poehla –Tellerhäuser. Un esquema se presenta en la figura 60.

Tabla 84 Carga de contaminantes de agua de mina de Poehla – Tellerhäuser y la concentración permitida de descarga de plantas de tratamiento de agua

Componentes principales, valores promedio en la 2ª mitad de 1995 y en la 1ª mitad del 2000				
Componente	Unidad	Concentración		Valores de descarga
		2ªMitad 1995	1ªMitad de 2000	
U _{nat}	mg/lit	1.60	0.10	0.20
Ra-226	mBq/lit	1400.00	4650.00	300.00
As	mg/lit	0.90	2.30	0.10
Fe	mg/lit	17.00	9.30	2.00
Mn	mg/lit	3.70	0.70	2.00
SO ₄	mg/lit	140.00	5.00	200.00

La construcción del humedal fue ubicado en un terreno, subdividiéndolo con paredes de concreto en cinco compartimientos para crear el ambiente para varias reacciones físico/químicas y biológicas requeridas en cada etapa. Desde 2000, se incorporó la operación de una cascada de aireación que se ubicó en el extremo frontal del sistema.

El movimiento del agua se consiguió mediante una gradiente general en todo el sistema disponiendo de desbordes y drenajes entre los compartimientos.

En el primer compartimiento la oxidación de Fe (II) y la subsecuente precipitación de hidróxido de hierro se llevan lugar seguido por la sedimentación del precipitado. La precipitación del hierro es acompañado por adsorción de arsénico y radio.

Luego el agua de mina pasa a través de dos compartimientos de filtros de grava con diferente gradiente. El material sirve tanto para filtrar como para proveer una superficie de establecimiento de poblaciones de microorganismos. Para promover el desarrollo de microorganismos autóctonos, nutrientes fueron incorporados dentro de los compartimientos. La biomasa puede actuar tanto como reactivo de sorción para el radio y uranio, como catalizador de iniciación de precipitación. Dependiendo de las condiciones ambientales en el comportamiento, aeróbico o anaeróbico, otras reacciones químicas de separación de contaminación pueden efectivizarse.

La última etapa del proceso del sistema de humedal es un compartimiento final que es llenado con un abono como materia y de grava, sobre la que se plantan helófitos. El objetivo principal es elevar el contenido de oxígeno en el compartimiento. Las plantas y microorganismos en la zona de raíces de los helófitos remueven los contaminantes restantes. El rendimiento a través del humedal es de 3.5 m³/hora.

En dos años de periodo de prueba, se demostró que el humedal puede ser utilizado satisfactoriamente para la remoción de contaminantes relevantes en ese lugar. El humedal piloto operó de manera fiable y mostró un comportamiento estable.

Tratamiento de Aguas de WISMUT GmbH

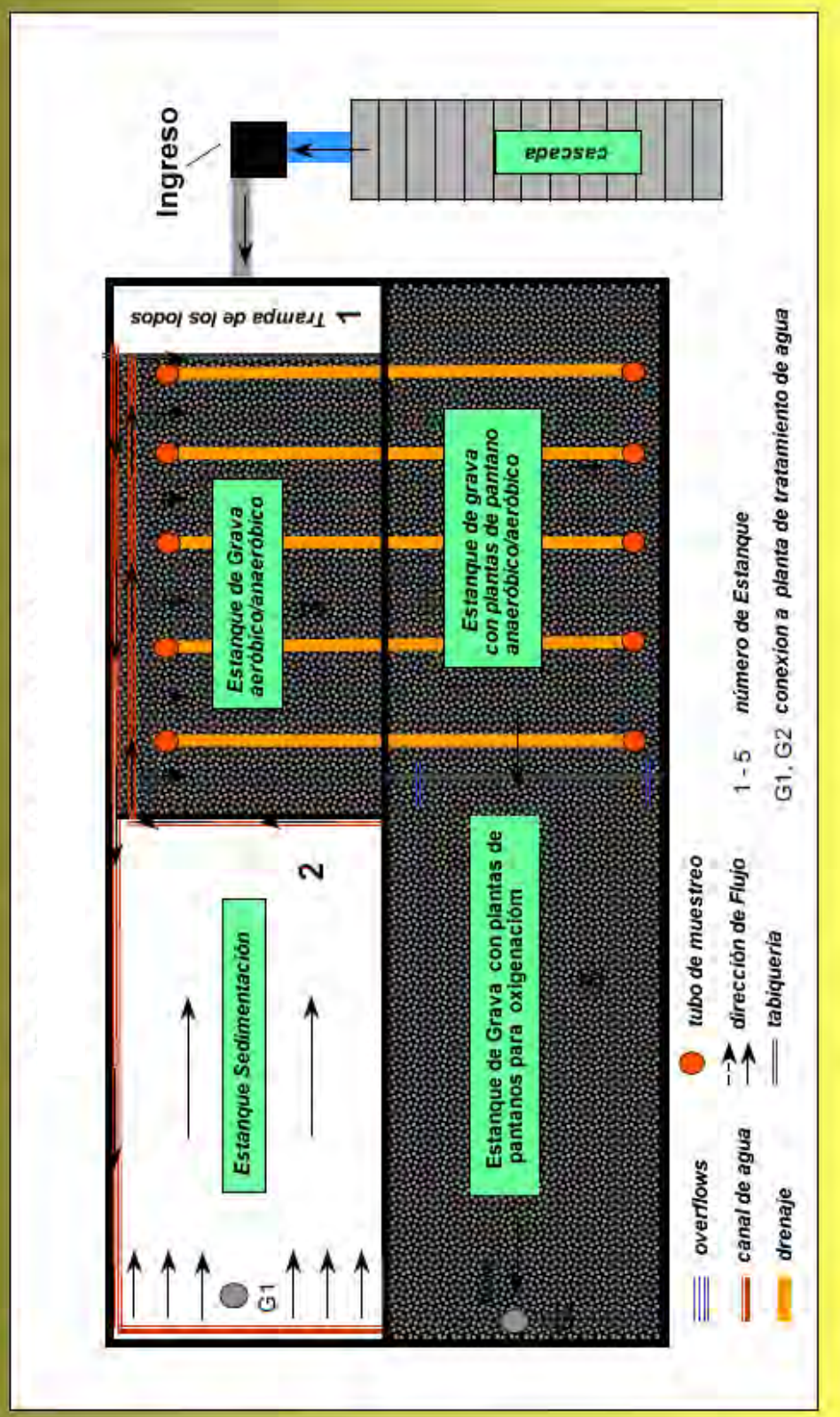


Figura 60 Esquema de planta piloto de tratamiento de agua de Poehla

El promedio de tasa de remoción en 199 fue de:

Radio : Aproximadamente 73%

Fierro : Aproximadamente 97%

Arsénico : Aproximadamente 83%

El objetivo general fue de identificar las condiciones óptimas de operación en el humedal de tal forma que la planta de tratamiento convencional pudiera ser eliminada y remplazada por un tratamiento pasivo biológico.

CONCLUSIONES

1. Los radionucleidos, entre ellos el ^{226}Ra , están presentes en minerales radioactivos de uranio, torio, tierras raras y otros, pudiéndose encontrar también en yacimientos de otros minerales como aquellos asociados a chimeneas alcalinas que generalmente presentan alta radioactividad natural.
2. El ^{226}Ra es considerado el principal radionucleido contaminante de las aguas en minería debido a su alta solubilidad y efectos radiológicos.
3. La adición de Cloruro de Bario (BaCl_2) para una coprecipitación de sulfato de Radio-Bario en un estanque de sedimentación, es el método convencional, simple y básico utilizado para la remoción de radio de efluentes de la explotación y beneficio de minerales. El proceso puede presentar riesgos de filtraciones en las pozas de sedimentación. La recuperación de precipitados desde los estanques de sedimentación representan una preocupación para su disposición final considerando la relevancia del factor concentración de actividad radioactiva por volumen.
4. La disposición final de los lodos de procesos de coprecipitación con BaCl_2 resulta crítica técnica, operativa y económicamente por las siguientes razones:
 - Alto volumen de lodos para gestionar su disposición.

- Alto % de agua en los lodos que dificulta su compresión.
 - Concentración de Radio en los lodos.
 - Inestabilidad del Radio de los lodos ante contacto con agua fresca.
 - Baja velocidad de asentamiento de lodos necesitan generalmente grandes celdas de asentamiento.
5. El sulfato de Radio-Bario producido en la coprecipitación con BaCl_2 sedimenta lentamente debido a que es un sólido cristalino fino y difícilmente removible de las superficies de los sistemas de sedimentación simple convencional.
 6. La eficiencia de la sedimentación del $\text{BaRa}(\text{SO}_4)$ precipitado puede mejorarse utilizando coagulantes como sulfato férrico o ferroso.
 7. Los procesos de coprecipitación de bario-radio por adición de BaCl_2 en sistemas de tanque reactores agitadores investigados en Canada permitieron confirmar su operatividad y eficiencia. Es un método de amplio uso a nivel industrial en la actualidad.
 8. Los procesos de coprecipitación de Bario-Radio por adición de BaCl_2 , son sensibles a la dosis de BaCl_2 y al tiempo de reacción.
 9. Una excesiva concentración de sulfato en el agua del tanque de preparación de la solución de BaCl_2 puede alterar operativamente el proceso de coprecipitación de Bario-Radio en los reactores de coprecipitación debido a la precipitación de sulfato de bario en el tanque químico.
 10. Las investigaciones canadienses a niveles piloto, mostraron que los sistemas de filtración directa de efluentes coprecipitados eran factibles utilizando filtrado por gravedad con medio granular y ayuda química y una operación de retro lavado. Las

investigaciones estiman que las consideraciones de diseño de la operación de lavado de filtro es un aspecto clave de tomar en cuenta.

11. El método de precipitación con BaCl_2 es utilizado en ciertas plantas de procesamiento de uranio para tratar el refinado de un circuito de extracción por solventes. El refinado previamente pasa por un proceso de neutralización en reactores pachucas y hacia un espesador bulk para luego pasar por el circuito de BaCl_2 .
12. Los procesos de reciclaje de lodos de precipitación con BaCl_2 en el tratamiento de residuos ácidos del procesamiento de uranio, puede ahorrar reactivos en porcentajes superior al 10 % (CaO) y mejorar las propiedades de los lodos.
13. Como en todo proceso de remoción de metales y de neutralización –precipitación de efluentes ácidos, la remoción de radio de efluentes ácidos de uranio es un proceso donde la acidez es un parámetro muy importante.
14. En el tratamiento de efluentes ácidos de procesamiento de uranio por Heap Leaching, la remoción de radionucleidos, entre estos al ^{226}Ra , puede operarse como una etapa posterior a la etapa de recuperación de uranio por intercambio iónico.
15. El método de precipitación de sulfato de bario-radio puede ser aplicado para la remoción de radio en aguas salinas de la minería de carbón. Unidades subterráneas de purificación dentro de minas de carbón, compuestos de dosificadores automáticos de BaCl_2 sólido para alimentación directa de flujos de agua de mina, pueden ser implementados bajo consideraciones de diseño que involucre el manejo de los detalles claves hidráulicos, físico-químicos, y de seguridad.

16. Las unidades subterráneas de purificación de aguas salinas de minas de carbón con adición de BaCl_2 sólido para sedimentación en pozas, operan con eficiencias del 90%, y en donde el uso de dosificadores de BaCl_2 líquido asegura el resultado de la purificación y reduce el riesgo de inhalación de cloruro de bario tóxico.
17. Procesos convencionales de neutralización con cal y con lodos de alta densidad HDS para efluentes ácidos del beneficio de minerales de uranio, mejora el nivel de eficacia en la reducción de volúmenes de lodos considerando la relevancia del factor concentración de actividad de radioactiva por volumen. Con excepción del ^{226}Ra , la remoción de radionucleidos es mayor a 99%, resultado que exige un tratamiento secundario para la remoción del radio, como por ejemplo con BaCl_2 .
18. El tratamiento de las soluciones barren del intercambio aniónico en la recuperación de uranio pueden ser tratada por un proceso de intercambio catiónico que logre un efluente bajo de dureza, U, Ra, Mn, y NH_4^+ . Sin embargo se producirán soluciones de elución residuales de difícil gestión considerando la relevancia del factor de concentración de actividad radioactiva por volumen. Para ello, las pozas de evaporación pueden representar una opción, en regiones donde las precipitaciones son menores al nivel de evaporación. Otra opción de solución puede ser la evaporación forzada a través de boquillas de pulverización, cuya factibilidad dependerá del clima y de la gestión de los problemas mecánicos que surge debido a las obstrucciones de las boquillas con sales.
19. Experiencias en China han mostrado que operaciones de tratamiento de efluentes de relave del beneficio de minerales de uranio provenientes de etapa de neutralización con cal de aguas residuales ácidas con alto contenido de ^{226}Ra , pueden removerse pasando el efluente a través de celdas de adsorción de pirolusita, operación que permite también remover Mn. Se han estimado en las experiencias que el proceso es muy afectivo y económico, pudiéndose transferir la

pirolusita utilizada hacia la etapa de lixiviado de mineral de Uranio para usarla como agente oxidante.

20. Existen diferentes clases de pirolusita que tienen significativas diferencias en las propiedades de adsorción que exige la necesidad de una apropiada selección de fuente de pirolusita.
21. Los procesos de lixiviación ácida de minerales de uranio producen efluentes que contienen iones de manganeso como contaminantes junto con otros tales como U, Ra, Th, As, Zn, Cu, F⁻, SO₄²⁻, etc. La neutralización convencional con lechada de cal de estos efluentes logra remover a niveles estandares de descarga al U, Th, Mn, SO₄²⁻, etc, permaneciendo sin embargo el radio en el efluente.
22. Efluentes ácidos producto de lixiviación ácida de minerales de uranio presentan alrededor de 100 a 200 mgr/lit de iones manganeso.
23. En las etapas de neutralización de efluentes de lixiviación ácida de minerales de uranio los iones de Mn en forma de Mn(OH)₂ pueden ser fácilmente oxidado por aireación a la forma MnO(OH)₂ y constituir un complejo que puede ser utilizado para absorber radio del efluente.
24. La eficiencia en la remoción de ²²⁶Ra por adsorción del hidróxido de manganeso hidratado y aireado (proceso HMO) puede estar influido en cierto grado por :
 - El pH y la concentración de Mn del efluente. La cantidad de hidróxido de manganeso hidratado formado se incrementa con la cantidad de manganeso presente. Ajuste de pH sobre 10.5 reduce el contenido de radio del efluente.
 - La intensidad de aireación en el proceso de neutralización del efluente para la formación de Mn(OH)₂. Cuando el tiempo de aireación se incrementa la tasa de producción de hidróxido de Mn hidratado es elevada.

- La cantidad de impurezas como aluminio, sílice y magnesio.

25. Bajo condiciones experimentales en la neutralización de efluentes ácidos de lixiviación ácida de uranio, se ha encontrado que los lodos del complejo hidróxido de manganeso hidratado y aireado que adsorben radio presentan estabilidad química, no generando liberación de radio en los lodos. Estos lodos cuando transcurren en sistemas de reciclado de lodos tienen muy buena habilidad de remoción de radio de los efluentes de uranio
26. En las últimas décadas se ha incrementado la investigación para el desarrollo de la biotecnología ambiental que permita el uso de sistemas biológicos para la eliminación de metales tóxicos a partir de soluciones diluidas. Así, el uso de microorganismos como biosorbentes para la recuperación de metales tóxicos de efluentes minero metalúrgicos es una alternativa biotecnológica.
27. El microorganismo *Pencillium chrysogenum* es un hongo selectivo para la biosorción de ^{226}Ra . Su biomasa en forma de gránulos puede ser utilizada en columnas como resina para adsorber ^{226}Ra desde efluentes contaminados en el rango de 400 a 2000 Bq/m³.
28. Ensayos con diferentes tipos de biomasa como sorbentes de radio en soluciones acuosas sugieren que las características individuales de cada adsorbente afectan significativamente las correspondientes capacidades de adsorción. Así, la biomasa del microorganismo *Rhizopus arrhizus* es mejor adsorbente que el *Pencillium chrysogenum* para el uranio y torio. Sin embargo, para la adsorción de radio las capacidades de adsorción del *P. chrysogenum* son mejores que las del *R. arrhizus*.
29. La biomasa de lodos activados provenientes de plantas de tratamiento de agua pueden actuar como adsorbentes debido a que contienen una mezcla de cultivos con considerables proporciones de especies bacterianas. Sin embargo poseen menor capacidad de captación de radio que muchos cultivos puros. A pesar de ello

los lodos residuales de las plantas de tratamiento de aguas residuales pueden representar un medio adsorbente de radio de bajo costo y eficiente.

30. La adsorción de radio por adsorbentes de origen biológico pueden presentar mayores valores de carga de radio que una variedad de adsorbentes convencionales orgánicos e inorgánicos. La capacidad de adsorción de radio es una función de la concentración de radio y del pH cuyo rango óptimo es de 7 – 10.
31. La nanofiltración como técnica intermedia entre la ultrafiltración y la osmosis inversa en términos de separación de especies, posee una compleja naturaleza de operación. Representa un recurso técnico en creciente aplicación en los procesos de tratamientos de efluentes del beneficio de minerales de uranio.
32. Ensayos de nanofiltración batch con efluentes de procesamiento de uranio (estanque de retención más escurrimiento de lluvia) han mostrado sobre una diversa serie de membranas que el rechazo de uranio es consistentemente alto, logrando rechazos mayores de 73% y 99% inclusive.
33. Ensayos de nanofiltración en sistemas de celda de flujo cruzado para efluentes de procesamiento de minerales de uranio (estanque de retención más escurrimiento de lluvia) mostraron un rechazo alto de radio de entre 94.4% a 98%. Para refinados ácidos (de la extracción por solventes de uranio) muestran un rechazo alto de radio de entre 99% y 99.6%.
34. Los ensayos estudiados permite estimar que la nanofiltración muestra un gran potencial para la recuperación de radio disuelto en efluentes de procesamiento de minerales de uranio.
35. La nanofiltración está influenciada por diversos factores tales como el tamaño y carga de iones; tamaño de poro de membrana; tipo de material y carga de membranas; las condiciones de la solución; la naturaleza de contraiones; y las

condiciones de operación (presión; velocidad de flujo cruzado; cambios de membranas; etc.) es necesario ensayos experimentales con los objetivos de lograr la obtención de parámetros de nanofiltración con capacidad selectiva para el radio que permita el diseño factible para operaciones a gran escala.

36. La separación de radio puede generarse de manera no selectiva desde las primeras etapas del procesamiento del mineral hasta una etapa de mayor selectividad. Diferentes combinaciones de estrategias de tratamiento pueden ser requeridas dependiendo de la composición química de los efluentes; de las características climatológicas del medio; los caudales a operar; los niveles de concentración para descargas; la disposición final de residuos radioactivos y no radioactivos generados; y por supuesto a los niveles de inversión disponibles.
37. Es preciso considerar durante la etapa de diseño de los sistemas de remoción de radio, la minimización de los residuos generados en estos procesos por cuanto pueden constituirse en desechos que contienen material radioactivo en exceso de las concentraciones exentas previstas en el Reglamento de Seguridad Radiológica vigente.
38. Las actividades de minería de minerales radioactivos en el Perú están controladas mediante medidas y procedimientos establecidos con el fin de cumplir los requerimientos regulatorios de protección y seguridad establecidos para las fuentes de radiaciones en la Ley 28028 y su reglamento. Sin embargo en la aún incipiente normativa de protección radiológica en el sector de operaciones minero metalúrgico, para la cual esta vigente la norma específica: *“Requisitos para la seguridad radiológica en minería e instalaciones de uranio y torio o material sin procesar”*, no se precisa aspectos puntuales sobre efluentes líquidos mineros metalúrgicos y sobre ²²⁶Ra, precisiones que son necesarias tomado en cuenta la normativa del año 2010, Decreto Supremo 010-2010 del Ministerio del Ambiente, que *“Aprueban Límites Máximos Permisibles para la Descarga de Efluentes Líquidos de Actividades Minero*

Metalúrgicas “, y que en su Tercera Disposición Complementaria precisa que en el plazo de dos años el Ministerio del Ambiente en Coordinación con el Ministerio de Energía y Minas, evaluaría la necesidad de establecer nuevos Límites Máximos Permisibles para diversos parámetros, entre ellos ^{226}Ra .

Como se puede deducir del análisis de las proyecciones operativas de la minería de uranio en el Perú, el Decreto Supremo 010-2010 ha sido generado principalmente para la gestión ambiental de esta actividad. Sin embargo a la fecha existe una ausencia de desarrollo de estudios técnicos y científicos del parámetro ^{226}Ra por parte de las instituciones y sectores competentes del estado, situación que esta constatada mediante comunicaciones oficiales y que ha justificado la realización de la presente tesis.

Es preciso señalar que los enfoques técnicos trascienden de la minería de uranio y pueden ser tomados en cuenta, cuando el contexto técnico lo exija, para una aplicación en la minería metálica y no metálica en general, como se ha mostrado en las experiencias internacionales discutidas.

39. Es urgente en el país la formulación de un plan de alto impacto de investigaciones científicas sobre la minería de uranio en general y sobre tratamientos de efluentes líquidos de esta minería en particular, a fin de poder contar con los medios tecnológicos que permitan a los ingenieros demostrar la compatibilidad de la tecnósfera con la biósfera en el proceso de desarrollo económico y social del Perú.

BIBLIOGRAFIA

1. INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY - Safety Guide RS-G-1.7
2. IAEA - Human exposure to radioactivity from mining and industrial residues. (de NORM VI - Marruecos) -
3. INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. Naturally Occurring Radioactive Material (NORM VI). VIENNA 2011. Human Exposure To Radioactivity from Mining and Industrial Residues. DB.Chambers, M. Monabbati, A. Garva, G. Feasby, SENES Consultants Limited, Richmond Hill Ontario, Canada.
4. INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. Safety Report Series N° 49. Assessing The Need for Radiation Protection Measures in Work Involving Minerals and Raw Materials. VIENNA 2006.
5. Databases, Central Mining Institute, Katowice, Poland./ MICHALIK, B., SKUBACZ, K., SKOWRONEK, J., MIELNIKOW, A., Statistical analysis of TENORM in Polish industry, Interim report of EU project TENORMHARM, Deliverable No 6 (2003). / Environment 2000. GUS, Warszawa (2000). / GIRCZYS, J., SKOWRONEK, J., ŻRÓDŁOWSKI, B., Spectrometrical analysis of Zn- Pb ores, Zesz. Nauk. Polit. Śl., seria górnictwo, zesz. 122 (749) (1983) (in Polish).
6. INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY IAEA
7. IAEA Safety Glossary. Terminology Used in Nuclear Safety and Radiation Protection. 2007 Edition.
8. CUESTIONES DE FÍSICA. J. AGUILAR/ F.SENENT. pag 404. Editorial Reverté S.A.
9. Una nueva operación de beneficio de uranio usando lixiviación alcalina desde 1981 en Lodeve en Francia en 1981 (donde se requirió de autoclaves) fue en Namibia en la mina Langer Heinrich, cuyas operaciones empezaron en 2006. La principal ventaja de la lixiviación ácida sobre la alcalina es una mayor recuperación de uranio y una más rápida cinética de lixiviación, a menos que altas temperaturas y largo tiempo de residencia sean necesarias.
10. Yacimientos de Minerales Radioactivos, sus Estudios en el Perú.- Ing.Alejandro Freyre V.

11. Referencias Bibliografica de pag: G. M. Milton and W. E. Grummitt, Can. J. Chemistry . 35, 541 (1957).
12. Agency for Toxic Substances and Disease Registry U.S. Public Health Service. TOXICOLOGICAL PROFILE FOR RADIUM
13. Analysis and evaluation of water coming from several uranium processing areas. Instituto de Ingeniería Química y Metalúrgica. Beijing China.
14. ROSA OLIVIA CAÑIZARES-VILLANUEVA Departamento de Biotecnología y Bioingeniería. Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del Instituto Politécnico Nacional. Ave. IPN No. 2508, San Pedro Zacatenco. C. P. 07300. México, D. F.
15. ENVIRONMENTAL PROTECTION SERVICE. CANADA. Removal of Radium -226 from Uranium Mining. Report EPS 3/HA/3. Ottawa. Ontario Canadá.
15. INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY, Almacenamiento de desechos reactivos, Guía de Seguridad N° WS-G-6.1 Vienna 2009.
16. INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. Classification of Radioactive Waste. General Safety Guide N° GSG-1.Vienna 2009
17. INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. The Behaviour of Radium in Waterways and Aquifers. Final Report of the Co-ordinated Research Programme on Source, Distribution, Movement and Deposition of Radium in Inland Waterways and Aquifer. Vienna (1984).
18. INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY, INTERNATIONAL LABOUR OFFICE, Protección Radiológica Ocupacional. Guía de Seguridad. N°RS-G-1-1 . Vienna 2004.
19. INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. Analytical Methodology for the Determination of Radium Isotopes in Environmental Samples. Vienna 2010.
20. INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. Uranium Evaluation and Mining Techniques. Vienna 1980.
21. INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. Uranium Extraction Technology. Vienna 1993.
22. SUBCOMMITTEE ON RADIOCHEMISTRY NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES— NATIONAL RESEARCH COUNCIL. The Radiochemistry of Radium. USA 1964.
23. UNITED NATIONS SCIENTIFIC COMMITTEE ON THE EFFECTS OF ATOMIC RADIATION. Sources and effects of ionizing radiation. New York 2008.
24. INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY, INTERNATIONAL LABOUR OFFICE. Technologies for the treatment of effluents from uranium mines, mills and tailings. Vienna 2002
25. COMMITTEE ON EVALUATION OF EPA GUIDELINES FOR EXPOSURE TO NATURALLY OCCURRING RADIOACTIVE MATERIALS, NATIONAL RESEARCH COUNCIL. Evaluation of Guidelines for Exposures to Technologically Enhanced Naturally Occurring Radioactive Materials. Washington DC 1999.

26. INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. Environmental Contamination from Uranium Production Facilities and their Remediation. Vienna 2005
27. INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. Management of Radioactive Waste from the Mining and Milling of Ores. Safety Guide N° WS-G-1.2. Vienna 2002
28. INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. Terminology Used in Nuclear Safety and Radiation Protection. 2007 Edition. Vienna 2007.
29. INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. Monitoring and Surveillance of Residues from the Mining and Milling of Uranium and Thorium. Vienna 2002.
30. INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY Proceedings series Naturally Occurring Radioactive Material. NORM IV. Vienna 2005
31. INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY Proceedings series Naturally Occurring Radioactive Material. NORM V. Vienna 2007
32. INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY Proceedings series Naturally Occurring Radioactive Material. NORM VI. Vienna 2010
33. INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY, INTERNATIONAL LABOUR OFFICE. Protección radiológica ocupacional en la minería y el tratamiento de las materias primas. Guía de Seguridad N° RS-G-1.6. Vienna 2009.
34. INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. Assessing the Need for Radiation Protection Measures in Work Involving Minerals and Raw Materials. Vienna 2006
35. INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY Safety of Radioactive Waste Disposal. Proceedings of an International Conference. Tokyo 2005.
36. INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. Treatment of liquid effluent from uranium mines and mills. Vienna 2004.
37. INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. Technologies for the treatment of effluents from uranium mines, mills and tailings. Vienna 2002.
38. INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. The Uranium mining remediation exchange group. (UMREG). Selected Papers 1995-2007. Vienna 2011.
39. INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. Establishment of Uranium Mining and Processing Operations in the Context of Sustainable Development. Technical reports. Vienna 2009.
40. WATER QUALITY ASSOCIATION . TECHNICAL PAPER. Radium removal from groundwater by ion exchange resin. Lucius Cole, P.E., Jack Cirrincione. Illinois. USA
41. ECOLOGICAL CHEMISTRY AND ENGINEERING. Institute of Environmental Engineering, Vol 15 N°1 -2008. Częstochowa University of Technology, Treatment of radium-carrying mine waters. Beata JABŁOŃSKA and Jolanta SOBIK-SZOŁTYSEK. Polonia 2008.
42. REVISTA LATINOAMERICANA DE MICROBIOLOGIA. N° 42-2000. Biosorción de metales pesados mediante el uso de biomasa microbiana. Rosa Olivia Cañizares

Villanueva. Departamento de Biotecnología y Bioingeniería. Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del Instituto Politécnico Nacional. México. D.C. 2010

43. INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. Best Practice in Environmental Management of Uranium Mining. Technical reports. Vienna 2010.

44. AUSTRALIAN ATOMIC ENERGY COMMISSION. Wastes and waste management in the uranium fuel cycle for water reactors. J.M. Costello.. 1975.

45. THE CHEMICAL ENGINEERING JOURNAL, 32(1986) B29-B38. Adsorptive Treatment with Microbial Biomass of ^{226}Ra – containing Waste Waters. M. Tsezos, M.H.I.Baird and L.W. Shemilt. Department of Chemical Engineering, McMaster University, Hamilton, Ontario – Canada 1985.

46. DEPARTMENT OF CHEMICAL ENGINEERING. M. Tsezos and D.M. Keller. Adsorption of Radium-226 by Biological Origin Absorbents. McMaster University, Hamilton, Ontario – Canada 1985.

47. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. Determination of radium removal efficiencies in water treatment processes. Williams L. Brinck, P.E. Technical note ORP/TAD-76-5. Office of radiation programs. Kansas City, Missouri. USA 1976.

48. NORTHERN ONTARIO DEVELOPMENT AGREEMENT (NODA). CANADA CENTRE FOR MINERAL AND ENERGY TECHNOLOGY (CANMET). Review of passive systems for treatment of acid mine drainage. Kilborn Inc. Toronto Ontario. Canada. 1996.

49. GUIDELINES FOR CANADIAN DRINKING WATER QUALITY. Radiological Parameters Federal Provincial Territorial Committee on Health and the Environment. Ottawa, Ontario. CANADA 2009.

50. LEY 28028 y REGLAMENTO DE LEY- LEY DE REGULACION DEL USO DE FUENTES DE RADIACION IONIZANTE.

51. DECRETO SUPREMO N° 010 – 2010 MINAM. Aprueban Límites Máximos Permisibles para la Descarga de Efluentes Líquidos de Actividades Mineras-Metalúrgicas. Ministerio del Ambiente 2010.

52. MINISTERIO DE ENERGIA Y MINAS - DIRECCION GENERAL DE ASUNTOS AMBIENTALES. Guía Ambiental para el Manejo de Drenaje Acido de Mina.

53. OFICINA TECNICA DE LA AUTORIDAD NACIONAL –INSTITUTO PERUANO DE ENERGIA NUCLEAR –IPEN – NORMA IR.OOx.2010. Requisitos para la seguridad radiológica en minería e instalaciones de uranio y torio o material sin procesar.

54. INSTITUTO PERUANO DE ENERGIA NUCLEAR. Tratamiento de líquidos lixiviados conteniendo uranio. Genaro Rodriguez. Alvaro Aguirre. Tommy Pretel. Planta de Gestión de Residuos Radioactivos. Facultad de Ingeniería Química y Textil. UNI. 2009

55. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. A System's Guide to the Management of Radioactive Residuals from Drinking Water Treatment Technologies. USA 2006.

56. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. A Regulator's Guide to the Management of Radioactive Residuals from Drinking Water Treatment Technologies. USA 2006.

57. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. Environmental migration of radium and other contaminants present in liquid and solid wastes from the mining and milling of uranium. Vienna 1982.

58. COMISION NACIONAL DE ENERGIA ATOMICA DE ARGENTINA - GERENCIA DE PROTECCION RADIOLOGICA Y SEGURIDAD DIVISION ESTUDIOS AMBIENTALES. Radio 226 en el hombre. Buenos Aires. Argentina 1972.

ANEXOS

ANEXO 1

Figura 2.- Resumen Esquema de proceso de Operación Rabbit Lake

ANEXO 2

**Apectos claves de la Norma IR.00X2010 Requisitos para la Seguridad Radiologica en
Miería e Instalaciones de Uranio o Material Sin Procesar**

Con respecto a **Disposiciones Generales**, se establece:

- Las disposiciones de la norma se aplican para controlar las exposiciones ocupacionales, públicas y ambientales que se originen a partir de operaciones de exploración, laboreo y remoción de mineral; emplazamiento, construcción y operación de una mina o instalación para el procesamiento físico y químico de mineral; y para el cierre o clausura de una mina o instalación de procesamiento. Las actividades de prospección quedan excluidas de la presente norma.
- Las instalaciones de procesamiento donde las concentraciones de uranio y torio y su progenie en el mineral, productos o residuos se consideren como posibles causantes de exposición ocupacional, pública o impacto al ambiente que requieren ser controlados, deben cumplir con lo establecido en la presente norma.
- El desarrollo de las operaciones que se regulan de acuerdo a la presente norma, deberán considerar como criterio fundamental la aplicación del principio de optimización en los programas de protección y seguridad radiológica o en las decisiones relativas a ellos, de modo que se asegure un dosis mínima a los operadores y público, sin superar los límites establecidos en el Reglamento de Seguridad Radiológica
- Para propósito de la norma, las operaciones de minería y procesamiento de materiales sin procesar incluyen cuatro categorías:

Categoría 1. Minerales de uranio y torio.

Categoría 2. Otros materiales sin procesar que contengan niveles superiores a los exentos para concentración de radionucleidos naturales (arenas minerales y materiales fosfatados) o materiales en los que la concentración de radionucleidos naturales ha sido incrementada por procesamiento, para los que se requieren aplicar medidas de protección contra la radiación gamma externa, polvo y radón.

Categoría 3. Materiales sin procesar que no superen los niveles de exención para concentración de radionucleidos naturales pero que requieren programas de protección contra el radón que se origina ocasionalmente en ambientes de trabajo, como en minas subterráneas donde existen altos niveles de radón.

Categoría 4. Otros materiales sin procesar no especificados en los párrafos anteriores.

- El control requerido para las operaciones consideradas en la norma será el siguiente:
 - a) Las operaciones que involucren la minería y procesamiento de mineral de uranio y torio, en la Categoría 1, requieren una licencia
 - b) Las operaciones de la Categoría 2 y 3, que involucren exposiciones a polvo y radiación gamma externa, requieren de registro, excepto que los niveles de exposición sean altos en cuyo caso requerirán de licencia.
 - c) Las operaciones de la Categoría 4 no están sujetos a requerimientos de prácticas y no necesitan licencia ni registro

- La licencia para instalaciones de minería y procesamiento de mineral de uranio y torio considera las siguientes actividades mineras:
 - a) Exploración que involucre exposición a la radiación a niveles mayores a los exentos
 - b) Remoción de mineral radiactivo de un emplazamiento (por ejemplo, para evaluación y prueba metalúrgica) en una cantidad que supere el nivel de exención especificado por la OTAN.
 - c) Excavación y extracción de mineral radiactivo de un emplazamiento, incluyendo una mina de prueba, para evaluación o delineación de la mena;

- d) Emplazamiento, construcción u operación de una mina o instalación de procesamiento;
 - e) Cierre de una mina o instalación de procesamiento;
 - f) Gestión de desechos radiactivos.
-
- El material natural que contenga uranio o torio y que tengan actividad específica menor a 1Bq/g queda excluido de la aplicación de la presente norma.
 - Los concentrados mena o de mineral de las series del uranio o torio cuya actividad específica es menor que 1 Bq/g, están excluidos de control
 - Todo peticionario de derechos mineros o cualquier persona natural o jurídica que tenga información de la existencia de yacimientos de minerales radiactivos, debe notificarlo a la OTAN en un plazo no mayor a treinta (30) días desde su hallazgo. La notificación debe contener la ubicación geográfica del sitio, localización en coordenadas UTM, cantidad, calidad, ley del mineral y otras características que faciliten su identificación.

Con respecto a **Vigilancia ambiental**, se establece:

- El titular de la licencia debe contar con un programa de vigilancia del ambiente que permita medir las concentraciones de material radiactivo en los componentes ambientales representativos y vigilar que no superen los límites establecidos en el Reglamento de Seguridad Radiológica, así como para efectuar medidas correctivas si estos valores son superados, de acuerdo a lo siguiente:
 - a) Previamente a la realización de actividades de exploración que impliquen modificación mayor de la condición natural en que se encuentra el área, se deberá efectuar un estudio de los componentes ambientales del entorno a fin de contar con una línea de base radiológica ambiental previa y los posibles impactos. Estos estudios deben extenderse también durante los

trabajos de exploración y luego de haberse finalizado esta etapa. Los estudios de línea de base, efectuados como mínimo durante tres años, deben incluir al menos el análisis de calidad del aire, agua superficial y subterránea, sedimentos, suelos, flora y fauna, organismos acuáticos y terrestres. Se debe contar con un registro fotográfico del lugar y la zona de influencia.

b) El estudio de línea base incluirá una evaluación completa de todos los metales en algunas muestras, principalmente agua, pero focalizado en los radionucleidos significantes y elementos estables del mineral. Los siguientes radionucleidos y elementos serán analizados: Uranio total, Torio 230, Ra-226, Pb-210, Po-210 y Vanadio, Arsénico, Níquel, Selenio, Fierro, Bario, Cadmio, Cobre y Molibdeno así como los iones principales, carbonato, amonio, sulfato, cloruros y nitratos. Se deberá de incluir medida de radiación alfa total en agua.

c) Durante la construcción y operación de una mina de uranio, deberá implementarse un programa de monitoreo ambiental para evaluar todos los componentes ambientales y analizar el ambiente del emplazamiento comparado con la línea base de datos ambientales presentados en la solicitud y para los impactos ambientales proyectados de la instalación u operación.

d) El titular de la licencia remitirá el programa de monitoreo ambiental a la OTAN para su aprobación. La OTAN puede consultar a la población de la localidad antes de aprobar el programa.

e) El programa de monitoreo ambiental incluirá, como mínimo, una evaluación:

- Geográfica: Se determinará y evaluará cualquier cambio en la propiedad del área y uso de área dentro de los 9 km alrededor de la mina o instalación de procesamiento.
- Demográfica y sociológica: Se evaluará cualquier cambio en la población y viviendas más cercanas, así como los efectos de la instalación u operación en los servicios públicos, características demográficas y estado económico de las comunidades cercanas a la mina
- Recursos históricos y culturales: Se determinará cualquier cambio, atribuible a la operación de la mina o instalación de procesamiento, en el estado de cualquier recurso descrito en la solicitud.
- Meteorológica: Se monitorearán los parámetros ambientales necesarios para evaluar los impactos ambientales de la operación de la mina o instalación de procesamiento, como la velocidad y dirección del viento.
- Hidrológica: Se monitorearán las fuentes de agua superficial y subterránea para determinar los impactos de la mina o planta de procesamiento en las fuentes de agua.
- Geológica: Se deberá identificar cualquier descubrimiento geológico significativo y sus impactos potenciales a la operación de la instalación.
- Sismológica: Se identificará terremotos cercanos por ubicación e intensidad, para establecer nivel de riesgo sísmico para el emplazamiento.
- Ecológica: Se mantendrá un programa para identificar cambios en la línea de base ecológica y determinar la extensión a la cual la mina o instalación de procesamiento es responsable de esos cambios.

- Radiológica: Se conducirá un programa de monitoreo diseñado para identificar impactos ambientales y permitir evaluaciones de dosis de cualquier población vecinas a la mina o instalación de procesamiento.
- Química: Se mantendrá un programa de monitoreo para evaluar los impactos del proyecto de materiales no radiológicos (elementos químicos no radiactivos) en el ambiente incluyendo efectos de bio acumulación o biológicos.

Con respecto a **Desechos radiactivos**, la norma establece:

- a) El titular de la actividad minera sujeta a la regulación deberá prever y aplicar medidas apropiadas para tratar y gestionar los desechos que contengan material radiactivo en exceso de las concentraciones exentas, según lo fije la OTAN, tanto durante la fase de operación como en la etapa posterior al cierre tanto de mina como de instalación de tratamiento.
- b) La seguridad de la gestión de los desechos producidos en la minería del uranio o torio deben considerar el emplazamiento, la construcción, la operación y el cierre de la misma. Estas fases forman parte de los requisitos exigidos para llevar a cabo las actividades de minería.
- c) En la fase de operación, la gestión de los desechos será efectuada de forma que las dosis en operadores y en el público estén optimizadas, con la finalidad de no superar los límites de dosis establecidos en el Reglamento de Seguridad Radiológica.
- d) La propuesta para la gestión de los desechos debe asegurar que, luego del cierre de la mina o instalación de tratamiento, las dosis en las mismas no excedan de 0,3 mSv por año y se encuentren restringidos a un valor de riesgo de 10^{-5} por año.

e) El diseño de la instalación para la gestión de los residuos debe ser efectuado de modo que minimice el control institucional de la misma.

f) La instalación para la gestión de los desechos debe considerar, en su diseño las posibles interacciones de tipo no radiológico que podrían afectar su operación y cierre seguro, como son las características físicas y químicas del desecho, el uso de agentes neutralizantes, barreras artificiales y su confiabilidad, longevidad y durabilidad.

g) En la evaluación de la posible liberación futura de los desechos gestionados en la instalación deberá tomarse en cuenta los factores antropogénicos como también los de origen natural.

h) Debe desarrollarse e implementarse un programa de vigilancia radiológica, aprobado por la OTAN, durante todas las etapas de la actividad con el fin de asegurar que se cumplan con las regulaciones, autorizaciones de descargas y los procedimientos.

Una normativa del año 2010, el **Decreto Supremo 010-2010 del Ministerio del Ambiente, “Aprueban Límites Máximos Permisibles para la Descarga de Efluentes Líquidos de Actividades Minero Metalúrgicas”**, en su Tercera Disposición Complementaria precisa que en el plazo de dos años, el Ministerio del Ambiente en Coordinación con el Ministerio de Energía y Minas, evaluará la necesidad de establecer nuevos Límites Máximos Permisibles para diversos parámetros, entre ellos Ra 226.

Esta disposición a la luz de los proyectos de minería de uranio en el Perú, ha sido generada para la gestión ambiental de esta actividad. Ante la ausencia de desarrollo de estudios de este parámetro por parte de las instituciones y sectores competentes del estado, constatados con cartas oficiales, ha impulsado a la necesidad de realizar la presente investigación. Es preciso señalar que los enfoques técnicos trasciendes de la minería de uranio y pueden ser tomados en cuenta cuando el contexto técnico lo exija para

una aplicación en la minería metálica y no metálica en general, como se ha mostrado en las experiencias internacionales discutidas.

ANEXO 3

Figura 18.- Esquema de Flujo de Proceso Simplificado.






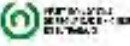
Figura 18 a.- Sistema Químico Auxiliar Simplificado.

Figura 18 b.- Plano de Planta Tipico.

ANEXO 4

MSDS DE CLORURO BARIO – BaCl₂

Fichas Internacionales de Seguridad Química

CLORURO DE BARIO			ICSC: 0614 Octubre 1999
CAS: RTECS: NU: CE Índice Anexo I: CE / EINECS:	10361-37-2 C08750000 1564 056-004-00-8 233-788-1	BaCl₂ Masa molecular: 208,27	
TIPO DE PELIGRO / EXPOSICIÓN	PELIGROS AGUDOS / SÍNTOMAS	PREVENCIÓN	PRIMEROS AUXILIOS / LUCHA CONTRA INCENDIOS
INCENDIO	No combustible. En caso de incendio se desprenden humos (o gases) tóxicos e irritantes.		En caso de incendio en el entorno: usar un medio de extinción adecuado.
EXPLOSIÓN			
EXPOSICIÓN		¡EVITAR LA DISPERSIÓN DEL POLVO! ¡HIGIENE ESTRICTA!	
Inhalación	Tos. Dolor de garganta. Ver Ingestión.	Ventilación (no si es polvo), extracción localizada o protección respiratoria.	Aire limpio, reposo. Respiración artificial si estuviera indicada. Proporcionar asistencia médica.
Piel	Enrojecimiento. Dolor.	Guantes de protección.	Quitar las ropas contaminadas. Aclarar la piel con agua abundante o ducharse.
Ojos	Enrojecimiento. Dolor.	Gafas de protección de seguridad o protección ocular combinada con protección respiratoria.	Enjuagar con agua abundante durante varios minutos (quitar las lentes de contacto si puede hacerse con facilidad), después proporcionar asistencia médica.
Ingestión	Calambres abdominales. Convulsiones. Embotamiento. Pérdida del conocimiento. Vómitos.	No comer, ni beber, ni fumar durante el trabajo. Lavarse las manos antes de comer.	Provocar el vómito (¡ÚNICAMENTE EN PERSONAS CONSCIENTES!). Reposo. Proporcionar asistencia médica.
DERRAMES Y FUGAS		ENVASADO Y ETIQUETADO	
Protección personal: filtro para partículas adaptado a la concentración de la sustancia en aire. Barrer la sustancia derramada e introducirla en un recipiente precintable; si fuera necesario, humedecer el polvo para evitar su dispersión. Recoger cuidadosamente el residuo, trasladarlo a continuación a un lugar seguro. NO permitir que este producto químico se incorpore al ambiente.		No transportar con alimentos y piensos. Clasificación UE Símbolo: T R: 20-25 S: (1/2)-45 Clasificación NU Clasificación de Peligros NU: 6.1 Grupo de Envasado NU: III	
RESPUESTA DE EMERGENCIA		ALMACENAMIENTO	
Ficha de Emergencia de Transporte (Transport Emergency Card): TEC (R)-61S1564-III o 61GT5-III.		Separado de alimentos y piensos. Almacenar en un área sin acceso a desagües o alcantarillas.	
Preparada en el Contexto de Cooperación entre el IPCS y la Comisión Europea © CE, IPCS, 2005			
IPCS International Programme on Chemical Safety			  

VÉASE INFORMACIÓN IMPORTANTE AL DORSO

Fichas Internacionales de Seguridad Química

COLORURO DE BARIO		ICSC: 0614
DATOS IMPORTANTES		
<p>ESTADO FÍSICO; ASPECTO Cristales incoloros e inodoros.</p> <p>LÍMITES DE EXPOSICIÓN TLV: (como Ba) 0,5 mg/m³ como TWA; A4 (no clasificable como cancerígeno humano) (ACGIH 2004). LEP UE: (como Ba) 0,5 mg/m³ como TWA (EU 2006).</p>	<p>VÍAS DE EXPOSICIÓN La sustancia se puede absorber por inhalación del aerosol y por ingestión.</p> <p>RIESGO DE INHALACIÓN La evaporación a 20°C es despreciable; sin embargo, se puede alcanzar rápidamente una concentración nociva de partículas en el aire cuando se dispersa.</p> <p>EFECTOS DE EXPOSICIÓN DE CORTA DURACIÓN La sustancia irrita los ojos, la piel y el tracto respiratorio. La sustancia puede afectar al sistema nervioso. La exposición podría causar hipocalcemia, dando lugar a alteraciones cardíacas y de sínderes musculares. La exposición puede producir la muerte.</p>	
PROPIEDADES FÍSICAS		
<p>Punto de ebullición: 1560°C Punto de fusión: 960°C Densidad: 3,9 g/cm³</p> <p>Solubilidad en agua, g/100 ml: 36 (elevada)</p>		
DATOS AMBIENTALES		
<p>La sustancia es nociva para los organismos acuáticos.</p>		
NOTAS		
<p>En caso de envenenamiento con esta sustancia es necesario realizar un tratamiento específico; así como disponer de los medios adecuados junto a las instrucciones correspondientes. Esta ficha ha sido parcialmente actualizada en octubre de 2005: ver Límites de exposición, Respuesta de Emergencia. Esta ficha ha sido parcialmente actualizada en abril de 2010: ver Límites de exposición, Derames y fugas, Almacenamiento.</p>		
INFORMACIÓN ADICIONAL		
<p>Límites de exposición profesional (INSHT 2011): VLA-ED: (como Bario) 0,5 mg/m³</p>		
NOTA LEGAL	<p>Esta ficha contiene la opinión colectiva del Comité Internacional de Expertos del IPCS y es independiente de requisitos legales. Su posible uso no es responsabilidad de la CE, el IPCS, sus representantes o el INSHT, autor de la versión española.</p>	
© IPCS, CE 2005		

ANEXO 5

**Registro de etapas relevantes involucradas en los procesos estudiados de remoción
de radio**
