



**POLITÉCNICA**

UNIVERSIDAD  
POLITÉCNICA  
DE MADRID



ESCUELA TÉCNICA  
SUPERIOR DE INGENIEROS  
DE MINAS Y ENERGÍA

UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE MADRID  
ESCUELA TÉCNICA SUPERIOR DE INGENIEROS DE  
MINAS Y ENERGÍA

**GRADO EN INGENIERÍA DE LA ENERGÍA**

TECNOLOGÍAS ENERGETICAS  
(ETSI INDUSTRIALES)

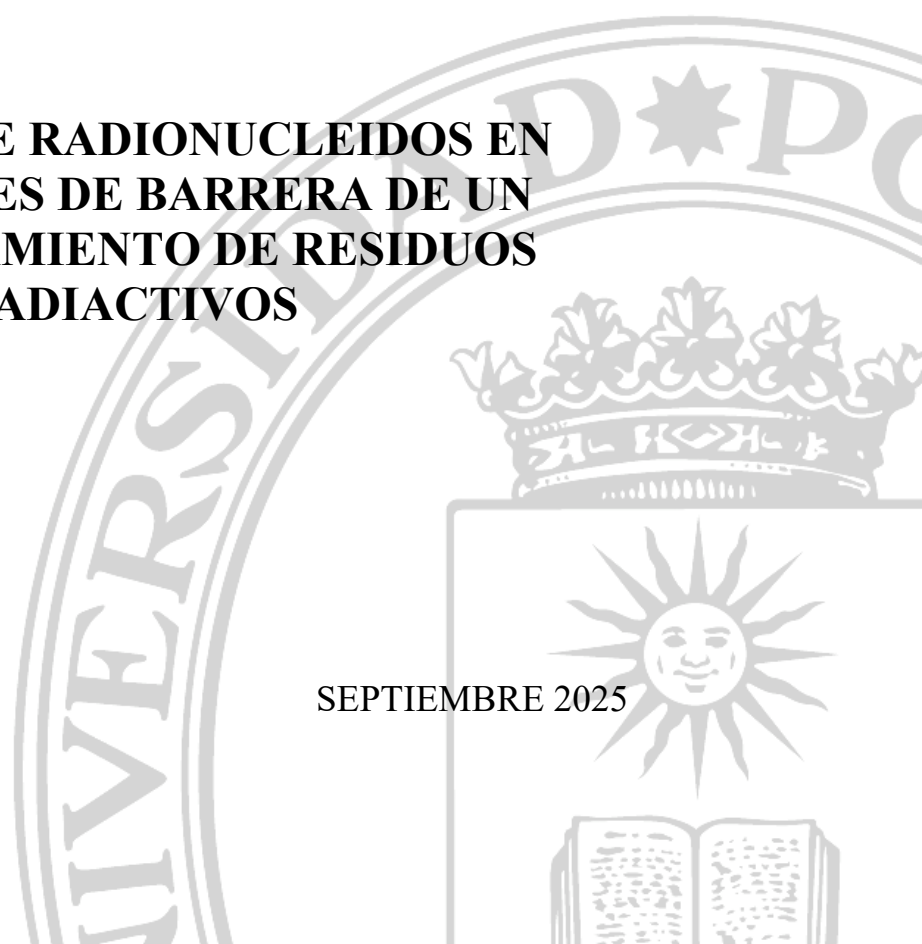
**PROYECTO DE FIN DE GRADO**

**DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA ENERGÉTICA**

**DIFUSIÓN DE RADIONUCLEIDOS EN  
MATERIALES DE BARRERA DE UN  
ALMACENAMIENTO DE RESIDUOS  
RADIATIVOS**

ZHICHENG FENG

SEPTIEMBRE 2025







POLITÉCNICA

UNIVERSIDAD  
POLITÉCNICA  
DE MADRID



ESCUELA TÉCNICA  
SUPERIOR DE INGENIEROS  
DE MINAS Y ENERGÍA

# ESCUELA TÉCNICA SUPERIOR DE INGENIEROS DE MINAS Y ENERGÍA

## **Difusión de radionucleidos en materiales de barrera de un almacenamiento de residuos radiactivos**

Realizado por

**Zhicheng Feng**

Dirigido por

**Miguel García Gutiérrez, CIEMAT**

y

**Eduardo Gallego Díaz. Dep. Ingeniería Energética (N)**



*"La vida no es fácil, para ninguno de nosotros. Pero... ¡qué importa! Hay que perseverar y, sobre todo, tener confianza en uno mismo. Hay que sentirse dotado para realizar algo y ese algo hay que alcanzarlo, cueste lo que cueste"*

***Marie Curie***



## **Agradecimientos**

En primer lugar, quiero expresar mi profunda gratitud a Miguel García Gutiérrez mi tutor de CIEMAT por haberme dado la gran oportunidad de poder realizar el TFG sobre este tema tan importante e interesante dentro del mundo nuclear y ampliar mi conocimiento sobre el sector. Y todo el tiempo que ha dedicado a enseñarme y ayudarme con todo lo que he necesitado para llevar a cabo este proyecto con toda la paciencia y disposición que ha tenido hacia mí.

También quiero agradecer a mis compañeros de laboratorio Manuel Mingarro, Jesús Morejón y Petri Gil con los que he formado equipo durante este tiempo y la ayuda que me han proporcionado en el laboratorio para que el proyecto se haya desarrollado con éxito.

Además, mi tutor académico Eduardo Gallego por haberme acompañado durante todo estos meses y la preocupación que ha tenido para que salga bien dicho proyecto también agradezco a la cátedra GODED por la financiación del TFG.

Finalmente quiero agradecer a mi familia y amigos por su constante apoyo emocional y motivación durante este proceso.



# INDICE GENERAL

ÍNDICE DE FIGURAS .....	VII
ÍNDICE DE TABLAS .....	XI
LISTA DE ACRÓNIMOS .....	XIII
RESUMEN.....	XV
ABSTRACT .....	XV
DOCUMENTO 1. MEMORIA .....	1
1 INTRODUCCIÓN .....	3
2 OBJETIVO Y ALCANCE.....	5
3 FUNDAMENTOS TEÓRICOS .....	7
3.1 GESTIÓN DE LOS RESIDUOS RADIATIVOS .....	7
3.1.1 Gestión de los residuos radiactivos de media y baja actividad .....	7
3.1.2 Gestión de los residuos de alta actividad .....	9
3.2 LA DESINTEGRACIÓN RADIATIVA.....	10
3.3 CONTADORES DE RADIATIVIDAD .....	11
3.3.1 Contaje por centelleo líquido (LSC, Liquid Scintillation Counting) .....	13
3.3.2 Detector de centelleo sólido: NaI (TI).....	14
4 TRANSPORTE POR DIFUSIÓN EN UN MEDIO POROSO.....	15
5 SOLUCIONES ANALÍTICAS SELECCIONADAS .....	19
5.1 G.J. MORIDIS (1998, 1999) .....	19
5.2 M. TAKEDA ET AL. (2008) .....	20
5.3 T.V. BHARAT (2009, 2013) .....	22
6 EXPERIMENTOS DE DIFUSIÓN.....	25
6.1 MATERIALES .....	25
6.2 AGUA DE EQUILIBRIO .....	27
6.3 TRAZADORES .....	28
6.4 METODOLOGÍA DEL ENSAYO DE DIFUSIÓN TDV .....	29
6.5 RESULTADOS EXPERIMENTALES.....	31
6.5.1 Resultados de los ensayos con HTO .....	31
6.5.2 Resultados de los ensayos con <sup>36</sup> Cl.....	32
6.5.3 Resultados de los ensayos con <sup>85</sup> Sr .....	34
7 DESARROLLO DEL CÓDIGO .....	37
7.1 CALIBRACIÓN DE LAS SOLUCIONES ANALÍTICAS.....	37

7.1.1	Calibrado de la solución semianálítica de G. Moridis .....	37
7.1.2	Calibrado de la solución de Takeda.....	38
7.1.3	Calibrado de la solución de Bharat (2013).....	40
7.2	FUNCIONAMIENTO DEL CÓDIGO .....	42
7.2.1	Ajuste de los resultados experimentales. Problema inverso .....	45
7.2.2	Influencia de algunos parámetros.....	48
7.3	COMPROBACIÓN DE LAS SOLUCIONES ANALÍTICAS .....	50
8	AJUSTE DE LOS RESULTADOS EXPERIMENTALES .....	57
8.1	AJUSTE DE LOS RESULTADOS DE LOS ENSAYOS CON HTO .....	57
8.2	AJUSTE DE LOS RESULTADOS DE LOS ENSAYOS CON <sup>36</sup> CL.....	60
8.3	AJUSTE DE LOS RESULTADOS DE LOS ENSAYOS CON <sup>85</sup> SR .....	62
8.4	DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS .....	65
9	CONCLUSIONES .....	67
10	BIBLIOGRAFÍA.....	69
	DOCUMENTO 2. ESTUDIO ECONÓMICO .....	73
	ESTUDIO ECONÓMICO.....	75
	DOCUMENTO 3. ANEXO.....	77
	ANEXO I: TRABAJO PRESENTADO A LA REUNIÓN ANUAL DE LA SOCIEDAD NUCLEAR ESPAÑOLA (2023) .....	79
	ANEXO II: CÓDIGO DEL PROGRAMA EN MATLAB.....	87

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Clasificación de los residuos radiactivos. [5] .....	7
Figura 2: Bidón acondicionado con cemento (izquierda.). Celda de almacenamiento de contenedores (derecha.). [7] .....	8
Figura 3: Esquema del almacenamiento de RMBA del C.A. de El Cabril mostrando las barreras utilizadas. [5] .....	8
Figura 4: Sistema de barreras múltiple de un AGP. [8] .....	9
Figura 5: Tipos de radiación. [9] .....	10
Figura 6: Radiación alfa. [9] .....	10
Figura 7: Radiación beta. [9] .....	11
Figura 8: Rayos X y gamma. [9] .....	11
Figura 9: Esquema de un detector de centelleo. [11] .....	12
Figura 10: Contador LSC Tri-Carb 4910TR. ....	13
Figura 11: Contador Cobra II 5003 de Packard.....	14
Figura 12: Arcilla original y arcilla molida y tamizada a < 1 mm. ....	25
Figura 13: Prensa hidráulica y anillo de acero con la bentonita compactada. ....	26
Figura 14: Celda de difusión montada (izquierda) y desmontada (derecha).....	27
Figura 15: Espectro de HTO (izquierda). Espectro de <sup>36</sup> Cl (derecha).....	28
Figura 16: Espectro de <sup>85</sup> Sr.....	29
Figura 17: Esquema de un ensayo TDV. ....	30
Figura 18: Fotografía del montaje experimental de los ensayos TDV. ....	30
Figura 19: Evolución de la concentración de HTO en los depósitos IN y OUT. 1 <sup>er</sup> ensayo. ...	31
Figura 20: Evolución de la concentración de HTO en los depósitos IN y OUT. 2 <sup>o</sup> ensayo. ....	32
Figura 21: Evolución de la concentración de <sup>36</sup> Cl en los depósitos IN y OUT. 1 <sup>er</sup> ensayo.....	33
Figura 22: Evolución de la concentración de <sup>36</sup> Cl en los depósitos IN y OUT. 2 <sup>o</sup> ensayo.....	33
Figura 23: Evolución de la concentración de <sup>85</sup> Sr en los depósitos IN y OUT. 1 <sup>er</sup> ensayo. ....	34

Figura 24: Evolución de la concentración de $^{85}\text{Sr}$ en los depósitos IN y OUT. 2º ensayo.....	35
Figura 25: Evolución de la concentración de $^{85}\text{Sr}$ en los depósitos IN y OUT. 3º ensayo.....	35
Figura 26: Evolución de la concentración de $^{85}\text{Sr}$ en los depósitos IN y OUT. 4º ensayo.....	36
Figura 27: Evolución de las concentraciones de los depósitos IN y OUT utilizando el programa de Moridis y el código en Matlab.....	38
Figura 28: Evolución de la concentración en el depósito IN presentada por Takeda y la obtenida con el código. ....	39
Figura 29: Evolución de las concentraciones en los depósitos IN y OUT presentada por Bharat y la obtenida con el código.....	41
Figura 30: Pantalla inicial de la App. ....	43
Figura 31: Evolución de los depósitos, según la solución de Bharat y los datos introducidos.	43
Figura 32: Solicitud del fichero de entrada de datos para el código de Moridis. Se teclea el nombre del fichero, por defecto “input.dat”.....	44
Figura 33: Final de la ejecución del programa de Moridis. Se ha creado un fichero con la evolución de las concentraciones. ....	44
Figura 34: Plot mostrando la evolución de los depósitos IN y OUT obtenido con la solución de G. Moridis. ....	45
Figura 35: Selección del fichero de datos de entrada para el problema inverso. ....	46
Figura 36: Formato de los datos en el fichero de entrada de resultados experimentales. ....	46
Figura 37: Ajuste de los resultados experimentales realizado por mínimos cuadrados. ....	47
Figura 38: Ejemplo de ajuste de los resultados experimentales con $K_d = 0$ .....	48
Figura 39: Evolución de las concentraciones en los depósitos IN y OUT en función de la porosidad, con $D_e = 1 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ , $K_d = 0$ .....	49
Figura 40: Efecto del $D_e$ sobre las concentraciones en los depósitos In y OUT. Porosidad 25%, $K_d = 0$ . ....	49
Figura 41: Importancia del $K_d$ en la evolución de las concentraciones. $D_e = 1 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$ , Porosidad 50 %.....	50
Figura 42: Resultados de las soluciones analíticas obtenidos con los valores de la .....	51

Figura 43: Resultados de las soluciones analíticas considerando un $K_d=7.692$ para la solución de Moridis. ....	52
Figura 44: Influencia del número de raíces utilizadas en la evolución de las concentraciones en el depósito IN. $D_e = 1 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ . Solución de Bharat. ....	54
Figura 45: Influencia del número de raíces utilizadas en la evolución de las concentraciones en el depósito IN. $D_e = 1 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$ . Solución de Bharat. ....	54
Figura 46: Influencia del número de raíces utilizadas en la evolución de las concentraciones en el depósito IN. $D_e = 1 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ . Solución de Bharat. ....	55
Figura 47: Influencia del número de raíces utilizadas en la evolución de las concentraciones en el depósito IN. $D_e = 1 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$ con $K_d = 1000 \text{ mL/g}$ . Solución de Bharat. ....	55
Figura 48: Influencia del número de raíces utilizadas en la evolución de las concentraciones en el depósito IN. $D_e = 1 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$ , $K_d = 1000 \text{ mL/g}$ . Solución de Takeda. ....	56
Figura 49: Ajuste de los resultados experimentales del ensayo HTO-1. Solución de Bharat ..	58
Figura 50: Ajuste de los resultados experimentales del ensayo HTO-1. Solución de Takeda .	58
Figura 51: Ajuste de los resultados experimentales del ensayo HTO-1.....	59
Figura 52: Ajuste de los resultados experimentales del ensayo HTO-2.....	59
Figura 53: Ajuste de los resultados experimentales considerando únicamente los resultados del depósito OUT. ....	60
Figura 54: Ajuste de los resultados experimentales del ensayo $^{36}\text{Cl}$ -3. ....	61
Figura 55: Ajuste de los resultados experimentales del ensayo $^{36}\text{Cl}$ -4. ....	61
Figura 56: Ajuste de los resultados experimentales del ensayo $^{85}\text{Sr}$ -5.....	62
Figura 57: Ajuste de los resultados experimentales del ensayo $^{85}\text{Sr}$ -6.....	63
Figura 58: Ajuste de los resultados experimentales del ensayo $^{85}\text{Sr}$ -7.....	63
Figura 59: Ajuste de los resultados experimentales del ensayo $^{85}\text{Sr}$ -8.....	64



## ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1: Composición química del agua de poro de la bentonita FEBEX. (mol/L). [28].....	27
Tabla 2: Datos y equivalencias para el calibrado de la solución analítica de Moridis. ....	38
Tabla 3: Datos y equivalencias para el calibrado de la solución analítica de Takeda. ....	39
Tabla 4: Datos y equivalencias para el calibrado de la solución analítica de Bharat. ....	40
Tabla 5: Datos de la Tabla 4.3b de la Tesis de Bharat y resultados obtenidos con el código...	41
Tabla 6: Parámetros estándar para la comparación de las soluciones analíticas. ....	50
Tabla 7: Coeficiente de difusión efectivo, $D_e$ ( $m^2/s$ ), del HTO para cada solución analítica...	59
Tabla 8: Coeficiente de difusión efectivo, $D_e$ ( $m^2/s$ ), del $^{36}Cl$ para cada solución analítica ....	62
Tabla 9: Coeficiente de difusión efectivo, $D_e$ ( $m^2/s$ ), del $^{85}Sr$ para cada solución analítica ....	64
Tabla 10: Coeficiente de distribución, $K_d$ (mL/g), del $^{85}Sr$ para cada solución analítica .....	64
Tabla 11: Presupuesto del proyecto .....	75



## **LISTA DE ACRÓNIMOS**

AGP: Almacenamiento Geológico Profundo

ASTM: American Society for Testing and Materials

C.A. El Cabril: Centro de Almacenamiento de El Cabril (Córdoba)

CCNN: Centrales nucleares

COx: Callovo-Oxfordian Clay

Enresa: Empresa Nacional de Residuos Radiactiva, S.A.

FEBEX: Full-scale Engineered Barriers EXperiment

HTO: Tritio

IAEA: International Atomic Energy Agency

LBNL: Lawrence Berkeley National Laboratory

LSC: Liquid Scintillation Counting

OIEA: Organismo Internacional de Energía Atómica

OPA: Opalinus Clay

RAA: Residuos de Alta Actividad

RBBA: Residuos de Muy Baja Actividad

RMBA: Residuos de Media y Baja Actividad

TD: Through-diffusion

TDC: Through-diffusion con gradiente de concentración constante

TDV: Through-diffusion con gradiente de concentración variable

VC: Concentración variable



## Resumen

La barrera de ingeniería de un almacenamiento de residuos radiactivos está formada por arcilla compactada. El transporte de los radionucleidos en este medio poroso se produce únicamente por difusión, retardada por la adsorción sobre la arcilla de los radionucleidos. Los estudios de seguridad de un almacenamiento de residuos radiactivos precisan, para los cálculos de la evolución del comportamiento del repositorio, la información de los coeficientes de difusión y la capacidad de adsorción (coeficiente de distribución) que los diferentes radionucleidos presentan en la arcilla.

Se han realizado ensayos de difusión con HTO,  $^{36}\text{Cl}$  y  $^{85}\text{Sr}$ , sobre la arcilla de referencia española, la bentonita FEBEX. El HTO y el  $\text{Cl}^-$  son conservativos, no se adsorben. El HTO nos muestra cómo se mueve el agua a través de la bentonita compactada. El cloro, como cloruro en solución, presenta exclusión aniónica en su difusión a través de la arcilla (con una carga negativa inherente), es decir, no toda la porosidad del medio es accesible a su transporte. El estroncio,  $\text{Sr}^{2+}$ , catión en solución, presenta adsorción sobre la arcilla.

Para los ensayos de difusión se ha utilizado un método con gradiente de concentración variable, y los resultados experimentales se han ajustado mediante tres soluciones analíticas obtenidas en la literatura científica. Se han analizado las aproximaciones y limitaciones de cada solución y se ha escrito un código en Matlab. El código permite el análisis del proceso difusivo modificando los diferentes parámetros involucrados, y la obtención del coeficiente de difusión y de distribución a partir de los datos experimentales.

## Abstract

The engineering barrier of a radioactive waste repository is composed of compacted clay. The transport of radionuclides in this porous medium occurs solely by diffusion, delayed by the adsorption of radionuclides onto the clay. Safety studies of a radioactive waste repository require information on the diffusion coefficients and adsorption capacity (distribution coefficient) of different radionuclides in clay, to calculate the evolution of repository behaviour.

Diffusion tests have been conducted using HTO,  $^{36}\text{Cl}$ , and  $^{85}\text{Sr}$  on the Spanish reference clay, FEBEX bentonite. HTO and  $\text{Cl}^-$  are conservative, exhibiting no adsorption. HTO illustrates the movement of water through compacted bentonite. Chlorine, as chloride in solution, undergoes anionic exclusion during its diffusion through the clay (due to its inherent negative charge), meaning that not all porosity of the medium is accessible for its transport. Strontium,  $\text{Sr}^{2+}$ , as a cation in solution, experiences adsorption onto the clay.

A diffusion test method with variable concentration gradient has been employed, and the experimental results have been adjusted using three analytical solutions obtained from scientific literature. The approximations and limitations of each solution have been analysed, and a code has been developed in Matlab. This code enables the analysis of the diffusion process by modifying different involved parameters, and the determination of diffusion and distribution coefficients from the experimental data.



**DIFUSIÓN DE RADIONUCLEIDOS EN MATERIALES DE BARRERA  
DE UN ALMACENAMIENTO DE RESIDUOS RADIATIVOS**

**DOCUMENTO 1. MEMORIA**



# 1 Introducción

La fisión nuclear es un proceso que implica la división de un núcleo atómico en fragmentos más pequeños, liberando energía en forma de calor y radiación. Este proceso genera residuos radiactivos, que junto con los de investigación, medicina e industrial deben gestionarse adecuadamente, pues tienen efectos negativos en la salud humana y en el medioambiente.

Los residuos radiactivos pueden clasificarse según su actividad y su periodo de semidesintegración en tres categorías: residuos de baja, media y alta actividad. Esta clasificación permite determinar su tipo de almacenamiento. Así, los residuos de baja y media actividad se almacenan en superficie, mientras que para los residuos de alta actividad (los procedentes de las centrales nucleares) la opción de almacenamiento internacionalmente reconocida es el Almacenamiento Geológico Profundo (AGP).

El almacenamiento en un AGP tiene como objetivo proporcionar una solución permanente a la gestión de residuos radiactivos. Sin embargo, algunos países están considerando la posibilidad, en algún momento, de recuperar dichos residuos, ya sea por su valor o por haber encontrado un nuevo uso. [1]

El 95 % de los residuos radiactivos son de baja (o muy baja) y media actividad, es decir, tienen una actividad moderada, no generan calor y contienen isótopos con periodo de semidesintegración menor a 30 años. El 5 % restante son residuos de alta actividad y fundamentalmente provienen del combustible gastado en las centrales nucleares (CCNN). [2]

En España, el almacenamiento de El Cabril (Córdoba) gestiona los residuos de baja, muy baja y media actividad. Los residuos de alta actividad se almacenan actualmente en las centrales nucleares, inicialmente en las piscinas para su refrigeración y posteriormente en contenedores de acero y cemento. Enresa, la empresa de gestión de residuos radiactivos de España, ha realizado estudios muy avanzados sobre dos formaciones geológicas consideradas adecuadas para la instalación de un AGP: rocas cristalinas [3] y rocas sedimentarias. [4]

La seguridad de un almacenamiento de residuos radiactivos requiere gran cantidad de estudios. Después de una caracterización exhaustiva de la roca huésped, hay que comprender el comportamiento fisicoquímico y la posible evolución de los residuos dentro del depósito, y como pueden afectar al entorno, hay que identificar la posibilidad de que los radionucleidos puedan migrar a través de las aguas subterráneas, estudiar las vías y la cinética de este transporte, y además considerar el comportamiento del AGP durante grandes escalas de tiempo. Todos estos trabajos quedan recogidos en lo que se denomina Evaluación del Comportamiento del AGP.



## 2 Objetivo y alcance

El trabajo experimental ha consistido en la realización de ensayos de difusión utilizando tres trazadores radiactivos, HTO (tritio),  $^{36}\text{Cl}$  y  $^{85}\text{Sr}$  a través de bentonita FEBEX compactada, arcilla de referencia en el AGP español. El tritio, neutro, es un trazador conservativo, no se adsorbe sobre el medio y nos indicará cómo se mueve el agua. El cloro se presenta como cloruro en el agua, es por tanto un anión, conservativo, pero sujeto a el fenómeno de exclusión aniónica al atravesar la bentonita. El estroncio, es un catión en solución con capacidad de sorción sobre la arcilla. Se ha seleccionado una metodología experimental denominada TDV (Through-Diffusion with Variable Concentration). Para la obtención del coeficiente de difusión, los resultados experimentales se han ajustado utilizando tres soluciones analíticas propuestas en la literatura científica. Se han analizado las soluciones, y comprobado que difieren en la estimación del coeficiente de difusión.

Para realizar los ensayos ha sido preciso montar las celdas de difusión, compactar la bentonita, obtener el agua de equilibrio para la saturación de la muestra y montar todo el dispositivo experimental. Para medir la actividad de las muestras que se recogían periódicamente, se ha aprendido el manejo de los contadores de trazadores emisores beta y gamma.

Para poder realizar los ajustes se ha preparado un código en Matlab. Con este código, además de disponer de una herramienta que permite ajustar y analizar los resultados experimentales, es posible analizar la influencia de parámetros como son la porosidad y el coeficiente de distribución, producen en la difusión.

La realización de ensayos con material radiactivo me ha exigido seguir un curso sobre Protección Radiológica y Funcionamiento de Instalaciones Radiactivas (focalizado en la IR-08 donde se hizo el trabajo de investigación), ser clasificado como trabajador expuesto (clase B) y disponer de un dosímetro personal durante los trabajos experimentales.

En resumen, la difusión de radionucleidos a través de la arcilla es un fenómeno complejo que puede afectar a la seguridad a largo plazo de los depósitos de residuos radiactivos. La comprensión de los mecanismos de difusión y la obtención de los coeficientes de difusión de radionucleidos en la arcilla de la barrera de ingeniería, o en la del campo lejano si es una formación sedimentaria, es esencial para evaluar la seguridad a largo plazo de los almacenamientos de residuos radiactivos. Este trabajo analiza una metodología experimental que puede ser de utilidad al acortar el tiempo de realización de los ensayos de difusión en medios porosos homogéneos.

El documento ha quedado estructurado de la siguiente forma:

- Capítulo sobre los fundamentos teóricos, que incluye la gestión de residuos radiactivos y los conceptos básicos de la desintegración radiactiva y el uso de contadores para la medida de actividad de emisores beta y gamma.
- Capítulo sobre el transporte por difusión en los medios poroso, con las ecuaciones que definen el transporte difusivo.
- Capítulo describiendo las soluciones analíticas seleccionadas.
- Capítulo describiendo los experimentos de difusión, la bentonita, el agua de equilibrio, los trazadores utilizados y los resultados experimentales.
- Capítulo con el desarrollo del código, el calibrado de las soluciones analíticas, la explicación del funcionamiento del código y la comprobación de las soluciones.
- Capítulo con el ajuste de los resultados experimentales y su discusión.
- Capítulo con las conclusiones del trabajo.
- Un estudio económico.

El trabajo se completa con dos anexos:

- Anexo I, donde se incluye la ponencia presentada a la reunión anual de la Sociedad Nuclear Española (2023)
- Anexo II, con el código desarrollado en Matlab para la realización de los ajustes de los resultados experimentales.

## 3 Fundamentos teóricos

### 3.1 Gestión de los residuos radiactivos

Una clasificación detallada de los residuos radiactivos se presenta en la Figura 1. A la izquierda la clasificación internacional que hace la OIEA y a la derecha la clasificación española en función de la gestión que se realiza.

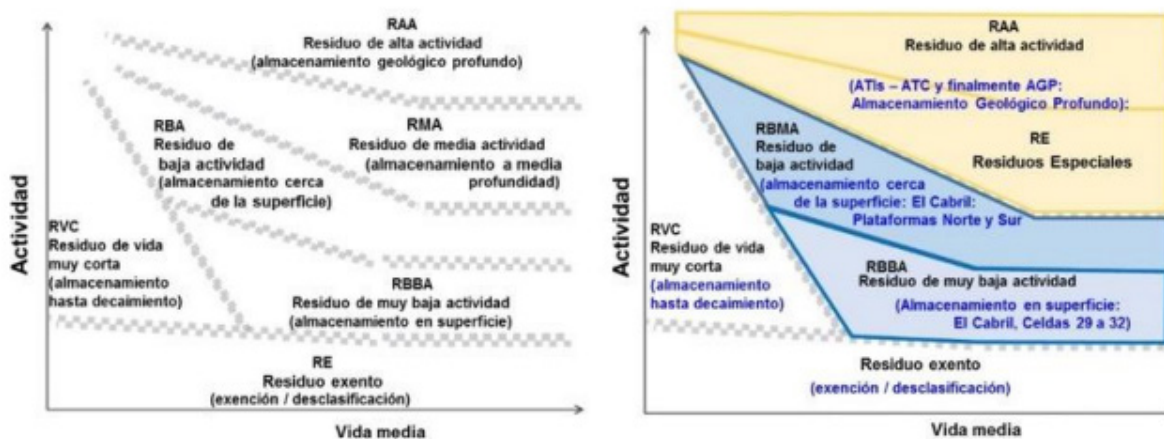


Figura 1: Clasificación de los residuos radiactivos. [5]

A continuación, de forma resumida, se presentan los principales conceptos de la gestión de los residuos radiactivos de media y baja actividad, tal como se realiza en el Centro de Almacenamiento de El Cabril (C.A. El Cabril). También se incluye la gestión de los residuos de alta actividad que se realizaría en un Almacenamiento Geológico Profundo (AGP).

#### 3.1.1 Gestión de los residuos radiactivos de media y baja actividad

Se definen como residuos de media y baja actividad (RMBA), aquellos cuya actividad se debe principalmente a la presencia de radionucleidos emisores beta o gamma, de periodo corto o medio (inferior o del orden de 30 años) y cuyo contenido en radionucleido de la vida larga es muy bajo y se encuentra limitado. [6]

Los residuos de baja y media actividad se almacenan, en estado sólido, en bidones metálicos acondicionándolos con cemento. Los bidones se introducen en unos contenedores de hormigón con capacidad para 18 bidones, que una vez lleno se inmovilizará con mortero formando un bloque compacto, Figura 2. Los contenedores se trasladan a celdas de almacenamiento, también de hormigón, donde quedarán definitivamente depositados. Es un sistema de barreras múltiples que terminará cubriéndose con capas de arena, geotextil, arcilla compactada, grava y tierra

vegetal. La Figura 3 muestra un esquema del almacenamiento de residuos de media y baja actividad en El Cabril donde se detallan las diferentes barreras utilizadas para el almacenamiento y las distintas capas que formarán la cobertura final. [7]



Figura 2: Bidón acondicionado con cemento (izquierda.). Celda de almacenamiento de contenedores (derecha.). [7]

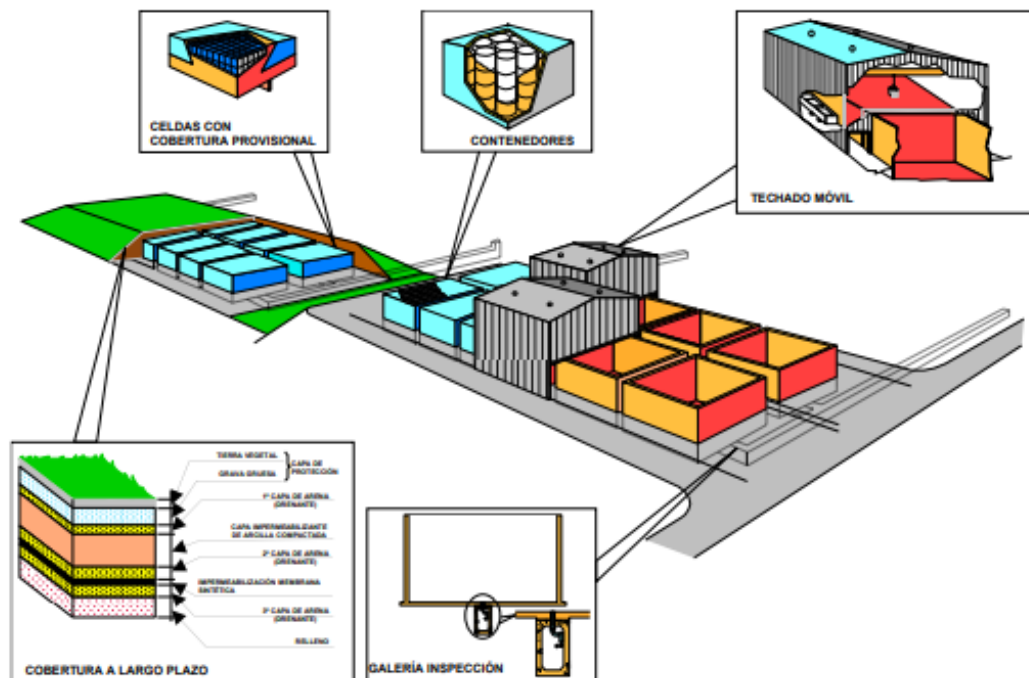


Figura 3: Esquema del almacenamiento de RMBA del C.A. de El Cabril mostrando las barreras utilizadas. [5]

### 3.1.2 Gestión de los residuos de alta actividad

Se definen como residuos de alta actividad aquellos que contienen radionucleidos emisores alfa de vida larga en concentraciones apreciables, por encima de 400 Bq/g, pueden desprender calor y tienen un período de semidesintegración superior a 30 años, llegando algunos a alcanzar decenas de miles de años. [6]

El AGP es el sistema internacionalmente aceptado para la gestión de los residuos de alta actividad. Se trata de un sistema de almacenamiento de barreras múltiples, desde la forma física del residuo, el contenedor de acero, la barrera de bentonita compactada (barrera de ingeniería) que rodea los contenedores metálicos, hasta la roca huésped, que pueden ser formaciones graníticas, sedimentarias o domos de sal. La Figura 4 muestra un esquema de las diferentes barreras. [8]

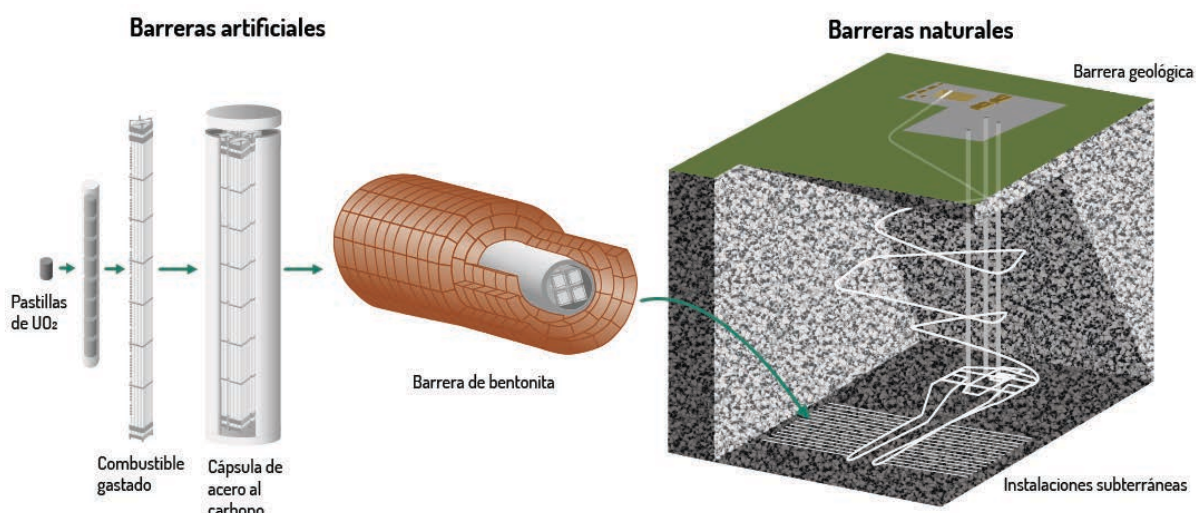


Figura 4: Sistema de barreras múltiple de un AGP. [8]

En todos los almacenamientos la arcilla juega un papel muy importante debido a su baja permeabilidad, alta conductividad térmica y gran capacidad de adsorción.

El transporte de contaminantes, y por tanto de los isótopos radiactivos, en un medio poroso como la arcilla compactada, es un proceso exclusivamente difusivo que, además, se ve retardado por la capacidad de adsorción de la arcilla.

## 3.2 La desintegración radiactiva

En el proceso de desintegración radiactiva, los átomos inestables se vuelven estables por emisión del exceso de energía. El núcleo emitirá partículas alfa, beta, neutrones y/o radiación gamma. La Figura 5 muestra un esquema de los tipos de radiación. [9]

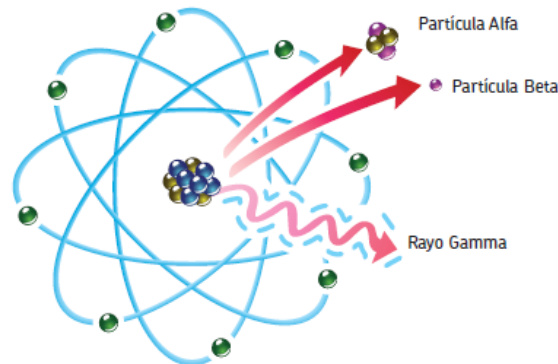


Figura 5: Tipos de radiación. [9]

A continuación, se definen los principales tipos de radiación. La Figura 6, Figura 7 y Figura 8 muestran un esquema de cada uno de estos tipos de radiación.

Radiación alfa: Se genera en la desintegración de núcleos pesados. Las partículas  $\alpha$  son núcleos de helio, compuestos de dos protones y dos neutrones, por lo que tienen carga positiva.

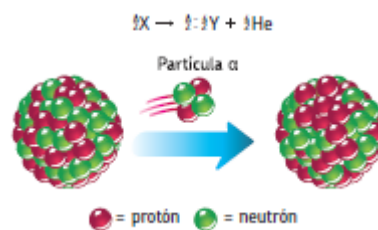


Figura 6: Radiación alfa. [9]

Radiación beta: Consiste en la emisión de partículas cargadas constituidas por electrones,  $\beta^-$  resultantes de la transformación de un neutrón en un protón. Existe otro tipo de emisión beta,  $\beta^+$ , menos común, que se produce cuando un protón se transforma en un neutrón, emitiendo una partícula similar al electrón pero positiva, a la que se denomina positrón. Son partículas ligeras.

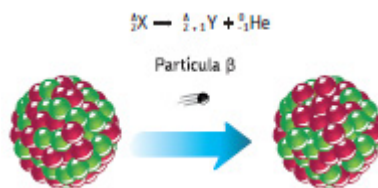


Figura 7: Radiación beta. [9]

Radiación electromagnética (Rayos X y gamma): Consiste en la emisión de ondas electromagnéticas por núcleos excitados, generalmente como resultado de una desintegración alfa o beta. Son de naturaleza análoga a la de la luz, pero más energéticas.

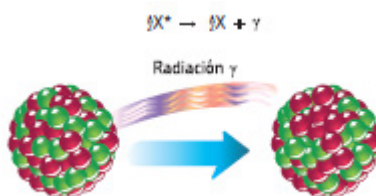


Figura 8: Rayos X y gamma. [9]

### 3.3 Contadores de radiactividad

En función del tipo de radiación emitida, para el conteo de la actividad de las muestras o medida de la concentración, se utiliza un tipo de contador diferente. Como los trazadores utilizados en este estudio son emisores beta puros, el HTO y el  $^{36}\text{Cl}$ , o emisor gamma, el  $^{85}\text{Sr}$ , únicamente se describe el conteo por centelleo líquido (Liquid Scintillation Counting, LSC) utilizado con los emisores beta y el centelleo sólido con un cristal de NaI activado con talio, para el conteo del emisor gamma.

Los detectores de centelleo se basan en el fenómeno de la excitación, es decir, utilizan la propiedad que tienen algunos materiales de emitir luz visible cuando los átomos o moléculas se desexcitan tras el paso de la radiación ionizante. Estos detectores constan de tres elementos fundamentales, Figura 9: la sustancia luminiscente, el acoplamiento óptico y el fotomultiplicador.

**Sustancias luminiscentes.** Hay una gran variedad de estas sustancias, como son: cristales orgánicos e inorgánicos, plásticos, vidrios, líquidos y gases. Admiten diversas formas y volúmenes, lo que les confiere una gran versatilidad. El cristal de yoduro de sodio activado por talio constituye el centelleador inorgánico más usado por su alta eficiencia de conversión

luminosa. Se obtienen monocristales de NaI(Tl) de tamaños muy variados, desde unos pocos centímetros cúbicos hasta varios litros, con los que se consiguen grandes eficiencias de detección gamma. Son cristales higroscópicos y deben encapsularse herméticamente para no perder transparencia. Las dos cualidades más importantes que debe poseer la sustancia luminiscente son: gran eficiencia de detección y buena transparencia a la luz producida en su interior.

**Acoplamiento óptico.** Cumple la misión de canalizar la luz emitida por la sustancia luminiscente hacia el fotocátodo del fotomultiplicador y consiste en un aceite de índice de refracción intermedio entre el cristal y la ventana transparente del fotomultiplicador con objeto de evitar al máximo las reflexiones.

**Fotomultiplicador.** Es una válvula electrónica de vacío que consta de un fotocátodo, una serie de electrodos llamados dinodos que poseen potenciales positivos crecientes y un electrodo colector o ánodo. El fotocátodo emite electrones por efecto fotoeléctrico, ya que posee una capa de material sensible a los fotones producidos en el cristal. Estos electrones son acelerados hacia el primer dinodo, en donde se producen nuevos electrones secundarios, este proceso se repite en cada dinodo lográndose una amplificación que oscila entre  $10^6$  y  $10^9$ , finalmente el impulso recogido en el ánodo puede alcanzar amplitudes de 10 mV a 1 V, resultando ser proporcional a la energía del fotón incidente. La resolución en energía de un detector de centelleo puede presentar incertidumbres del 7 u 8 %, debido a las fluctuaciones estadísticas y a la imperfecta transformación foto-electrónica en el fotocátodo. La resolución temporal es excelente, estando comprendida entre  $2 \times 10^{-9}$  y  $10^{-8}$  segundos, lo cual les hace muy aptos para medir altas tasas de conteo. [10]

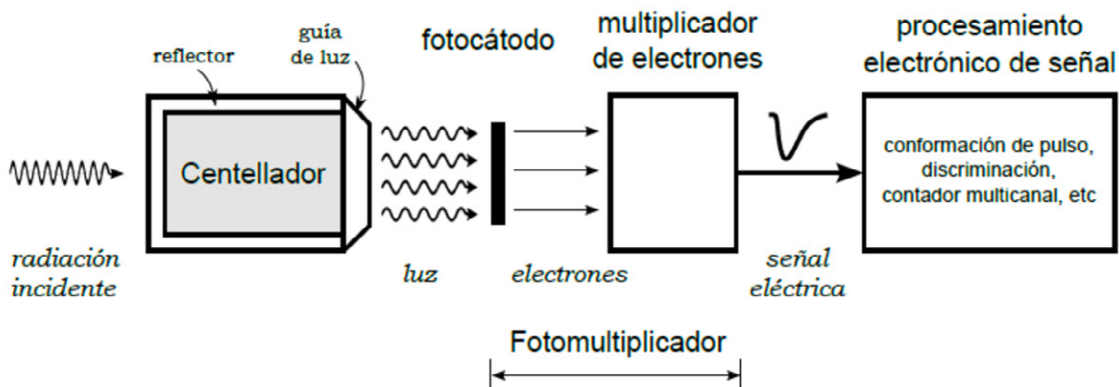


Figura 9: Esquema de un detector de centelleo. [11]

### 3.3.1 Contaje por centelleo líquido (LSC, Liquid Scintillation Counting)

El HTO y el  $^{36}\text{Cl}$  son emisores  $\beta$  puros. La medida de su actividad en las muestras se realiza utilizando el contaje por centelleo líquido. El LSC es, una técnica analítica para medir la actividad de radionucleidos a partir de los fotones de luz emitidos por una muestra líquida. En la desintegración beta se emiten dos partículas, un antineutrino y un electrón, la partícula  $\beta$ . El antineutrino comparte la energía con la partícula beta, y como resultado la radiación beta tiene una distribución continua de energías. Este rango continuo viene caracterizado por una emisión de máxima energía y mínima probabilidad.

Se ha utilizado un contador de centelleo líquido Tri-Carb 4910TR de PerkinElmer, Figura 10. La muestra se mezcla con un cóctel de centelleo, en nuestro caso se ha utilizado Ultima Gold de PerkinElmer, que es una mezcla de solventes orgánicos altamente purificado y un compuesto fluorado que actúa como el centellador. En la desintegración, las partículas beta emitidas ceden su energía a las moléculas del cóctel que pasan a un estado excitado, de intensidad variable proporcional a la energía de la radiación. Al desexcitarse emiten un fotón de luz, que es detectable como un pequeño pulso de voltaje, estos fotones se cuentan en un fotomultiplicador.



*Figura 10: Contador LSC Tri-Carb 4910TR.*

De esta manera, cada emisión beta (idealmente) da como resultado un pulso de luz que se registra en forma de cuentas [12] [13]. Las cuentas acumuladas durante este proceso se clasifican en canales separados, siendo la amplitud de la señal la que determina el canal de energía (keV) en el cual se clasifican las cuentas. Las cuentas que se han recogido y clasificado se utilizan para generar el espectro de la muestra. En el caso del HTO la emisión de máxima energía es 18,6 keV, pero su máxima probabilidad se observa a la energía de 5,7 keV.

### 3.3.2 Detector de centelleo sólido: NaI (Tl)

El  $^{85}\text{Sr}$  es un emisor  $\gamma$ , y su actividad en las muestras se ha medido con un detector de centelleo sólido, un cristal de yoduro de sodio activado con talio. El NaI(Tl) constituye el centelleador inorgánico más usado por su alta eficiencia de conversión luminosa. La radiación gamma interacciona con la materia produciendo electrones rápidos que al frenarse en el cristal de NaI(Tl) y debido a la naturaleza luminiscente de éste, producen pequeños destellos de luz que serán convertidos en impulsos eléctricos por el tubo fotomultiplicador. Este impulso tiene una amplitud proporcional a la energía liberada en el medio luminiscente. Por tanto, el instrumento no sólo revela la interacción de un fotón gamma, sino también proporciona información directa de la energía de los electrones rápidos. [14]

Para la medición de las partículas gamma se ha utilizado el contador auto-gamma Cobra II 5003 de Packard, Figura 11. El funcionamiento del contador auto-gamma de Packard está basado en la capacidad de los materiales para absorber la radiación gamma y emitir luz en respuesta a la excitación. El equipo utiliza un cristal de 3" de NaI activado con Tl, que es un material altamente eficiente en la absorción de la radiación gamma. Cuando la radiación gamma interactúa con el detector, se produce unas series de eventos que emiten señales de luz. Esta luz es recogida por un fotomultiplicador, que la convierte en una señal eléctrica que es amplificada y registrada en el contador.



*Figura 11: Contador Cobra II 5003 de Packard.*

## 4 Transporte por difusión en un medio poroso

El transporte difusivo se debe al movimiento browniano de átomos y moléculas. La masa o flujo de partículas,  $J_x$  [M/L<sup>2</sup>T] por unidad de área, es directamente proporcional al gradiente de concentración, que para un sistema unidimensional homogéneo y no confinado se expresa como:

$$J_x = -D \frac{\partial C}{\partial x} \quad (4.1)$$

La ecuación (4.1) se conoce como la 1ª ley de Fick. El coeficiente de difusión  $D$  [L<sup>2</sup>/T] mide la rapidez con que átomos y moléculas se difunden y es la constante de proporcionalidad entre el gradiente de concentración  $\partial C/\partial x$  [M/L<sup>3</sup>/L] y el flujo; y  $C$  es la concentración de soluto en el agua de los poros [M/L<sup>3</sup>] bajo condiciones de saturación, que depende del tiempo  $t$  y la distancia  $x$ .

La ley de Fick expresa matemáticamente como el flujo de partículas es proporcional al gradiente de concentración, es decir, la diferencia de concentración entre dos puntos en un medio. Esta ley también establece que el flujo de partículas se da en dirección opuesta al gradiente de concentración, lo que significa que las partículas se mueven desde las zonas de alta concentración hacia las de baja concentración.

La 1ª ley de Fick expresa un flujo continuo, por tanto, se aplica a sistemas en régimen estacionario, donde la concentración permanece constante. En el caso en que la concentración cambie con el tiempo, la difusión se describe por la 2ª ley de Fick. La ecuación de difusión que nos da el cambio de concentración en el espacio y tiempo, para el caso unidimensional donde sólo hay gradiente de concentración en la dirección  $x$  es:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (4.2)$$

El proceso de difusión de un soluto en un medio poroso, como es una arcilla, difiere del proceso de difusión en agua libre o en soluciones ideales. En el medio poroso la difusión a través de la solución que rellena los poros está afectada por la longitud de los caminos de difusión o tortuosidad ( $\tau$ ), por la forma irregular de los poros o constrictividad ( $\delta$ ), y también por el tamaño del poro.

La constrictividad  $\delta$  y la tortuosidad  $\tau$  son términos puramente geométricos y no existe un método experimental satisfactorio para obtenerlos independientemente (a veces se agrupan ambos términos en uno solo, al que se suele llamar factor geométrico,  $G$ ). La definición de un coeficiente de difusión en los poros para un soluto que no interacciona con el medio resuelve parcialmente este problema. El coeficiente de difusión en los poros,  $D_p$ , está relacionado con el coeficiente de difusión molecular o en agua libre,  $D_w$ , por:

$$D_p = \frac{\delta}{\tau^2} D_w = G \cdot D_w \quad (4.3)$$

El coeficiente de difusión efectivo,  $D_e$ , tiene en cuenta que no toda el área de la sección está disponible para la difusión en el medio, sino únicamente la representada por la porosidad, y se define por:

$$D_e = \varepsilon \cdot D_p \quad (4.4)$$

donde  $\varepsilon$  es la porosidad del medio saturado y homogéneo que no cambia con el tiempo. En algunos medios, como suelos, arcillas, etc., sólo una parte de la porosidad total, la denominada porosidad accesible, se puede utilizar para el transporte de masa.

Por tanto, para un medio poroso la 2ª ley de Fick se expresa como:

$$\varepsilon \frac{\partial C}{\partial t} = D_e \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (4.5)$$

La adsorción es la retención de una sustancia en la superficie de un sólido, mientras que la absorción implica la penetración de la sustancia en el interior del sólido. El término sorción engloba a los dos anteriores, y se refiere al proceso de transferencia de masa entre el contaminante disuelto en el agua (fase líquida) y el contaminante adsorbido sobre el medio poroso (fase sólida).

Si la especie química interacciona con el medio poroso, es decir si se adsorbe, se produce un reparto del mismo entre las fases sólida y líquida. La sorción lineal asume que la concentración adsorbida  $S$  [M/M] es directamente proporcional a la concentración acuosa  $C$  [M/L<sup>3</sup>].

$$S = K_d \cdot C \quad (4.6)$$

donde  $K_d$  es el coeficiente de distribución [L<sup>3</sup>/M]. El factor de retardo se relaciona con el coeficiente de distribución mediante:

$$R_f = 1 + \frac{\rho_d}{\varepsilon} \cdot K_d \quad (4.7)$$

donde  $\varepsilon$  es la porosidad y  $\rho_d$  es la densidad seca [M/L<sup>3</sup>].

Cuando hay sorción, cada cambio en la concentración en solución, viene acompañado por un cambio en la concentración adsorbida. Por ello, la 2ª ley de Fick, se escribe ahora como:

$$\varepsilon \frac{\partial C}{\partial t} = D_e \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - \rho_d \frac{\partial S}{\partial t} \quad (4.8)$$

Donde tanto  $\varepsilon$  como  $\rho_d$  se asume que no cambian con el tiempo.

Si consideramos una sorción lineal instantánea, como la definida en la ecuación (4.6), la ecuación (4.8) se puede reescribir como:

$$D_e \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} = \varepsilon \frac{\partial C}{\partial t} + \rho_d \frac{\partial S}{\partial t} = \varepsilon \frac{\partial C}{\partial t} + \rho_d K_d \frac{\partial C}{\partial t} \quad (4.9)$$

$$D_e \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} = (\varepsilon + \rho_d K_d) \frac{\partial C}{\partial t} \quad (4.10)$$

Y la 2ª ley de Fick, en el caso de especies que se adsorben, puede escribirse similarmente a las ecuaciones (4.2) y (4.5) para el caso 1-D como:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \left( \frac{D_e}{\varepsilon + \rho_d K_d} \right) \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} = D_a \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (4.11)$$

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_a \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (4.12)$$

donde  $D_a$  es el coeficiente de difusión aparente. La relación entre  $D_e$  y  $D_a$  es:

$$D_a = \frac{D_e}{\varepsilon + \rho_d K_d} \quad (4.13)$$

El término  $\varepsilon + \rho_d K_d$  es un parámetro adimensional denominado factor de capacidad,  $\alpha$ , del medio poroso. Para trazadores conservativos, que no se adsorben, el coeficiente de distribución  $K_d$  es igual 0, por lo que el factor de capacidad es igual a la porosidad.

Si incluimos el factor de retardo, ecuación (4.7), podemos establecer las siguientes relaciones:

$$D_a = \frac{D_e}{\varepsilon R_f} = \frac{D_p}{R_f} = \frac{\delta}{\tau^2} \cdot \frac{D_w}{R_f} \quad (4.14)$$

Es decir, el  $D_a$  tiene explícitamente en cuenta el retardo de un soluto debido a su interacción con el material poroso.

La medida del coeficiente de difusión en un medio poroso se puede realizar por diferentes métodos, resolviendo la ecuación de difusión para las condiciones iniciales y de contorno adecuadas. El coeficiente de difusión se puede obtener en régimen transitorio y en régimen permanente. En régimen transitorio el trazador se va introduciendo en la muestra y después de un cierto tiempo, el análisis del perfil de concentraciones en la muestra permite el cálculo del coeficiente de difusión. Si el trazador se adsorbe sobre el medio se obtiene el coeficiente de difusión aparente ( $D_a$ ), pues el perfil de concentraciones estará afectado por la adsorción. El régimen permanente se obtiene cuando se consigue un flujo constante de trazador a través de la muestra, este valor es independiente de la adsorción y por tanto se obtiene el coeficiente de difusión efectivo ( $D_e$ ).

Existen diferentes tipos de experimentos para obtener el coeficiente de difusión y su selección dependerá del tipo de muestra y de las propiedades del trazador. Si el trazador es conservativo, es decir no se adsorbe, un ensayo en régimen permanente es viable, pero para un trazador con capacidad de adsorción sobre el medio poroso, conseguir el régimen estacionario o permanente en un ensayo de difusión puede necesitar de muchísimo tiempo de experimentación. [15] [16]

Uno de los métodos más empleados para los ensayos de difusión es el denominado Through-diffusion (TD), un método que se puede realizar manteniendo el gradiente de concentración constante (TDC) o permitiendo que varíe (TDV). En cualquiera de ellos, la muestra de arcilla separa dos depósitos, denominados IN y OUT. Una vez saturada la muestra con su agua, el trazador se añade al depósito IN.

El ensayo TDC se utiliza muy habitualmente porque se dispone de una solución analítica [17] y permite calcular el coeficiente de difusión efectivo y el factor de capacidad, aunque presenta algunos condicionantes experimentales complejos, pues es necesario mantener la concentración del depósito IN constante, y la del OUT a cero. Se puede obviar el problema utilizando un depósito IN con mucho volumen y uno OUT pequeño y que se sustituye periódicamente.

El ensayo TDV no requiere ninguna manipulación, sencillamente se deja que evolucionen las concentraciones de ambos depósitos. La concentración del IN disminuye mientras que aumenta la del OUT. Las soluciones analíticas, en este caso, son más complejas, pero varios autores han obtenido soluciones a la ecuación de difusión para las condiciones iniciales y de contorno del ensayo TDV. Esta ha sido la metodología experimental utilizada en este trabajo.

## 5 Soluciones analíticas seleccionadas

Las soluciones analíticas de la ecuación de difusión de solutos en medios porosos son muy útiles para analizar los ensayos de difusión que se realizan en el laboratorio y para problemas reales en geometrías sencillas y propiedades homogéneas del medio geológico. También se utilizan ampliamente para validar los resultados que se obtienen con modelos numéricos.

Las soluciones analíticas se pueden implementar en hojas de cálculo o escribir en programas como Matlab, lo que las hace especialmente útiles como herramientas para comprender los efectos que los procesos naturales, físicos y químicos presentan sobre la difusión de contaminantes en las aguas subterráneas.

Las tres soluciones analíticas, para ensayos con gradiente de concentración variable, que se han seleccionado son las presentadas por G. Moridis (1998, 1999) [18] [19], M. Takeda et al. (2008a y 2008b) [20] [21] y T. Bharat (2009, 2013) [22] [23]. A continuación, se detalla cada una de ellas.

### 5.1 G.J. Moridis (1998, 1999)

Moridis desarrolla una solución semi-analítica bajo condiciones experimentales, es decir, volúmenes finitos y concentraciones variables en los depósitos. Moridis parte de la siguiente ecuación del transporte de soluto en 1-D a través de un medio poroso:

$$\begin{aligned}
 D_m \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + D_i \frac{\partial^2 C_i}{\partial x^2} + \phi D_F \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \\
 = \phi_c \frac{\partial C}{\partial t} + (\phi - \phi_c) \frac{\partial C_i}{\partial t} + (1 - \phi) \rho \frac{\partial F}{\partial t} + \phi_c \lambda C + (\phi - \phi_c) \lambda C_i \\
 + (1 - \phi) \rho \lambda F
 \end{aligned} \quad (5.1)$$

donde:

- $C$  concentración del trazador en el agua de poro móvil [ $ML^{-3}$ ]
- $D_m$  coeficiente de difusión para el agua de poro móvil [ $L^2T^{-1}$ ]
- $C_i$  concentración del trazador en el agua de poro inmóvil [ $ML^{-3}$ ]
- $D_i$  coeficiente de difusión para el agua de poro inmóvil [ $L^2T^{-1}$ ]
- $F$  concentración relativa de la masa adsorbida [-]
- $D_F$  coeficiente de difusión superficial [ $L^{-1}MT^{-1}$ ]
- $\rho$  densidad del medio poroso [ $ML^{-3}$ ]
- $\phi$  porosidad total del medio poroso [-]
- $\phi_c$  porosidad cinemática del medio poroso [-]

- $\lambda$  constante de desintegración radiactiva [ $T^{-1}$ ]
- $x$  longitud en el sentido de la difusión [L]
- $t$  tiempo [T]

Los tres términos del lado izquierdo de la ecuación (5.1) describen la difusión en el agua móvil, la considerada inmóvil y la difusión superficial, respectivamente. En el lado derecho de la ecuación, el primer y cuarto término describen la concentración del trazador y la desintegración radiactiva en el agua de poro, el segundo y quinto en la fracción inmóvil, y el tercero y sexto en el sólido del medio poroso debido a la sorción.

Por tanto, la solución tiene en cuenta la difusión en los poros, la difusión superficial, la transferencia de masa entre las fracciones móviles e inmóviles del agua, la sorción lineal (en equilibrio o cinética), las tortuosidades en las distintas fracciones y la desintegración radiactiva. Es, por tanto, una solución muy completa, pero que debido a la falta de resultados empíricos necesita simplificaciones. Moridis finalmente, ante la falta de resultados empíricos, no separa las fracciones móviles e inmóviles y estima todas las tortuosidades iguales. Las soluciones analíticas las obtiene en el espacio de Laplace, que posteriormente invierte numéricamente para dar la solución en el tiempo.

Moridis facilita un programa en Fortran para usar su solución. Este programa se ha acoplado directamente, sin modificar, al código desarrollado en Matlab. [18] [19]

## 5.2 M. Takeda et al. (2008)

Takeda y colaboradores presentan soluciones analíticas para diferentes condiciones de contorno en los depósitos IN y OUT. La solución que nos ocupa es la que denominan VC-VC, concentración variable en el depósito IN y concentración variable en el depósito OUT. Para generalizar las soluciones utiliza los parámetros adimensionales.

Asumiendo una sorción lineal, la difusión en el medio poroso se puede describir como:

$$\alpha \frac{\partial C}{\partial t} = D_e \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (5.2)$$

donde  $C$  es la concentración del contaminante en el agua de poro [ $ML^{-3}$ ],  $t$  es el tiempo [T],  $x$  la distancia [L],  $D_e$  el coeficiente de difusión efectivo [ $L^2T^{-1}$ ], y  $\alpha$  el factor de capacidad [-].

La concentración inicial en la muestra de longitud  $L$  se expresa como:

$$C = 0 \quad 0 < x \leq L, \quad t = 0 \quad (5.3)$$

y la concentración variable en el depósito IN con la inyección inicial del contaminante se expresa como:

$$V_{in} \cdot \frac{\partial C}{\partial t} = D_e \cdot A \cdot \frac{\partial C}{\partial x} \quad x = 0, \quad t > 0 \quad (5.3)$$

$$C = C_0 \quad x = 0, \quad t = 0$$

La concentración variable en el depósito OUT se expresa como:

$$V_{out} \cdot \frac{\partial C}{\partial t} = -D_e \cdot A \cdot \frac{\partial C}{\partial x} \quad x = L, \quad t > 0 \quad (5.4)$$

donde  $V_{in}$  y  $V_{out}$  son los volúmenes de los depósitos IN y OUT [ $L^3$ ],  $A$  es el área de la sección transversal de la muestra [ $L^2$ ], y  $C_0$  es la concentración inicial en el depósito IN [ $ML^{-3}$ ].

El modelo analítico usa los siguientes parámetros adimensionales:

$$c = \frac{C}{C_0}, \quad \xi = \frac{x}{L}, \quad \tau = \frac{D_e \cdot t}{\alpha \cdot L^2}, \quad \beta_{in} = \frac{V_{in}}{\alpha \cdot A \cdot L}, \quad \beta_{out} = \frac{V_{out}}{\alpha \cdot A \cdot L} \quad (5.5)$$

donde  $c$  es la concentración del contaminante adimensional,  $\xi$  la distancia adimensional,  $\tau$  el tiempo adimensional y  $\beta_{in}$  y  $\beta_{out}$  el volumen adimensional de los depósitos. Usando los parámetros adimensionales las ecuaciones (5.2) (5.3) (5.4) y (5.5) se expresan en las formas normalizadas siguientes:

$$\frac{\partial c}{\partial \tau} = \frac{\partial^2 c}{\partial \xi^2} \quad (5.6)$$

$$c = 0 \quad 0 < \xi \leq L, \quad \tau = 0 \quad (5.7)$$

$$\beta_{in} \cdot \frac{\partial c}{\partial \tau} - \frac{\partial c}{\partial \xi} \quad \xi = 0, \quad \tau > 0 \quad (5.8)$$

$$c = 1 \quad \xi = 0, \quad \tau = 0$$

$$\beta_{out} \cdot \frac{\partial c}{\partial \tau} + \frac{\partial c}{\partial \xi} \quad \xi = 1, \quad \tau > 0 \quad (5.9)$$

La solución analítica que obtienen es:

$$\begin{aligned} c(\xi, \tau) &= \frac{\beta_{in}}{\beta_{in} + \beta_{out} + 1} + 2 \\ &\cdot \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\exp(-\phi_n^2 \cdot \tau) \cdot (\beta_{out}^2 \cdot \phi_n^2 + 1) \cdot \beta_{in} \cdot \{ \cos(\phi_n \cdot \xi) - \beta_{in} \cdot \phi_n \cdot \sin(\phi_n \cdot \xi) \}}{\beta_{in}^2 \cdot \beta_{out}^2 \cdot \phi_n^4 + \{ \beta_{in}^2 \cdot (\beta_{out} + 1) + \beta_{out}^2 \cdot (\beta_{in} + 1) \} \cdot \phi_n^2 + (\beta_{in} + \beta_{out} + 1)} \end{aligned} \quad 5.10$$

donde  $\phi_n$  son las raíces de:

$$\tan(\phi_n) = \frac{(\beta_{in} + \beta_{out}) \cdot \phi_n}{\beta_{in} \cdot \beta_{out} \cdot \phi_n^2 - 1} \quad (5.11)$$

Esta solución está basada en la obtenida por Hsieh et al. (1981). [24]

Takeda et al., (2008a, 2008b) recomiendan los métodos VC cuando el trazador tiene gran capacidad de sorción, pues aplicar un método que precise alcanzar el estado estacionario se hace impracticable. [20] [21]

### 5.3 T.V. Bharat (2009, 2013)

T.V. Bharat parte de la 2ª ley de Fick para expresar el transporte difusivo en 1-D, la ecuación sería:

$$nR \frac{\partial c}{\partial t} - \frac{\partial}{\partial x} \left( nD_e \frac{\partial c}{\partial x} \right) = 0 \quad (5.12)$$

Donde,  $D_e$  es el coeficiente de difusión efectivo,  $c$  es la concentración del contaminante en el agua de los poros al tiempo  $t$  y en la posición  $x$ ,  $n$  es la porosidad y  $R$  el coeficiente o factor de retardo.

Para contaminantes con sorción lineal, y asumiendo que el  $D_e$  es constante con la distancia  $x$ , la ecuación (5.12) queda como:

$$\frac{\partial c}{\partial t} - \frac{D_e}{R} \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} = 0 \quad (5.13)$$

Para resolver la ecuación diferencial necesita condiciones iniciales y de contorno. La condición inicial es asumir que el medio poroso está libre de contaminantes (Bharat et al. 2012) [25]:

$$\begin{aligned} c(0 < x < L, t = 0) &= 0 \\ c(x, t = 0) &= 0 \\ c(x = L, t = 0) &= 0 \end{aligned} \quad (5.14)$$

La concentración para cada instante de tiempo en el contorno superior (depósito IN) viene dada por:

$$c(x = 0, t) = c_0 + \frac{nD_e}{H_s} \int_0^t \left( \frac{\partial c}{\partial x} \right) \Big|_{x=0} \partial \tau \quad (5.15)$$

Similarmente, la concentración para cada instante de tiempo en el contorno inferior (depósito OUT) viene dada por:

$$c(x = L, t) = -\frac{nD_e}{H_c} \int_0^t \left( \frac{\partial c}{\partial x} \right) \Big|_{x=L} \partial \tau \quad (5.16)$$

donde  $c_0$  es la concentración inicial en el depósito IN, y  $H_s$  y  $H_c$  son las alturas equivalentes en el depósito IN y OUT respectivamente. Estas alturas equivalentes representan el volumen de los depósitos divididos por el área de la sección transversal de la muestra.

La concentración del contaminante en cada posición  $x$  e instante  $t$ ,  $c(x, t)$ , se obtiene resolviendo la ecuación gobernante (5.13) con las condiciones iniciales y de contorno especificadas en las ecuaciones (5.14), (5.15) y (5.16) simultáneamente. Pero el hecho de que las concentraciones en los depósitos varíen con el tiempo complica la solución. [26]

T.V. Bharat deriva una solución analítica para este problema, que en definitiva es un ensayo through-diffusion en régimen transitorio con sorción lineal. Para ello utiliza la transformada de Laplace para resolver la ecuación de transporte de contaminantes en ausencia de flujo advectivo. Su solución general es la ecuación:

$$\begin{aligned} \frac{c(x, t)}{c_0} &= \frac{1}{\left(\frac{H_c}{H_s}\right) + (1 + G_1 q)} \\ &+ 2 \sum_{s=1}^{\infty} \frac{\left[ G_2 q \cdot \cos\left(\left(\frac{L-x}{L}\right) \alpha_s\right) - \alpha_s \cdot \sin\left(\left(\frac{L-x}{L}\right) \alpha_s\right) \right] \exp\left[\frac{-\alpha_s^2 \cdot t \cdot D_e}{R \cdot L^2}\right]}{\{[(G_1 + G_2)q - \alpha_s^2 + q^2 G_1 G_2] \cdot \cos \alpha_s - [2 + (G_1 + G_2)q] \cdot \alpha_s \cdot \sin \alpha_s\}} \end{aligned} \quad (5.17)$$

donde  $\alpha_s$  ( $s = 1, 2, 3, \dots, n$ ) son las raíces de:

$$\tan \alpha_s = \frac{(G_1 + G_2) \cdot q \cdot \alpha_s}{\alpha_s^2 - G_1 G_2 q^2} \quad (5.18)$$

con:

$$q = L \sqrt{\frac{R}{D_e}} \quad (5.19)$$

$$G_1 = \frac{n}{H_s} \sqrt{R \cdot D_e} \quad (5.20)$$

$$G_2 = \frac{n}{H_c} \sqrt{R \cdot D_e} \quad (5.21)$$

La variación temporal de la concentración del trazador en los depósitos IN y OUT se obtienen haciendo  $x = 0$  y  $x = L$  en la ecuación (5.17). [22] [23]



## 6 Experimentos de difusión

Se han realizado un total de ocho ensayos de difusión. Dos utilizando HTO, dos con  $^{36}\text{Cl}$  y cuatro con  $^{85}\text{Sr}$ . Todos ellos utilizando depósitos IN y OUT de 100 mL, pastillas de bentonita FEBEX de 0,53 cm de espesor y 5 cm de diámetro.

### 6.1 Materiales

La arcilla es un material natural que se encuentra en muchas regiones del mundo y ha sido ampliamente estudiado como barrera de contención de contaminantes.

La bentonita es un mineral rico en arcilla que consiste principalmente en esmectita. La esmectita es el nombre de un grupo de minerales arcillosos expansivos que incluye, entre otros a la montmorillonita. Además de esmectita, la bentonita puede contener otros minerales accesorios.

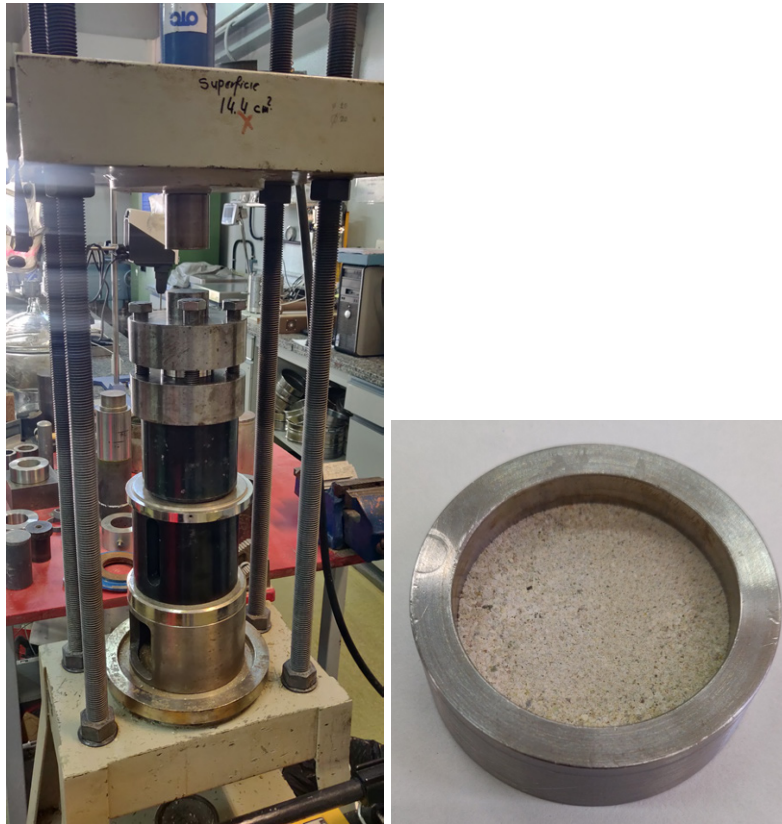
La bentonita FEBEX, seleccionada por Enresa como material de referencia para un posible AGP, se extrajo del depósito de Cortijo de Archidona (Almería). Presenta un alto contenido en esmectita ( $93 \pm 2$  %), con cuarzo ( $2 \pm 1$  %), plagioclasa ( $3 \pm 1$  %), cristobalita ( $2 \pm 1$  %) y otros minerales accesorios. Se trata de una arcilla cálcico-magnésica con una capacidad catiónica de cambio de ( $102 \pm 4$ ) meq/100 g y un peso específico de  $2,7 \text{ g/cm}^3$ . [27]

La arcilla original se molió en un mortero de ágata, se tamizó a través del tamiz  $< 1 \text{ mm}$  (tamiz ASTM nº 18) y se obtuvo su humedad (12,65 %) manteniendo una muestra en una estufa a  $105 \text{ }^\circ\text{C}$  durante 24 horas. Una vez conocida su humedad se calculó la masa necesaria para obtener una densidad de  $1,65 \text{ g/cm}^3$  en una pastilla de 5 cm de diámetro y 0,53 cm de espesor. La Figura 12 muestra una fotografía de la muestra de arcilla original y la molida.



*Figura 12: Arcilla original y arcilla molida y tamizada a  $< 1 \text{ mm}$ .*

La arcilla se compactó dentro del anillo de la celda de difusión, utilizando una prensa hidráulica. La prensa utilizada para la compactación y el anillo con la pastilla de arcilla se muestra en las fotografías de la Figura 13. Se puede observar la homogeneidad de la bentonita compactada.



*Figura 13: Prensa hidráulica y anillo de acero con la bentonita compactada.*

El material de la celda de difusión es acero inoxidable 316 L, se requiere que sea de acero para soportar la presión de hinchamiento de la bentonita al saturarse.

La Figura 14 muestra una fotografía de la celda de difusión montada y desmontada para poder apreciar las piezas de la misma. Esta ha sido la celda de difusión utilizada en la experimentación. En la fotografía de la celda desmontada, se puede observar el anillo que contendrá la muestra de bentonita, una junta tórica para ajustar el anillo a las tapas de la celda, las cuales presentan una canalización para asegurar una distribución regular del agua, y un filtro de acero sinterizado para contener la muestra. El filtro presenta una porosidad del 37 % y asegura un contacto homogéneo de la solución con la pastilla de arcilla. Las tapas presentan dos orificios que servirán para la entrada y salida de las soluciones de los depósitos.

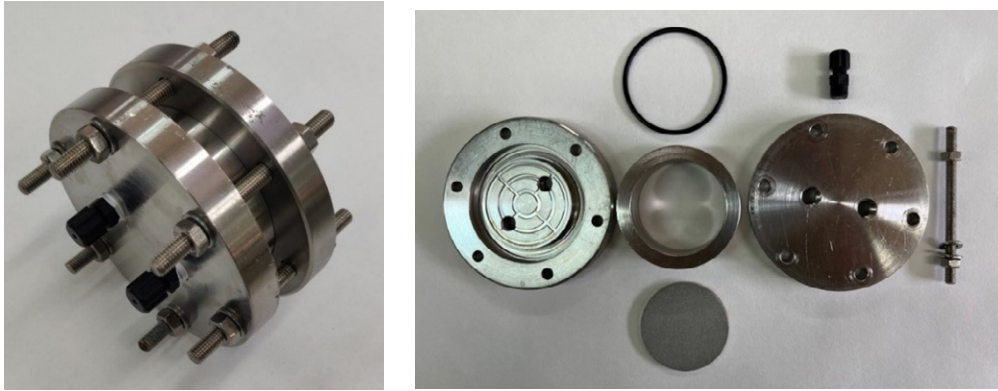


Figura 14: Celda de difusión montada (izquierda) y desmontada (derecha).

Es importante destacar que la preparación adecuada de la celda y la compactación correcta de la arcilla son fundamentales para garantizar resultados precisos y fiables en el ensayo de difusión.

## 6.2 Agua de equilibrio

Para realizar los ensayos de difusión, la muestra de bentonita compactada debe estar saturada. Como agua de saturación se ha utilizado un agua cuya composición química refleje el agua de poro de la bentonita a la densidad de  $1,65\text{g/cm}^3$ . Al estar el agua en equilibrio con la bentonita no hay disolución de la muestra sólida. La composición química del agua de poro a la densidad de los ensayos, se presenta en la Tabla 1. [28]

Tabla 1: Composición química del agua de poro de la bentonita FEBEX. (mol/L). [28]

Elemento	mol/L
Cl <sup>-</sup>	$9,27 \cdot 10^{-2}$
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	$9,20 \cdot 10^{-4}$
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	$4,52 \cdot 10^{-2}$
Ca <sup>2+</sup>	$1,54 \cdot 10^{-2}$
Mg <sup>2+</sup>	$1,71 \cdot 10^{-2}$
Na <sup>+</sup>	$1,29 \cdot 10^{-1}$
K <sup>+</sup>	$1,11 \cdot 10^{-3}$
pH	7,55
Cond. (mS/cm)	15,74

### 6.3 Trazadores

Se han utilizado tres trazadores radiactivos: HTO,  $^{36}\text{Cl}$  y  $^{85}\text{Sr}$ . El tritio (HTO) es un trazador conservativo, no se adsorbe sobre la bentonita, y nos indica cómo difunde el agua a través del medio poroso que es la bentonita. El cloro, utilizando el isótopo  $^{36}\text{Cl}$ , se encuentra en el medio acuoso como anión cloruro, por lo que al atravesar la bentonita que presenta una carga negativa inherente (por sustituciones isomórficas en su estructura) se produce el fenómeno de exclusión aniónica, sólo una pequeña parte de la porosidad del medio se podrá utilizar para el proceso difusivo. El estroncio, como isótopo  $^{85}\text{Sr}$ , es un catión en solución con una pequeña capacidad de adsorberse sobre la bentonita.

El HTO y el  $^{36}\text{Cl}$  son emisores beta y su actividad se mide mediante centelleo líquido. Para la medida de la actividad en las muestras de estos experimentos, se ha utilizado un contador de centelleo líquido de PerkinElmer modelo Tri-Carb 4910TR (Figura 10) y como líquido de centelleo Ultima Gold de PerkinElmer.

La Figura 15 muestra el espectro del HTO y  $^{36}\text{Cl}$ .

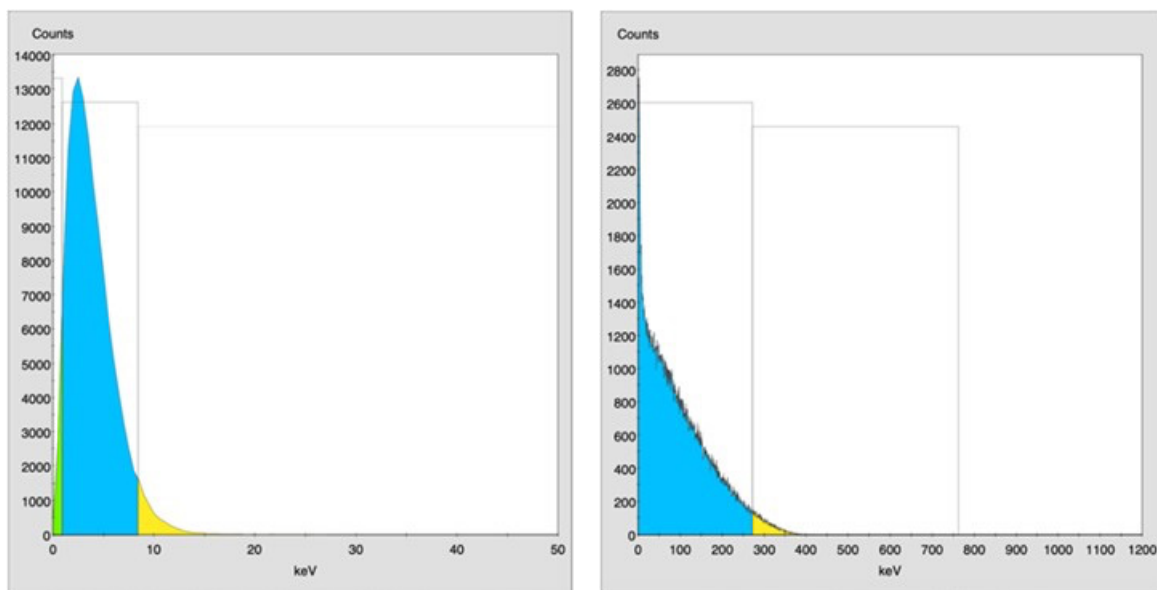


Figura 15: Espectro de HTO (izquierda). Espectro de  $^{36}\text{Cl}$  (derecha).

El  $^{85}\text{Sr}$  es un emisor gamma y su actividad se ha medido en un contador auto-gamma Cobra II 5003 de Packard. Este contador dispone de cristal de 3" de NaI activado con Tl, Figura 11.

La Figura 16 muestra un espectro de  $^{85}\text{Sr}$ .

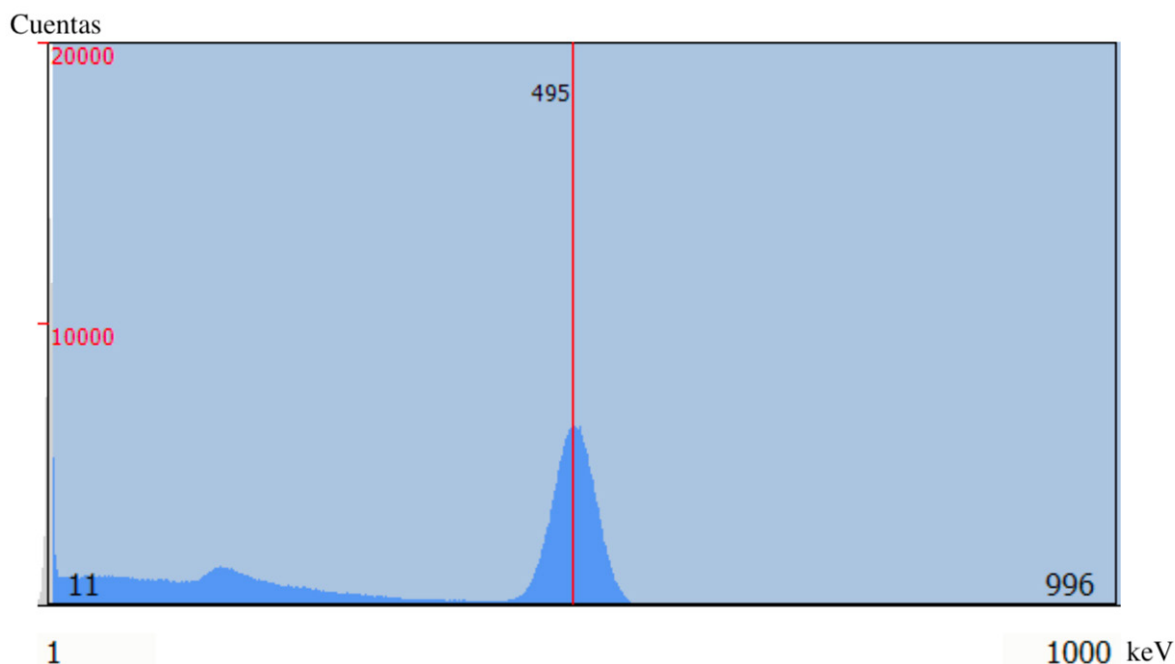


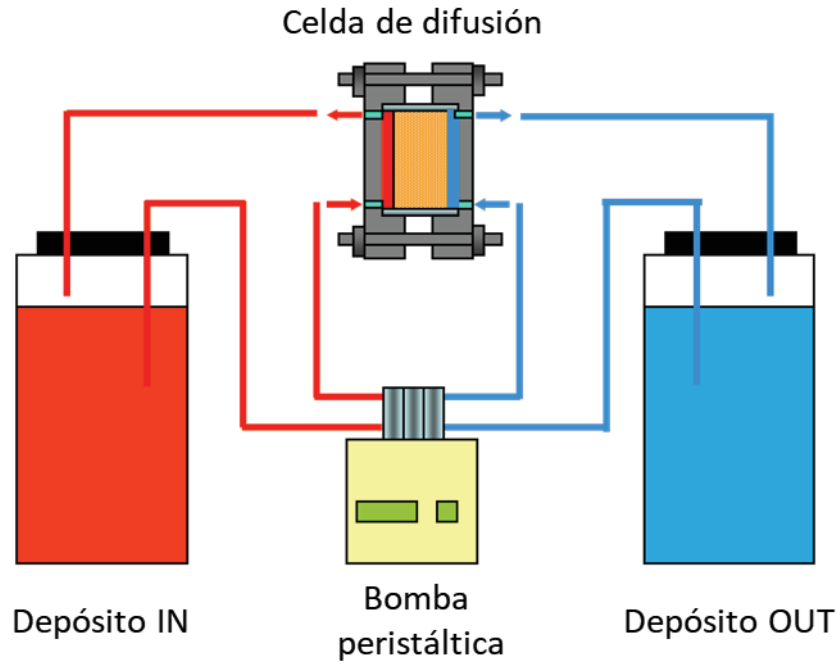
Figura 16: Espectro de  $^{85}\text{Sr}$ .

## 6.4 Metodología del ensayo de difusión TDV

La pastilla de bentonita se introduce en la celda de difusión. La celda separa los depósitos IN y OUT, que se encuentran en agitación constante a través de una bomba peristáltica, lo que asegura la homogeneización de la solución. La saturación del material y el ensayo de difusión se ha realizado con el agua de poro estimada para la densidad del ensayo. El volumen de los depósitos IN y OUT ha sido de 100 mL. Antes de añadir el trazador la muestra se satura, para lo cual se ha mantenido la agitación sin trazador durante una semana. Una vez saturada la pastilla, se introduce el trazador en el depósito IN de cada ensayo. Este momento marca el inicio del proceso de difusión.

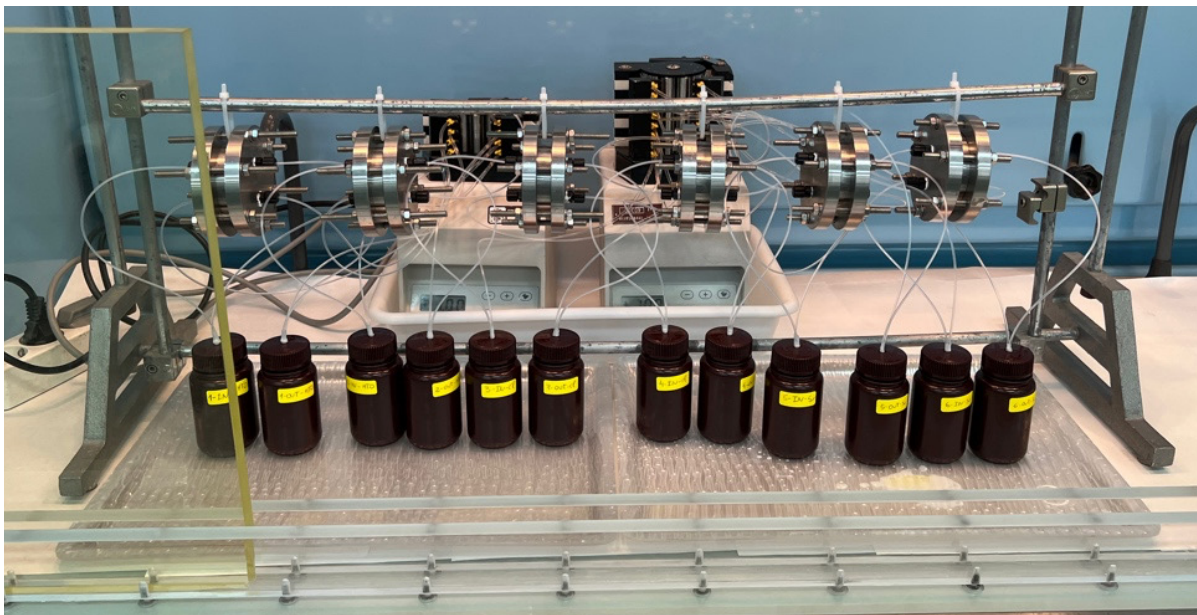
La Figura 17 muestra un esquema del ensayo de difusión TDV. Una fotografía del montaje experimental con los seis primeros ensayos, se muestra en Figura 18.

Para controlar la actividad en los depósitos de entrada y salida (IN y OUT) se toman muestras de 0,5 mL de cada uno de los depósitos, periódicamente. Las muestras se introducen directamente en viales de centelleo, si su medida es mediante LSC (HTO y  $^{36}\text{Cl}$ ) o en tubos de polietileno si van directas al contador gamma ( $^{85}\text{Sr}$ ). La periodicidad del muestro la marca la evolución en las concentraciones que se van obteniendo, por lo que cada trazador exigió una periodicidad diferente.



*Figura 17: Esquema de un ensayo TDV.*

A la hora del trabajo en el laboratorio, que es una instalación radiactiva, es necesario respetar todas las medidas de protección exigidas: uso de guantes, bata de laboratorio y dosímetro. Además de optimizar el tiempo de contacto. Como se puede observar en la fotografía de la Figura 18, se disponía de un cristal blindado que resguardaba de los depósitos con el trazador emisor gamma (el  $^{85}\text{Sr}$ ), y que se podía mover para permitir el muestreo.



*Figura 18: Fotografía del montaje experimental de los ensayos TDV.*

## 6.5 Resultados experimentales

Con cada trazador se han realizado dos ensayos de difusión, excepto con el  $^{85}\text{Sr}$  que al no ser similares los resultados que se iban obteniendo, se montaron dos ensayos más. Periódicamente se tomaban muestras de los depósitos IN y OUT buscando adecuar el muestreo a la evolución de las concentraciones de trazador que se iban obteniendo.

### 6.5.1 Resultados de los ensayos con HTO

Se prepararon dos ensayos para el estudio de la difusión con HTO. La concentración inicial de HTO en el depósito IN fue de  $1,16 \cdot 10^{-10}$  M. Los ensayos duraron 68 días en los que se realizaron 14 muestreos en ambos depósitos. Al inicio del experimento se tomó una muestra al día o cada dos días, y al cabo de unos diez días, el muestreo se realizó semanalmente.

La Figura 19 y la Figura 20 muestra, gráficamente, los resultados de los ensayos con HTO.

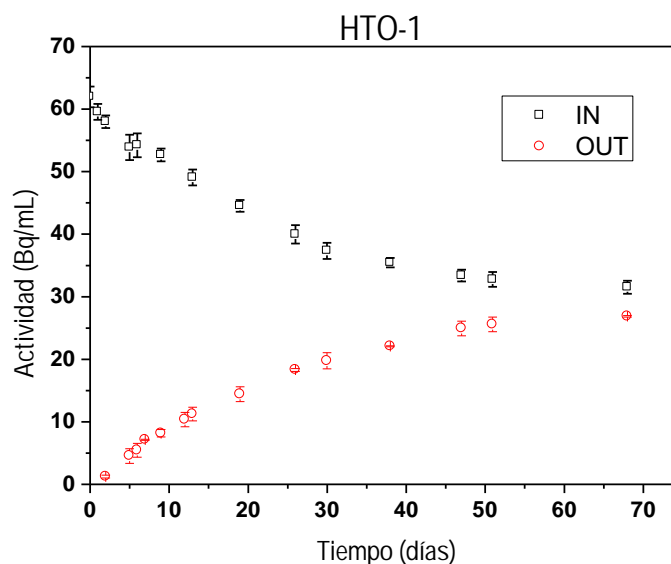


Figura 19: Evolución de la concentración de HTO en los depósitos IN y OUT. 1er ensayo.

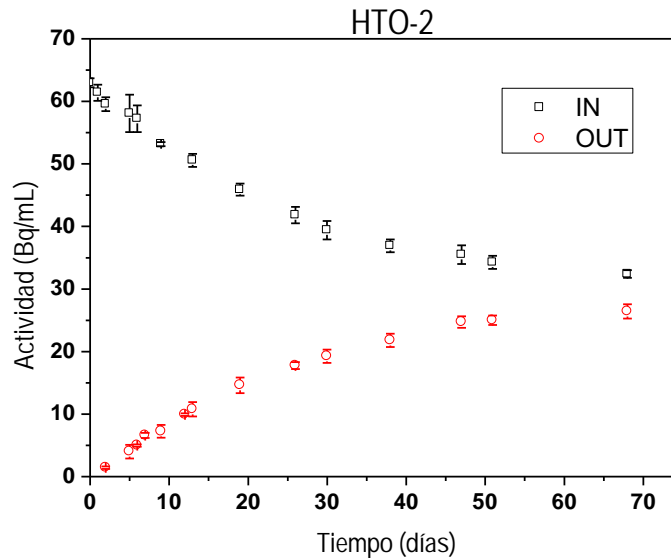


Figura 20: Evolución de la concentración de HTO en los depósitos IN y OUT. 2º ensayo.

Al finalizar el ensayo se midió la actividad que contenía la pastilla de bentonita. Para ello se introdujo la pastilla en una duquesa con 35 mL de agua y se puso en agitación durante tres días. Se centrifugó (21255 g, 30 minutos) y se tomaron tres muestras. Haciendo la media entre la concentración de los depósitos IN y OUT y comparándola con la obtenida en la pastilla se comprueba que toda la porosidad de la muestra es accesible al HTO.

### 6.5.2 Resultados de los ensayos con $^{36}\text{Cl}$

Se prepararon dos ensayos para el estudio de la difusión con  $^{36}\text{Cl}$ . La concentración inicial de  $^{36}\text{Cl}$  en el depósito IN fue de  $1,52 \cdot 10^{-6}$  M. Los ensayos se mantuvieron durante 173 días en los que se realizaron 18 muestreos en el depósito IN y 16 en el OUT. Los resultados experimentales obtenidos en ambos experimentos fueron prácticamente iguales.

La Figura 21 y la Figura 22 muestra gráficamente los resultados de los ensayos con  $^{36}\text{Cl}$ .

Al finalizar el ensayo se midió la actividad de  $^{36}\text{Cl}$  que contenía la pastilla de bentonita. Para ello se introdujo la pastilla en una duquesa con 35 mL de agua y se puso en agitación durante tres días. Se centrifugó (21255 g, 30 minutos) y se tomaron tres muestras. Para obtener la porosidad accesible al cloro hubiese sido necesario que la pastilla estuviese saturada en  $^{36}\text{Cl}$ . Para ese caso la concentración del trazador en la solución debe ser igual a la concentración del trazador en el agua de poro de la muestra.

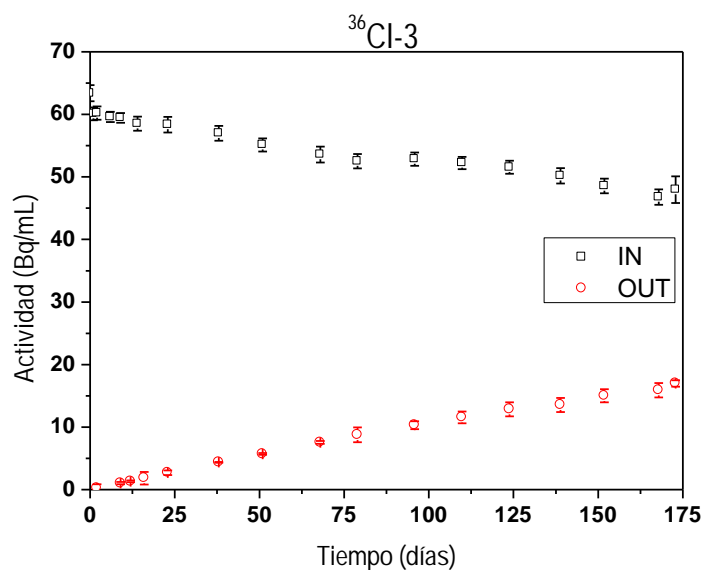


Figura 21: Evolución de la concentración de  $^{36}\text{Cl}$  en los depósitos IN y OUT. 1<sup>er</sup> ensayo.

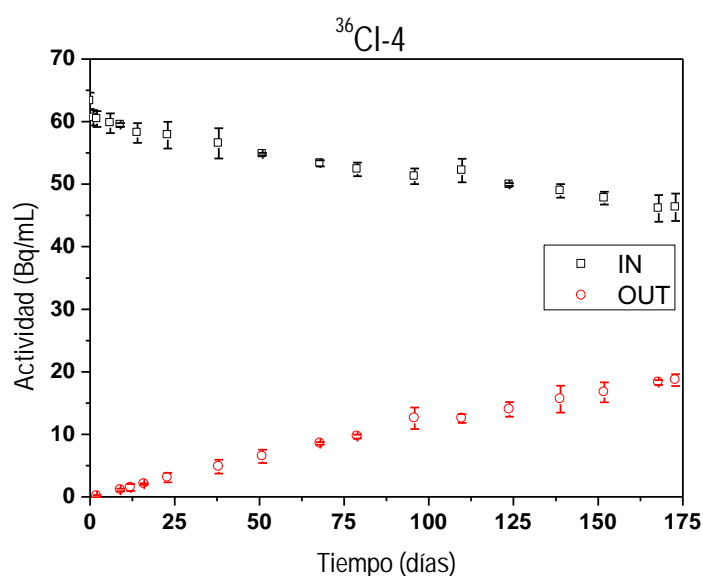


Figura 22: Evolución de la concentración de  $^{36}\text{Cl}$  en los depósitos IN y OUT. 2<sup>o</sup> ensayo.

Aunque no esté saturada la muestra, porque las concentraciones finales de los depósitos son muy diferentes, se puede hacer una estimación haciendo la media entre ambas concentraciones. Con la media entre la concentración de los depósitos IN y OUT y comparándola con la obtenida en la pastilla se estima que la porosidad de la pastilla accesible al  $^{36}\text{Cl}$  representa solamente el 23 % de la porosidad total, es decir un 8.9 %. Este valor se ha podido estimar de forma más precisa con el ajuste realizado con las soluciones analíticas.

### 6.5.3 Resultados de los ensayos con $^{85}\text{Sr}$

Se prepararon inicialmente dos ensayos para el estudio de la difusión con  $^{85}\text{Sr}$ . A los pocos días se observó que las concentraciones en ambas celdas no evolucionaban de la misma forma, por lo que se decidió montar otros dos ensayos. La concentración inicial de  $^{85}\text{Sr}$  en el depósito IN de las dos primeras celdas fue de  $9,90 \cdot 10^{-13}\text{M}$ , como el trazador llevaba carrier la concentración total en Sr fue de  $1,37 \cdot 10^{-9}\text{M}$ . En los segundos ensayos la concentración fue  $[^{85}\text{Sr}] = 7,50 \cdot 10^{-9}\text{M}$  manteniéndose la concentración en Sr total. Los ensayos se mantuvieron durante 68 y 70 días respectivamente, en los que se realizaron 13-14 muestreos en el depósito IN y 8-10 en el OUT.

Al final de los ensayos se desmontó la celda, se extrajo la pastilla, que se troceó y se midió su actividad. En la pastilla de bentonita se encontró el  $52,52 \pm 0,76 \%$  de la actividad de  $^{85}\text{Sr}$  utilizada en cada uno de los ensayos. Aunque el experimento no se encuentre en equilibrio, con este resultado se puede hacer una estimación del coeficiente de distribución,  $K_d$ , del  $^{85}\text{Sr}$  en la bentonita compactada,  $6,25 \text{ mL/g}$ .

La Figura 23, Figura 24, Figura 25 y Figura 26 muestran gráficamente los resultados de los ensayos con  $^{85}\text{Sr}$ .

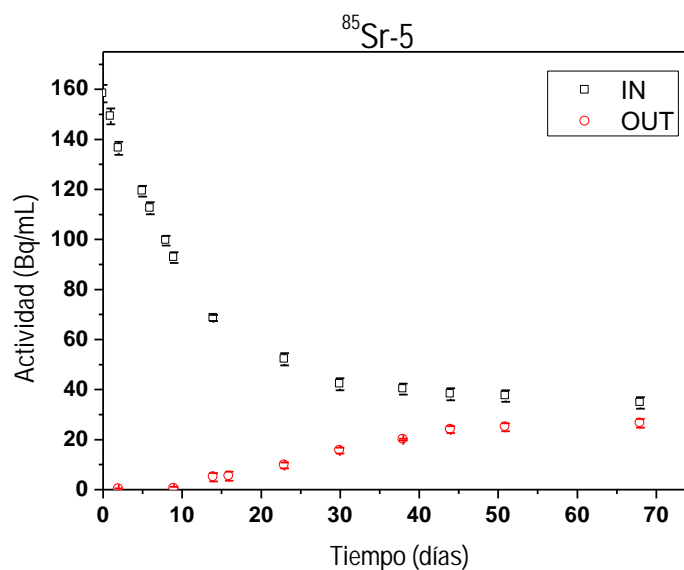


Figura 23: Evolución de la concentración de  $^{85}\text{Sr}$  en los depósitos IN y OUT. 1er ensayo.

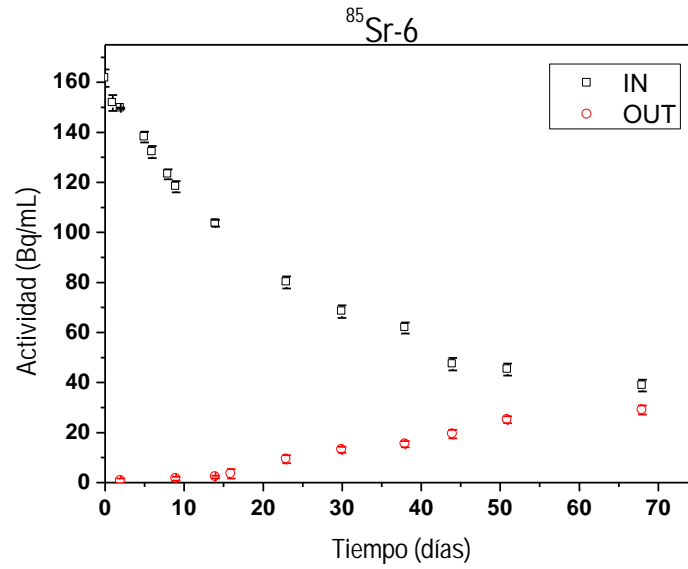


Figura 24: Evolución de la concentración de  $^{85}\text{Sr}$  en los depósitos IN y OUT. 2º ensayo.

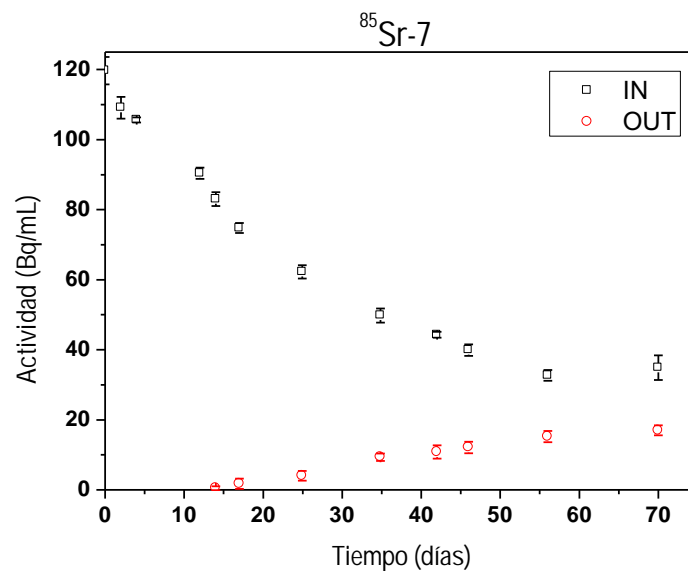


Figura 25: Evolución de la concentración de  $^{85}\text{Sr}$  en los depósitos IN y OUT. 3º ensayo.

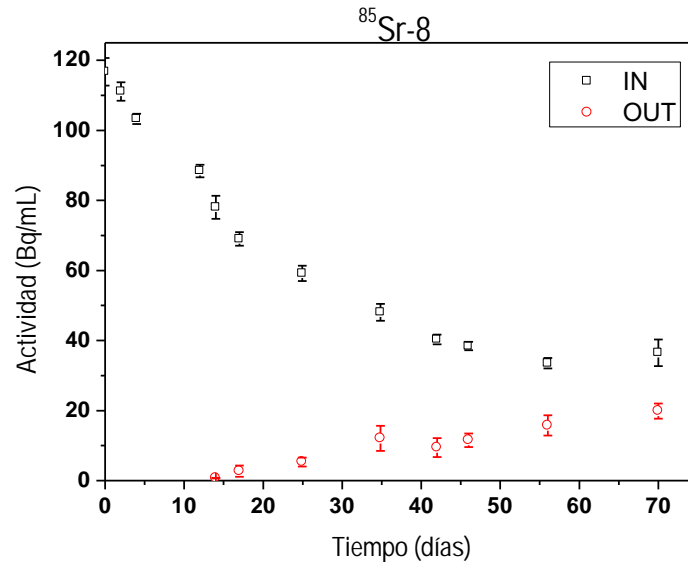


Figura 26: Evolución de la concentración de  $^{85}\text{Sr}$  en los depósitos IN y OUT. 4° ensayo.

## 7 Desarrollo del código

El código desarrollado está escrito en Matlab, y compilado usando la app interna de Matlab, App Designer, para que se ejecute en el sistema operativo de Windows, ya que el programa de G. Moridis, escrito en Fortran 90, es preciso ejecutarlo en dicho sistema operativo. El código del programa se incluye en el Anexo II.

Lo primero que hubo que hacer fue unificar los datos de entrada y las unidades de medida, pues cada solución analítica utilizaba sus parámetros y sus unidades. Así G. Moridis utiliza unidades de  $m^3$  para el volumen de los depósitos, cuando en el laboratorio los volúmenes de los depósitos se expresan en mL, o utiliza  $m^2/día$  para el coeficiente de difusión, cuando los resultados en la literatura científica se expresan en  $m^2/s$ . Takeda et al. prefieren usar el factor de capacidad,  $\alpha$ , que engloba los parámetros de porosidad, densidad y el coeficiente de distribución. Bharat utiliza la altura equivalente,  $H_s$  y  $H_c$ , que es la relación entre los volúmenes de los depósitos IN y OUT y el área de la muestra, respectivamente.

### 7.1 Calibración de las soluciones analíticas

Para el calibrado de cada una de las soluciones analíticas incluidas en el código desarrollado en Matlab, se ha utilizado alguno de los resultados mostrados por los autores en sus trabajos. Como se ha comentado, cada solución precisa de unos parámetros de entrada distintos o con diferentes unidades de medida, mientras que para el código se ha unificado la entrada adaptándola a los valores que realmente se miden en el laboratorio. Internamente, los datos de entrada se transforman adaptándose a cada solución. Se detallarán las diferencias en cada una de las soluciones.

#### 7.1.1 Calibrado de la solución semianalítica de G. Moridis

G. Moridis ofrece un programa en Fortran que se ha incorporado directamente en el código de Matlab. Utilizando una tabla de parámetros estándar desarrolla una serie de ejemplos para analizar su solución. Para la calibración, se ha seleccionado el ejemplo presentado en la Figura 4 del report LBNL-41857 de Moridis [10]. La Tabla 2 presenta los valores de entrada que utiliza Moridis y la transformación para el código Matlab. La Figura 27 muestra la gráfica con el resultado obtenido con el programa en Fortran y con el código Matlab.

Tabla 2: Datos y equivalencias para el calibrado de la solución analítica de Moridis.

Parámetro	Datos Moridis	Datos Código
Porosidad ( $\epsilon$ )	3.50d-01 [-]	0.35 [-]
Densidad ( $\rho$ )	2.60d+03 [kg/m <sup>3</sup> ]	2.6 [g/cm <sup>3</sup> ]
Volumen IN	2.0d-3 [m <sup>3</sup> ]	2000 [mL]
Volumen OUT	2.0d-3 [m <sup>3</sup> ]	2000 [mL]
Área	1.0d-2 [m <sup>2</sup> ]	100 [cm <sup>2</sup> ]
Anchura	1.0d-2 [m]	1 [cm]
$D_e$	8.64d-5 [m <sup>2</sup> /día] <sup>a</sup>	1E-10 [m <sup>2</sup> /s]
$K_d$	4.14d-4 [m <sup>3</sup> /kg]	0.414 [mL/g]

<sup>a</sup> Moridis introduce  $D_0$ , siendo  $D_e = D_0 \cdot \tau$

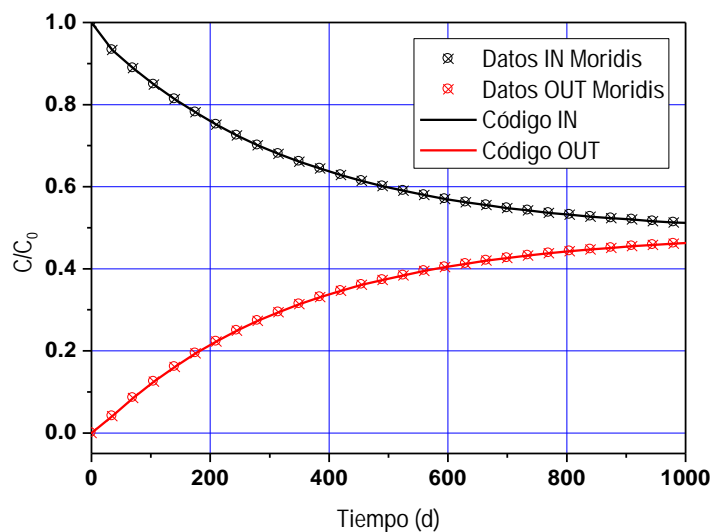


Figura 27: Evolución de las concentraciones de los depósitos IN y OUT utilizando el programa de Moridis y el código en Matlab.

Como se observa el código reproduce perfectamente la gráfica que presenta Moridis, luego el código funciona correctamente.

### 7.1.2 Calibrado de la solución de Takeda

En los trabajos de Takeda et al. (2008) únicamente se presenta una gráfica de la evolución de la concentración en el depósito IN, se trata de la Figura 5 en la segunda parte del trabajo [13]. La Tabla 3 muestra los valores de los parámetros de entrada en la solución de Takeda y su

equivalencia para el código Matlab. Takeda introduce el factor de capacidad,  $\alpha = \varepsilon + \rho \cdot K_d$ , valor que se obtiene con la porosidad, densidad y coeficiente de distribución, que son los parámetros de entrada en el código. Para el ejemplo se han utilizado unos valores con los cuales se obtiene el dato del factor de capacidad que utiliza en el trabajo,  $\alpha = 0.4$ . La Figura 28 muestra los resultados obtenidos en Takeda et al. (2008) y los obtenidos con el código, utilizando la misma escala que se muestra en el trabajo.

Tabla 3: Datos y equivalencias para el calibrado de la solución analítica de Takeda.

Parámetro	Datos Takeda	Datos Código
Factor de capacidad ( $\alpha$ )	0.4 [-]	-
Volumen IN	20 [mL]	20 [mL]
Volumen OUT	20 [mL]	20 [mL]
Área	25 [cm <sup>2</sup> ]	25 [cm <sup>2</sup> ]
Anchura	2 [cm]	2 [cm]
Coef. difusión $D_e$	2E-11 [m <sup>2</sup> /s] <sup>a</sup>	2E-11 [m <sup>2</sup> /s]
Porosidad ( $\varepsilon$ )	-	0.35 [-]
Densidad ( $\rho$ )	-	1.6 [g/cm <sup>3</sup> ]
Coef. distrib. $K_d$	-	0.03 [mL/g]

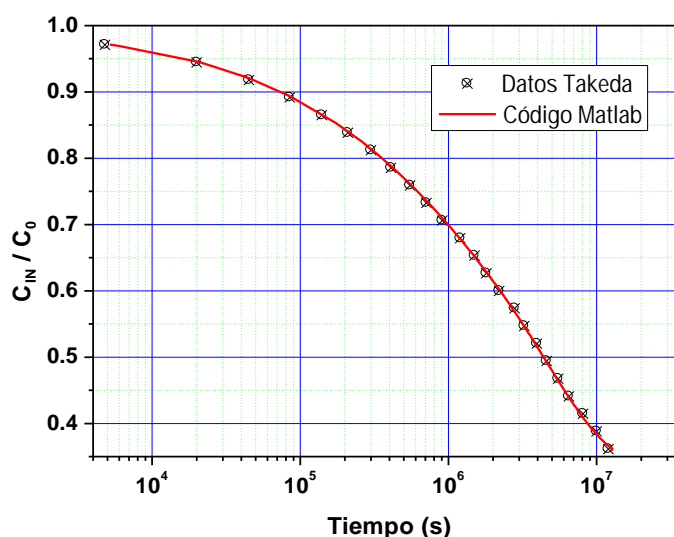


Figura 28: Evolución de la concentración en el depósito IN presentada por Takeda y la obtenida con el código.

De nuevo el código reproduce los resultados que obtiene Takeda et al. con su solución.

### 7.1.3 Calibrado de la solución de Bharat (2013)

Para hacer el calibrado de la solución de Bharat se han seleccionado los datos presentados en la Tabla 4.3b de su tesis doctoral [14]. La Tabla 4 muestra los valores de entrada para la solución de Bharat y su equivalencia en el código de Matlab. Bharat utiliza la altura de los depósitos definida como la relación de su volumen entre el área de la muestra, y el coeficiente de difusión efectivo en  $\text{m}^2/\text{día}$ .

*Tabla 4: Datos y equivalencias para el calibrado de la solución analítica de Bharat.*

<b>Parámetro</b>	<b>Datos Bharat</b>	<b>Datos Código</b>
Porosidad ( $\epsilon$ )	0.39 [-]	0.39 [-]
$H_f$	5 [cm]	-
$H_c$	5 [cm]	-
Densidad ( $\rho$ )	1.6 [ $\text{g}/\text{cm}^3$ ]	1.6 [ $\text{g}/\text{cm}^3$ ]
Anchura	1 [cm]	1 [cm]
Coef. difusión $D_e$	12E-6 [ $\text{m}^2/\text{d}$ ] <sup>a</sup>	1.2E-9 [ $\text{m}^2/\text{s}$ ]
Volumen IN	-	100 [mL]
Volumen OUT	-	100 [mL]
Área	-	20 [ $\text{cm}^2$ ]
Coef. distrib. $K_d$	10 [mL/g]	10 [mL/g]

Los datos presentados por Bharat en su Tabla 4.3b y los obtenidos mediante el código se muestran en la Tabla 5.

Se puede observar que la tabla de concentraciones obtenida de la Tesis Doctoral de Bharat y las concentraciones obtenidas por el programa de Matlab son prácticamente iguales, a diferencia de los dos primeros instantes de tiempo, y únicamente para el depósito OUT, con una diferencia inapreciable. En la Tesis no se proporciona la información de la cantidad de raíces que ha utilizado para hallar la solución. En el programa creado en Matlab inicialmente se tuvo como predeterminado usar todas las raíces encontradas desde 0 a 50 sin incluir el 0, en este caso se han obtenido y utilizado 16 raíces. El número de raíces consideradas se cambió posteriormente cuando se analizaron en profundidad las soluciones.

En la Figura 29 se puede observar que los resultados coinciden y se puede afirmar que el programa funciona correctamente.

Tabla 5: Datos de la Tabla 4.3b de la Tesis de Bharat y resultados obtenidos con el código.

Tiempo (d)	Datos Bharat		Datos Código	
	IN	OUT	IN	OUT
0.5	0.692623	2.581e-11	0.692623	0
1	0.608144	1.529e-06	0.608144	0.000002
2	0.515094	0.000505	0.515094	0.000505
3	0.459063	0.003898	0.459063	0.003898
4	0.41959	0.011221	0.41959	0.011221
5	0.389517	0.021464	0.389517	0.021464
6	0.365462	0.033269	0.365462	0.033269
7	0.345564	0.045600	0.345564	0.045600
8	0.328694	0.057795	0.328694	0.057795
9	0.314131	0.069469	0.314131	0.069469
10	0.301392	0.080424	0.301392	0.080424
12	0.280139	0.099893	0.280139	0.099893
14	0.26319	0.116162	0.26319	0.116162
16	0.249512	0.129580	0.249512	0.12958
18	0.238411	0.140582	0.238411	0.140582
20	0.229378	0.149577	0.229378	0.149577

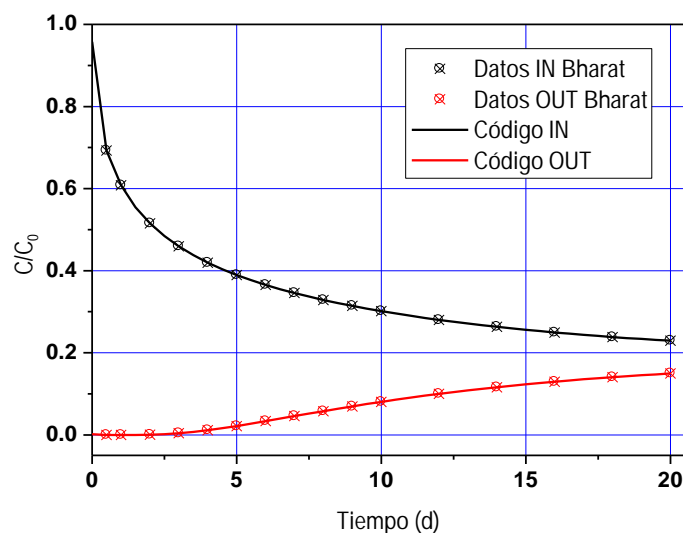


Figura 29: Evolución de las concentraciones en los depósitos IN y OUT presentada por Bharat y la obtenida con el código.

La cantidad de raíces usada en la solución es de mucha importancia para los primeros puntos en el depósito IN, especialmente si el material a estudiar presenta capacidad de sorción, cuantas más raíces se emplea más se acerca el valor en tiempo inicial a 1, y en el depósito OUT a 0.

## 7.2 Funcionamiento del código

El código está escrito en Matlab y compilado con el App Designer incorporada en Matlab. En la Figura 30 se puede observar la pantalla principal de la App. En la parte superior izquierda están las diferentes soluciones que se pueden seleccionar: Moridis, Bharat y Takeda. Una vez elegida la ecuación que se desea emplear se procede a introducir los datos en las unidades que se indican en la pantalla, que son las unidades más comunes usadas en los laboratorios para este tipo de ensayo. Dentro del código se hace una conversión interna para adaptarlas a las unidades que requiere cada una de las soluciones.

Los datos necesarios son:

- La porosidad, representada por  $\varepsilon$  (%).
- La densidad seca de la muestra, mostrada como  $\rho_d$ , en  $\text{g/cm}^3$ .
- El coeficiente de distribución,  $K_d$ , en  $\text{mL/g}$ .
- El coeficiente de difusión,  $D_e$ , en  $\text{m}^2/\text{s}$ .
- $V_{in}$ , volumen del depósito de entrada, donde se introduce el trazador, en mL.
- $V_{out}$ , volumen del depósito de salida, en mL.
- Área de la muestra o de la pastilla compactada, en  $\text{cm}^2$ .
- El espesor de la muestra,  $L$ , en cm.
- TINCR, incremento de tiempo que se quiere en el ajuste.
- Tiempo, tiempo total del experimento, en días.

Una vez que se rellenan los datos introducidos, hay que clicar en el botón de Run para que el programa empiece a funcionar. El programa abrirá una ventana pidiendo un fichero de datos, si no se desea elegir ninguno, cliqueando en el botón “Cancelar”, se ejecutará el programa con los datos introducidos. De esta forma se consigue que, en la gráfica del tiempo vs. concentración, aparezca la evolución teórica de las concentraciones en los depósitos IN y OUT, para los valores de los parámetros previamente introducidos. De esta forma el código permite diseñar experimentos de difusión y analizar la importancia e influencia que cada parámetro produce en la evolución de las concentraciones. La Figura 31 muestra un ejemplo con la entrada de datos y la salida gráfica del código.

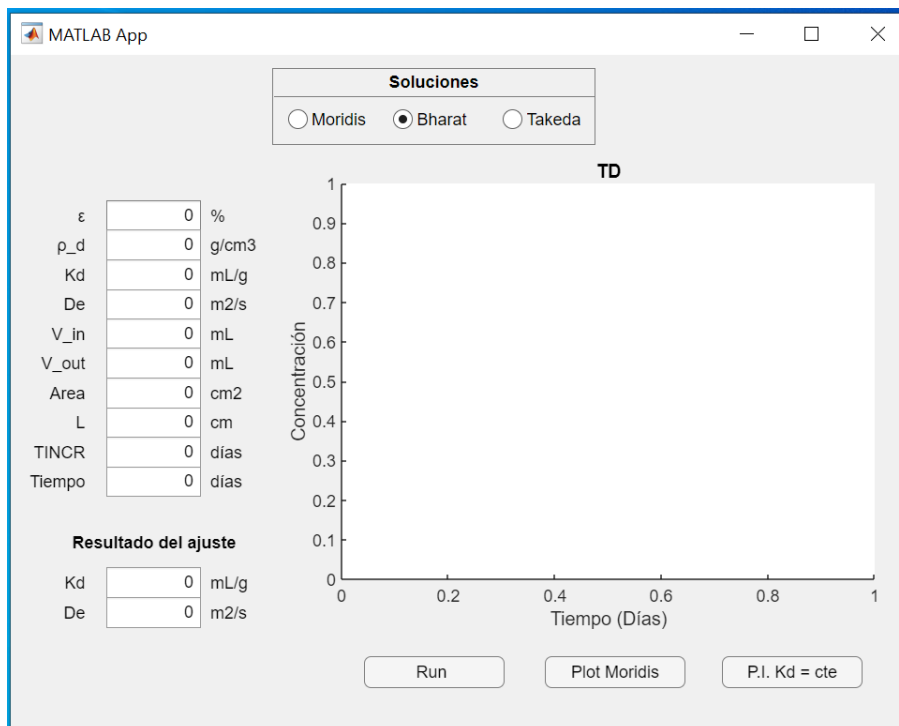


Figura 30: Pantalla inicial de la App.

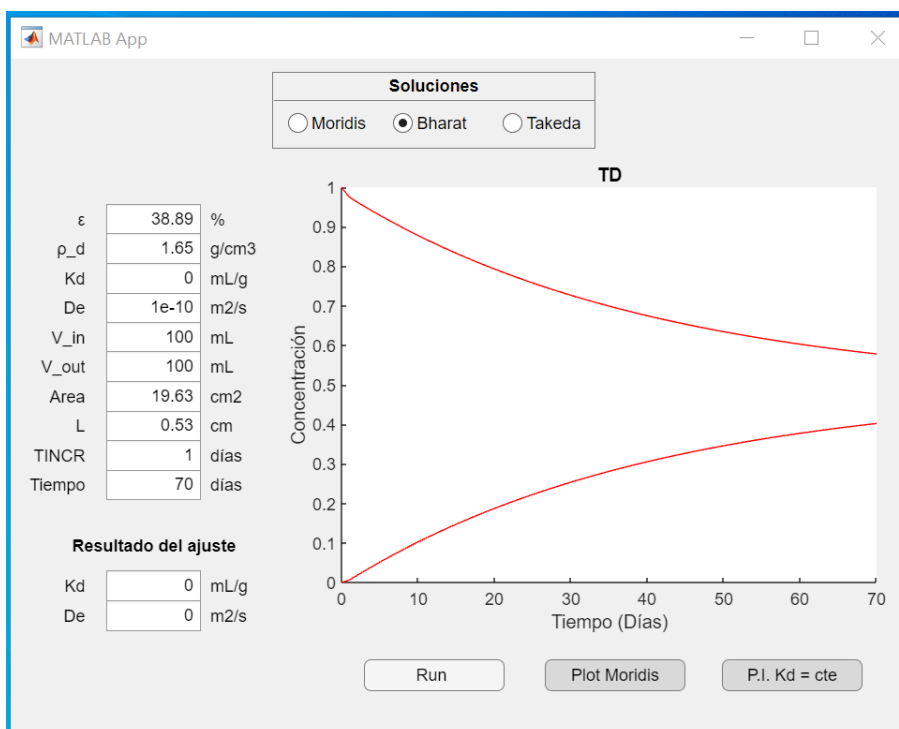
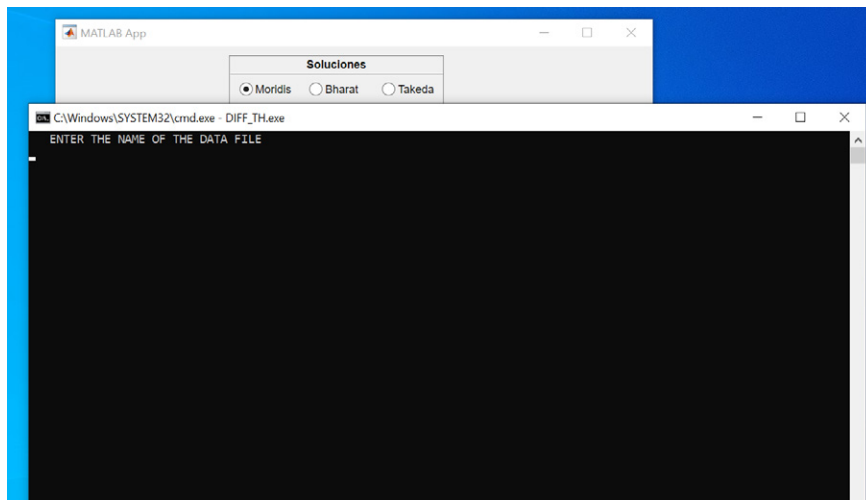
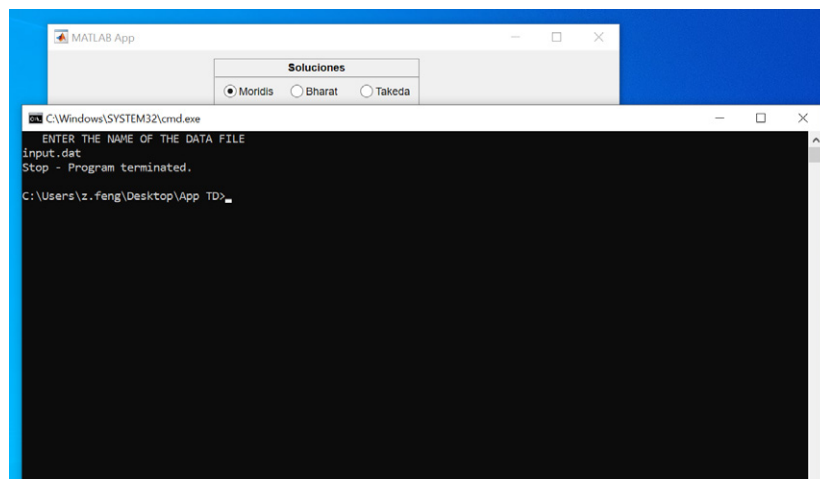


Figura 31: Evolución de los depósitos, según la solución de Bharat y los datos introducidos.

Si se ha seleccionado la solución de Moridis, con los datos de entrada, el código en Matlab crea un fichero de nombre “input.dat” con el formato de datos que pide la entrada del programa en Fortran. Al clicar en el botón de Run, se ejecuta el programa de Moridis en Fortran, solicitando el nombre del fichero de entrada, el “input.dat”, Figura 32, y el programa de Fortran terminará su ejecución devolviendo una salida con la solución, Figura 33. El código en Matlab permite representar dicha salida cliqueando en el botón de Plot Moridis, Figura 34. Como nombre genérico se crea el fichero “input.dat”, pero se pueden crear ficheros partiendo del fichero de datos de Moridis y ponerles un nombre más apropiado para el estudio que se esté realizando.



*Figura 32: Solicitud del fichero de entrada de datos para el código de Moridis. Se teclea el nombre del fichero, por defecto “input.dat”.*



*Figura 33: Final de la ejecución del programa de Moridis. Se ha creado un fichero con la evolución de las concentraciones.*

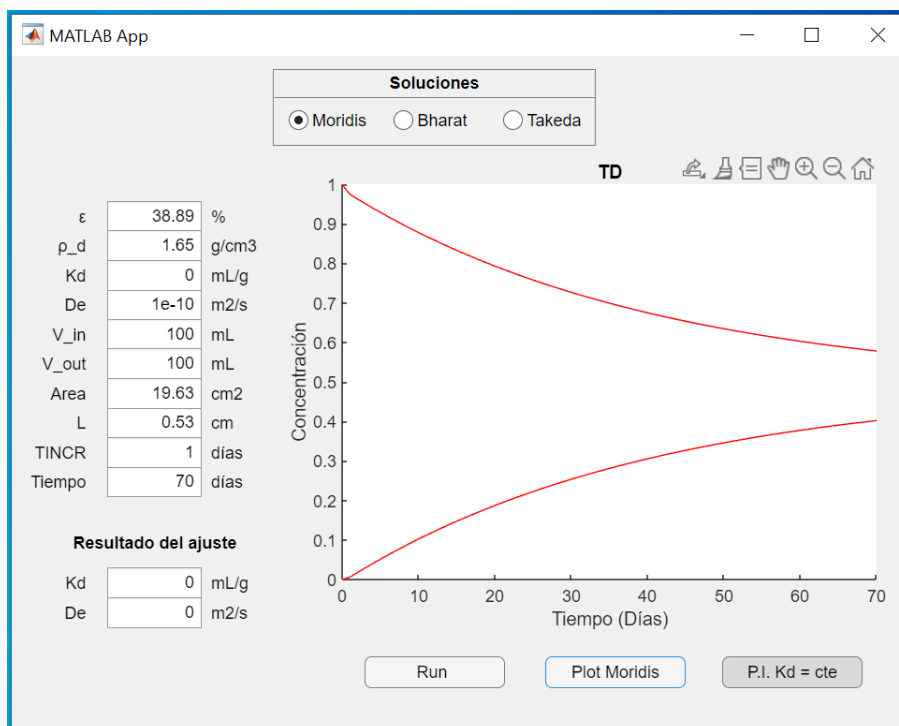


Figura 34: Plot mostrando la evolución de los depósitos IN y OUT obtenido con la solución de G. Moridis.

### 7.2.1 Ajuste de los resultados experimentales. Problema inverso

En el caso de las soluciones analíticas propuestas por Bharat y Takeda, el código de Matlab permite también resolver el problema inverso, es decir, ajustar los resultados experimentales estimando los valores del coeficiente de difusión,  $D_e$ , y del coeficiente de distribución,  $K_d$ . El problema inverso no está implementado en el programa en Fortran de G. Moridis.

Para resolver el problema inverso, una vez que se han introducido los valores de los parámetros, con un  $K_d$  y  $D_e$  aproximados, al clicar el botón de "Run" se abre la ventana del directorio donde deben figurar los ficheros con los resultados experimentales, Figura 35, y se selecciona el deseado. El formato del fichero de datos, \*.dat, debe ser de la siguiente forma: la primera columna es el tiempo en el que se ha muestreado el depósito IN, en días, la segunda columna los resultados de la concentración normalizada en el depósito IN, la tercera columna el tiempo, desde el inicio del ensayo, en el que se ha muestreado el depósito OUT y la cuarta la concentración normalizada del depósito OUT como se muestra en la Figura 36.

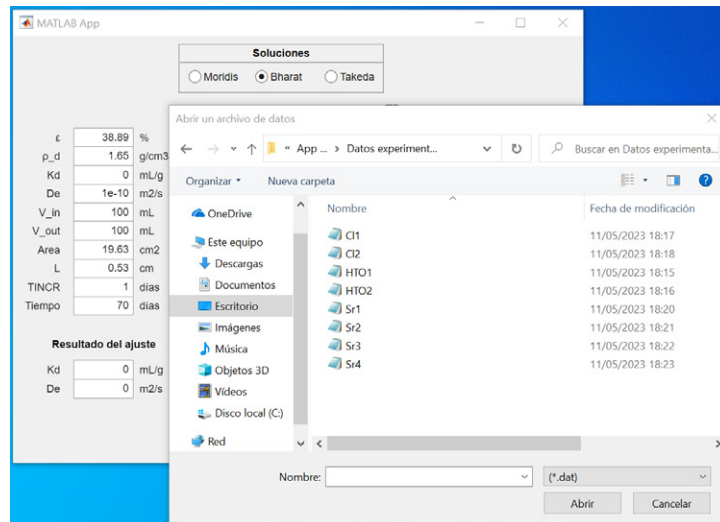


Figura 35: Selección del fichero de datos de entrada para el problema inverso.

Archivo	Edición	Formato	Ver	Ayuda
0.000	1.000	1.981	0.020	
0.981	0.961	4.985	0.073	
1.981	0.936	5.978	0.088	
4.985	0.870	6.981	0.115	
5.978	0.875	8.991	0.132	
8.991	0.850	12.001	0.167	
12.991	0.792	12.991	0.181	
18.984	0.718	18.984	0.233	
25.981	0.645	25.981	0.295	
29.981	0.603	29.981	0.319	
37.988	0.572	37.988	0.356	
47.001	0.539	47.001	0.403	
50.928	0.529	50.928	0.413	
67.991	0.509	67.991	0.434	

Figura 36: Formato de los datos en el fichero de entrada de resultados experimentales.

En el caso del problema inverso, el código ajusta los resultados experimentales mediante mínimos cuadrados para estimar automáticamente el valor de  $K_d$  y  $D_e$ , que se muestran en la parte inferior izquierda de la pantalla del código. La Figura 37 muestra un ejemplo del ajuste de unos resultados experimentales. Para inicializar el ajuste se requiere facilitar datos aproximados del  $D_e$  y  $K_d$ .

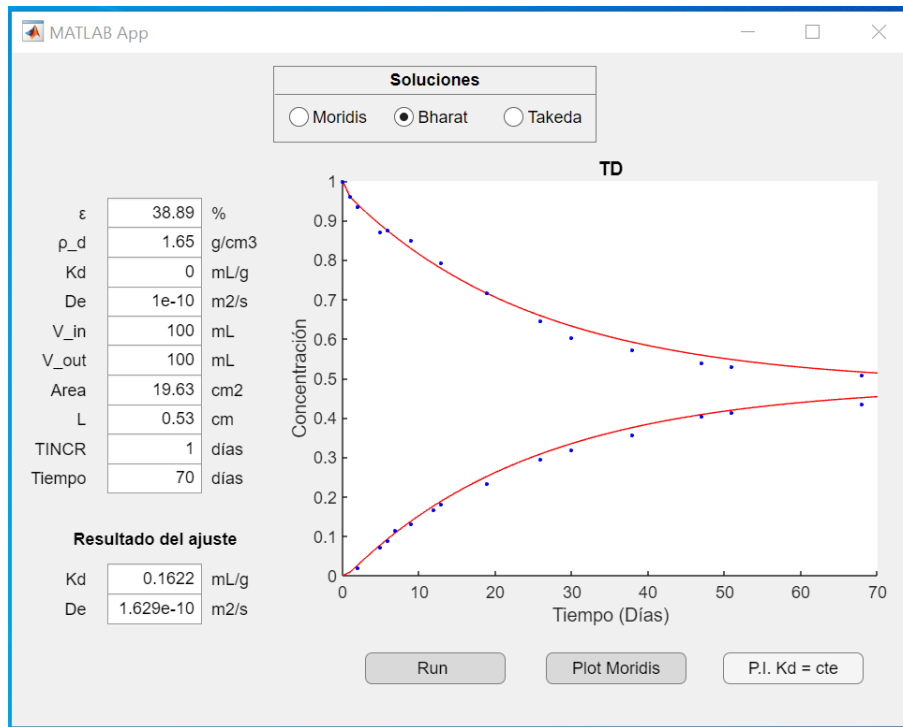


Figura 37: Ajuste de los resultados experimentales realizado por mínimos cuadrados.

En el caso de trazadores conservativos o de los que se conozca el valor del  $K_d$ , es posible hacer el ajuste de los resultados experimentales manteniendo un  $K_d$  constante cliqueando en el botón de  $K_d = cte$ , entonces el ajuste por mínimos cuadrados se hará únicamente estimando el valor del  $D_e$ .

La Figura 38 muestra el ajuste de unos resultados experimentales, en este ejemplo considerando un trazador conservativo, se ha fijado el  $K_d = 0$ .

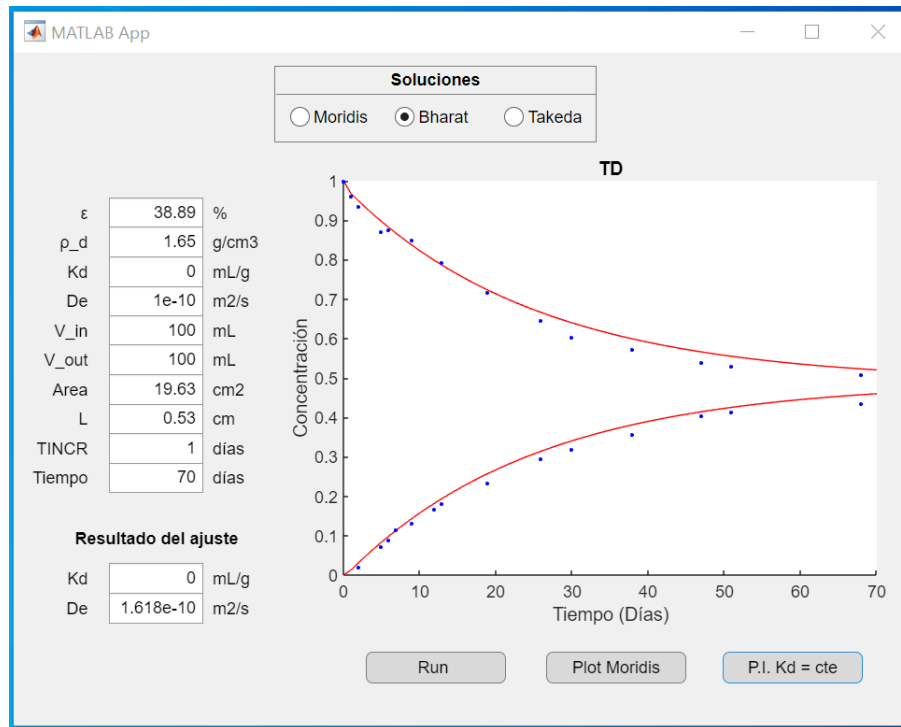


Figura 38: Ejemplo de ajuste de los resultados experimentales con  $K_d = 0$ .

## 7.2.2 Influencia de algunos parámetros

Una utilidad del código es permitir el diseño de ensayos, o el análisis de la influencia de cada uno de los parámetros en el proceso de difusión. Se puede, de esta forma, ajustar el espesor de una muestra a ensayar, ajustar el tiempo de ensayo si se puede estimar el  $D_e$ , o directamente preparar una “plantilla” para un ajuste gráfico de resultados experimentales, que permita conocer un valor del coeficiente de difusión aproximado.

Utilizando, como ejemplo, la solución de Bharat, en las siguientes gráficas se puede observar cómo cambia la evolución de las concentraciones normalizadas de los depósitos, ante cambios en el valor de parámetros fundamentales. En todas ellas se han mantenido fijos los parámetros de volumen de los depósitos (100 mL), espesor (0,53 cm), área de la muestra (19,63 cm<sup>2</sup>), y tiempo de ensayo (200 días).

La Figura 39 muestra la importancia del valor de la porosidad. Porosidades de 5, 25 y 50%, manteniendo los valores del coeficiente de difusión,  $D_e = 1 \cdot 10^{-10}$  m<sup>2</sup>/s y  $K_d = 0$ .

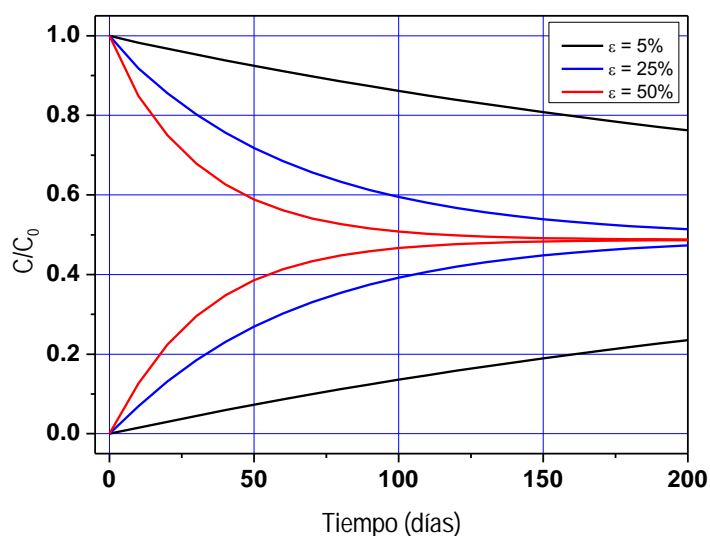


Figura 39: Evolución de las concentraciones en los depósitos IN y OUT en función de la porosidad, con  $D_e = 1 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ ,  $K_d = 0$ .

La Figura 40 muestra, para una porosidad fija del 25 % y un  $K_d = 0$ , la evolución de las concentraciones para coeficientes de difusión efectivo de  $1 \cdot 10^{-10}$ ,  $1 \cdot 10^{-11}$  y  $1 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ .

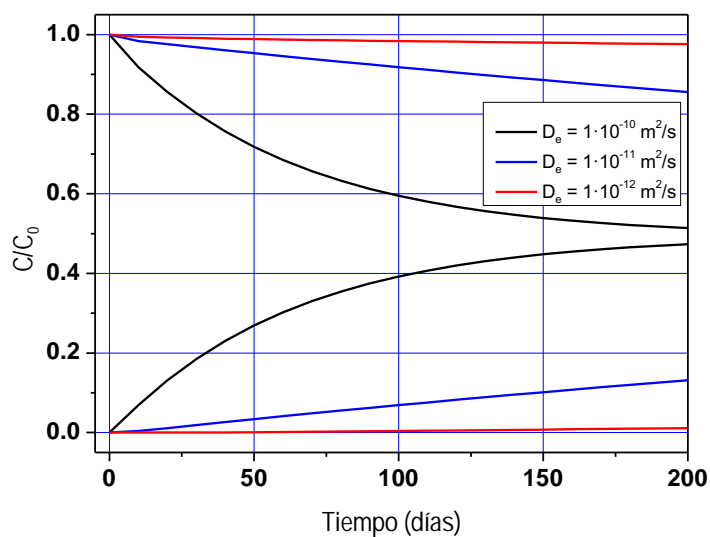


Figura 40: Efecto del  $D_e$  sobre las concentraciones en los depósitos In y OUT. Porosidad 25%,  $K_d = 0$ .

La Figura 41 muestra la influencia del coeficiente de distribución,  $K_d$ , para una porosidad del 50 % y un  $D_e = 1 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$ . Se puede observar que para  $K_d = 100 \text{ mL/g}$  el trazador no llega a alcanzar el depósito OUT.

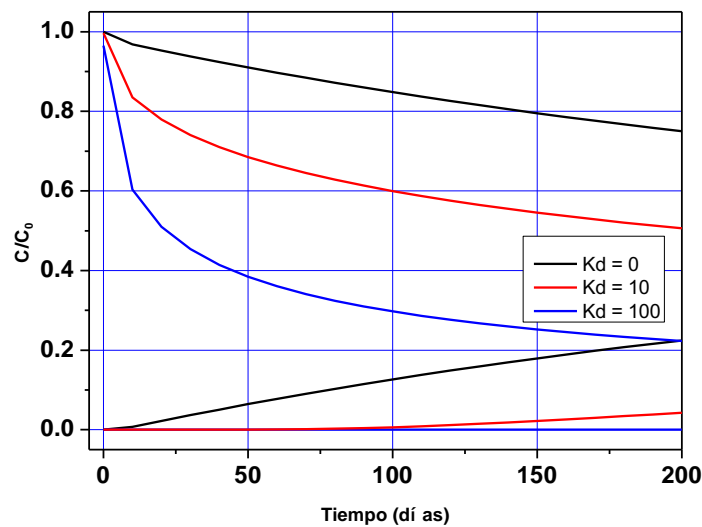


Figura 41: Importancia del  $K_d$  en la evolución de las concentraciones.  $D_e = 1 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$ , Porosidad 50 %.

### 7.3 Comprobación de las soluciones analíticas

Con el calibrado del código se ha comprobado que el código ejecuta las soluciones analíticas tal como las han obtenido los autores. En este apartado se quiere comprobar si las soluciones producen un resultado equivalente. Para ello, se ha diseñado un experimento teórico, introduciendo los mismos valores de los parámetros de entrada,

Tabla 6, y analizando el resultado que produce cada solución.

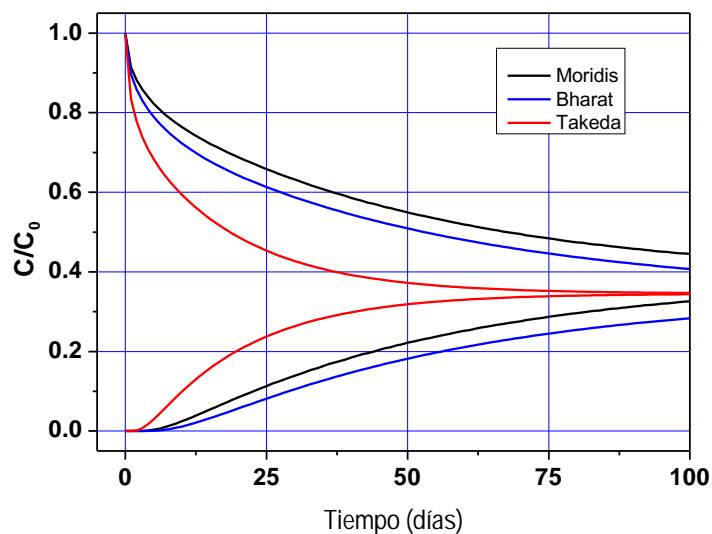
Tabla 6: Parámetros estándar para la comparación de las soluciones analíticas.

Parámetro	Valor
Porosidad, $\varepsilon$	35 %
Densidad seca, $\rho_d$	1,65 g/cm <sup>3</sup>
Coefficiente de distribución, $K_d$	5 mL/g
Coefficiente de difusión efectivo, $D_e$	$1 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$
Volumen del depósito IN, $V_{IN}$	100 mL
Volumen del depósito OUT, $V_{OUT}$	100 mL
Área de la muestra, $A$	19,63 cm <sup>2</sup>
Espesor de la muestra, $L$	0,53 cm
Incremento de tiempo, $T_{INCR}$	1 día
Duración del ensayo, Tiempo	100 días

Los resultados obtenidos se presentan en la Figura 42. Se puede observar que cada solución da un resultado distinto. Releyendo los trabajos de los distintos autores, se encontró que G. Moridis define el factor de retardo de forma diferente a la mostrada en la ecuación (4.7), él llega, después de las simplificaciones que acaba haciendo, a la siguiente ecuación para el factor de retardo:

$$R_f = 1 + \frac{1 - \phi}{\phi} \cdot \rho_d K_d \quad (7.1)$$

G. Moridis, en su fichero de entrada de datos, introduce el valor del  $K_d$ , no el del  $R_f$ , pero internamente su programa en Fortran debe trabajar con el factor de retardo. Con los parámetros de la Tabla 6 y la ecuación (4.7), el factor de retardo que se obtiene es de 24,571, mientras que en el caso de la ecuación (7.1) es de 16,321. G. Moridis, para obtener el mismo  $R_f$  necesita un  $K_d = 7,692$ . Si realizamos la prueba con este  $K_d$  se obtienen los resultados mostrados en la Figura 43.



*Figura 42: Resultados de las soluciones analíticas obtenidos con los valores de la Tabla 6.*

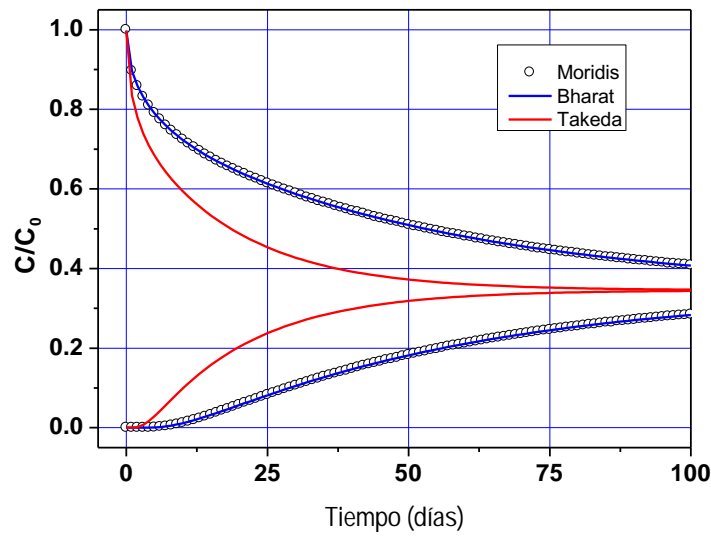


Figura 43: Resultados de las soluciones analíticas considerando un  $K_d=7.692$  para la solución de Moridis.

De la Figura 43 se comprueba que, ahora, las soluciones de G. Moridis y Bharat coinciden.

Para intentar analizar porqué la solución de Takeda no coincide, se han comparado ambas soluciones. La primera relación que se puede establecer es entre los términos G y q que utiliza Bharat y el  $\beta$  de Takeda, entonces se tiene:

$$G \cdot q = \frac{1}{\beta} = \frac{n \cdot L \cdot R_d}{H} = K \quad (7.2)$$

Y ahora el primer término en la parte derecha de las ecuaciones, sería equivalente:  $1/(2+K)$ .

La diferencia debe encontrarse en el sumatorio, que es función de las raíces. Haciendo distintas sustituciones, la expresión de las raíces en ambas soluciones queda:

$$\tan(\phi_n) = \frac{2 \cdot K \cdot \phi_n}{\phi_n^2 - K^2} \quad (7.3)$$

Y la solución de Takeda queda de la siguiente forma:

$$\begin{aligned} c(\xi, \tau) &= \frac{1}{2 + K} \\ &+ 2 \sum_{s=1}^{\infty} \frac{\{(\phi_s^2 + K^2) \cdot [K \cdot \cos(\phi_s \cdot \xi) - \phi_s \cdot \sin(\phi_s \cdot \xi)]\} \cdot \exp\left[-\phi_s^2 \cdot \frac{T}{n}\right]}{[\phi_s^4 + (2 + 2K^2) \cdot \phi_s^2 + 2K^3 + K^2]} \end{aligned} \quad (7.4)$$

Y la de Bharat:

$$\frac{c(0, t)}{c_0} = \frac{1}{2 + K} + 2 \sum_{s=1}^{\infty} \frac{[K \cdot \cos(\phi_s) - \phi_s \cdot \sin(\phi_s)] \cdot \exp[-\phi_s^2 \cdot T]}{[2K - \phi_s^2 + K^2] \cdot \cos\phi_s - [2 \cdot \phi_s \cdot (K + 1)] \cdot \sin(\phi_s)} \quad (7.5)$$

$$\frac{c(L, t)}{c_0} = \frac{1}{2 + K} + 2 \sum_{s=1}^{\infty} \frac{K \cdot \exp[-\phi_s^2 \cdot T]}{[2K - \phi_s^2 + K^2] \cdot \cos\phi_s - [2 \cdot \phi_s \cdot (K + 1)] \cdot \sin(\phi_s)} \quad (7.6)$$

Se puede observar que las ecuaciones son diferentes en el sumatorio pero el resto de los componentes y las raíces son las mismas.

No se ha conseguido encontrar porque difieren en el valor del coeficiente de difusión efectivo, pero se ha comprobado que las soluciones dependen del número de raíces que se utilicen.

Se ha comprobado que la solución de Bharat presenta algún problema de convergencia cuando las variaciones de las concentraciones de los depósitos no sólo dependen de la difusión, sino también de la sorción. Analizando los resultados de la evolución de la concentración en el depósito IN en función del número de raíces utilizadas, se observa que, si el coeficiente de difusión es alto, por ejemplo  $1 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$  el problema es pequeño y se circunscribe prácticamente a los resultados del primer día, Figura 44. Si el coeficiente de difusión disminuye, por ejemplo, a  $1 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$  el problema va en aumento, y la diferencia entre usar las primeras 16 raíces o pasar a 50 o 100 ya afecta a los primeros 7 días, Figura 45. Y el problema se agudiza para coeficientes de difusión más pequeños como  $1 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ , en los que utilizar sólo 16 raíces no permite una buena evaluación de las concentraciones en los depósitos, Figura 46. Además, si aumenta el coeficiente de distribución, por ejemplo, hasta 1000 mL/g, la separación entre las evoluciones de las concentraciones se hace muy importante, y la solución con sólo 16 raíces tampoco es correcta, Figura 47. Es decir, el número de raíces necesarias en la solución analítica para converger aumenta cuando la sorción lineal aumenta. Por todo ello, y porque el rango de valores del coeficiente de difusión que nos interesa va aproximadamente desde  $1 \cdot 10^{-10}$  hasta  $1 \cdot 10^{-13} \text{ m}^2/\text{s}$  con  $K_d$  de 0 a 1000 mL/g, en el código Matlab se ha implementado la solución de Bharat con 100 raíces. Este valor se puede aumentar de forma sencilla si los valores de  $D_e$  esperados son muy bajos y/o los valores de  $K_d$  estimados son muy altos.

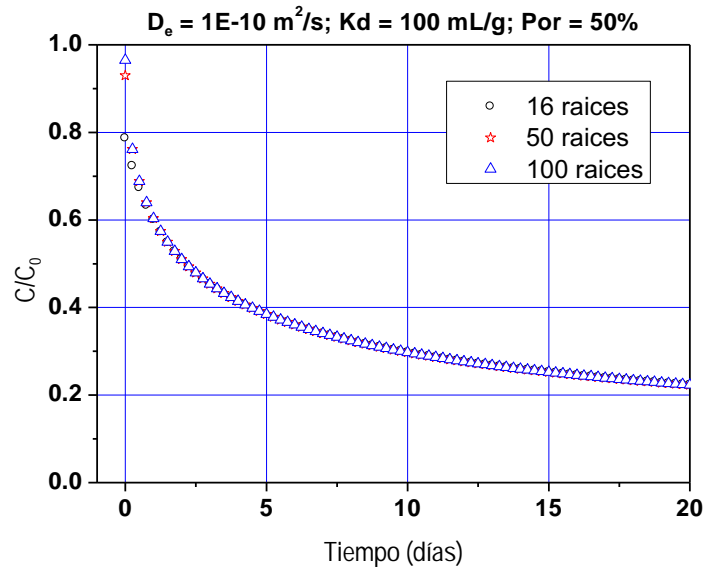


Figura 44: Influencia del número de raíces utilizadas en la evolución de las concentraciones en el depósito IN.  $D_e = 1 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ . Solución de Bharat.

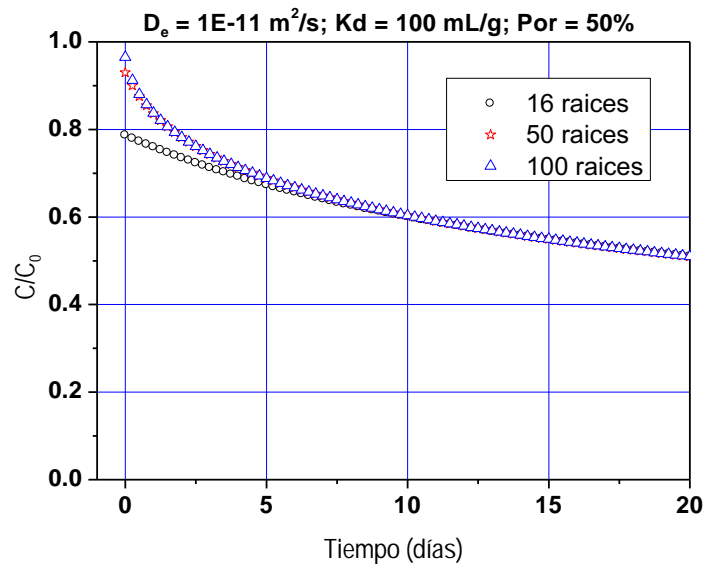


Figura 45: Influencia del número de raíces utilizadas en la evolución de las concentraciones en el depósito IN.  $D_e = 1 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$ . Solución de Bharat.

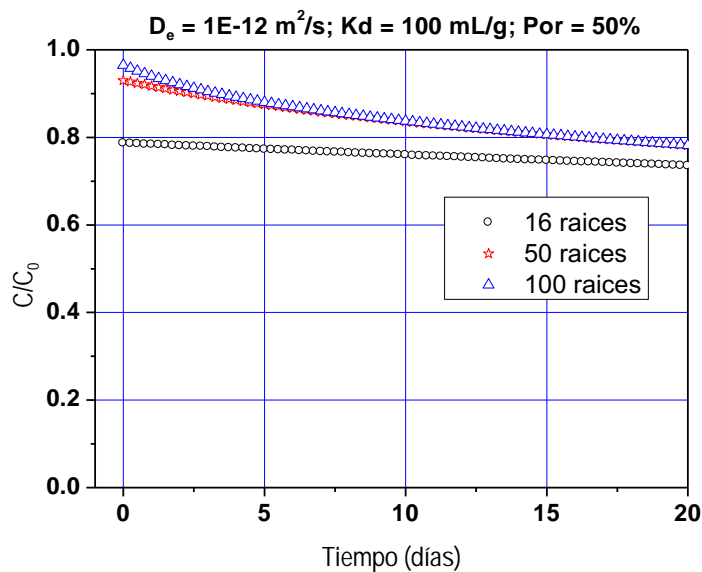


Figura 46: Influencia del número de raíces utilizadas en la evolución de las concentraciones en el depósito IN.  $D_e = 1 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ . Solución de Bharat.

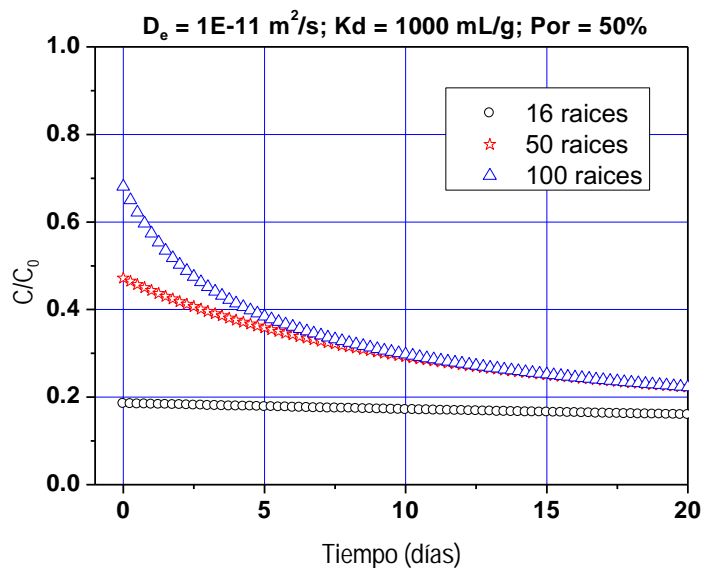


Figura 47: Influencia del número de raíces utilizadas en la evolución de las concentraciones en el depósito IN.  $D_e = 1 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$  con  $K_d = 1000 \text{ mL/g}$ . Solución de Bharat.

La solución de Takeda también presenta problemas en la convergencia en función del número de raíces que se utilicen. En general las diferencias son menores que las encontradas en la solución analítica de Bharat. Así, para  $D_e = 1 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$  el problema se reduce al primer día. Para  $D_e = 1 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$  las soluciones difieren en los cinco primeros días, y para  $D_e = 1 \cdot 10^{-12}$

$\text{m}^2/\text{s}$  la solución con sólo 16 raíces precisa más de 20 días. Lo mismo sucede al aumentar la sorción. La Figura 48 muestra las soluciones para un coeficiente de distribución de 1000 mL/. Si se compara con la Figura 47 de Bharat, se pueden apreciar las diferencias que presentan ambas soluciones en la evolución de las concentraciones de los depósitos.

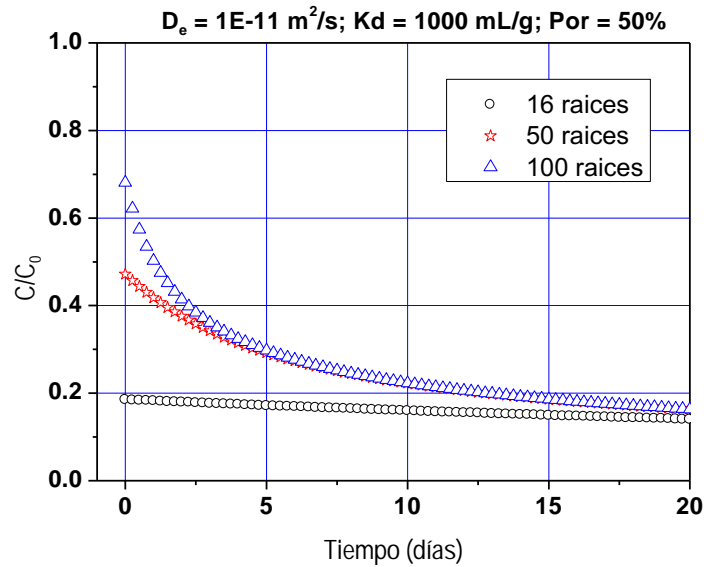


Figura 48: Influencia del número de raíces utilizadas en la evolución de las concentraciones en el depósito IN.  $D_e = 1 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$ ,  $K_d = 1000 \text{ mL/g}$ . Solución de Takeda.

También en este caso en el código Matlab se ha implementado la solución de Takeda con 100 raíces. Este valor se puede aumentar de forma sencilla si los valores de  $D_e$  esperados son muy bajos y/o los valores de  $K_d$  estimados son muy altos.

## 8 Ajuste de los resultados experimentales

Se han ajustado todos los resultados experimentales utilizando el código desarrollado, pero únicamente se ha implementado el problema inverso con las soluciones de Bharat y Takeda, pues no se podía modificar el ejecutable del programa en Fortran de Moridis. Por ello, una vez estimados los valores de los parámetros involucrados,  $K_d$  y/o  $D_e$ , lo que se hizo fue introducirlos en el fichero de entrada de Moridis, y comprobar su aproximación a los datos experimentales. Al realizar los ajustes con la solución que ofrecen Takeda y Bharat, se observó que los ajustes salen prácticamente iguales en el caso del HTO y el  $^{36}\text{Cl}$ , pues la diferencia sólo se aprecia a partir de la cuarta cifra decimal, pero el valor de  $D_e$  obtenido es diferente. Para el caso del  $^{85}\text{Sr}$ , menos en la Celda 5, los ajustes obtenidos son diferentes, con valores de  $K_d$  y  $D_e$  diferentes.

### 8.1 Ajuste de los resultados de los ensayos con HTO

El ajuste de los resultados experimentales obtenidos con los ensayos con HTO, elemento conservativo, se ha realizado forzando a 0 el valor del  $K_d$ . La Figura 49 y la Figura 50 muestran directamente la pantalla del código con los resultados obtenidos. Como se ha indicado, el ajuste obtenido es igual, Figura 49 para el ajuste con la solución de Bharat, y Figura 50, para el ajuste con la solución de Takeda, pero no así el coeficiente de difusión efectivo estimado, como era de esperar a la vista de los resultados obtenidos en la comprobación de las soluciones (Apartado 7.3).

Se ha introducido el valor del  $D_e$  obtenido con Bharat y Takeda en el fichero de entrada del programa de Moridis. Como el  $K_d$  forzado es cero, no ha habido ninguna discrepancia, el  $R_f$  es en ambos casos el mismo, 1. El programa de Moridis ajusta los resultados experimentales cuando el  $D_e$  introducido es el obtenido con la solución de Bharat. De nuevo, los resultados de Moridis y Bharat son similares.

La Figura 51 y la Figura 52 muestran los ajustes de ambos ensayos sobre los resultados experimentales. Los ajustes se superponen, no habiendo diferencias entre las tres soluciones analíticas, pero estimando  $D_e$  igual en Moridis y Bharat y diferente en Takeda. La Tabla 7 presenta los coeficientes de difusión efectivos obtenidos con cada una de las soluciones analíticas.

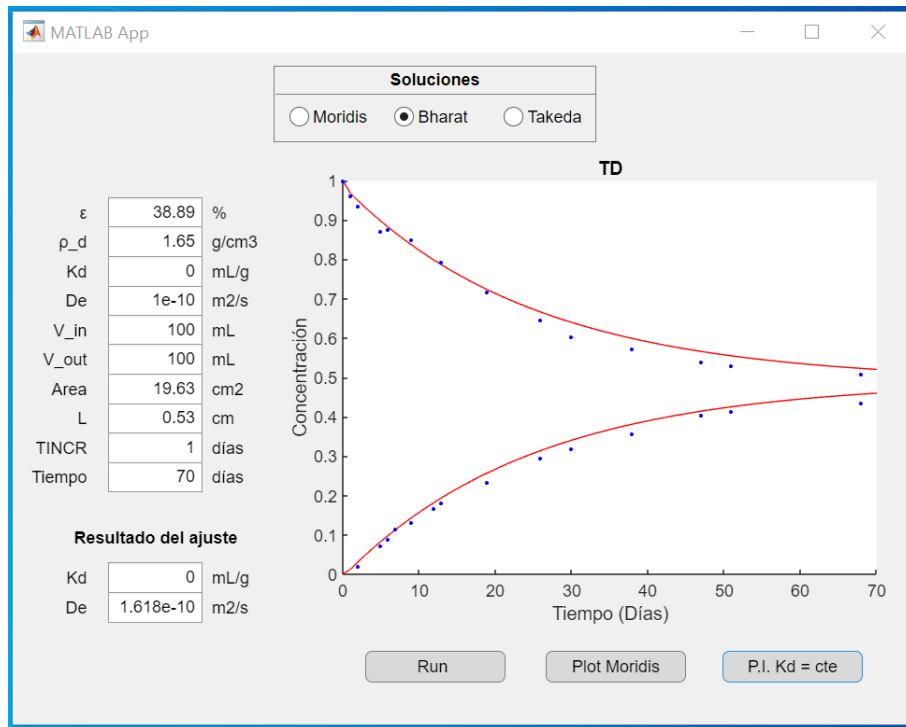


Figura 49: Ajuste de los resultados experimentales del ensayo HTO-1. Solución de Bharat

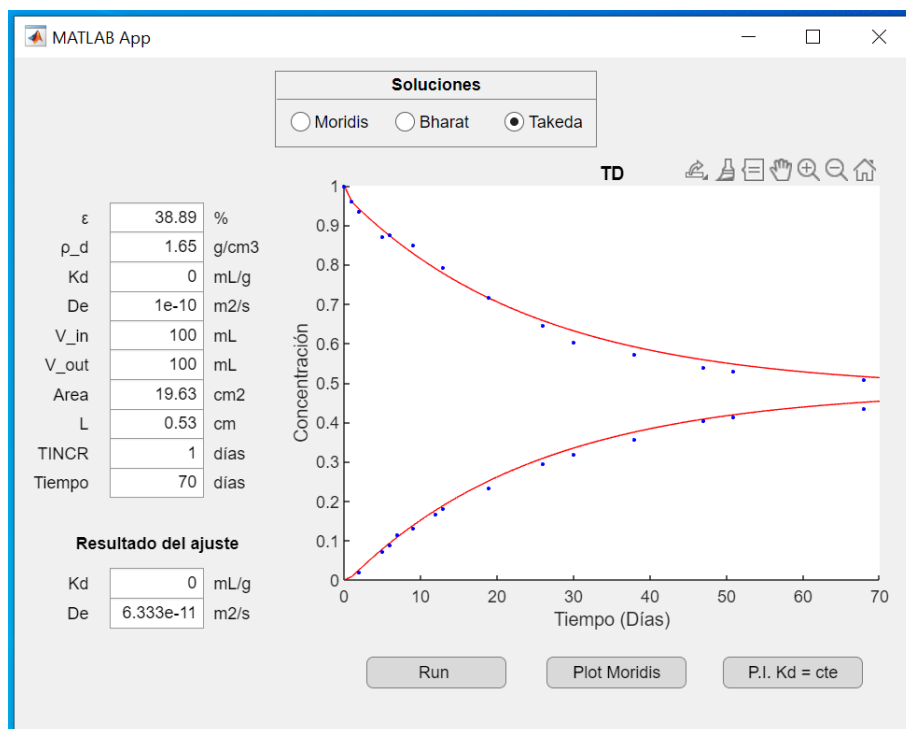


Figura 50: Ajuste de los resultados experimentales del ensayo HTO-1. Solución de Takeda

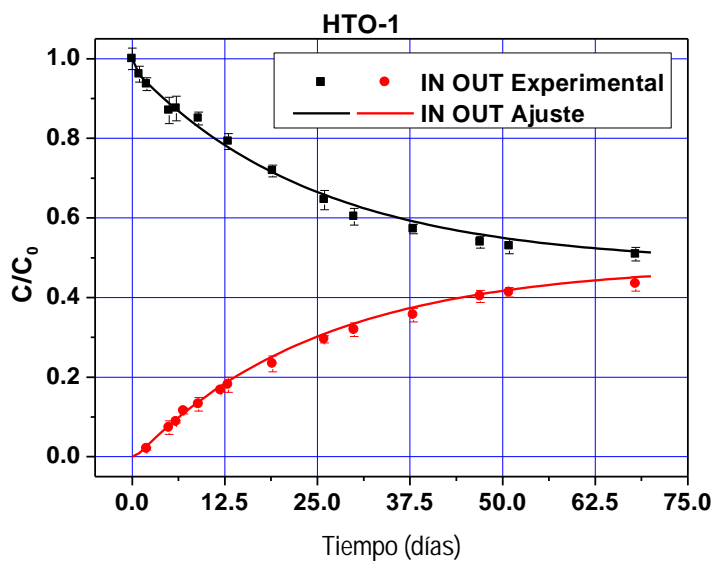


Figura 51: Ajuste de los resultados experimentales del ensayo HTO-1.

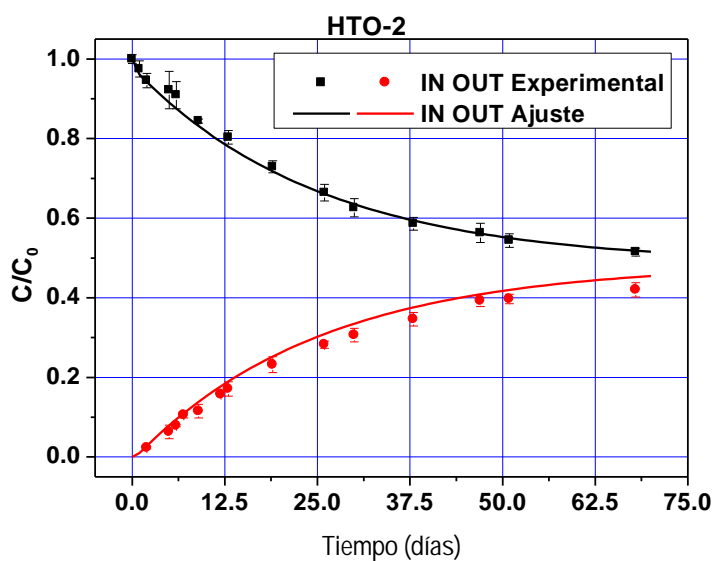


Figura 52: Ajuste de los resultados experimentales del ensayo HTO-2.

Tabla 7: Coeficiente de difusión efectivo,  $D_e$  ( $m^2/s$ ), del HTO para cada solución analítica.

	$D_e(\text{HTO-1})$	$D_e(\text{HTO-2})$
Moridis	$1,63 \cdot 10^{-10}$	$1,62 \cdot 10^{-10}$
Takeda	$6,33 \cdot 10^{-11}$	$6,29 \cdot 10^{-11}$
Bharat	$1,63 \cdot 10^{-10}$	$1,62 \cdot 10^{-10}$

Como se puede observar en las figuras anteriores, el ajuste de la evolución de las concentraciones en el depósito IN es mejor que el que se obtiene para los resultados del depósito OUT, cuyo ajuste es siempre “por arriba”. Esto puede ser debido a que se consideran siempre ambos resultados experimentales en su conjunto. Se ha hecho una prueba, sólo aplicando la solución de Bharat, considerando los resultados independientemente. Cuando se “fijan” los valores del depósito IN, prácticamente no hay variación en los ajustes previamente obtenidos, y el  $D_e$  estimado es de  $1,61 \cdot 10^{-10}$  m<sup>2</sup>/s, pero cuando se hace el ajuste sólo con los resultados del depósito OUT el ajuste varía significativamente, Figura 53, y el  $D_e$  resultante se de  $1,34 \cdot 10^{-10}$  m<sup>2</sup>/s.

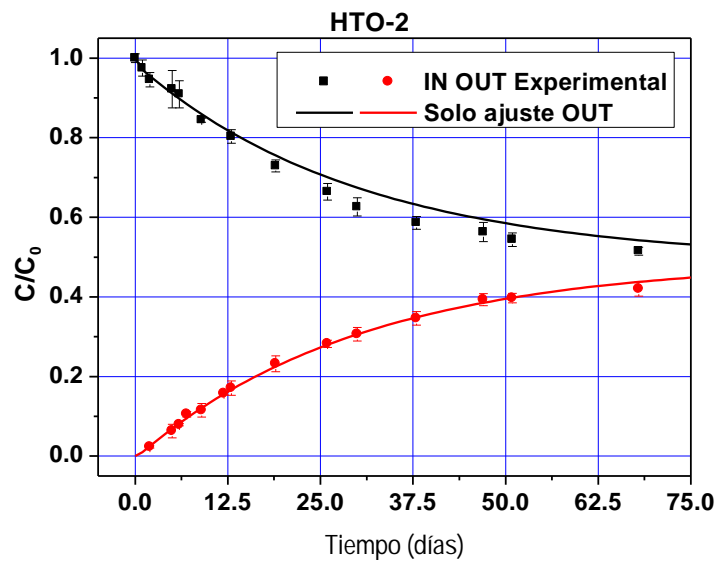


Figura 53: Ajuste de los resultados experimentales considerando únicamente los resultados del depósito OUT.

## 8.2 Ajuste de los resultados de los ensayos con <sup>36</sup>Cl

Al igual que el HTO, el cloro es un elemento conservativo, y el ajuste se ha realizado forzando a 0 el valor del  $K_d$ . De nuevo, el ajuste obtenido es igual, pero no el coeficiente de difusión efectivo estimado. También ahora, se ha introducido el valor del  $D_e$  obtenido con Bharat y Takeda en el fichero de entrada del programa de Moridis, que ajusta los resultados experimentales cuando el  $D_e$  introducido es el obtenido con la solución de Bharat. De nuevo, los resultados de Moridis y Bharat son similares.

La Figura 54 y la Figura 55 muestran los ajustes de ambos ensayos sobre los resultados experimentales. Los ajustes se superponen, no habiendo diferencias entre las tres soluciones analíticas, pero se obtiene un  $D_e$  igual en Moridis y Bharat y diferente en Takeda. La Tabla 8

presenta los coeficientes de difusión efectivos obtenidos con cada una de las soluciones analíticas.

Se puede hacer una estimación de la porosidad accesible al cloro considerando los resultados del ajuste del cloro e introduciendo el  $D_e$  obtenido para el HTO, permitiendo que el código varíe la porosidad. De esta forma se estima una porosidad accesible para el cloro del 4,09 %, significativamente más baja de la porosidad total.

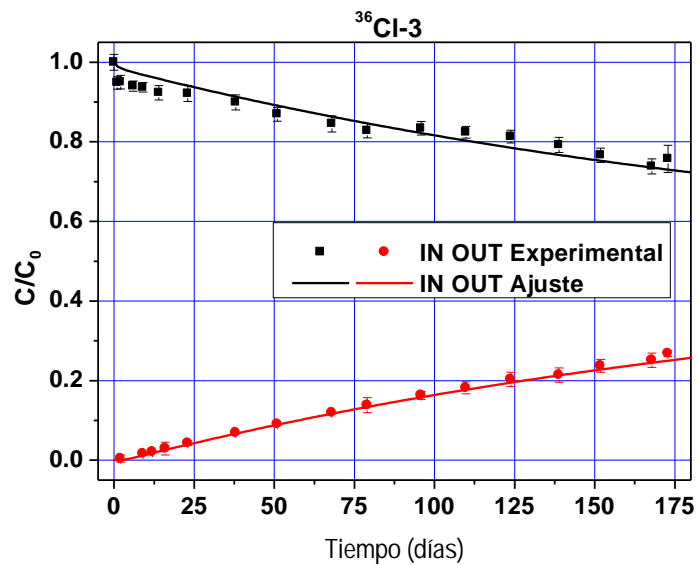


Figura 54: Ajuste de los resultados experimentales del ensayo  $^{36}\text{Cl-3}$ .

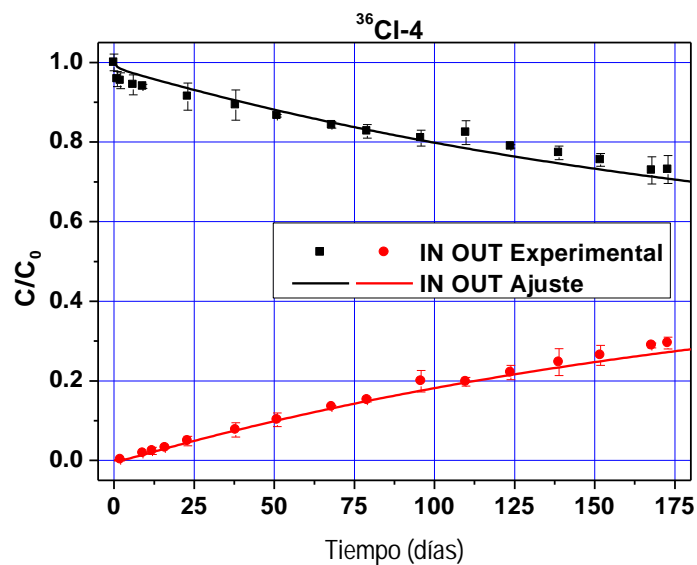


Figura 55: Ajuste de los resultados experimentales del ensayo  $^{36}\text{Cl-4}$ .

Tabla 8: Coeficiente de difusión efectivo,  $D_e$  ( $m^2/s$ ), del  $^{36}Cl$  para cada solución analítica

	$D_e(^{36}Cl-3)$	$D_e(^{36}Cl-4)$
Moridis	$1,70 \cdot 10^{-11}$	$1,93 \cdot 10^{-11}$
Takeda	$6,63 \cdot 10^{-12}$	$7,51 \cdot 10^{-12}$
Bharat	$1,70 \cdot 10^{-11}$	$1,93 \cdot 10^{-11}$

### 8.3 Ajuste de los resultados de los ensayos con $^{85}Sr$

El estroncio es un catión en solución, y tiene capacidad de adsorción sobre la bentonita. Ahora se ha permitido que el código ajuste tanto el  $D_e$  como el  $K_d$ . Los ajustes no son muy precisos, pero permiten hacer una estimación de ambos parámetros.

Como se hizo con el HTO y el  $^{36}Cl$ , se han ajustado los resultados inicialmente con las soluciones de Bharat y Takeda. Posteriormente, con el resultado de  $K_d$  estimado con la solución de Bharat, se calculó el factor de retardo,  $R_f$ , según la ecuación clásica (4.7), y se fijó este valor de  $R_f$  para obtener el  $K_d$  equivalente en el código de Moridis, según la ecuación (7.1). Realizando esta transformación los resultados de Bharat y Moridis coinciden, aunque los  $K_d$  estimados son diferentes.

La Figura 56, Figura 57, Figura 58 y Figura 59, muestran los ajustes obtenidos en los ensayos 5 a 8, respectivamente. En el ensayo  $^{85}Sr-5$ , las soluciones de Bharat (y por tanto Moridis) y la solución de Takeda se superponen, pero no ocurre lo mismo en los otros ensayos. El ajuste de la evolución del depósito OUT del ensayo  $^{85}Sr-5$  es el más preciso de todos.

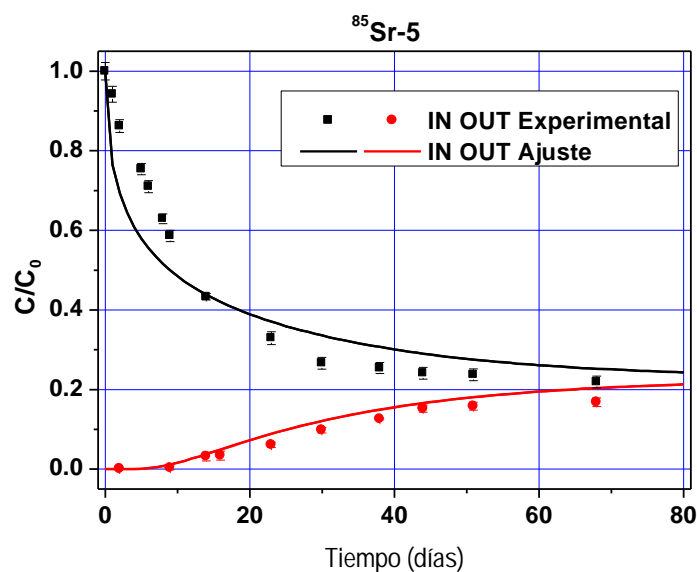


Figura 56: Ajuste de los resultados experimentales del ensayo  $^{85}Sr-5$ .

En la, Figura 57, Figura 58 y Figura 59 se muestran ambas evoluciones, comprobándose que el comportamiento, aunque diferente, es siempre similar. La Tabla 9 muestra los coeficientes de difusión efectivos estimados con cada una de las soluciones.

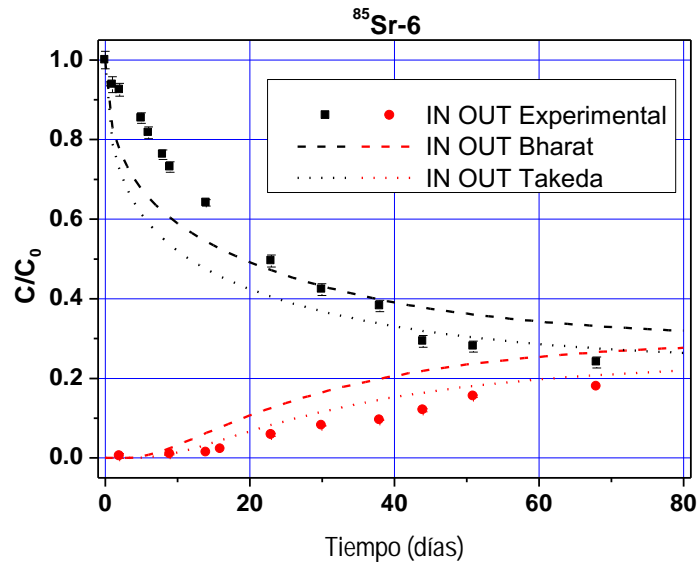


Figura 57: Ajuste de los resultados experimentales del ensayo  $^{85}\text{Sr-6}$ .

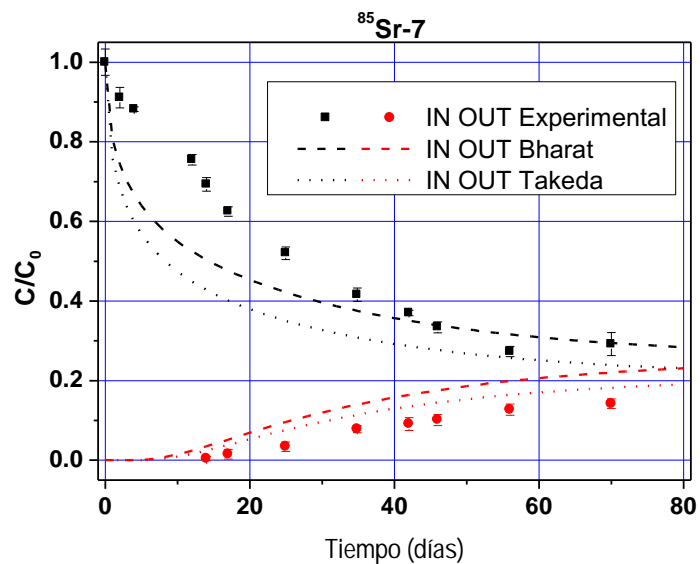


Figura 58: Ajuste de los resultados experimentales del ensayo  $^{85}\text{Sr-7}$ .

La Tabla 10 contiene los coeficientes de distribución,  $K_d$ , que se obtienen con cada una de las soluciones. Se observa que para el ensayo  $^{85}\text{Sr-5}$ , cuyo ajuste es igual con Bharat y Takeda, los

$K_d$  son iguales, y el estimado de Moridis se hace prácticamente el doble. Sin embargo, en los otros ensayos, el  $K_d$  estimado para Moridis, del obtenido con Bharat, se hace similar al que se obtuvo con Takeda.

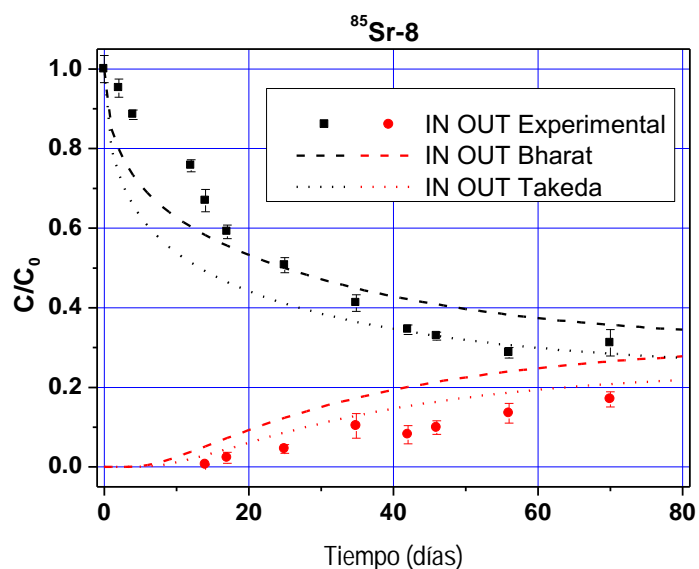


Figura 59: Ajuste de los resultados experimentales del ensayo  $^{85}\text{Sr-8}$ .

Tabla 9: Coeficiente de difusión efectivo,  $D_e$  ( $\text{m}^2/\text{s}$ ), del  $^{85}\text{Sr}$  para cada solución analítica

	$D_e(^{85}\text{Sr-5})$	$D_e(^{85}\text{Sr-6})$	$D_e(^{85}\text{Sr-7})$	$D_e(^{85}\text{Sr-8})$
Moridis	$2,23 \cdot 10^{-10}$	$1,82 \cdot 10^{-10}$	$1,76 \cdot 10^{-10}$	$1,53 \cdot 10^{-10}$
Takeda	$8,65 \cdot 10^{-11}$	$7,46 \cdot 10^{-11}$	$8,12 \cdot 10^{-11}$	$6,84 \cdot 10^{-11}$
Bharat	$2,23 \cdot 10^{-10}$	$1,82 \cdot 10^{-10}$	$1,76 \cdot 10^{-10}$	$1,53 \cdot 10^{-10}$

Tabla 10: Coeficiente de distribución,  $K_d$  ( $\text{mL/g}$ ), del  $^{85}\text{Sr}$  para cada solución analítica

	$K_d(^{85}\text{Sr-5})$	$K_d(^{85}\text{Sr-6})$	$K_d(^{85}\text{Sr-7})$	$K_d(^{85}\text{Sr-8})$
Moridis	27,23	12,49	17,57	11,26
Takeda	13,67	12,21	15,75	11,73
Bharat	13,64	7,63	10,74	6,88

## 8.4 Discusión de los resultados

Utilizando la bentonita FEBEX se han realizado en el pasado gran cantidad de estudios de difusión, por ejemplo [29], [30] y [31], pero utilizando principalmente el método de gradiente de concentración constante (TDC) y la saturación de la muestra para obtener la porosidad accesible a la difusión. El valor del coeficiente de difusión depende de la densidad seca (en muestras compactadas) y de la fuerza iónica de la solución y por ello en este estudio se ha utilizado un agua en equilibrio para la realización de los ensayos.

A densidad seca de  $1,62 \text{ g/cm}^3$  en [29] se obtuvo un  $D_{e(\text{HTO})} = (5,7 \pm 0,3) \cdot 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$ , prácticamente igual al obtenido en [30] para la densidad seca de  $1,65 \text{ g/cm}^3$  que fue  $D_{e(\text{HTO})} = (5,8 \pm 0,2) \cdot 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$ . En nuestro estudio, utilizando la metodología TDV y las soluciones analíticas de Moridis, Bharat y Takeda se obtienen un  $D_{e(\text{HTO})}$  que varía entre  $(16,0 - 6,3) \cdot 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$ , ligeramente superior a los anteriormente obtenidos, aunque coincide prácticamente con el resultado que se estima con la solución de Takeda.

Para el  $^{36}\text{Cl}$ , con ensayos TDC, en [30] se presenta un valor  $D_{e(36\text{Cl})} = (1,1 \pm 0,7) \cdot 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ , y de nuevo, en los ensayos realizados en este trabajo, el valor obtenido es ligeramente superior,  $D_{e(36\text{Cl})}$  varía entre  $(17,0 - 6,6) \cdot 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ , y también es la solución de Takeda la que ofrece un resultado más aproximado al valor de la referencia. La porosidad accesible al  $^{36}\text{Cl}$ , obtenida en [30] mediante la saturación de la muestra es de  $2,8 \pm 0,4 \%$ . El valor que se ha estimado, directamente de los ensayos TDV, es de  $4,09 \%$  (la estimación de  $8,9 \%$  realizada en el Apartado 6.5.2 es demasiado exagerada, pues se está considerando para ello que la pastilla contiene la media entre las concentraciones de ambos depósitos, que son totalmente distintas (casi 3 veces superior en el depósito IN). Con arcilla Opalinus (OPA Clay, Suiza) compactada a  $1,6 \text{ g/cm}^3$  [32] obtiene un  $D_{e(36\text{Cl})} = (1,1 \pm 0,1) \cdot 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$  con una porosidad accesible de  $6,3 \%$ , este resultado es muy parecido al obtenido con las soluciones de Moridis y Bharat.

El resultado para el  $^{85}\text{Sr}$  que se presenta en [31] para una densidad seca de  $1,65 \text{ g/cm}^3$ ,  $D_{e(85\text{Sr})}$  varía entre  $(1 - 4) \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ . Los resultados estimados con la solución de Moridis y Bharat tiene un  $D_{e(85\text{Sr})}$  entre  $(1,5 - 2,2) \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ , mientras que con la solución de Takeda  $D_{e(85\text{Sr})}$  varía entre  $(6,8 - 8,6) \cdot 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$ . En el caso de un trazador con capacidad de sorción, como el  $^{85}\text{Sr}$ , los resultados obtenidos mediante ensayos TDV con la solución de Moridis y Bharat parecen coincidir mejor con los obtenidos con otra metodología (en [31] se utilizó un filtro impregnado con el trazador entre dos pastillas de bentonita). Utilizando illita de De Puy (Francia) compactada a una densidad de  $1,7 \text{ g/cm}^3$ , [32] presentan un valor de  $D_{e(85\text{Sr})} = (7,5 \pm 1,7) \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ .

Utilizando muestras de los laboratorios subterráneos de Mont Terri (Suiza) situado en la formación arcillosa Opalinus Clay (OPA), y Bure (Francia) en la formación arcillosa Callovo-

Oxfordian (COx) se han realizado multitud de ensayos de difusión. En general se trata de muestras consolidadas, es decir, con densidades secas de 2,3 a 2,4 g/cm<sup>3</sup>, pero dan una idea sobre los valores esperados. A continuación, se presentan resultados en estas dos formaciones con los mismos trazadores empleados en este trabajo.

En [33] se presentan valores de HTO en la arcilla Opalinus diferenciando entre resultados del laboratorio y de ensayos realizados *in situ*, aunque no presentan gran diferencia entre ellos. Para el HTO obtienen un valor de  $D_{e(\text{HTO})}$  entre  $(5,4 - 6,0) \cdot 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$  con porosidades en la muestra consolidada de entre 15 y 18 %, este valor es similar al presentado en [34],  $D_{e(\text{HTO})}$  varía entre  $(5,4 - 5,7) \cdot 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$ , o al obtenido en [35] en el que se diferencia entre difusión paralela (más favorable para la difusión) o perpendicular a los planos de sedimentación de la arcilla OPA,  $D_{e\parallel(\text{HTO})} = 6,0 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$  y  $D_{e\perp(\text{HTO})} = 1,5 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$ , los valores estimados en los ensayos TDV sin algo más altos, pero su densidad seca es más baja. Con arcilla de Bure, la arcilla COx, [36] obtiene valores de  $D_{e(\text{HTO})}$  que varía entre  $(1,8 - 2,4) \cdot 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$ , y en [37] realizando un ensayo a gran escala en dicha arcilla se obtiene un  $D_{e(\text{HTO})}$  entre  $(1,8 - 4,2) \cdot 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$ , valores que también se pueden considerar concordantes con los obtenidos en este trabajo.

En el caso del <sup>36</sup>Cl, con la arcilla OPA en [36] obtuvieron valores de  $D_{e(36\text{Cl})}$  entre  $(4,1 - 5,7) \cdot 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ , y en [35] se presentan resultados también con el <sup>36</sup>Cl, distinguiendo entre difusión paralela y perpendicular a los planos de sedimentación  $D_{e\parallel(36\text{Cl})} = 4,0 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$  y  $D_{e\perp(36\text{Cl})} = 1,0 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ , valores que vuelven a estar en el rango de los obtenidos aquí, si se considera la diferencia de densidad. Con la arcilla COx en [37] se muestran valores de  $D_{e(36\text{Cl})}$  entre  $(4,4 - 8,8) \cdot 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ , valores ligeramente más bajos de los obtenidos en este trabajo.

Menos resultados se encuentran con <sup>85</sup>Sr en los ensayos de los laboratorios subterráneos, con la arcilla OPA, en [33] y [34] se muestran valores de  $D_{e(85\text{Sr})}$  entre  $(6,5 - 7,5) \cdot 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$ , con  $K_d$  entre 0,64 y 1,7 mL/g. Este valor del  $D_{e(85\text{Sr})}$  es similar al obtenido en este trabajo con Takeda, aunque el  $K_d$  de [34] es significativamente menor, Si se encuentran resultados con Na<sup>+</sup>, que por similitud con el Sr se presentan aquí. En [38] obtuvieron en muestras de Opalinus clay con  $D_{e(22\text{Na})}$  entre  $(1,3 - 1,6) \cdot 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$ , con valores similares en la arcilla Callovo-Oxfordian [37],  $D_{e(22\text{Na})}$  entre  $(2,7 - 6,1) \cdot 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$ .

Como se puede observar, en las muestras consolidadas los coeficientes de difusión efectivos son siempre más pequeños, pues la densidad seca de las muestras es mayor.

## 9 Conclusiones

La metodología TDV empleada para la realización de los ensayos de difusión se ha demostrado muy útil para la realización de ensayos con trazadores conservativos, pues puede acortar la duración de los mismos al no necesitar que se alcance el estado estacionario para la obtención del coeficiente de difusión efectivo. Para trazadores con capacidad de sorción, el ajuste que se ha podido realizar no parece suficientemente preciso. Posiblemente, la aproximación realizada en todas las soluciones analíticas de suponer sorción lineal no es del todo correcta. Existen otros tipos de ensayo, como el denominado In-Diffusion, que podrían resultar más eficaces.

Los ensayos TDV requieren únicamente un muestreo periódico de ambos depósitos, sin la necesidad de asegurar concentraciones constantes, lo que les hace más sencillos, y además más cortos en los ya de por sí largos ensayos de difusión.

Los resultados experimentales obtenidos en este trabajo son coherentes con los presentados anteriormente con muestras similares, habiéndose obtenido en menos tiempo. El coeficiente de difusión efectivo del HTO y del  $\text{Sr}^{2+}$  son similares, como en todos los demás trabajos consultados. El  $D_e$  del  $^{36}\text{Cl}$  es un orden de magnitud inferior, como corresponde al comportamiento difusivo de un anión, presentando también una porosidad accesible a la difusión mucho menor que la porosidad física de la muestra. Estos resultados del cloro son también similares a los encontrados en la literatura.

Las soluciones analíticas utilizadas para el ajuste de los resultados experimentales, no son totalmente equivalentes entre ellas. En principio, las soluciones de Moridis y Bharat son equivalentes, siempre que no se trate de un trazador con capacidad de sorción. Bharat si ha considerado en su trabajo el desarrollo hecho por Moridis, pero no ha tenido en cuenta la ecuación publicada con anterioridad por Takeda. Así, ajustes prácticamente idénticos dan valores del coeficiente de difusión efectivo con, al menos, medio orden de magnitud de diferencia. No se ha podido encontrar una respuesta a esta diferencia, aunque se ha intentado descomponiendo las ecuaciones.

La solución de Moridis, que inicialmente considera una gran cantidad de parámetros, como separar entre agua móvil e inmóvil, distintas tortuosidades, la existencia de difusión superficial, etc. finalmente se ve obligado a simplificarla ante la imposibilidad de obtener resultados empíricos para todos los parámetros considerados. Además, en el desarrollo de su ecuación acaba obteniendo una definición del factor de retardo, que es distinta a la presentada en el resto de la literatura científica, y que resulta un problema a la hora de comparar sus estimaciones con otras ecuaciones. Se precisa transformar los valores de  $K_d$  para igualar el factor de retardo y así obtener la misma evolución de las concentraciones en los depósitos.



## 10 Bibliografía

- [1] Energy, IAEA Nuclear, Geological Disposal of Radioactive Waste: Technological Implications for Retrievability, 2009.
- [2] Astudillo J., El almacenamiento geológico profundo de los residuos radiactivos de alta actividad. Principios básicos y tecnología., Enresa, 2001, p. 200.
- [3] Enresa, Performance Assessment of a deep Geological Repository in granite., Publicación Técnica 02/98, 1998.
- [4] Enresa, Evaluación del comportamiento y la seguridad de un almacenamiento profundo en arcillas., Publicación Técnica 03/1999, 1999.
- [5] Enresa, 8º Plan de I+D (2019-2023), Publicación de Enresa, 2018, p. 183.
- [6] Gestión de Residuos Radiactivos: Situación, Análisis y Perspectiva, Fundación para estudios sobre la energía, 2007.
- [7] C.A. El Cabril. [En línea]. Available: <https://www.enresa.es/esp/inicio/actividades-y-proyectos/ca-el-cabril>. [Último acceso: 11 mayo 2023].
- [8] Residuos de Alta Actividad. [En línea]. Available: <https://www.enresa.es/esp/inicio/actividades-y-proyectos/residuos-de-alta-actividad>. [Último acceso: 2023 mayo 11].
- [9] Ortiz M.T. y E. Alcaide, Curso Básico de Formación sobre Radiactividad y Medida de la Radiación para Personal de Empresas Siderúrgicas, de Fundición y de Recuperación, Enresa, 2016.
- [10] Aramburu, J. Jorba Bisbal y M. J. Ortega, Las Radiaciones ionizantes : utilización y riesgos I., Edicions UPC, 1996.
- [11] Máximo Coppola, Mariano Santaya, PMT y Centelladores, Presentación PowerPoint, 2014.
- [12] Michael J. Kessler, Ph.D., Liquid Scintillation Analysis, Science and technology, PerkinElmer.

- [13] Manual del contador de centelleo líquido Tri-Carb, PerkinElmer, 2011.
- [14] Zurrón García M., Determinación de  $^{14}\text{C}$  en muestras de baja actividad por LSC de ultra bajo fondo mediante el método CIEMAT/NIST, TFM, Universidad de Salamanca, 2022.
- [15] García Gutiérrez M., J.L. Cormenzana, T. Missana, M. Mingarro y J. Molinero, «Overview of laboratory methods employed for obtaining diffusion coefficients in FEBEX compacted bentonite,» *Journal of Iberian Geology*, vol. 32, nº 1, pp. 37-53, 2006.
- [16] Shackelford Ch. D., «Laboratory diffusion testing for waste disposal - A review,» *Journal of Contaminant Hydrology*, vol. 7, pp. 177-217, 1991.
- [17] Crank, J., *The Mathematics of Diffusion*, 2nd edition, Clarendon Press, Oxford, 1975.
- [18] Moridis G. J., Semianalytical solutions for parameter estimation in diffusion cell experiments, Lawrence Berkeley National Laboratory Report LBNL-41857, 1998.
- [19] Moridis G. J., «Semianalytical solutions for parameter estimation in diffusion cell experiments,» *Water Resources Research*, vol. 35, nº 6, pp. 1729-1740, jun. 1999.
- [20] Takeda M., H. Nakajima, M. Zhang y T. Hiratsuka, «Laboratory longitudinal diffusion tests: 1. Dimensionless formulations and validity of simplified solutions,» *Journal of Contaminant Hydrology*, vol. 97, nº 3-4, pp. 117-134, abr. 2008.
- [21] Takeda M., H. Nakajima, M. Zhang y T. Hiratsuka, «Laboratory longitudinal diffusion tests: 2. Parameter estimation by inverse analysis,» *Journal of Contaminant Hydrology*, vol. 97, nº 3-4, pp. 100-116, abr. 2008.
- [22] Bharat T. V., Modeling of contaminant transport through soils and landfill liners, Department of Civil Engineering Indian Institute of Science Bangalore, India: Tesis Doctoral, 2009.
- [23] Bharat T. V., «Analytical model for 1-D contaminant diffusion through clay barriers,» *Environmental Geotechnics*, vol. 1, nº 4, pp. 210-221, nov. 2014.
- [24] Hsieh P.A., J.V. Tracy, C.E. Neuzil, J.D. Bredehoeft y S.E. Silliman, «A Transient Laboratory Method for Determining the Hydraulic Properties of 'Tight' Rocks-I. Theory,» *Int. J. Rock Mech. Min. Sci. & Geomech.*, vol. 18, pp. 245-252, 1981.
- [25] Bharat T. V., Puvvadi V Sivapullaiah y Mehter M Allam, «Robust solver based on modified particle swarm optimization for improved solution of diffusion transport

- through containment facilities,» *Expert Systems with Applications*, vol. 39, p. 10812–10820, 2012.
- [26] Rosanne M., N. Mannar, N. Koudina, B. Prunet-Foch, J-F. Thovert, E. Tevissen y P.M. Adler, «Transport properties of compact clays II. Diffusion.,» *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 260, pp. 195-203, 2003.
- [27] Huertas F., Fariña P., Farias J., García-Siñeriz J.L., Villar M.V., Fernández A.M., Martín P.L., Elorza F.J., Gens A., Sánchez M., Lloret A., Samper J. y Martínez M.A., Full-scale engineered barriers experiment. Updated Final Report 1994-2004, Enresa PT 05/2006.
- [28] Fernández A.M., Pore water chemistry of saturated Febex bentonite compacted at different densities. In: Alonso, E.E., Ledesma, A. (Eds.), *Advances in Understanding Engineered Clay Barriers*, London: Taylor & Francis Group, 2005.
- [29] García-Gutiérrez M., J.L. Cormenzana, T. Missana y M. Mingarro, «Diffusion coefficients and accessible porosity for HTO and  $^{36}\text{Cl}$  in compacted FEBEX bentonite.,» *Applied Clay Science*, vol. 26, nº 1-4, pp. 65-73, 2004.
- [30] García-Gutiérrez M., J.L. Cormenzana, T. Missana, M. Mingarro y J. Molinero, «Overview of laboratory methods employed for obtaining diffusion coefficients in FEBEX compacted bentonite.,» *Journal of Iberian Geology*, vol. 32, nº 1, pp. 37-54, 2006.
- [31] García-Gutiérrez M., T. Missana, M. Mingarro, J. Samper, Z. Dai y J. Molinero, «Solute transport properties of compacted Ca bentonite used in FEBEX Project.,» *Journal of Contaminant Hydrology*, vol. 47, nº 2-4, pp. 127-137, 2001.
- [32] Van Loon Luc R., Martin A. Glaus y Werner Müller, «Anion exclusion effects in compacted bentonites: Towards a better understanding of anion diffusion,» *Applied Geochemistry*, vol. 22, p. 2536–2552, 2007.
- [33] Wersin P., J.M. Soler, L. Van Loon, J. Eikenberg, B. Baeyens, D. Grolimund, T. Gimmi y S. Dewonck, «Diffusion of HTO,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{Cs}^+$ ,  $^{85}\text{Sr}^{2+}$  and  $^{60}\text{Co}^{2+}$  in a clay formation: Results and modelling from an in situ experiment in Opalinus Clay,» *Applied Geochemistry*, vol. 23, p. 678–691, 2008.
- [34] Leupin O. X., Luc R. Van Loon, Thomas Gimmi, Paul Wersin y Josep M. Soler, «Exploring diffusion and sorption processes at the Mont Terri rock laboratory (Switzerland): lessons learned from 20 years of field research,» *Swiss J Geosci (2017) 110:391–403*, vol. 110, p. 391–403, 2017.

- [35] García-Gutiérrez M., J.L. Cormenzana, T. Missana, M. Mingarro y P.L. Martín, «Large-scale laboratory diffusion experiments in clay rocks,» *Physics and Chemistry of the Earth*, vol. 31, p. 523–530, 2006.
- [36] Melkior T., S. Yahiaoui, S. Motellier, D. Thoby y E. Tevissen, «Cesium sorption and diffusion in Bure mudrock samples,» *Applied Clay Science*, vol. 29, p. 172–186, 2005.
- [37] García-Gutiérrez M., J.L. Cormenzana, T. Missana, M. Mingarro, U. Alonso, J. Samper, Q. Yang y S. Yi, «Diffusion experiments in Callovo-Oxfordian clay from the Meuse/Haute-Marne URL, France. Experimental setup and data analyses,» *Physics and Chemistry of the Earth*, vol. 33, p. S125–S130, 2008.
- [38] Van Loon L.R., J.M. Soler, A. Jakob y M.H. Bradbury, «Effect of confining pressure on the diffusion of HTO,  $^{36}\text{Cl}^-$  and  $^{125}\text{I}^-$  in a layered argillaceous rock (Opalinus Clay): diffusion perpendicular to the fabric,» *Applied Geochemistry*, vol. 18, p. 1653–1662, 2003.

**DIFUSIÓN DE RADIONUCLEIDOS EN MATERIALES DE BARRERA  
DE UN ALMACENAMIENTO DE RESIDUOS RADIATIVOS**

**DOCUMENTO 2. ESTUDIO ECONÓMICO**



## Estudio económico

A continuación, se presenta un estudio económico sobre el proyecto de investigación realizado:

La estimación se ha hecho sobre los materiales ya existentes en el laboratorio, se presupuesta el precio de los equipos y los materiales utilizados durante la investigación reflejándose en la Tabla 11, hay equipos de alta precisión y materiales únicamente encontrados en un laboratorio autorizado para tratar con radiación.

*Tabla 11: Presupuesto del proyecto*

<b>Descripción</b>	<b>Precio unidad (€)</b>	<b>Unidad</b>	<b>Importe (€)</b>
Contador LSC Tri-Carb 4910TR	20 €/unidad	900	18000
Contador Cobra II 5003 de Packard	20 €/unidad	400	8000
Ultima Gold de PerkinElmer (2 × 5 L)	756,70	1	756,70
Bomba peristáltica	500	3	1500
Viales centelleo (caja de 1000)	565,00	1	565,00
Tubos poliestireno (2000 tubos)	141,50	1	141,50
Tapas (2000 unidades)	50,00	1	50,00
Conector negro	58,50	32	1872,00
Tubo capilar (10 m)	96,50	1	96,50
Tubo bomba peristáltica (12 unidades)	96,50	2	193,00
Puntas de pipeta (1000 unidades)	35,50	1	35,50
Celda	1000,00	8	8000,00
Solución de HTO (5 mCi)	2500,00	1	2500,00
Solución de 85Sr (5 mCi)	6000,00	1	6000,00
Solución 36Cl (1 mCi)	4100,00	1	4100,00
Mano de obra			
Alumno	37,18 €/h	500 h	18590,00
Tutor	61,64 €/h	100 h	6164,00
	<b>Subtotal</b>		76563,70
	<b>IVA (21 %)</b>		16078,38
	<b>Total</b>		92642,08

El total estimado es de 92642,08 € en materiales y manos de obra. De las cuales los contadores se ha tenido en cuenta que serán amortizados en aproximadamente 10 años, si se compra un contador nuevo solo para este estudio elevaría mucho el precio.

Para realizar los ensayos se ha necesitado la utilización de los materiales mencionados en la Tabla 11, pero habría que tener en cuenta que existen una serie de servicios, como el control médico, la dosimetría mensual y contador de cuerpo entero, e incluso la formación sobre protección radiológica recibida, que son servicios generales para el trabajo en una instalación radiactiva, y que no se han podido incluir aquí.

**DIFUSIÓN DE RADIONUCLEIDOS EN MATERIALES DE BARRERA  
DE UN ALMACENAMIENTO DE RESIDUOS RADIATIVOS**

**DOCUMENTO 3. ANEXO**



# Anexo I: Trabajo presentado a la Reunión anual de la Sociedad Nuclear Española (2023)



48ª Reunión Anual de la Sociedad Nuclear Española  
4 – 6 de octubre de 2023  
Toledo, Castilla-La Mancha



## INFLUENCIA DEL ÁCIDO ISOSACARÍNICO EN LA DIFUSIÓN DE $^{63}\text{Ni}$ EN CEMENTOS DEGRADADOS

M. Mingarro<sup>1\*</sup>, Z. Feng<sup>2</sup>, M. García-Gutiérrez<sup>1</sup>, J. Morejón<sup>1</sup>, P. Gil<sup>1</sup>, T. Missana<sup>1</sup>

<sup>1</sup> CIEMAT, Unidad de Fisión Nuclear. Av. Complutense 40, 28040 (Madrid).

<sup>2</sup> ETSII Dep. Ingeniería Energética, UPM, c/ José Gutiérrez Abascal 2, 28006 (Madrid)

\*m. mingarro@ciemat.es

### Resumen

Los compuestos orgánicos pueden modificar la capacidad de sorción de los cementos utilizados en el almacenamiento de residuos de media y baja actividad (RMBA). En este trabajo se analiza la influencia del ácido isosacarínico (ISA), producido por la degradación alcalina de los compuestos celulósicos presentes abundantemente en estos residuos radiactivos, en el transporte difusivo de  $^{63}\text{Ni}$  a través de tres tipos de cementos ampliamente utilizados como barrera.

Los resultados experimentales se han ajustado con dos soluciones analíticas propuestas por Bharat (2013) y Takeda et al. (2008), siendo los parámetros de ajuste el coeficiente de difusión efectivo,  $D_e$ , y el coeficiente de distribución,  $K_d$ . El superplastificante adicionado a los cementos no produce efectos apreciables en sus propiedades, excepto para el CEM V, cuya presencia parece aumentar el coeficiente de difusión efectivo un orden de magnitud. Sin embargo, la presencia de ISA, en concentraciones de  $2 \cdot 10^{-3}\text{M}$ , y su posible complejación con el  $^{63}\text{Ni}$ , produce una disminución evidente en su capacidad de sorción sobre los cementos, pasando de valores de aproximadamente 400 mL/g sin el compuesto orgánico, a no superiores a 60 mL/g con la concentración de ISA utilizada en los ensayos. El coeficiente de difusión efectivo en los ensayos de difusión de  $^{63}\text{Ni}$  con ISA, puede aumentar entre uno y dos órdenes de magnitud su valor en relación con ensayos sin compuestos orgánicos. La presencia de ISA se traduce en un aumento en la movilidad del níquel en los cementos.

**PALABRAS CLAVE:** DIFUSIÓN, CEMENTOS,  $^{63}\text{Ni}$ , ISA, ORGÁNICOS

### 1. INTRODUCCIÓN

En los almacenamientos de residuos radiactivos de media y baja actividad (RMBA) se utiliza el cemento para acondicionar los residuos radiactivos en los bidones, que se introducirán en celdas de contención fabricadas a su vez con cemento. Por tanto, la barrera principal en la migración de los radionucleidos (RN) en un almacenamiento de este tipo es el cemento [1]. Este tipo de residuo suele contener, además de los isótopos radiactivos, materiales celulósicos, como papel, tejidos o maderas, cuya degradación alcalina produce principalmente ácido isosacarínico (ISA). Este compuesto puede acomplejarse con los radionucleidos del residuo produciendo compuestos con mayor solubilidad, pudiendo aumentar su movilidad.

La movilidad de los radionucleidos, y por tanto su posible liberación al medioambiente, depende fundamentalmente de su solubilidad y su capacidad de sorción en los materiales de la barrera. El ambiente geoquímico hiperalcalino que se genera por la presencia del cemento y las condiciones anaerobias, aseguran una solubilidad muy baja. Los cementos presentan una capacidad de sorción de radionucleidos que puede verse afectada por la presencia de compuestos orgánicos con los que formen compuestos solubles. Es decir, la complejación ISA-RN puede producir un aumento en la movilidad de los RN, pues se incrementa su solubilidad y disminuye su capacidad de sorción sobre el cemento [2].

La difusión es el principal mecanismo de transporte a través de la matriz del cemento. En este trabajo, se ha estudiado el efecto del ISA en la difusión de  $^{63}\text{Ni}$ , presente en los residuos, a través de probetas obtenidas con diferentes tipos de cementos (CEM I, IV y V) y aditivos superplastificantes (Sikament y MasterGlenium SKY). Las probetas fueron degradadas para simular un cemento envejecido. El método experimental utilizado ha sido el Through-diffusion con gradiente de concentración variable (TDV), obteniéndose el coeficiente de difusión efectivo,  $D_e$ , y el coeficiente de distribución,  $K_d$ , parámetros necesarios en los estudios de seguridad de un almacenamiento de residuos radiactivos.

## 2. MATERIALES y MÉTODOS

### 2.1. Cementos, superplastificantes, agua de equilibrio y trazador

La pasta de cemento hidratada se preparó utilizando 3 tipos de cementos CEM I 52.5R-SR5, CEM IV-A(V) 42.5R-SR y CEM V/A (S-V) 32.5N y dos superplastificantes, Sikament 200R (melanina modificada de Sika™) y Master Glenium SKY 886 (éster policarboxílico de Basf™), en una proporción del 2% del cemento en peso.

Los cementos se prepararon con una relación agua/cemento de 0.4 y se fraguó la mezcla en moldes de 50 mm de diámetro durante 28 días, manteniendo la humedad al 99%. Posteriormente las probetas de cemento se cortaron en lonchas de entre 4.2 y 6.1 mm de espesor y se introdujeron en una caja de guantes de atmósfera controlada,  $\text{N}_2$  ( $\text{O}_2 < 5$  ppm).

Las soluciones en equilibrio con estos cementos son hiperalcalinas, con pH sobre 13.2 debido a las altas concentraciones de  $\text{Na}^+$  y  $\text{K}^+$ . Con el paso del tiempo, la infiltración de agua provoca la evolución del cemento, primero se pierden los álcalis y el pH disminuye a 12.5, en equilibrio con la portlandita,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  estado II. En nuestro estudio, las muestras se degradaron, al estado de degradación II, mediante múltiples lavados con agua hervida y fluxeada con  $\text{N}_2$ , para evitar la presencia de  $\text{CO}_2$ . Durante el proceso se controló el pH y la conductividad eléctrica. Un cemento degradado se considera que es un cemento más evolucionado. Las muestras una vez degradadas se sellaron con resina epoxi al anillo de las celdas de difusión.

Los ensayos se han realizado utilizando el agua final de la degradación y también sustituyendo esta por una disolución de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  20mM, de esta forma se considera que las muestras están en equilibrio con la portlandita (estado II de degradación) y libre de álcalis. A este medio se añadió ácido isosacárico (ISA) hasta obtener una concentración de  $2 \cdot 10^{-3}\text{M}$ .

El ácido isosacárico, ISA, o más concretamente la forma critro o  $\alpha$ -ISA se sintetizó siguiendo el método propuesto en [3]. A una disolución de lactosa monohidrato en agua desgasificada se añade hidróxido de calcio, y se mantiene en agitación bajo argón, a temperatura ambiente y en ausencia de luz durante tres días. Posteriormente la mezcla se calienta a reflujo durante 6 horas, se filtra y se concentra a presión reducida mediante un rotovapor. Se obtiene un precipitado blanquecino de  $\text{Ca}(\alpha\text{-ISA})_2$  que se pasa a la forma más

soluble de Na( $\alpha$ -ISA) mediante una resina de intercambio iónico (Chelex-100, BioRad) siguiendo la metodología descrita en [4]. La pureza del Na( $\alpha$ -ISA) se controla analizando el contenido en Ca del producto final, que fue menor del 0,1%.

La concentración inicial de níquel utilizado como trazador,  $^{63}\text{Ni}$ , fue de entre  $(2 - 5) \cdot 10^{-9}$  M. El  $^{63}\text{Ni}$  es un emisor beta y su actividad se midió con un contador de centelleo líquido TriCarb-4910TR de PerkinElmer, utilizando Última Gold como líquido de centelleo.

## 2.2. Metodología experimental de los ensayos de difusión

La metodología, experimental para realizar los ensayos de difusión se denomina TDV, se trata de ensayos Through-Diffusion con gradiente de concentración variable [5]. Es decir, las concentraciones en los depósitos que separa la muestra de cemento, varían con el tiempo. La concentración disminuye en el depósito "in" donde se añade inicialmente el trazador, y aumenta en el depósito "out" al que llega el trazador al atravesar la muestra.

Las disoluciones de los depósitos "in" y "out", de 100 mL, se mantienen continuamente en agitación mediante una bomba peristáltica, asegurándose su homogeneización. La muestra se satura con estas disoluciones, agua de degradación o disolución de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  20 mM, ambas con ISA, durante aproximadamente 3 meses, al cabo del cual se añade el trazador en el depósito "in" y se inicia el proceso difusivo. Periódicamente se muestrean ambos depósitos. La Figura 1 muestra una fotografía del montaje experimental.

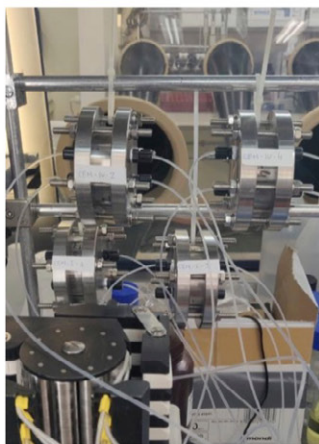


Figura 1. Montaje experimental dentro de la caja anóxica.

## 2.3. Ajuste de los resultados experimentales

Los resultados experimentales de los ensayos se han ajustado utilizando dos soluciones analíticas presentadas en la literatura científica para ensayos con las condiciones iniciales y de contorno de los ensayos TDV, soluciones de Takeda y col. (2008) [6] y Bharat (2013), [7].

La solución analítica de Takeda es:

$$c(\xi, \tau) = \frac{\beta_{in}}{\beta_{in} + \beta_{out} + 1} + 2 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\exp(-\phi_n^2 \cdot \tau) \cdot (\beta_{out}^2 \cdot \phi_n^2 + 1) \cdot \beta_{in} \cdot \{\cos(\phi_n \cdot \xi) - \beta_{in} \cdot \phi_n \cdot \sin(\phi_n \cdot \xi)\}}{\beta_{in}^2 \cdot \beta_{out}^2 \cdot \phi_n^4 + \{\beta_{in}^2 \cdot (\beta_{out} + 1) + \beta_{out}^2 \cdot (\beta_{in} + 1)\} \cdot \phi_n^2 + (\beta_{in} + \beta_{out} + 1)} \quad (1)$$

donde  $\phi_n$  son las raíces de:

$$\tan(\phi_n) = \frac{(\beta_{in} + \beta_{out}) \cdot \phi_n}{\beta_{in} \cdot \beta_{out} \cdot \phi_n^2 - 1} \quad (2)$$

El modelo analítico usa los siguientes parámetros dimensionales:

$$c = \frac{C}{C_0}, \quad \xi = \frac{x}{L}, \quad \tau = \frac{D_e \cdot t}{\alpha \cdot L^2}, \quad \beta_{in} = \frac{V_{in}}{\alpha \cdot A \cdot L}, \quad \beta_{out} = \frac{V_{out}}{\alpha \cdot A \cdot L} \quad (3)$$

donde  $c$  es la concentración del contaminante (concentración  $C$  entre concentración inicial,  $C_0$ ),  $\xi$  la distancia ( $L$  el espesor de la muestra),  $\tau$  el tiempo ( $D_e$  el coeficiente de difusión efectivo) y  $\beta_{in}$  y  $\beta_{out}$  el volumen de los depósitos ( $A$  la sección de la muestra). El factor de capacidad  $\alpha$  se define por  $\alpha = (\varepsilon + \rho \cdot K_d)$  con  $\varepsilon$  la porosidad,  $\rho$  la densidad y  $K_d$  el coeficiente de distribución. Esta solución está basada en la obtenida por Hsieh et al. (1981) [8].

La solución analítica de Bharat es:

$$\frac{c(x, t)}{c_0} = \frac{1}{\left(\frac{H_c}{H_s}\right) + (1 + G_1 q)} + 2 \sum_{s=1}^{\infty} \frac{\left[ G_2 q \cdot \cos\left(\left(\frac{L-x}{L}\right) \alpha_s\right) - \alpha_s \cdot \sin\left(\left(\frac{L-x}{L}\right) \alpha_s\right) \right] \exp\left[\frac{-\alpha_s^2 \cdot t \cdot D_e}{R \cdot L^2}\right]}{\left\{ [(G_1 + G_2)q - \alpha_s^2 + q^2 G_1 G_2] \cdot \cos \alpha_s - [2 + (G_1 + G_2)q] \cdot \alpha_s \cdot \sin \alpha_s \right\}} \quad (4)$$

donde  $\alpha_s$  ( $s = 1, 2, 3, \dots, n$ ) son las raíces de:

$$\tan \alpha_s = \frac{(G_1 + G_2) \cdot q \cdot \alpha_s}{\alpha_s^2 - G_1 G_2 q^2} \quad (5)$$

$$\text{con: } q = L \sqrt{\frac{R_f}{D_e}}, \quad G_1 = \frac{n}{H_s} \sqrt{R_f \cdot D_e}, \quad G_2 = \frac{n}{H_c} \sqrt{R_f \cdot D_e} \quad (6)$$

donde,  $D_e$  es el coeficiente de difusión efectivo,  $c$  es la concentración del trazador en el agua de los poros al tiempo  $t$  y posición  $x$ ,  $c_0$  es la concentración inicial,  $n$  es la porosidad de la muestra,  $R_f$  es el factor de retardo,  $H_s$  es la altura equivalente del depósito "in" (volumen del depósito dividido entre el área de la muestra) y  $H_c$  la del depósito "out" inicialmente libre de trazador. La variación temporal de la concentración del trazador en los depósitos "in" y "out" se obtienen haciendo  $x = 0$  y  $x = L$  en la ecuación (4).

Ambas ecuaciones se han incluido en un código en MatLab, calibrado con resultados de los propios autores, y que permite el ajuste del coeficiente de distribución,  $K_d$ , y el coeficiente de difusión efectivo,  $D_e$ . La pantalla para introducir los valores de los parámetros experimentales se muestra en la Figura 2.

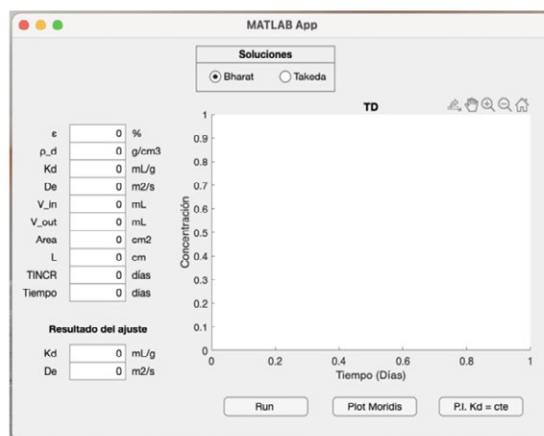


Figura 2. Pantalla inicial del código utilizado para los ajustes.

### 3. RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSIÓN

De cada cemento se disponía de seis muestras distintas, en función del agua utilizada, la de saturación o en  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , y si se había añadido o no superplastificantes. Los ajustes de los resultados experimentales, con cualquiera de las dos soluciones analíticas, han sido prácticamente iguales, pero, sin embargo, el valor del coeficiente de difusión efectivo,  $D_e$ , varía entre las dos soluciones de manera significativa, si bien se mantiene una relación entre ellos casi constante. Los valores de  $K_d$  si son prácticamente iguales en ambas soluciones.

Dada la similitud entre los resultados de  $D_e$  obtenidos, Tabla I, se presenta la media entre los valores de  $D_e$  estimados con las muestras sin superplastificantes, y los obtenidos en las muestras con superplastificantes, independiente de que fuese Sikament o Master Glenium. Se puede observar que el valor del coeficiente de difusión efectivo del  $^{63}\text{Ni}$  en las muestras sin superplastificante es ligeramente menor, pero despreciable si se tiene en cuenta el error experimental. Únicamente con el CEM V la diferencia es significativa. El  $D_e$  menor se obtiene con el CEM V sin superplastificante, mientras que el obtenido en los cementos CEM V con superplastificante es más de un orden de magnitud superior. La Figura 3, Figura 4 y Figura 5 muestra los resultados del CEM I, CEM IV, y CEM V sin y con superplastificantes, respectivamente. No se incluye la evolución del depósito “out”, porque durante el tiempo de experimentación, el trazador no llegó a atravesar la muestra.

El valor del coeficiente de distribución,  $K_d$ , estimado con ambas soluciones analíticas es, en casi todos los ensayos, muy similar, Tabla I. Para el CEM IV y V si se puede apreciar una disminución en el valor del  $K_d$  cuando el cemento contiene superplastificante, es significativa la diferencia en el CEM V. Sin embargo, es imposible apreciarla en el CEM I. En general, aunque por simplificar no se incluye en la tabla, se aprecia también diferencia en los valores de  $K_d$  obtenidos según el líquido de saturación: con el agua de saturación suelen ser ligeramente mayores que los obtenidos con  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . Esto podría sencillamente deberse a que la degradación de las muestras con el agua de saturación no fuese del todo completa.

Tabla I. Valores de  $K_d$  y  $D_e$  estimados para  $^{63}\text{Ni}$  con ISA en los cementos estudiados.

Cemento	$K_d$ (mL/g) Takeda	$K_d$ (mL/g) Bharat	$D_e$ ( $\text{m}^2/\text{s}$ ) Takeda	$D_e$ ( $\text{m}^2/\text{s}$ ) Bharat
CEM I sin plast.	$28 \pm 4$	$31 \pm 5$	$(3.1 \pm 2.2) \cdot 10^{-10}$	$(1.0 \pm 0.8) \cdot 10^{-9}$
CEM I con plast.	$30 \pm 3$	$30 \pm 3$	$(4.2 \pm 0.6) \cdot 10^{-10}$	$(1.4 \pm 0.2) \cdot 10^{-9}$
CEM IV sin plast.	$38 \pm 7$	$45 \pm 5$	$(4.4 \pm 4.1) \cdot 10^{-10}$	$(1.4 \pm 1.4) \cdot 10^{-9}$
CEM IV con plast.	$18 \pm 4$	$18 \pm 4$	$(4.9 \pm 3.9) \cdot 10^{-10}$	$(1.6 \pm 1.3) \cdot 10^{-9}$
CEM V sin plast.	$60 \pm 6$	$60 \pm 6$	$(1.5 \pm 0.4) \cdot 10^{-11}$	$(5.1 \pm 0.8) \cdot 10^{-11}$
CEM V con plast.	$15 \pm 3$	$17 \pm 2$	$(3.2 \pm 1.5) \cdot 10^{-10}$	$(1.1 \pm 0.5) \cdot 10^{-9}$

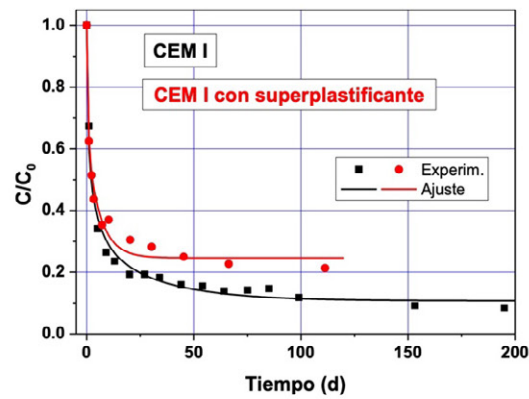


Figura 3. Resultados experimentales y ajustes del CEM I sin y con superplastificante.

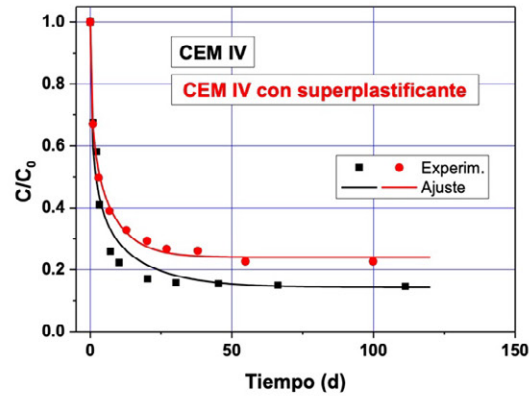


Figura 4. Resultados experimentales y ajustes del CEM IV sin y con superplastificante.

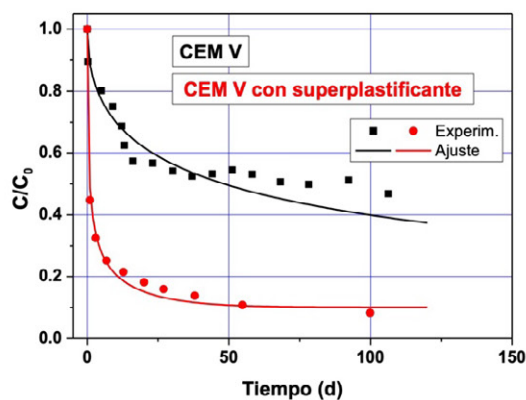


Figura 5. Resultados experimentales y ajustes del CEM V sin y con superplastificante.

Los valores de  $D_e$  encontrados en la literatura varían entre  $2.4 \cdot 10^{-11}$  y  $1 \cdot 10^{-13}$  m<sup>2</sup>/s en cementos sin presencia de compuestos orgánicos, [9] [10], hay muy pocos ensayos de difusión de Ni en cementos, y no se ha encontrado ninguno con compuestos orgánicos. De los ensayos realizados, se deduce que la presencia de ISA, en concentraciones de  $2 \cdot 10^{-3}$ M, en general en todos los tipos de cemento, aumenta el coeficiente de difusión, casi un orden de magnitud, aumentando la movilidad del níquel.

Los valores de  $K_d$  del Ni, encontrados en la literatura en ensayos sin ISA, sin especificar el tipo y estado del cemento, varían entre 100 y 1000. En [11], para el estado de degradación II del cemento consideran, como mejor estimación un valor de 400 mL/g, por tanto, nuestros valores son más pequeños que esa estimación, lo que implicaría que el ISA, en la concentración estudiada, produce un aumento en la movilidad del <sup>63</sup>Ni.

## CONCLUSIONES

Las soluciones analíticas utilizadas estiman un valor del coeficiente de distribución muy similar, pero no así del coeficiente de difusión efectivo, que es siempre superior con la solución analítica de Bharat, y siempre en la misma proporción.

La influencia de la presencia de superplastificantes es prácticamente despreciable en los cementos CEM y CEM IV, únicamente el CEM V sin superplastificante muestra un  $D_e$  un orden de magnitud inferior, y un  $K_d$  superior.

La presencia de ISA en el líquido de saturación disminuye claramente la capacidad de sorción de <sup>63</sup>Ni por el cemento y aumenta también el coeficiente de difusión. La complejación ISA-Ni parece ser la responsable de ese aumento en la movilidad del trazador.

La concentración de Ni en las condiciones de pH = 12.5 puede verse controlada por su solubilidad, lo que puede distorsionar el valor de la sorción.

## AGRADECIMIENTOS

Este trabajo ha sido parcialmente financiado por el programa de investigación e innovación de la European Union's Horizon 2020 bajo el Grant Agreement nº 847593 (EURAD) y por el Ministerio de Ciencia e Innovación español (PID2019-106398GB-I00, proyecto ARNO).

## REFERENCIAS

- [1] Atkins, M., F.P. Glasser, «Application of Portland cement-based materials to radioactive waste immobilization», *Waste Manage.*, vol. 12, pp. 105-131, 1992, doi: 10.1016/0956-053X(92)90044-J.
- [2] Warwick, P., N. Evans, T. Hall, S. Vines, «Complexation of Ni(II) by  $\alpha$ -isosaccharinic acid and gluconic acid from pH 7 to pH 13» *Radiochim. Acta* vol. 91, pp. 233-240, 2003, doi: 10.1524/ract.91.4.233.19971.
- [3] Whistler, R.L., J.N. BeMiller, *Methods in Carbohydrate Chemistry*, Academic Press, New York 1963, Vol. 2: Reactions of Carbohydrates, pp.477-479.
- [4] Van Loon. L.R., M.A. Glaus, «*Experimental and Theoretical Studies on Alkaline Degradation of Cellulose and its impact on the Sorption of Radionuclides*», 1998, Technical report 97-04, PSI, Suiza.
- [5] García Gutiérrez M., J.L. Cormenzana, T. Missana, M. Mingarro y J. Molinero, «Overview of laboratory methods employed for obtaining diffusion coefficients in FEBEX compacted bentonite» *J. Iberian Geol.*, vol. 32, nº 1, pp. 37-53, 2006.
- [6] Takeda, M., H. Nakajima, M. Zhang y T Hiratsuka, «Laboratory longitudinal diffusion tests: 1. Dimensionless formulations and validity of simplified solutions» *J. Contam.Hydrol.*, vol. 97, nº 3-4, pp. 117-134, abr. 2008, doi: 10.1016/j.conhyd.2008.01.004.
- [7] Bharat, T.V «Analytical model for 1-D contaminant diffusion through clay barriers» *Environ. Geotech.* vol. 1, nº 4, pp. 210-221, 2013.
- [8] Hsieh P. A., J. V. Tracy, C. E. Neuzil, J. D. Bredehoeft y S. E. Silliman «A Transient Laboratory Method for Determining the Hydraulic Properties of 'Tight' Rocks-I. Theory» *Int. J. Rock Mech. Min. Sci. & Geomech.*, vol. 18, pp. 245-252, 1981.
- [9] Jakob, A., F.A. Sarott, P. Spieler «*Diffusion and sorption on hardened cement paste: experimental and modelling results*», 1999, Technical report 99-05, PSI, Suiza.
- [10] Sullivan, T. «*Assessment of radionuclide release from intact structures backfilled with contaminated concrete at the Yankee Nuclear Power Station*». Brookhaven National Laboratory, 2004, BNL-74698.
- [11] Ochs, M., D. Mallants, L. Wang, *Radionuclide and metal sorption on cement and concrete*.2016. Topic in Safety, risk, Reliability and Quality, Vol. 29. Springer International Publishing.

## Anexo II: Código del programa en Matlab

```

classdef TD < matlab.apps.AppBase

% Properties that correspond to app components
properties (Access = public)
    UIFigure          matlab.ui.Figure
    ResultadodelajusteLabel matlab.ui.control.Label
    AreaEditField     matlab.ui.control.NumericEditField
    AreaEditFieldLabel matlab.ui.control.Label
    TINCREditField    matlab.ui.control.NumericEditField
    TINCREditFieldLabel matlab.ui.control.Label
    nEditFieldLabel_15 matlab.ui.control.Label
    PlotMoridisButton matlab.ui.control.StateButton
    nEditFieldLabel_14 matlab.ui.control.Label
    SolucionesButtonGroup matlab.ui.container.ButtonGroup
    MoridisButton     matlab.ui.control.RadioButton
    TakedaButton      matlab.ui.control.RadioButton
    BharatButton      matlab.ui.control.RadioButton
    KdEditField_3     matlab.ui.control.NumericEditField
    KdEditField_3Label matlab.ui.control.Label
    DeEditField_2     matlab.ui.control.NumericEditField
    DeEditField_2Label matlab.ui.control.Label
    nEditFieldLabel_12 matlab.ui.control.Label
    nEditFieldLabel_11 matlab.ui.control.Label
    PIKdcteButton     matlab.ui.control.StateButton
    nEditFieldLabel_10 matlab.ui.control.Label
    nEditFieldLabel_9 matlab.ui.control.Label
    nEditFieldLabel_8 matlab.ui.control.Label
    nEditFieldLabel_7 matlab.ui.control.Label
    nEditFieldLabel_5 matlab.ui.control.Label
    nEditFieldLabel_4 matlab.ui.control.Label
    nEditFieldLabel_3 matlab.ui.control.Label
    nEditFieldLabel_2 matlab.ui.control.Label
    TiempoEditField   matlab.ui.control.NumericEditField
    TiempoEditFieldLabel matlab.ui.control.Label
    LEditField        matlab.ui.control.NumericEditField
    LEditFieldLabel   matlab.ui.control.Label
    V_outEditField    matlab.ui.control.NumericEditField
    V_outEditFieldLabel matlab.ui.control.Label
    KdEditField_4     matlab.ui.control.NumericEditField
    KdEditField_4Label matlab.ui.control.Label
    dEditField        matlab.ui.control.NumericEditField
    dLabel            matlab.ui.control.Label
    V_inEditField     matlab.ui.control.NumericEditField
    V_inEditFieldLabel matlab.ui.control.Label
    DeEditField_3     matlab.ui.control.NumericEditField
    DeEditField_3Label matlab.ui.control.Label
    EditField         matlab.ui.control.NumericEditField
    EditFieldLabel    matlab.ui.control.Label
    RunButton         matlab.ui.control.StateButton
    UIAxes            matlab.ui.control.UIAxes
end

% Callbacks that handle component events
methods (Access = private)

% Value changed function: RunButton
function RunButtonValueChanged(app, event)

```

```

value = app.RunButton.Value;

[archivo, ruta] = uigetfile (*.dat', 'Abrir un archivo de datos');

if archivo == 0

if app.BharatButton.Value == true

n=app.EditField.Value/100;
Rho_d=app.dEditField.Value;
Hs=app.V_inEditField.Value/app.AreaEditField.Value;
Hc=app.V_outEditField.Value/app.AreaEditField.Value;
L=app.LEditField.Value;
De = app.DeEditField_3.Value*10000;
Kd = app.KdEditField_4.Value;
t1=0:app.TINCREditField.Value:app.TiempoEditField.Value;
t=60*60*24*t1;

Rd=1+((Kd*Rho_d)/n);

q=L*(sqrt(Rd/De));
G1=(n/Hs)*sqrt(Rd*De);
G2=(n/Hc)*sqrt(Rd*De);
G=G1+G2;

K=G*q;
T=(t*De)/(Rd*(L^2));

Z1=G1*q;
Z2=G2*q;

f = @(x, G1, G2, q) tan(x)-((G1+G2)*q*x)/((x.^2)-G1*G2*q^2);

xi = linspace(0, 1000, 10000000);

roots = [];
for i = 1:length(xi)-1
    if sign(f(xi(i), G1, G2, q)) ~= sign(f(xi(i+1), G1, G2, q))
        root = fzero(@(x) f(x, G1, G2, q), [xi(i), xi(i+1)]);
        if sign(f(xi(i), G1, G2, q)) - sign(f(xi(i+1), G1, G2, q)) < 0
            roots = [roots root];
        end
    end
end

alpha=nonzeros(roots);
alpha=alpha(1:100);

x01=zeros(1,length(alpha));
xL1=zeros(1,length(alpha));
x0=zeros(1,length(t));
xL=zeros(1,length(t));

for I=1:length(t)

    for J=1:length(alpha)

        x01(J)=((G2*q*cos(alpha(J))-alpha(J)*sin(alpha(J))) ...
            *exp((-alpha(J).^2*t(I)*De)/(Rd*L^2)))/(((G1+G2) ...
            *q-alpha(J).^2+q^2*G1*G2)*cos(alpha(J))-(2+(G1+G2)*q) ...

```

```

*alpha(J)*sin(alpha(J));

xL1(J)=(G2*q*exp((-alpha(J).^2*t(I)*De)/(Rd*L^2)))/(((G1+G2) ...
*q-alpha(J).^2+q^2*G1*G2)*cos(alpha(J))-(2+(G1+G2)*q) ...
*alpha(J)*sin(alpha(J)));

end

x0(I)=1/((Hc/Hs)+(1+G1*q))+2*sum(x01);
xL(I)=1/((Hc/Hs)+(1+G1*q))+2*sum(xL1);

end

plot(app.UIAxes,t1,x0,'-r',t1,xL,'-r')

A = [x0; xL; t1];

fileID = fopen('Bharat_output.txt','w');
fprintf(fileID,'%s %s %s\n','c(x=0,t)/c0','c(x=L,t)/c0','tiempo');
fprintf(fileID,'%f %f %f\n',A);
fclose(fileID);

elseif app.MoridisButton.Value == true

itype = 1;
nequ = 2;
phi = app.EditField.Value/100;
rho = app.dEditField.Value*1000;
Sr = 0.0e-1;
D0 = app.DeEditField_3.Value*24*60*60*10;
DS = 0;
decay = 0.00e-4;
tortp = 1.0e-1;
torti = 1.0e-1;
torts = 1.0e-1;
Kd = app.KdEditField_4.Value/1000;
Ki = 1.0e00;
KL = 0.0e-4;
kk = 0.00e-7;
Vup = app.V_inEditField.Value/1000000;
Vdn = app.V_outEditField.Value/1000000;
A = app.AreaEditField.Value/10000;
X = app.LEditField.Value/100;
M = 20;
FACTOR = 1.0e0;
ERRMAX = 1.0e-9;
NPERIOD = 1;
timtyp = 2;
NPOINT = round(app.TiempoEditField.Value/app.TINCREditField.Value);
TINCR = app.TINCREditField.Value;

fid = fopen('input.dat', 'w');
fprintf(fid, '%g\t%g\n', itype, nequ);
fprintf(fid, '%g\t%g\t%g\n', phi, rho, Sr);
fprintf(fid, '%g\t%g\t%g\n', D0, DS, decay);
fprintf(fid, '%g\t%g\t%g\n', tortp, torti, torts);
fprintf(fid, '%g\t%g\t%g\t%g\n', Kd, Ki, KL, kk);
fprintf(fid, '%g\t%g\t%g\t%g\n', Vup, Vdn, A, X);
fprintf(fid, '%g\t%g\t%g\n', M, FACTOR, ERRMAX);
fprintf(fid, '%g\t%g\n', NPERIOD, timtyp);

```

```

fprintf(fid, '%g\t%g\n', NPOINT, TINCR);
fclose(fid);

system('DIFF_TH.exe &')

elseif app.TakedaButton.Value == true

epsilon = app.EditField.Value/100;
Kd = app.KdEditField_4.Value;
De = app.DeEditField_3.Value*10000;
t1 = 0:app.TINCREditField.Value:app.TiempoEditField.Value;
t = 60 * 60 * 24 * t1;
rho = app.dEditField.Value;
L = app.LEditField.Value;
V_in = app.V_inEditField.Value;
V_out = app.V_outEditField.Value;
A = app.AreaEditField.Value;

alpha = epsilon + rho * Kd;

tau = (De * t)/(alpha * L^2);
beta_in = (V_in)/(alpha * A * L);
beta_out = (V_out)/(alpha * A * L);

f = @(x, beta_in, beta_out) tan(x) - (((beta_in + beta_out)*x)/ ...
    ((beta_in*beta_out*x^2)-1));

x0 = linspace(0, 1000, 10000000);

roots = [];
for i = 1:length(x0)-1
    if sign(f(x0(i), beta_in, beta_out)) ~= sign(f(x0(i+1), beta_in, beta_out))
        root = fzero(@(x) f(x, beta_in, beta_out), [x0(i), x0(i+1)]);
        if sign(f(x0(i), beta_in, beta_out)) - sign(f(x0(i+1), beta_in, beta_out)) < 0
            roots = [roots root];
        end
    end
end

phi=nonzeros(roots);
phi=phi(1:100);

x01=zeros(1,length(phi));
xL1=zeros(1,length(phi));
x_0=zeros(1,length(t));
xL=zeros(1,length(t));

for I=1:length(tau)

    for J=1:length(phi)

        xi=0;
        x01(J)=(exp(-phi(J).^2*tau(I))*(beta_out^2*phi(J).^2+1)* ...
            beta_in*(cos(phi(J)*xi)-beta_in*phi(J)*sin(phi(J)* ...
            xi)))/(beta_in^2*beta_out^2*phi(J).^4+(beta_in^2* ...
            (beta_out+1)+beta_out^2*(beta_in+1))* ...
            phi(J).^2+(beta_in+beta_out+1));
    end

    for J=1:length(phi)

```

```

xi=1;
xL1(J)=(exp(-phi(J).^2*tau(I))*(beta_out^2*phi(J).^2+1)* ...
beta_in*(cos(phi(J)*xi)-beta_in*phi(J)*sin(phi(J)* ...
xi)))/(beta_in^2*beta_out^2*phi(J).^4+(beta_in^2* ...
(beta_out+1)+beta_out^2*(beta_in+1))* ...
phi(J).^2+(beta_in+beta_out+1));

end

x_0(I)=beta_in/(beta_in+beta_out+1)+2*sum(x01);
xL(I)=beta_in/(beta_in+beta_out+1)+2*sum(xL1);

end

plot(app.UIAxes,t1,x_0,'-r',t1,xL,'-r')

A = [x_0; xL; t1];

fileID = fopen('Takeda_output.txt','w');
fprintf(fileID,'%s %s %s\n','xi=0','xi=1','tiempo');
fprintf(fileID,'%f %f %f\n',A);
fclose(fileID);

end

else

datos = strcat (ruta, archivo);
data_Exp=importdata(datos);

TIN=data_Exp(:,1);
TIN=TIN';
nan_indices = isnan(TIN);
TIN = TIN(~nan_indices);

AIN=data_Exp(:,2);
AIN=AIN';
nan_indices = isnan(AIN);
AIN = AIN(~nan_indices);

TOUT=data_Exp(:,3);
TOUT=TOUT';
nan_indices = isnan(TOUT);
TOUT = TOUT(~nan_indices);

AOUT=data_Exp(:,4);
AOUT=AOUT';
nan_indices = isnan(AOUT);
AOUT = AOUT(~nan_indices);

if app.BharatButton.Value == true

n=app.EditField.Value/100;
Rho_d=app.dEditField.Value;
Hs=app.V_inEditField.Value/app.AreaEditField.Value;
Hc=app.V_outEditField.Value/app.AreaEditField.Value;
L=app.LEditField.Value;
De0 = app.DeEditField_3.Value*10000;
Kd0 = app.KdEditField_4.Value;

```

```

options = optimoptions(@lsqcurvefit,'Display','iter');

fun_in = @(x, TIN) bharat_in([x(1), x(2), n, Rho_d, Hs, Hc, L], TIN);
fun_out = @(x, TOUT) bharat_out([x(1), x(2), n, Rho_d, Hs, Hc, L], TOUT);

x0 = [De0, Kd0];

[xin,~,~,~,output1] = lsqcurvefit(fun_in,x0,TIN,AIN,[],[],options);
[xout,~,~,~,output2] = lsqcurvefit(fun_out,x0,TOUT,AOUT,[],[],options);

De_IN = xin(1);
Kd_IN = xin(2);
De_OUT = xout(1);
Kd_OUT = xout(2);
De = (De_IN+De_OUT)/2;
Kd = (Kd_IN+Kd_OUT)/2;

app.DeEditField_2.Value=De/10000;
app.KdEditField_3.Value=Kd;

t1=0:app.TINCREditField.Value:app.TiempoEditField.Value;
t=60*60*24*t1;

Rd=1+((Kd*Rho_d)/n);

q=L*(sqrt(Rd/De));
G1=(n/Hs)*sqrt(Rd*De);
G2=(n/Hc)*sqrt(Rd*De);
G=G1+G2;

K=G*q;
T=(t*De)/(Rd*(L^2));

Z1=G1*q;
Z2=G2*q;

f = @(x, G1, G2, q) tan(x)-((G1+G2)*q*x)/((x.^2)-G1*G2*q^2);

xi = linspace(0, 1000, 10000000);

roots = [];
for i = 1:length(xi)-1
    if sign(f(xi(i), G1, G2, q)) ~= sign(f(xi(i+1), G1, G2, q))
        root = fzero(@(x) f(x, G1, G2, q), [xi(i), xi(i+1)]);
        if sign(f(xi(i), G1, G2, q)) - sign(f(xi(i+1), G1, G2, q)) < 0
            roots = [roots root];
        end
    end
end

alpha=nonzeros(roots);
alpha=alpha(1:100);

x01=zeros(1,length(alpha));
xL1=zeros(1,length(alpha));
x0=zeros(1,length(t));
xL=zeros(1,length(t));

for I=1:length(t)

```

```

for J=1:length(alpha)

    x01(J)=((G2*q*cos(alpha(J))-alpha(J)*sin(alpha(J))) ...
        *exp((-alpha(J).^2*t(I)*De)/(Rd*L^2)))/(((G1+G2) ...
        *q-alpha(J).^2+q^2*G1*G2)*cos(alpha(J))-(2+(G1+G2)*q) ...
        *alpha(J)*sin(alpha(J)));

    xL1(J)=(G2*q*exp((-alpha(J).^2*t(I)*De)/(Rd*L^2)))/(((G1+G2) ...
        *q-alpha(J).^2+q^2*G1*G2)*cos(alpha(J))-(2+(G1+G2)*q) ...
        *alpha(J)*sin(alpha(J)));

end

x0(I)=1/((Hc/Hs)+(1+G1*q))+2*sum(x01);
xL(I)=1/((Hc/Hs)+(1+G1*q))+2*sum(xL1);

end

plot(app.UIAxes,t1,x0,'-r',t1,xL,'-r',TIN,AIN,'b',TOUT,AOUT,'b')

A = [x0; xL; t1];

fileID = fopen('Bharat_output.txt','w');
fprintf(fileID,'%s %s %s\n','c(x=0,t)/c0','c(x=L,t)/c0','tiempo');
fprintf(fileID,'%f %f %f\n',A);
fclose(fileID);

elseif app.MoridisButton.Value == true

itype = 1;
nequ = 2;
phi = app.EditField.Value/100;
rho = app.dEditField.Value*1000;
Sr = 0.0e-1;
D0 = app.DeEditField_3.Value*24*60*60*10;
DS = 0;
decay = 0.00e-4;
tortp = 1.0e-1;
torti = 1.0e-1;
torts = 1.0e-1;
Kd = app.KdEditField_4.Value/1000;
Ki = 1.0e00;
KL = 0.0e-4;
kk = 0.00e-7;
Vup = app.V_inEditField.Value/1000000;
Vdn = app.V_outEditField.Value/1000000;
A = app.AreaEditField.Value/10000;
X = app.LEditField.Value/100;
M = 20;
FACTOR = 1.0e0;
ERRMAX = 1.0e-9;
NPERIOD = 1;
timtyp = 2;
NPOINT = around(app.TiempoEditField.Value/app.TINCREditField.Value);
TINCR = app.TINCREditField.Value;

fid = fopen('input.dat', 'w');
fprintf(fid, '%g\t%g\n', itype, nequ);
fprintf(fid, '%g\t%g\t%g\n', phi, rho, Sr);
fprintf(fid, '%g\t%g\t%g\n', D0, DS, decay);

```

```

fprintf(fid, '%g\t%g\t%g\n', tortp, torti, torts);
fprintf(fid, '%g\t%g\t%g\t%g\n', Kd, Ki, KL, kk);
fprintf(fid, '%g\t%g\t%g\t%g\n', Vup, Vdn, A, X);
fprintf(fid, '%g\t%g\t%g\n', M, FACTOR, ERRMAX);
fprintf(fid, '%g\t%g\n', NPERIOD, timtyp);
fprintf(fid, '%g\t%g\n', NPOINT, TINCR);
fclose(fid);

system('DIFF_TH.exe &')

elseif app.TakedaButton.Value == true

epsilon = app.EditField.Value/100;
Kd0 = app.KdEditField_4.Value;
De0 = app.DeEditField_3.Value*10000;
t1 = 0:app.TINCReditField.Value:app.TiempoEditField.Value;
t = 60 * 60 * 24 * t1;
rho = app.dEditField.Value;
L = app.LEditField.Value;
V_in = app.V_inEditField.Value;
V_out = app.V_outEditField.Value;
A = app.AreaEditField.Value;

options = optimoptions(@lsqcurvefit,'Display','iter');

fun_in = @(x, TIN) takeda_in([x(1), x(2), epsilon, rho, V_in, V_out, L, A], TIN);
fun_out = @(x, TOUT) takeda_out([x(1), x(2), epsilon, rho, V_in, V_out, L, A], TOUT);

x0 = [De0, Kd0];

[xin,~,~,~,output1] = lsqcurvefit(fun_in,x0,TIN,Ain,[],[],options);
[xout,~,~,~,output2] = lsqcurvefit(fun_out,x0,TOUT,Aout,[],[],options);

De_IN = xin(1);
Kd_IN = xin(2);
De_OUT = xout(1);
Kd_OUT = xout(2);
De = (De_IN+De_OUT)/2;
Kd = (Kd_IN+Kd_OUT)/2;

app.DeEditField_2.Value=De/10000;
app.KdEditField_3.Value=Kd;

alpha = epsilon + rho * Kd;

tau = (De * t)/(alpha * L^2);
beta_in = (V_in)/(alpha * A * L);
beta_out = (V_out)/(alpha * A * L);

f = @(x, beta_in, beta_out) tan(x) - (((beta_in + beta_out)*x)/((beta_in*beta_out*x^2)-1));

x0 = linspace(0, 1000, 10000000);

roots = [];
for i = 1:length(x0)-1
    if sign(f(x0(i), beta_in, beta_out)) ~= sign(f(x0(i+1), beta_in, beta_out))
        root = fzero(@(x) f(x, beta_in, beta_out), [x0(i), x0(i+1)]);
        if sign(f(x0(i), beta_in, beta_out)) - sign(f(x0(i+1), beta_in, beta_out)) < 0
            roots = [roots root];
        end
    end
end

```

```

end
end

phi=nonzeros(roots);
phi=phi(1:100);

x01=zeros(1,length(phi));
xL1=zeros(1,length(phi));
x_0=zeros(1,length(t));
xL=zeros(1,length(t));

for I=1:length(tau)

    for J=1:length(phi)

        xi=0;
        x01(J)=(exp(-phi(J).^2*tau(I))*(beta_out^2*phi(J).^2+1)* ...
            beta_in*(cos(phi(J)*xi)-beta_in*phi(J)*sin(phi(J)* ...
            xi)))/(beta_in^2*beta_out^2*phi(J).^4+(beta_in^2*(beta_out+1)+ ...
            beta_out^2*(beta_in+1))*phi(J).^2+(beta_in+beta_out+1));
        end

        for J=1:length(phi)
            xi=1;
            xL1(J)=(exp(-phi(J).^2*tau(I))*(beta_out^2*phi(J).^2+1)* ...
                beta_in*(cos(phi(J)*xi)-beta_in*phi(J)*sin(phi(J)* ...
                xi)))/(beta_in^2*beta_out^2*phi(J).^4+(beta_in^2*(beta_out+1)+ ...
                beta_out^2*(beta_in+1))*phi(J).^2+(beta_in+beta_out+1));
        end

        end

        x_0(I)=beta_in/(beta_in+beta_out+1)+2*sum(x01);
        xL(I)=beta_in/(beta_in+beta_out+1)+2*sum(xL1);

    end

    plot(app.UIAxes,t1,x_0,'-r',t1,xL,'-r',TIN,AIN,'.b',TOUT,AOUT,'.b')

    A = [x_0; xL; t1];

    fileID = fopen('Takeda_output.txt','w');
    fprintf(fileID,'%s %s %s\n','xi=0','xi=1','tiempo');
    fprintf(fileID,'%f %f %f\n',A);
    fclose(fileID);

end
end
end

% Value changed function: PIKdcteButton
function PIKdcteButtonValueChanged(app, event)
    value = app.PIKdcteButton.Value;

[archivo, ruta] = uigetfile (*.dat', 'Abrir un archivo de datos');

if archivo == 0

    return;

else

```

```

datos = strcat (ruta, archivo);
data_Exp=importdata(datos);

TIN=data_Exp(:,1);
TIN=TIN';
nan_indices = isnan(TIN);
TIN = TIN(~nan_indices);

AIN=data_Exp(:,2);
AIN=AIN';
nan_indices = isnan(AIN);
AIN = AIN(~nan_indices);

TOUT=data_Exp(:,3);
TOUT=TOUT';
nan_indices = isnan(TOUT);
TOUT = TOUT(~nan_indices);

AOUT=data_Exp(:,4);
AOUT=AOUT';
nan_indices = isnan(AOUT);
AOUT = AOUT(~nan_indices);

if app.BharatButton.Value == true

n=app.EditField.Value/100;
Rho_d=app.dEditField.Value;
Hs=app.V_inEditField.Value/app.AreaEditField.Value;
Hc=app.V_outEditField.Value/app.AreaEditField.Value;
L=app.LEditField.Value;
De0 = app.DeEditField_3.Value*10000;
Kd = app.KdEditField_4.Value;

options = optimoptions(@lsqcurvefit,'Display','iter');

fun_in = @(x, TIN) bharat_in([x(1), Kd, n, Rho_d, Hs, Hc, L], TIN);
fun_out = @(x, TOUT) bharat_out([x(1), Kd, n, Rho_d, Hs, Hc, L], TOUT);

x0 = De0;

[xin,~,~,~,output1] = lsqcurvefit(fun_in,x0,TIN,AIN,[],[],options);
[xout,~,~,~,output2] = lsqcurvefit(fun_out,x0,TOUT,AOUT,[],[],options);

De_IN = xin(1);
De_OUT = xout(1);
De = (De_IN+De_OUT)/2;

app.DeEditField_2.Value=De/10000;
app.KdEditField_3.Value=Kd;

t1=0:app.TINCREditField.Value:app.TiempoEditField.Value;
t=60*60*24*t1;

Rd=1+((Kd*Rho_d)/n);

q=L*(sqrt(Rd/De));
G1=(n/Hs)*sqrt(Rd*De);
G2=(n/Hc)*sqrt(Rd*De);
G=G1+G2;

```

```

K=G*q;
T=(t*De)/(Rd*(L^2));

Z1=G1*q;
Z2=G2*q;

f = @(x, G1, G2, q) tan(x)-((G1+G2)*q*x)/((x.^2)-G1*G2*q^2);

xi = linspace(0, 1000, 10000000);

roots = [];
for i = 1:length(xi)-1
    if sign(f(xi(i), G1, G2, q)) ~= sign(f(xi(i+1), G1, G2, q))
        root = fzero(@(x) f(x, G1, G2, q), [xi(i), xi(i+1)]);
        if sign(f(xi(i), G1, G2, q)) - sign(f(xi(i+1), G1, G2, q)) < 0
            roots = [roots root];
        end
    end
end

alpha=nonzeros(roots);
alpha=alpha(1:100);

x01=zeros(1,length(alpha));
xL1=zeros(1,length(alpha));
x0=zeros(1,length(t));
xL=zeros(1,length(t));

for I=1:length(t)

    for J=1:length(alpha)

        x01(J)=((G2*q*cos(alpha(J))-alpha(J)*sin(alpha(J))) ...
            *exp((-alpha(J).^2*t(I)*De)/(Rd*L^2)))/(((G1+G2) ...
            *q-alpha(J).^2+q^2*G1*G2)*cos(alpha(J))-(2+(G1+G2)*q) ...
            *alpha(J)*sin(alpha(J)));

        xL1(J)=(G2*q*exp((-alpha(J).^2*t(I)*De)/(Rd*L^2)))/(((G1+G2) ...
            *q-alpha(J).^2+q^2*G1*G2)*cos(alpha(J))-(2+(G1+G2)*q) ...
            *alpha(J)*sin(alpha(J)));

    end

    x0(I)=1/((Hc/Hs)+(1+G1*q))+2*sum(x01);
    xL(I)=1/((Hc/Hs)+(1+G1*q))+2*sum(xL1);

end

plot(app.UIAxes,t1,x0,'-r',t1,xL,'-r',TIN,AIN,'.b',TOUT,AOUT,'.b')

A = [x0; xL; t1];

fileID = fopen('Bharat_output.txt','w');
fprintf(fileID,'%s %s %s\n','c(x=0,t)/c0','c(x=L,t)/c0','tiempo');
fprintf(fileID,'%f %f %f\n',A);
fclose(fileID);

elseif app.TakedaButton.Value == true

```

```

epsilon = app.EditField.Value/100;
Kd = app.KdEditField_4.Value;
De0 = app.DeEditField_3.Value*10000;
t1 = 0:app.TINCEditField.Value:app.TiempoEditField.Value;
t = 60 * 60 * 24 * t1;
rho = app.dEditField.Value;
L = app.LEditField.Value;
V_in = app.V_inEditField.Value;
V_out = app.V_outEditField.Value;
A = app.AreaEditField.Value;

options = optimoptions(@lsqcurvefit,'Display','iter');

fun_in = @(x, TIN) takeda_in([x(1), Kd, epsilon, rho, V_in, V_out, L, A], TIN);
fun_out = @(x, TOUT) takeda_out([x(1), Kd, epsilon, rho, V_in, V_out, L, A], TOUT);

x0 = De0;

[xin,~,~,~,output1] = lsqcurvefit(fun_in,x0,TIN,AIN,[],[],options);
[xout,~,~,~,output2] = lsqcurvefit(fun_out,x0,TOUT,AOUT,[],[],options);

De_IN = xin(1);
De_OUT = xout(1);
De = (De_IN+De_OUT)/2;

app.DeEditField_2.Value=De/10000;
app.KdEditField_3.Value=Kd;

alpha = epsilon + rho * Kd;

tau = (De * t)/(alpha * L^2);
beta_in = (V_in)/(alpha * A * L);
beta_out = (V_out)/(alpha * A * L);

f = @(x, beta_in, beta_out) tan(x) - (((beta_in + beta_out)*x)/((beta_in*beta_out*x^2)-1));

x0 = linspace(0, 1000, 10000000);

roots = [];
for i = 1:length(x0)-1
    if sign(f(x0(i), beta_in, beta_out)) ~= sign(f(x0(i+1), beta_in, beta_out))
        root = fzero(@(x) f(x, beta_in, beta_out), [x0(i), x0(i+1)]);
        if sign(f(x0(i), beta_in, beta_out)) - sign(f(x0(i+1), beta_in, beta_out)) < 0
            roots = [roots root];
        end
    end
end

phi=nonzeros(roots);
phi=phi(1:100);

x01=zeros(1,length(phi));
xL1=zeros(1,length(phi));
x_0=zeros(1,length(t));
xL=zeros(1,length(t));

for I=1:length(tau)

    for J=1:length(phi)

```

```

xi=0;
x01(J)=(exp(-phi(J).^2*tau(I))*(beta_out^2*phi(J).^2+1)* ...
beta_in*(cos(phi(J)*xi)-beta_in*phi(J)*sin(phi(J)* ...
xi)))/(beta_in^2*beta_out^2*phi(J).^4+(beta_in^2*(beta_out+1)+ ...
beta_out^2*(beta_in+1))*phi(J).^2+(beta_in+beta_out+1));
end

for J=1:length(phi)
xi=1;
xL1(J)=(exp(-phi(J).^2*tau(I))*(beta_out^2*phi(J).^2+1)* ...
beta_in*(cos(phi(J)*xi)-beta_in*phi(J)*sin(phi(J)* ...
xi)))/(beta_in^2*beta_out^2*phi(J).^4+(beta_in^2*(beta_out+1)+ ...
beta_out^2*(beta_in+1))*phi(J).^2+(beta_in+beta_out+1));

end

x_0(I)=beta_in/(beta_in+beta_out+1)+2*sum(x01);
xL(I)=beta_in/(beta_in+beta_out+1)+2*sum(xL1);

end

plot(app.UIAxes,t1,x_0,'-r',t1,xL,'-r',TIN,AIN,'.b',TOUT,AOUT,'.b')

A = [x_0; xL; t1];

fileID = fopen('Takeda_output.txt','w');
fprintf(fileID,'%s %s %s\n','xi=0','xi=1','tiempo');
fprintf(fileID,'%f %f %f\n',A);
fclose(fileID);

end
end
end

% Value changed function: PlotMoridisButton
function PlotMoridisButtonValueChanged(app, event)
value = app.PlotMoridisButton.Value;
if app.MoridisButton.Value == true

[archivo, ruta] = uigetfile (*.dat', 'Abrir un archivo de datos');

if archivo == 0

data_Ct=importdata("input.dat.C(t)");

T=data_Ct(:,1);
IN=data_Ct(:,2);
OUT=data_Ct(:,3);

plot(app.UIAxes,T,IN,'-r',T,OUT,'-r')

else

datos = strcat (ruta, archivo);
data_Exp=importdata(datos);

TIN=data_Exp(:,1);
TIN=TIN';
nan_indices = isnan(TIN);
TIN = TIN(~nan_indices);

```

```

AIN=data_Exp(:,2);
AIN=AIN';
nan_indices = isnan(AIN);
AIN = AIN(~nan_indices);

TOUT=data_Exp(:,3);
TOUT=TOUT';
nan_indices = isnan(TOUT);
TOUT = TOUT(~nan_indices);

AOUT=data_Exp(:,4);
AOUT=AOUT';
nan_indices = isnan(AOUT);
AOUT = AOUT(~nan_indices);

data_Ct=importdata("input.dat.C(t)");

T=data_Ct(:,1);
IN=data_Ct(:,2);
OUT=data_Ct(:,3);

plot(app.UIAxes,T,IN,'-r',T,OUT,'-r',TIN,AIN,'b',TOUT,AOUT,'b')
end

    end
    end
end

% Component initialization
methods (Access = private)

% Create UIFigure and components
function createComponents(app)

    % Create UIFigure and hide until all components are created
    app.UIFigure = uifigure('Visible', 'off');
    app.UIFigure.Position = [100 100 640 480];
    app.UIFigure.Name = 'MATLAB App';

    % Create UIAxes
    app.UIAxes = uiaxes(app.UIFigure);
    title(app.UIAxes, 'TD')
    xlabel(app.UIAxes, 'Tiempo (Días)')
    ylabel(app.UIAxes, 'Concentración')
    zlabel(app.UIAxes, 'Z')
    app.UIAxes.Position = [197 73 427 336];

    % Create RunButton
    app.RunButton = uibutton(app.UIFigure, 'state');
    app.RunButton.ValueChangedFcn = createCallbackFcn(app, @RunButtonValueChanged, true);
    app.RunButton.Text = 'Run';
    app.RunButton.Position = [252 31 100 23];

    % Create EditFieldLabel
    app.EditFieldLabel = uilabel(app.UIFigure);
    app.EditFieldLabel.HorizontalAlignment = 'right';
    app.EditFieldLabel.Position = [29 356 25 22];
    app.EditFieldLabel.Text = 'e';

```

```

% Create EditField
app.EditField = uieditfield(app.UIFigure, 'numeric');
app.EditField.Position = [69 356 67 22];

% Create DeEditField_3Label
app.DeEditField_3Label = uilabel(app.UIFigure);
app.DeEditField_3Label.HorizontalAlignment = 'right';
app.DeEditField_3Label.Position = [29 293 25 22];
app.DeEditField_3Label.Text = 'De';

% Create DeEditField_3
app.DeEditField_3 = uieditfield(app.UIFigure, 'numeric');
app.DeEditField_3.Position = [69 293 67 22];

% Create V_inEditFieldLabel
app.V_inEditFieldLabel = uilabel(app.UIFigure);
app.V_inEditFieldLabel.HorizontalAlignment = 'right';
app.V_inEditFieldLabel.Position = [26 272 28 22];
app.V_inEditFieldLabel.Text = 'V_in';

% Create V_inEditField
app.V_inEditField = uieditfield(app.UIFigure, 'numeric');
app.V_inEditField.Position = [69 272 67 22];

% Create dLabel
app.dLabel = uilabel(app.UIFigure);
app.dLabel.HorizontalAlignment = 'right';
app.dLabel.Tooltip = {''};
app.dLabel.Position = [29 335 25 22];
app.dLabel.Text = 'p_d';

% Create dEditField
app.dEditField = uieditfield(app.UIFigure, 'numeric');
app.dEditField.Position = [69 335 67 22];

% Create KdEditField_4Label
app.KdEditField_4Label = uilabel(app.UIFigure);
app.KdEditField_4Label.HorizontalAlignment = 'right';
app.KdEditField_4Label.Position = [29 314 25 22];
app.KdEditField_4Label.Text = 'Kd';

% Create KdEditField_4
app.KdEditField_4 = uieditfield(app.UIFigure, 'numeric');
app.KdEditField_4.Position = [69 314 67 22];

% Create V_outEditFieldLabel
app.V_outEditFieldLabel = uilabel(app.UIFigure);
app.V_outEditFieldLabel.HorizontalAlignment = 'right';
app.V_outEditFieldLabel.Position = [18 251 36 22];
app.V_outEditFieldLabel.Text = 'V_out';

% Create V_outEditField
app.V_outEditField = uieditfield(app.UIFigure, 'numeric');
app.V_outEditField.Position = [69 251 67 22];

% Create LEditFieldLabel
app.LEditFieldLabel = uilabel(app.UIFigure);
app.LEditFieldLabel.HorizontalAlignment = 'right';
app.LEditFieldLabel.Position = [29 209 25 22];
app.LEditFieldLabel.Text = 'L';

```

```

% Create LEditField
app.LEditField = uieditfield(app.UIFigure, 'numeric');
app.LEditField.Position = [69 209 67 22];

% Create TiempoEditFieldLabel
app.TiempoEditFieldLabel = uilabel(app.UIFigure);
app.TiempoEditFieldLabel.HorizontalAlignment = 'right';
app.TiempoEditFieldLabel.Position = [9 167 45 22];
app.TiempoEditFieldLabel.Text = 'Tiempo';

% Create TiempoEditField
app.TiempoEditField = uieditfield(app.UIFigure, 'numeric');
app.TiempoEditField.Position = [69 167 67 22];

% Create nEditFieldLabel_2
app.nEditFieldLabel_2 = uilabel(app.UIFigure);
app.nEditFieldLabel_2.Position = [143 356 25 22];
app.nEditFieldLabel_2.Text = '%';

% Create nEditFieldLabel_3
app.nEditFieldLabel_3 = uilabel(app.UIFigure);
app.nEditFieldLabel_3.Position = [143 335 39 22];
app.nEditFieldLabel_3.Text = 'g/cm3';

% Create nEditFieldLabel_4
app.nEditFieldLabel_4 = uilabel(app.UIFigure);
app.nEditFieldLabel_4.Position = [143 314 33 22];
app.nEditFieldLabel_4.Text = 'mL/g';

% Create nEditFieldLabel_5
app.nEditFieldLabel_5 = uilabel(app.UIFigure);
app.nEditFieldLabel_5.Position = [143 293 32 22];
app.nEditFieldLabel_5.Text = 'm2/s';

% Create nEditFieldLabel_7
app.nEditFieldLabel_7 = uilabel(app.UIFigure);
app.nEditFieldLabel_7.Position = [143 272 25 22];
app.nEditFieldLabel_7.Text = 'mL';

% Create nEditFieldLabel_8
app.nEditFieldLabel_8 = uilabel(app.UIFigure);
app.nEditFieldLabel_8.Position = [143 251 25 22];
app.nEditFieldLabel_8.Text = 'mL';

% Create nEditFieldLabel_9
app.nEditFieldLabel_9 = uilabel(app.UIFigure);
app.nEditFieldLabel_9.Position = [143 209 25 22];
app.nEditFieldLabel_9.Text = 'cm';

% Create nEditFieldLabel_10
app.nEditFieldLabel_10 = uilabel(app.UIFigure);
app.nEditFieldLabel_10.Position = [143 167 27 22];
app.nEditFieldLabel_10.Text = 'días';

% Create PIKdcteButton
app.PIKdcteButton = uibutton(app.UIFigure, 'state');
app.PIKdcteButton.ValueChangedFcn = createCallbackFcn(app, @PIKdcteButtonValueChanged, true);
app.PIKdcteButton.Text = 'P.I. Kd = cte';
app.PIKdcteButton.Position = [507 31 100 23];

```

```

% Create nEditFieldLabel_11
app.nEditFieldLabel_11 = uilabel(app.UIFigure);
app.nEditFieldLabel_11.Position = [143 95 33 22];
app.nEditFieldLabel_11.Text = 'mL/g';

% Create nEditFieldLabel_12
app.nEditFieldLabel_12 = uilabel(app.UIFigure);
app.nEditFieldLabel_12.Position = [143 74 32 22];
app.nEditFieldLabel_12.Text = 'm2/s';

% Create DeEditField_2Label
app.DeEditField_2Label = uilabel(app.UIFigure);
app.DeEditField_2Label.HorizontalAlignment = 'right';
app.DeEditField_2Label.Position = [29 74 25 22];
app.DeEditField_2Label.Text = 'De';

% Create DeEditField_2
app.DeEditField_2 = uieditfield(app.UIFigure, 'numeric');
app.DeEditField_2.Position = [69 74 67 22];

% Create KdEditField_3Label
app.KdEditField_3Label = uilabel(app.UIFigure);
app.KdEditField_3Label.HorizontalAlignment = 'right';
app.KdEditField_3Label.Position = [29 95 25 22];
app.KdEditField_3Label.Text = 'Kd';

% Create KdEditField_3
app.KdEditField_3 = uieditfield(app.UIFigure, 'numeric');
app.KdEditField_3.Position = [69 95 67 22];

% Create SolucionesButtonGroup
app.SolucionesButtonGroup = uibuttongroup(app.UIFigure);
app.SolucionesButtonGroup.TitlePosition = 'centertop';
app.SolucionesButtonGroup.Title = 'Soluciones';
app.SolucionesButtonGroup.FontWeight = 'bold';
app.SolucionesButtonGroup.Position = [187 417 230 55];

% Create BharatButton
app.BharatButton = uiradiobutton(app.SolucionesButtonGroup);
app.BharatButton.Text = 'Bharat';
app.BharatButton.Position = [86 7 58 22];
app.BharatButton.Value = true;

% Create TakedaButton
app.TakedaButton = uiradiobutton(app.SolucionesButtonGroup);
app.TakedaButton.Text = 'Takeda';
app.TakedaButton.Position = [164 7 60 22];

% Create MoridisButton
app.MoridisButton = uiradiobutton(app.SolucionesButtonGroup);
app.MoridisButton.Text = 'Moridis';
app.MoridisButton.Position = [11 7 62 22];

% Create nEditFieldLabel_14
app.nEditFieldLabel_14 = uilabel(app.UIFigure);
app.nEditFieldLabel_14.Position = [143 230 29 22];
app.nEditFieldLabel_14.Text = 'cm2';

% Create PlotMoridisButton

```

```

app.PlotMoridisButton = uibutton(app.UIFigure, 'state');
app.PlotMoridisButton.ValueChangedFcn = createCallbackFcn(app, @PlotMoridisButtonValueChanged,
true);
app.PlotMoridisButton.Text = 'Plot Moridis';
app.PlotMoridisButton.Position = [381 31 100 23];

% Create nEditFieldLabel_15
app.nEditFieldLabel_15 = uilabel(app.UIFigure);
app.nEditFieldLabel_15.Position = [143 188 27 22];
app.nEditFieldLabel_15.Text = 'días';

% Create TINCREditFieldLabel
app.TINCREditFieldLabel = uilabel(app.UIFigure);
app.TINCREditFieldLabel.HorizontalAlignment = 'right';
app.TINCREditFieldLabel.Position = [13 188 41 22];
app.TINCREditFieldLabel.Text = 'TINCR';

% Create TINCREditField
app.TINCREditField = uieditfield(app.UIFigure, 'numeric');
app.TINCREditField.Position = [69 188 67 22];

% Create AreaEditFieldLabel
app.AreaEditFieldLabel = uilabel(app.UIFigure);
app.AreaEditFieldLabel.HorizontalAlignment = 'right';
app.AreaEditFieldLabel.Position = [24 230 30 22];
app.AreaEditFieldLabel.Text = 'Area';

% Create AreaEditField
app.AreaEditField = uieditfield(app.UIFigure, 'numeric');
app.AreaEditField.Position = [69 230 67 22];

% Create ResultadodelajusteLabel
app.ResultadodelajusteLabel = uilabel(app.UIFigure);
app.ResultadodelajusteLabel.HorizontalAlignment = 'center';
app.ResultadodelajusteLabel.FontWeight = 'bold';
app.ResultadodelajusteLabel.Position = [42 124 122 22];
app.ResultadodelajusteLabel.Text = 'Resultado del ajuste';

% Show the figure after all components are created
app.UIFigure.Visible = 'on';
end
end

% App creation and deletion
methods (Access = public)

% Construct app
function app = TD

% Create UIFigure and components
createComponents(app)

% Register the app with App Designer
registerApp(app, app.UIFigure)

if nargin == 0
clear app
end
end

```

```

% Code that executes before app deletion
function delete(app)

    % Delete UIFigure when app is deleted
    delete(app.UIFigure)
end
end
end

```

## Function Bharat IN

```

function [A] = bharat_in(x,TIN)
    n = x(3);
    Rho_d = x(4);
    Hs = x(5);
    Hc = x(6);
    L = x(7);
    Kd = x(2);
    De = x(1);
    Rd = 1 + (Kd*Rho_d)/n;
    t1=TIN;
    t=60*60*24*t1;

    q = L*(sqrt(Rd/De));
    G1 = (n/Hs)*sqrt(Rd*De);
    G2 = (n/Hc)*sqrt(Rd*De);

    f = @(x, G1, G2, q) tan(x)-((G1+G2)*q*x)/((x.^(2))-G1*G2*q^2);

    xi = linspace(0, 1000, 10000000);

    roots = [];
    for i = 1:length(xi)-1
        if sign(f(xi(i), G1, G2, q)) ~= sign(f(xi(i+1), G1, G2, q))
            root = fzero(@(x) f(x, G1, G2, q), [xi(i), xi(i+1)]);
            if sign(f(xi(i), G1, G2, q)) - sign(f(xi(i+1), G1, G2, q)) < 0
                roots = [roots root];
            end
        end
    end
end

alpha=nonzeros(roots);
alpha=alpha(1:100);

x01=zeros(1,length(alpha));
xL1=zeros(1,length(alpha));
x0=zeros(1,length(t));
xL=zeros(1,length(t));

for I=1:length(t)

    for J=1:length(alpha)

        x01(J)=((G2*q*cos(alpha(J))-alpha(J)*sin(alpha(J))) ...
            *exp((-alpha(J).^2*t(I)*De)/(Rd*L^2)))/(((G1+G2) ...
            *q-alpha(J).^2+q^2*G1*G2)*cos(alpha(J))-(2+(G1+G2)*q) ...
            *alpha(J)*sin(alpha(J)));

        xL1(J)=(G2*q*exp((-alpha(J).^2*t(I)*De)/(Rd*L^2)))/(((G1+G2) ...

```

```

*q-alpha(J).^2+q^2*G1*G2)*cos(alpha(J))-(2+(G1+G2)*q) ...
*alpha(J)*sin(alpha(J)));

end

x0(I)=1/((Hc/Hs)+(1+G1*q))+2*sum(x01);
xL(I)=1/((Hc/Hs)+(1+G1*q))+2*sum(xL1);
A=x0;
end
end

```

## Function Bharat OUT

```

function [A] = bharat_out(x,TOUT)
n = x(3);
Rho_d = x(4);
Hs = x(5);
Hc = x(6);
L = x(7);
Kd = x(2);
De = x(1);
Rd = 1 + (Kd*Rho_d)/n;
t1=TOUT;
t=60*60*24*t1;

q = L*(sqrt(Rd/De));
G1 = (n/Hs)*sqrt(Rd*De);
G2 = (n/Hc)*sqrt(Rd*De);

f = @(x, G1, G2, q) tan(x)-((G1+G2)*q*x)/((x.^2)-G1*G2*q^2);

xi = linspace(0, 1000, 10000000);

roots = [];
for i = 1:length(xi)-1
    if sign(f(xi(i), G1, G2, q)) ~= sign(f(xi(i+1), G1, G2, q))
        root = fzero(@(x) f(x, G1, G2, q), [xi(i), xi(i+1)]);
        if sign(f(xi(i), G1, G2, q)) - sign(f(xi(i+1), G1, G2, q)) < 0
            roots = [roots root];
        end
    end
end
end

alpha=nonzeros(roots);
alpha=alpha(1:100);

x01=zeros(1,length(alpha));
xL1=zeros(1,length(alpha));
x0=zeros(1,length(t));
xL=zeros(1,length(t));

for I=1:length(t)

    for J=1:length(alpha)

        x01(J)=((G2*q*cos(alpha(J))-alpha(J)*sin(alpha(J))) ...
        *exp(-alpha(J).^2*t(I)*De)/(Rd*L^2))/(((G1+G2) ...
        *q-alpha(J).^2+q^2*G1*G2)*cos(alpha(J))-(2+(G1+G2)*q) ...
        *alpha(J)*sin(alpha(J)));
    end
end
end

```

```

xL1(J)=(G2*q*exp((-alpha(J).^2*t(I)*De)/(Rd*L^2)))/(((G1+G2) ...
*q-alpha(J).^2+q^2*G1*G2)*cos(alpha(J)-(2+(G1+G2)*q) ...
*alpha(J)*sin(alpha(J)));

end

x0(I)=1/((Hc/Hs)+(1+G1*q))+2*sum(x01);
xL(I)=1/((Hc/Hs)+(1+G1*q))+2*sum(xL1);
A=xL;
end
end

```

## Function Takeda IN

```

function [A] = takeda_in(x,TIN)
epsilon = x(3);
Kd = x(2);
De = x(1);
t1 = TIN;
t = 60 * 60 * 24 * t1;
rho = x(4);
L = x(7);
V_in = x(5);
V_out = x(6);
A = x(8);

alpha = epsilon + rho * Kd;

tau = (De * t)/(alpha * L^2);
beta_in = (V_in)/(alpha * A * L);
beta_out = (V_out)/(alpha * A * L);

f = @(x, beta_in, beta_out) tan(x) - (((beta_in + beta_out)*x)/((beta_in*beta_out*x^2)-1));

x0 = linspace(0, 1000, 10000000);

roots = [];
for i = 1:length(x0)-1
    if sign(f(x0(i), beta_in, beta_out)) ~= sign(f(x0(i+1), beta_in, beta_out))
        root = fzero(@(x) f(x, beta_in, beta_out), [x0(i), x0(i+1)]);
        if sign(f(x0(i), beta_in, beta_out)) - sign(f(x0(i+1), beta_in, beta_out)) < 0
            roots = [roots root];
        end
    end
end

phi=nonzeros(roots);
phi=phi(1:100);

x01=zeros(1,length(phi));
xL1=zeros(1,length(phi));
x_0=zeros(1,length(t));
xL=zeros(1,length(t));

for I=1:length(tau)

    for J=1:length(phi)

```

```

xi=0;
x01(J)=(exp(-phi(J).^2*tau(I))*(beta_out^2*phi(J).^2+1)* ...
beta_in*(cos(phi(J)*xi)-beta_in*phi(J)*sin(phi(J)* ...
xi)))/(beta_in^2*beta_out^2*phi(J).^4+(beta_in^2*(beta_out+1)+ ...
beta_out^2*(beta_in+1))*phi(J).^2+(beta_in+beta_out+1));
end

for J=1:length(phi)
xi=1;
xL1(J)=(exp(-phi(J).^2*tau(I))*(beta_out^2*phi(J).^2+1)* ...
beta_in*(cos(phi(J)*xi)-beta_in*phi(J)*sin(phi(J)* ...
xi)))/(beta_in^2*beta_out^2*phi(J).^4+(beta_in^2*(beta_out+1)+ ...
beta_out^2*(beta_in+1))*phi(J).^2+(beta_in+beta_out+1));

end

x_0(I)=beta_in/(beta_in+beta_out+1)+2*sum(x01);
xL(I)=beta_in/(beta_in+beta_out+1)+2*sum(xL1);

end

A=x_0;
end

```

## Function Takeda OUT

```

function [A] = takeda_out(x,TOOUT)
epsilon = x(3);
Kd = x(2);
De = x(1);
t1 = TOOUT;
t = 60 * 60 * 24 * t1;
rho = x(4);
L = x(7);
V_in = x(5);
V_out = x(6);
A = x(8);

alpha = epsilon + rho * Kd;

tau = (De * t)/(alpha * L^2);
beta_in = (V_in)/(alpha * A * L);
beta_out = (V_out)/(alpha * A * L);

f = @(x, beta_in, beta_out) tan(x) - (((beta_in + beta_out)*x)/((beta_in*beta_out*x^2)-1));

x0 = linspace(0, 1000, 10000000);

roots = [];
for i = 1:length(x0)-1
if sign(f(x0(i), beta_in, beta_out)) ~= sign(f(x0(i+1), beta_in, beta_out))
root = fzero(@(x) f(x, beta_in, beta_out), [x0(i), x0(i+1)]);
if sign(f(x0(i), beta_in, beta_out)) - sign(f(x0(i+1), beta_in, beta_out)) < 0
roots = [roots root];
end
end
end

phi=nonzeros(roots);

```

```

phi=phi(1:100);

x01=zeros(1,length(phi));
xL1=zeros(1,length(phi));
x_0=zeros(1,length(t));
xL=zeros(1,length(t));

for I=1:length(tau)

    for J=1:length(phi)

        xi=0;
        x01(J)=(exp(-phi(J).^2*tau(I))*(beta_out^2*phi(J).^2+1)* ...
            beta_in*(cos(phi(J)*xi)-beta_in*phi(J)*sin(phi(J)* ...
            xi)))/(beta_in^2*beta_out^2*phi(J).^4+(beta_in^2*(beta_out+1)+ ...
            beta_out^2*(beta_in+1))*phi(J).^2+(beta_in+beta_out+1));
    end

    for J=1:length(phi)
        xi=1;
        xL1(J)=(exp(-phi(J).^2*tau(I))*(beta_out^2*phi(J).^2+1)* ...
            beta_in*(cos(phi(J)*xi)-beta_in*phi(J)*sin(phi(J)* ...
            xi)))/(beta_in^2*beta_out^2*phi(J).^4+(beta_in^2*(beta_out+1)+ ...
            beta_out^2*(beta_in+1))*phi(J).^2+(beta_in+beta_out+1));
    end

    end

    x_0(I)=beta_in/(beta_in+beta_out+1)+2*sum(x01);
    xL(I)=beta_in/(beta_in+beta_out+1)+2*sum(xL1);

end

A=xL;
end

```