



Universitat Politècnica De Catalunya

Programa de Doctorat de Enginyeria de Processos Químics

Processos que afecten la mobilitat de l'urani en entorns hiperalcalins oxidants i sediments contaminats

Alejandra Meca Fàbrega

Tesi Doctoral

DIRECTORS:

Joan de Pablo Ribas

Vicenç Martí Gregorio

MANRESA, 2009

UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE CATALUNYA

Programa de Doctorat de Enginyeria de Processos Químics

Processos que afecten la mobilitat de l'urani en entorns hiperalcalins oxidants i sediments contaminats

Memòria presentada per Alejandra Meca Fàbrega, sota la direcció del Dr. Joan de Pablo Ribas i el Dr. Vicenç Martí Gregorio, per optar al grau de Doctor per la Universitat Politècnica de Catalunya en el Programa d'Enginyeria de Processos Químics.

Manresa, 2009

Vist i plau

Joan de Pablo Ribas

Vicenç Martí Gregorio

AGRAÏMENTS

Amb aquestes línies només puc mostrar una petita part del meu agraïment a totes aquelles persones que, tant a nivell professional com personal, han fet possible la realització d'aquesta tesi.

En primer lloc vull donar les gràcies als meus directors de tesi, al Joan de Pablo i al Vicenç Martí. Primer, per oferir-me l'oportunitat de realitzar aquesta tesi, però sobretot per tot el que m'han ensenyat durant tot aquest temps. Tanmateix, agraeixo al Miquel tota la seva atenció i ajuda sempre que li he demanat.

Durant aquests anys he pogut gaudir d'un bon ambient de treball, cosa que per mi ha estat molt important. Això ha estat possible gràcies a tota la gent del CTM, però molt especialment als companys de l'ATA, començant pels que han marxat, Ferran, David, Laia, Mireia, i seguint per aquells amb els que encara tinc la sort de treballar, Isabel, Montse, Neus, Frederic, Xevi, Cristina, Laia, Irene i Ramon. Amb tots he compartit laboratori i despatx, però sobretot molt bons moments.

Vull agrair a l'Eli tota la seva ajuda a l'hora d'entendre el complicat comportament del "urani en ciment", així com a totes les persones de AMPHOS que s'han vist involucrades en el projecte FISQUIA.

Gràcies també a tota la gent del Departament d'Enginyeria Química, especialment al Javi i al Ignasi, perquè sovint he necessitat de la seva experiència i sempre he pogut comptar amb ells. No m'oblido però dels companys de tesi, l'Ernesto, la Rosa i la Sandra, dels que guardo molt bons records.

Vull agrair l'ajuda rebuda per part de la Montse Marçal en els anàlisis amb microscòpia electrònica (SEM) i del Josep Elvira en la Difracció de Raigs-X.

Gràcies també al Pere Masqué, per proporcionar-me les mostres dels sediments de Flix.

Moltes gràcies a la gent del FZD, especialment al Nils Baumann, pel seu bon acolliment durant la meva visita al FZD, on vaig tenir la ocasió d'aprofundir els meus coneixements sobre TRLFS.

No em puc oblidar de l'Anna, l'Alicia, l'Elisenda i la Mireia, amb les que no només vaig aprendre química, sinó que després de molts anys m'han demostrat lo important que és l'amistat. Guardo un molt bon record de l'any en que vaig començar a "investigar", i per això mil gràcies als meus companys de màster Marta, Sònia, Dani, Jordi i Quim, perquè tot i que ha passat molt de temps, encara ara tenim una gran amistat.

No tinc paraules per donar les gràcies a la meva família, ja que sense ells hauria estat impossible arribar fins aquí. Als meus pares, gràcies pel vostre esforç i per guiar-me en el difícil camí que és

la vida. Als meus germans, David, Pili i Rosa, per ser-hi sempre que els necessito, només per això: gràcies. Un agraïment molt especial pels meus avis, Conxita i Isidre, que han estat com uns segons pares per a mi. Mil gràcies a la Mireia, el Toni i al Xavi, perquè sempre puc comptar amb ells, i al més petitó, el Pol, que sempre té un somriure per tots nosaltres.

I per últim, al Christian: gràcies. Per tots els ànims que m'has donat aquest temps, per la teva paciència, per fer-me costat en els mals moments, pels moments meravellosos que hem viscut junts... però sobretot gràcies per compartir la teva vida amb mi.

Aquesta tesi no hauria estat possible sense un bon finançament. Per una banda, a través de la beca de Formació de Personal Investigador (FI), amb el suport del Comissionat per a Universitats i Recerca del Departament de Innovació, Universitats i Empresa de la Generalitat de Catalunya i el Fons Social Europeu.

Per altra banda, la Tesi doctoral s'engloba dins el marc de diferents projectes:

- Estudios sobre estabilidad del combustible irradiado como forma de residuo de alta actividad: projecte finançat per ENRESA
- FISQUIA (*Físico-química de actínidos y productos de fisión*): Projecte finançat per ENRESA
- AMAME (*Evaluación de la Interacción de Actínidos con fases Minerales mediante la Aplicación de técnicas de Microscopía y Espectroscopía*): Projecte finançat pel Ministerio de Educación y Ciencia (CTM2005-07037-C03-01)

TAULA DE CONTINGUTS

TAULA DE CONTINGUTS.....	1
RESUM/ABSTRACT.....	5
1. INTRODUCCIÓ	9
1.1. QUÍMICA DE L'URANI	12
1.2. MOBILITAT DE L'URANI EN EL MEDI	14
1.3. TRANSPORT I MIGRACIÓ D'URANI EN UN MAGATZEM DE RESIDUS RADIOACTIUS: ANÀLEGS NATURALS.....	17
1.4. APLICACIÓ DE TÈCNiques ESPECTROMÈTRIQUES A L'ESTUDI DE LA MOBILITAT DE L'URANI EN EL MEDI.....	20
1.5. REFERÈNCIES.....	23
2. OBJECTIUS GENERALS	33
3. TÈCNiques ESPECTROMÈTRIQUES PER A L'ANÀLISI D'URANI	37
3.1. ESPECTROMETRIA DE MASSES	39
3.1.1. Acoblament de Plasma Inductiu (ICP-MS)	40
3.1.2. Ionització per electroesprai (ESI-MS)	41
3.2. ESPECTROSCÒPIA PER FLUORESCÈNCIA LÀSER RESOLTA EN EL TEMPS (TRLFS).....	43
3.2.1. Fonament de la tècnica	43
3.2.2. Instrumentació	45
3.2.3. Aplicació al sistema uranil-fosfat.....	46
3.2.3.1. Preparació de les solucions	48
3.2.3.2. Procediment d'adquisició de dades.....	48
3.2.3.3. Resultats i discussió	49
3.2.3.4. Conclusions.....	54
3.3. REFERÈNCIES.....	54
4. DISSOLUCIÓ OXIDATIVA DE UO₂ A PH HIPERALCALINS: ESTUDI DEL SISTEMA U(VI)-OH-H₂O₂	57
4.1. INTRODUCCIÓ	59
4.1.1. Efecte del peròxid de hidrogen en la dissolució oxidativa del UO ₂	60
4.1.2. Química del U(VI) a pH hiperalcalí i en presència de H ₂ O ₂	62
4.1.3. Objectius	64
4.2. DISSOLUCIÓ OXIDATIVA DEL UO ₂ MITJANÇANT EXPERIMENTS EN ESTÀTIC	65
4.2.1. Materials i reactius	65

4.2.2.	Metodologia experimental	65
4.2.3.	Resultats i discussió	67
4.2.3.1.	Comportament del peròxid d'hidrogen	68
4.2.3.2.	Comportament de l'urani	70
4.2.3.3.	Caracterització del UO ₂ al final dels experiments	73
4.2.4.	Conclusions.....	75
4.3.	DISSOLUCIÓ OXIDATIVA DEL UO ₂ MITJANÇANT EXPERIMENTS EN DINÀMIC	76
4.3.1.	Materials i reactius	76
4.3.2.	Metodologia experimental	76
4.3.3.	Resultats i discussió	78
4.3.4.	Conclusions.....	83
4.4.	SOLUBILITAT DE Na ₂ U ₂ O ₇ EN PRESENCIA DE H ₂ O ₂	84
4.4.1.	Materials i reactius	84
4.4.1.1.	Síntesi de l'uranat de sodi.....	84
4.4.2.	Metodologia experimental	85
4.4.3.	Resultats i discussió	85
4.4.4.	Conclusions.....	88
4.5.	ESTUDI DE L'ESPECIACIÓ D'U(VI) EN MEDIS HIPERALCALINS I EN PRESENCIA DE H ₂ O ₂ .	89
4.5.1.	Materials i reactius	89
4.5.2.	Espectroscòpia De Fluorescència Làser Resolta en el Temps (TRLFS)	89
4.5.2.1.	Preparació de les solucions.....	90
4.5.2.2.	Mesures a temperatura ambient	90
4.5.2.3.	Experiments realitzats al FZD. Mesures a baixa temperatura.....	92
4.5.2.4.	Estudi del sistema U(VI)-OH-H ₂ O ₂	97
4.5.3.	Espectrometria de Masses per amb electrosprai (ESI-MS)	101
4.5.3.1.	Metodologia experimental	102
4.5.3.2.	Resultats i discussió.....	103
4.5.4.	Espectroscòpia UV-Visible.....	109
4.5.4.1.	Metodologia experimental	109
4.5.4.2.	Resultats i discussió.....	110
4.5.5.	Conclusions.....	114
4.6.	CONCLUSIONS	116
4.7.	REFERÈNCIES.....	118
5.	ESTUDI DE LA INTERACCIÓ D'URANI AMB MATERIALS DE CIMENT ...	125
5.1.	INTRODUCCIÓ	127
5.1.1.	Química de ciments i formigons.....	127

5.1.2.	Evolució temporal de les fases sòlides. Química del sistema aigua-ciment	129
5.1.3.	Solubilitat del U(VI) en entorns de ciment.....	131
5.1.4.	Retenció d'urani en materials de ciment	132
5.1.4.1.	Processos de sorció	132
5.1.4.2.	Immobilització d'urani en materials de ciment	133
5.1.5.	Objectius	135
5.2.	METODOLOGIA EXPERIMENTAL.....	137
5.2.1.	Materials i reactius	137
5.2.2.	Materials de ciment	137
5.2.2.1.	Preparació del ciment hidratat i degradat a l'estadi II	139
5.2.2.2.	Caracterització dels materials.....	141
5.2.3.	Aigua de por.....	142
5.3.	ESTUDIS DE SOLUBILITAT DEL U(VI) EN AIGÜES DE POR DE CIMENT	144
5.3.1.	Metodologia experimental.....	144
5.3.2.	Resultats i discussió.....	145
5.4.	IMMOBILITZACIÓ D'URANI EN MATERIALS DE CIMENT	149
5.4.1.	Metodologia experimental.....	149
5.4.2.	Resultats i discussió.....	150
5.4.2.1.	Estabilitat de les dissolucions d'urani en aigua de por equilibrada amb materials de ciment.....	150
5.4.2.2.	Estudis cinètics	155
5.4.2.3.	Isotermes de sorció	156
5.4.2.4.	Mecanismes d'immobilització d'urani en ciment.....	162
5.5.	CONCLUSIONS.....	169
5.6.	REFERÈNCIES.....	170
6.	SEDIMENTS DE FLIX	175
6.1.	INTRODUCCIÓ	177
6.1.1.	La indústria del fosfat i el seu impacte ambiental	178
6.1.1.1.	Els minerals de fosfat	178
6.1.1.2.	Procés de fabricació del fosfat bicàlcic	179
6.1.1.3.	Impacte ambiental	180
6.1.2.	Especiació d'urani en sediments	180
6.1.2.1.	Fraccionament químic: Mètodes d'Extracció Seqüencial.....	181
6.1.2.2.	Tècniques espectroscòpiques	183
6.1.3.	Objectius	184
6.2.	SEDIMENTS DE FLIX	184

6.3. ESPECIACIÓ D'URANI MITJANÇANT MÈTODES QUÍMICS.....	186
6.3.1. Materials i reactius	186
6.3.2. Procediments	187
6.3.2.1. Lixiviació amb aigua, pH i conductivitat.....	187
6.3.2.2. Pèrdua de pes a 105°C.....	187
6.3.2.3. Digestió àcida mitjançant microones.....	187
6.3.2.4. Urani extraïble amb carbonat	188
6.3.2.5. Extracció seqüencial segons el mètode BCR	188
6.3.3. Resultats i discussió	190
6.3.3.1. Caracterització físico-química dels sediments	191
6.3.3.2. Digestió total	191
6.3.3.3. Urani extraïble amb carbonat	193
6.3.3.4. Extracció seqüencial.....	194
6.3.4. Conclusions.....	196
6.4. ESPECIACIÓ MITJANÇANT ESPECTROSCÒPIA TRLFS	196
6.4.1. Metodologia experimental	196
6.4.2. Resultats i discussió	198
6.5. CONCLUSIONS	210
6.6. REFERÈNCIES.....	211
7. CONCLUSIONS GENERALS	217
8. ANNEX: PUBLICACIONS.....	221

RESUM

L'urani es troba present en el medi a baixes concentracions en roques, sòls i aigua, però l'activitat industrial i el desenvolupament de la tecnologia nuclear ha suposat la generació de grans quantitats de residus i zones contaminades per urani principalment degudes a la mineria o al reprocessament de residus nuclears.

Pel que fa els residus procedents de les centrals nuclears, el més important el combustible nuclear gastat, es gestionen per tal d'immobilitzar-los i aïllar-los pel període de temps necessari, mitjançant la interposició d'una sèrie de *barreres artificials* (matrius de immobilització, parets de formigó, argiles especials, etc.) i *naturals* (formacions geològiques diverses) entre els residus i l'ésser humà, que impedeixin l'arribada dels radionúclids al medi, fins que hagi perdut la seva activitat. Per garantir la seguretat dels magatzems de residus és necessari conèixer tots els processos que influiran en la migració de l'urani cap al medi.

Cal considerar un gran nombre de processos que afectaran la mobilitat de l'urani com l'adsorció/desorció, precipitació/dissolució, equilibris redox, solubilitat, hidròlisis, complexació amb substàncies húmiques, generació de col·loides i l'efecte de la presència de lligands i altres ions metàl·lics. Tots aquests processos estan governats principalment pel pH i el pE del medi.

La migració i el transport de l'urani en un magatzem de residus estaran controlats per l'estabilitat de la matriu del combustible (UO₂) i la interacció de l'urani amb els materials del magatzem, entre d'altres. Els materials de ciment són molt utilitzats en l'emmagatzematge de residus nuclears. Aquests materials interaccionen amb les aigües subterrànies i evolucionen amb el temps. Les aigües que estan en contacte amb ells es caracteritzen per tenir pH molt elevats (10-13), amb elevades concentracions de calci i silici. La manca de dades sobre el comportament de l'urani en entorns hiperalcalins, ha fet que les agències nacionals de residus tinguin un gran interès en estudiar el sistema urani-ciment.

Tot i que les activitats relacionades amb el combustible nuclear són les que generen la majoria dels residus d'urani, es poden trobar algunes zones contaminades a causa d'un tipus de residus provinents de la indústria coneguts com TENORM (Technologically enhanced naturally occurring radioactive material). Aquests residus provenen per exemple de la fabricació de fosfat bicàlcic. Els llots sedimentats al fons de l'embassament de Flix, contenen elevades concentracions d'urani a causa de la producció de fosfat bicàlcic. Conèixer la interacció de l'urani amb les fases sòlides que formen aquests sediments proporcionarà una informació molt valuosa per predir si aquesta zona suposarà un risc per l'ecosistema, ja que la lixiviació d'aquests sediments pot alliberar urani directament al medi.

Per tal de respondre a aquesta manca de recerca, la tesi s'ha estructurat de la següent manera:

En el capítol 1 s'ha fet una introducció sobre les causes de la contaminació per urani i s'han descrit alguns dels processos que controlen la seva mobilitat en diverses zones contaminades. A més, s'ha fet un recull d'algunes de les tècniques espectromètriques que s'utilitzen per estudiar l'especiació aquosa d'urani així com les fases minerals.

En el capítol 2 s'enumeren els objectius de la tesi i en el capítol 3 es descriuen les tècniques utilitzades per analitzar urani, posant un èmfasi especial en el TRLFS.

El capítol 4 s'ha estudiat l'efecte de la concentració de peròxid d'hidrogen en la dissolució oxidativa del UO_2 a pH hiperalkalins. S'han determinat les velocitats d'oxidació i dissolució, i s'ha observat que disminueixen en augmentar el pH. La disminució de la velocitat d'oxidació podria estar relacionada amb les propietats àcid-base del peròxid d'hidrogen (H_2O_2/HO_2^-). A més, s'ha estudiat l'efecte del peròxid d'hidrogen en la solubilitat del $Na_2U_2O_7$ i en l'especiació del U(VI) en a pH 12. Els estudis espectroscòpics han mostrat que l'urani es complexa amb el peròxid, fet que ha permès explicar l'augment de la solubilitat del $Na_2U_2O_7$ en presència de peròxid.

En el capítol 5 s'ha estudiat el transport de l'urani(VI) en diversos materials: ciment, formigó i morter. Els valors de R_d obtinguts indiquen una forta retenció de l'urani. Per altra banda, s'han fet estudis de solubilitat d'urani en aigües equilibrades amb ciment i s'ha conclòs que el CaU_2O_7 podria ser la fase que controla la solubilitat. Per explicar els resultats obtinguts, s'ha proposat un model de sorció basat en el model de capa difosa.

Finalment, la proximitat amb la problemàtica dels sediments de Flix, ha fet que el capítol 6 es centri en estudiar l'especiació de l'urani en aquests sediments per avaluar la seva mobilitat. Per fer-ho s'ha aplicat el mètode de l'extracció seqüencial BCR i s'ha fet un estudi espectroscòpic mitjançant l'Espectroscòpia de Fluorescència Làser Resolta en el Temps (TRLFS). Els resultats del BCR indiquen que l'urani es troba majoritàriament en fases minerals, i en els estudis de TRLFS s'ha intentat establir les possibles espècies que forma l'urani en els sediments. Els espectres indiquen que l'urani podria trobar-se lligat al fosfat.

ABSTRACT

Uranium is present at low concentrations in the Environment in rocks, soils and water, but industrial activity and nuclear technology development have generated large volumes of waste and a lot of contaminated sites, mainly due to uranium mining and nuclear waste reprocessing.

Nuclear waste, being spent nuclear fuel the most important, is disposed in a repository to ensure that radionuclide release into the environment will not occur or can be retarded to the extent that any radioactive dose eventually reaching the biosphere is within the limits required for human safety.

Uranium mobility will be affected by processes as sorption/desorption, precipitation/dissolution, redox equilibrium, solubility, hydrolysis, humic acid complexation, colloid generation and the effects of other metal ions and other potential ligands. All these processes are governed mainly by pH and pE of the medium.

In a nuclear repository, uranium migration will be controlled by UO_2 matrix stability and uranium interaction with materials present in the repository. Cement materials are used as solid matrix for the long-term storage of several low and medium level radioactive wastes, and also in different structural parts of the high level nuclear waste repositories. This selection is done because of the concrete has adequate structural properties and has the capacity to retard radionuclide release. The interaction of cement materials with groundwater produces significant modifications of the groundwater composition; in particular, the pH of the groundwater becomes highly alkaline and high silicon and calcium concentration. Consequently, the influence of high pH conditions within the repository construction on uranium solubility and their potential transport to the biosphere must be known.

Although nuclear industry is the main uranium waste generator, there are also contaminated sites due to technologically enhanced naturally occurring radioactive material (TENORM). TENORM is typically associated with non-nuclear industries, being the phosphate fertilizer industry an important producer of TENORM. Polluted sediments in Flix water reservoir (Catalonia, NE Spain), are originated from wastes from a nearby dicalcium phosphate plant. The knowledge of uranium chemical forms in these sediments would provide important information to evaluate their environmental impact.

In order to give a response on this lack of research, the thesis has been divided in the following parts:

In chapter 1, an introduction about uranium contamination and some processes which affect its mobility in contaminated sites have been described. Furthermore, a review about spectrometric techniques for uranium speciation has been done.

In chapter 2, objectives have been enumerated, and in chapter 3, techniques for uranium determination has been described, with special emphasis on TRLFS.

In chapter 4, the influence of hydrogen peroxide concentration on oxidative dissolution of UO_2 at pH 11 – 13 has been studied. A decrease of oxidation and dissolution rates has been observed when pH is increased. Decrease of oxidation rate could be related with acid-base equilibrium of hydrogen peroxide ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{HO}_2^-$). Furthermore, hydrogen peroxide effect on $\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7$ solubility and on uranium speciation at pH 12 have been investigated. Several kinds of spectroscopic studies (TRLFS, ESI-MS, UV-vis) showed that uranium is complexed by hydrogen peroxide. These results allow explaining the increase of $\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7$ solubility in presence of hydrogen peroxide.

In chapter 5, uranium uptake by cement, concrete and mortar has been studied. In sorption studies, high R_d values have been obtained. Moreover, uranium solubility in cement pore water has been studied. According to results obtained in these experiments, calcium diuranate could limit uranium solubility. In order to explain results obtained, a simplified sorption model, based on diffuse layer modelling, has been performed.

Finally, in chapter 6, uranium speciation in contaminated sediments from Flix (Catalonia) has been studied due to the proximity to this environmental problem. Sequential extraction procedures and spectroscopic studies by Time Resolved Laser Fluorescence Spectroscopy (TRLFS) have been used. BCR results indicate that uranium is mainly present in mineral phases. Spectra obtained by TRLFS indicated that uranium could be probably linked to phosphate group.

1. Introducció General

1. Introducció general

Entendre el transport dels elements radioactius en el medi és essencial per avaluar l'impacte ambiental que un determinat emplaçament, ja sigui un magatzem de residus o una zona contaminada, pot tenir sobre l'entorn.

L'ús de l'urani com a combustible nuclear fa que sigui un dels elements radioactius de més interès. Es troba present en el medi a baixes concentracions en roques, sòls i aigua, però l'activitat industrial i el desenvolupament de la tecnologia nuclear ha resultat en la generació de grans quantitats de residus i zones contaminades per urani en tot el món, especialment als Estats Units i a l'antiga Unió Soviètica.

Els residus procedents de les centrals nuclears, essent el més important el combustible nuclear, es gestionen per tal de immobilitzar-los i aïllar-los pel període de temps necessari, mitjançant la interposició d'una sèrie de *barreres artificials* (matrius de immobilització, parets de formigó, argiles especials, etc.) i *naturals* (formacions geològiques diverses) entre els residus i l'ésser humà, que impedeixin l'arribada de l'urani al medi, fins que hagi perdut la seva activitat (Austidillo, 2001; Enresa, 2006). Per garantir la seguretat dels magatzems és necessari estudiar tots els processos que s'hi poden produir, com poden ser l'alteració del propi combustible així com dels radionúclids que conté, ja que serà una font d'alliberació d'urani molt important, i la interacció de l'urani amb els materials presents en el magatzem, que pot retardar la seva migració cap al medi.

Per altra banda, l'extracció de minerals d'urani i la fabricació del combustible nuclear originen una gran quantitat de residus que no són de caràcter estrictament radioactiu. La falta de reglamentació per regular els controls necessaris per minimitzar els efectes sobre el medi ambient, tant durant la realització de les activitats d'extracció del mineral com per les operacions de clausura, ha derivat en un problema ambiental (Gómez, 2002). A Espanya, són moltes les zones en les que es van realitzar tasques d'investigació i d'explotació d'urani i que contenen estèrils de la mineria i de la producció de concentrats d'urani, com les plantes de Saelices el Chico (Salamanca), de La Haba (Badajoz) i d'Andújar/FUA (Fàbrica de Uranio de Andújar, Jaén). Per procedir al tancament i restauració d'aquestes regions i assegurar la protecció ambiental a llarg terme és necessari estudiar la mobilització de l'urani en aquests entorns.

Tot i que les activitats relacionades amb el combustible nuclear són les que generen la majoria dels residus d'urani, es poden trobar algunes zones contaminades a causa d'un tipus de residus provinents de la indústria coneguts com TENORM. Els residus TENORM (Technologically Enhanced Natural Occurring Radioactivity) es defineixen com material radioactiu natural que en origen no presenta cap problema per tractar-se de contaminació dispersa i estar aïllats de la biosfera, però que passa a ser un residu d'elevada perillositat al acumular-se en un mateix lloc

degut a processos industrials. Aquests residus es generen per exemple en la fabricació de fosfat bicàlcic (Gäfvert et al., 2001). Aquest procés industrial utilitza roca fosfòrica com a matèria primera que conté urani natural i que acaba concentrant-se en un residu que és generat al final del procés. Conèixer la interacció de l'urani amb les fases sòlides que formen aquests sediments proporcionarà una informació molt valuosa per predir si aquesta zona suposarà un risc per l'ecosistema, degut a que la lixiviació d'aquests sediments pot alliberar urani directament al medi.

1.1. Química de l'urani

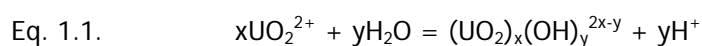
L'urani és un dels elements de la taula periòdica que presenta una química més complexa. És un element sensible als canvis en el potencial redox del sistema i pot presentar estats d'oxidació en el medi des de +3 a +6, essent el +4 i el +6 els més comuns. Es troben descrits un gran nombre d'òxids d'urani corresponents a diferents graus d'oxidació de l'urani entre els quals es poden destacar el UO_2 , el U_4O_9 , el U_3O_7 , el U_3O_8 i el UO_3 .

L'U(IV) és estable en condicions reductores i té una solubilitat molt baixa en aigües naturals. És més fàcilment hidrolitzable que el UO_2^{2+} degut a la seva major càrrega iònica (Baes et al., 1976).

En solució aquosa i en condicions oxidants, predominarà el U(VI), formant el ió uranil (UO_2^{2+}). Aquest ió és un catió dur amb una gran tendència a formar complexos amb lligands que continguin oxigen, com OH^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} i el CO_3^{2-} . El UO_2^{2+} té una configuració lineal O-U-O mentre que complexa els lligands en posició equatorial. El U(VI) pot tenir diferents nombres de coordinació 6, 7 i 8 en els seus complexos.

La química de l'urani en sistemes aquosos està controlada principalment pel pH, el potencial redox i la presència de lligands.

Les reaccions d'hidròlisi dominen la química aquosa del U(VI) i han estat objecte de diversos estudis:



La composició i estabilitat d'aquests complexos s'ha investigat en diverses condicions de pH, temperatura i concentracions d'urani. En medi àcid i condicions oxidants predomina el catió uranil lliure. Entre pH 4 i 9 els hidròxids d'uranil catiónics són les espècies dominants, i a pH superiors a 9 les espècies més estables són els hidròxids aniónics (Grenthe et al., 1992; Guillaumont et al., 2003).

A la Figura 1.1 és mostra un diagrama de predominança de les espècies d'urani hidroxilades en funció del pH i el pE. Les constants per els complexos s'han obtingut de la Base Termodinàmica de l'urani publicada per la NEA (Grenthe et al., 1992; Guillaumont et al., 2003).

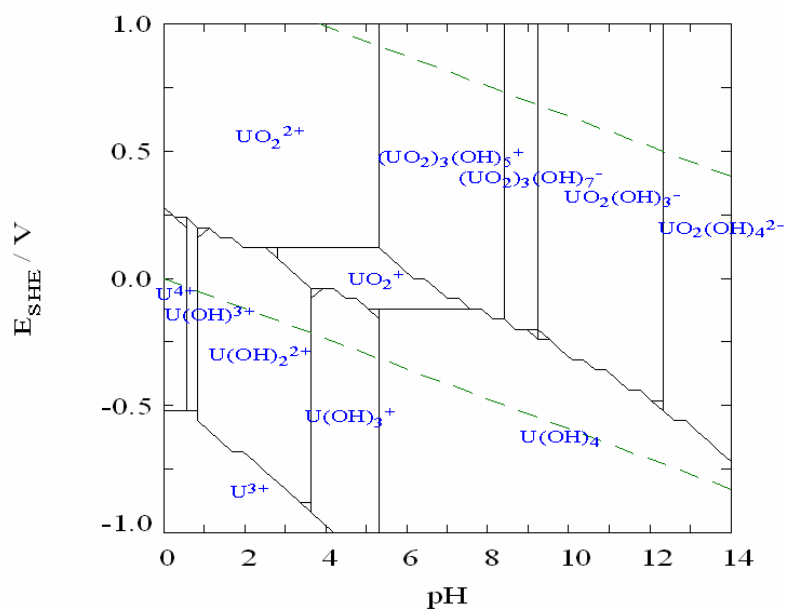


Figura 1.1. Diagrama de predominança Eh-pH pel sistema urani en absència de lligands. $[U]=1 \times 10^{-5}$ mol/L.

Els complexos amb carbonat dominen la química aquosa de l'urani en entorns naturals (Clark et al., 1995). L'urani forma espècies neutres o anióniques amb aquest lligand (Grenthe et al., 1992). Bernhard i col·laboradors (1996) van identificar la formació de l'espècie $\text{Ca}_2\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2$ en aigües properes a zones mineres. Aquest complex és predominant i termodinàmicament estable a pH 8 i en aigües riques en calci.

La mobilitat i la distribució de l'urani en el medi estaran fortament influenciades per la solubilitat de les fases minerals d'urani presents. Existeixen un gran nombre de minerals d'urani, les dades termodinàmiques dels quals han estat recopilades per Gorman-Lewia i col·laboradors (2008).

Un dels principals minerals d'urani és la uraninita (UO_{2+x}). Les primeres fases que es formen quan s'oxida aquest mineral són els òxids d'uranil hidratats, com la schoepita ($\text{UO}_3(\text{H}_2\text{O})_{2.25}$) i la metaschoepita ($\text{UO}_3(\text{H}_2\text{O})_2$) (Wronkiewicz et al., 1996). Depenent de les composicions de les aigües riques es poden formar fases tipus la becquerelita ($\text{Ca}(\text{UO}_2)_6\text{O}_4(\text{OH})_6(\text{H}_2\text{O})_8$) o la Compreignacita ($\text{Na}_2(\text{UO}_2)_6\text{O}_4(\text{OH})_6(\text{H}_2\text{O})_8$) i en condicions alcalines les fases dominants són els uranats (Yamamura et al., 1998).

Les fases minerals de carbonat es troben habitualment en entorns miners com a productes d'oxidació de minerals d'urani. Tot i així la elevada solubilitat d'aquests compostos comparada

amb els òxids o els silicats d'uranil poden fer que actuïn com a fases de transició quan l'uraninita s'oxida i l'urani esdevé més soluble.

Els silicats solen ser les fases minerals finals que es formen en l'alteració del combustible en presència de sílice (Wronkiewicz et al., 1996). En generals els silicats d'uranil són fases menys solubles que els carbonats o els òxids en condicions de pH neutre. Aquests minerals tenen molta importància en el control de la mobilitat de l'urani en la subsuperfície, on la sílica hi és dissolta. Fases com la boltwoodite ($\text{Na}[\text{UO}_2(\text{SiO}_3\text{OH})](\text{H}_2\text{O})_{1.5}$) o la uranofana ($\text{Ca}[\text{UO}_2(\text{SiO}_3\text{OH})]_2(\text{H}_2\text{O})_5$) formen part d'aquest grup de minerals.

Els fosfats d'uranil tenen una molt baixa solubilitat a pH neutre cosa que fa que tinguin una gran importància en el control de la mobilitat de l'urani en medis naturals. Aquest grup de minerals són fases amb una gran capacitat per retenir d'urani, essent molt importants l'autunita i meta-autunita ($\text{Ca}(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_{6-8}$).

Finalment, els minerals de peròxid d'uranil, com la estudita ($\text{UO}_2\text{O}_2(\text{H}_2\text{O})_4$) i la meta-estudita ($\text{UO}_2\text{O}_2(\text{H}_2\text{O})_2$), es formen en els dipòsits d'urani a causa de l'acumulació de peròxid d'hidrogen format per la radiòlisi de l'aigua (Kubatko et al., 2003). Aquests compostos es formen també en l'alteració del combustible nuclear (Clarens et al., 2004).

1.2. Mobilitat de l'urani en el medi

Els nivells de concentració, la distribució i la mobilitat de l'urani en el medi resulten clau per estudiar la perillositat d'un determinat emplaçament. El principal mecanisme de transport per la migració de l'urani és a través de l'aigua. Per tant, la caracterització de les aigües subterrànies i la interpretació i comprensió de l'evolució hidrogeoquímica constitueix una part essencial en l'estudi de la migració d'urani en un sistema natural (Pérez Del Villar et al., 2005b). Cal considerar un gran nombre de processos que afectaran a la mobilitat de l'urani com la solubilitat, sorció/desorció, precipitació/dissolució, equilibris redox, hidròlisi, complexació amb substàncies húmiques, generació de col·loides i l'efecte de la presència de lligands i altres ions metàl·lics (Clark et al., 1995). Tots aquests processos estan governats per les propietats físico-químiques de l'aigua, sobretot el pH i el pE. A la Figura 1.1 es mostra un esquema dels processos que governen la mobilitat de l'urani en el medi.

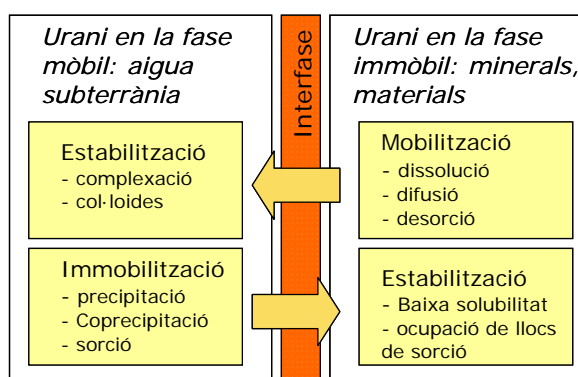


Figura 1.1. Esquema de les reaccions de mobilització i immobilització que governen la mobilitat de l'urani en medis naturals (Grambow, 2008).

Si no tenim en compte el cicle nuclear, l'urani és introduït en els sistemes aquàtics a través de l'erosió de les roques i els fertilitzants de fosfats. Els principals complexants responsables de la mobilització de l'urani en medis naturals són els carbonats, fosfats, silicats i hidròxids (Meinrath et al., 2003). En alguns medis, els col·loides poden jugar un paper molt important pel que fa la distribució i el transport d'urani en les aigües subterrànies. Per tal d'avaluar el impacte dels col·loides en la migració de l'urani, és necessari entendre la migració dels propis col·loides i quantificar la seva associació amb l'urani (Degueldre *et al.*, 1996; Ryan *et al.*, 1996; Wieland *et al.*, 2004).

Les fases secundàries minerals d'uranil són molt comuns, trobant-se en petites quantitats en les proximitats de jaciments d'urani, desfets de l'explotació d'urani, i altres entorns relacionats amb activitats mineres, o sediments contaminats d'urani. La solubilitat d'aquestes fases, junt amb les reaccions d'adsorció, juguen un paper molt important en el control de l'alliberament d'urani en aquests entorns. S'ha mostrat que l'uranil interacciona fortament amb un gran nombre de minerals en els medis naturals, incloent òxids metàl·lics, aluminosilicats i carbonats.

Existeixen un gran nombre d'estudis sobre els processos implicats en la mobilització/immobilització de l'urani en zones contaminades. Així, per exemple, s'han invertit molts esforços en estudiar el comportament de l'urani en les zones mineres, ja que l'explotació de minerals d'urani té un fort impacte ambiental generant aigües subterrànies i sediments contaminats. Un cop les mines deixen de ser explotades entren en una fase de inactivitat, durant la qual la mina es pot tractar com un laboratori natural per investigar la mobilització de l'urani i la seva distribució. A Espanya, es va avaluar el impacte ambiental la mina coneguda com "Los Ratones" situada a Càceres (Gómez, 2002). L'objectiu d'aquest estudi era determinar els processos responsables de les concentracions d'urani detectades en les proximitats de la mina (entre 1 i 104 µg/L) i desenvolupar un model geoquímic per descriure la seva mobilització

(Gómez et al., 2006). Es va concloure que l'urani dissolt estava controlat per l'equilibri amb uraninites (UO_2) parcialment oxidades i la precipitació de cofinita (USiO_4). El model geoquímic realitzat va demostrar la importància de la dissolució de carbonats, oxidació de sulfurs, i la precipitació d'oxihidròxids de ferro en les aigües subterrànies que circulen a través dels discs que contenen minerals d'urani. El caràcter lleugerament reductor de les aigües subterrànies i la coprecipitació d'urani amb oxihidròxids de ferro explica la baixa concentració d'urani en aquest entorn.

A Estats Units, la zona de Hanford és una de les més contaminades i són molts els estudis realitzats en aquesta regió particularment pel que fa a la retenció de l'urani, el transport reactiu i el potencial de restauració (Arai et al., 2007; Ilton et al., 2008; Liu et al., 2004; Wang et al., 2008). Aquesta zona va ser establerta pel govern federal l'any 1943 per produir plutoni per armes nuclears i actualment està destinada a l'administració dels residus generats i la restauració de les zones contaminades per aquests residus. En aquesta zona s'hi troben sediments contaminats i plomes d'urani que poden migrar i contaminar els rius que es troben propers a la zona. Tot i els esforços de restauració, el impacte ambiental del residus encara és objecte de preocupació pel que fa la qualitat de l'aigua subterrània i el control de les entrades d'urani al riu Columbia (Arai et al., 2007). La mobilitat de l'urani en la subsuperfície està controlada per la sorció en minerals i la dissolució/precipitació de sòlids d'urani. Els sediments es dissolen lentament en electrolits representatius d'entorns calcaris. L'estudi de les aigües subterrànies contaminades indica que l'espècie predominant és el $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$, tot i que també podria formar-se el $\text{Ca}_2\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3$ (aq) (Wang et al., 2004a). Aquestes espècies són les responsables de la mobilitat de l'urani a la zona de Hanford, tot i que la majoria de l'urani es troba en forma de precipitats de silicats d'uranil. La caracterització dels sediments (Catalano et al., 2004; Wang et al., 2005) indica que l'urani hexavalent i en forma de silicats d'uranil amb característiques similars a la boltwoodita sòdica i a la uranofana (Liu et al., 2004; Mckinley et al., 2006). La complexació amb carbonat redueix l'adsorció per òxids de Ferro, materials de la subsuperfície i sediments dels aquífers.

La contaminació a causa dels residus TENORM també és objecte d'estudi degut al seu impacte ambiental. La producció d'àcid fosfòric i fertilitzants fosfatats genera grans quantitat d'aquest residu, provocant la contaminació de les zones properes a les fàbriques. A Espanya, la producció d'àcid fosfòric es du a terme a Huelva. La fàbrica es troba situada en la confluència dels rius Tinto i Odiel, en una zona de gran valor ecològic. Fins l'any 1998, al voltant d'un 20% dels residus produïts s'abocaven directament al riu Odiel. Aquest dipòsit conté unes 100 Mt de guix fosfatat que ha causat un important impacte ambiental i un deteriorament ecològic de la zona. El impacte radiològic originat per l'urani i els radionúclids de la seva sèrie s'ha descrit en la literatura (Bolívar et al., 1996). La lixiviació dels residus afecten l'aigua i els sediments propers. Pérez-López i col·laboradors (2007) van estudiar l'especiació d'aquests elements en els residus, ja

que determinarà la seva mobilitat i biodisponibilitat. En el seu treball determinen que un 23% de l'urani es troba en forma de fase soluble en aigua i per tant és biodisponible, representant una amenaça pel medi. Un problema similar al de Huelva és el que pateix l'embassament de Flix, a Catalunya. En aquesta zona, la producció del fosfat bicàlcic ha generat un gran nombre de llots sedimentats al fons de l'embassament i contaminats per urani. Tot i que s'ha estudiat el seu impacte radiològic (Costa, 2004; De Pablo et al., 2008), és necessari conèixer els processos que poden afectar a la mobilitat de l'urani per prevenir la contaminació del riu Ebre.

1.3. Transport i migració d'urani en un magatzem de residus radioactius: anàlegs naturals

L'estudi de la migració i transport d'urani i altres elements presents en el combustible en un magatzem de residus és necessari per avaluar la seva seguretat. Els principals processos que afectaran a la mobilitat de l'urani són l'estabilitat de la matriu del combustible (UO_2) i la interacció de l'urani amb els materials del magatzem, entre d'altres.

El combustible nuclear inicialment està format per òxid d'urani(IV). No obstant, al final de la seva vida útil, i degut a la irradiació a que és sotmès, el combustible es pot descriure com una matriu d'òxid d'urani(IV) on estan dispersos un gran nombre d'elements formats tant per processos d'activació neutrònica com de fusió. Aquests elements es poden trobar tant en solució sòlida amb la matriu, en forma d'òxids o bé en forma de precipitats metàl·lics. La lixiviació del combustible degut a la seva interacció amb les aigües subterrànies pot produir l'alliberació d'urani en el medi.

En un magatzem de residus d'alta activitat, la primera barrera física la constitueix el propi combustible, donada la seva gran estabilitat en les condicions reductores que cal esperar en el camp pròxim. No obstant, l'entrada d'aigua en el sistema i per tant el seu contacte amb els residus pot desestabilitzar la matriu degut al canvi en les condicions redox. Aquest canvi comportaria la dissolució de la matriu i per tant l'alliberació dels radionúclids que conté (Enresa, 2000). La dissolució oxidativa de la matriu del combustible (UO_2) ha estat objecte de diversos estudis (Shoesmith, 2000; Sunder et al., 2004; Torrero et al., 1997). En particular, la dissolució del UO_2 en presència dels oxidants produïts en la radiòlisis de l'aigua s'ha explicat mitjançant dues etapes: (a) oxidació de la superfície del UO_2 ; (b) complexació i alliberació del U(VI) superficial (De Pablo et al., 1999). S'ha estudiat la influència de diversos paràmetres, essent molt important el pH (Clarens et al., 2005). Tot i la importància d'aquest factor, els estudis realitzats a pH hipercalins són escassos. Aquests pH es poden trobar degut a la presència de materials derivats del ciment, que són molt utilitzats en l'emmagatzematge de residus nuclears ja sigui com a materials de segellament, com a contenidor o en els propis sistemes de barreres d'enginyeria.

Aquests materials interaccionen amb les aigües subterrànies i evolucionen amb el temps. Les aigües que estan en contacte amb els materials de ciment es caracteritzen per tenir pH de entre 10 i 13, amb elevades concentracions de calci i silici. Això ha fet que l'estudi del comportament de l'urani en aquest entorns típics de la presència de ciment tingui un gran interès en l'emmagatzematge dels residus nuclears.

Molts estudis han estat focalitzats principalment amb experiments de laboratori utilitzant sistemes fisicoquímics simples. Aquesta metodologia però no permet conèixer processos més complexos que es produeixen en els entorns naturals (Reyes et al., 1998). Conseqüentment existeix la necessitat d'estudiar el comportament de l'urani en condicions naturals i en formacions geològiques apropiades per allotjar un magatzem de residus radioactius d'una manera més realista (Smellie *et al.*, 1999; 1997). Els jaciments de U han constituït i constitueixen un dels objectius primordials dels estudis de sistemes naturals anàlegs al combustible nuclear gastat (Smellie et al., 1999). El interès d'aquests estudis resideix en entendre els mecanismes que han contribuït a la formació del jaciment i a la posterior remobilització de l'urani i altres radionúclids naturals associats, ja que aquests processos són anàlegs als que es poden produir un magatzem de residus radioactius. Els aspectes de major interès són (Pérez Del Villar et al., 2005a):

1. La composició, estabilitat a llarg terme i alteració/dissolució de uraninites com a anàlegs de la matriu del combustible gastat.
2. El paper dels processos redox en la mobilització i retenció de l'urani natural en discontinuïtats geoquímiques.
3. La especiació i solubilitat de l'urani, incloent els processos de formació de col·loides i complexos per molècules orgàniques d'elevat pes molecular.
4. La identificació dels processos de retenció.

L'alteració química de la matriu provocarà l'alliberació d'urani; això es pot produir per dissolució del UO_2 o per la seva oxidació a òxids amb estats d'oxidació més alts. A més la fractura mecànica pot augmentar la superfície de contacte disponible per l'alteració, la radiòlisi de l'aigua pot produir la oxidació del UO_2 a altres fases sòlides d'estructura diferents a la uraninita. Dels diversos estudis realitzats amb anàlegs naturals (Prikryl et al., 1997) es conclou que mentre les condicions a llarg termini es mantinguin reductores l'urani és pràcticament immòbil, mesurant concentracions en les aigües subterrànies al voltant de 1 $\mu\text{g/L}$, similar a les solubilitats de UO_2 mesurades al laboratori .

Alguns dels jaciments de U utilitzats com a anàlegs de un magatzem de combustible gastat han estat: Poços de Caldas (Brasil), Cigar Lake (Canadà), El Berrocal (Espanya), Peña Blanca (Mèxic), Oklo (Gabon) i Palmottu (Finlàndia).

Un dels anàlegs naturals estudiats a Espanya és la Mina Fe (Salamanca) (Pérez Del Villar et al., 2001; Pérez Del Villar et al., 2005a; Pérez Del Villar et al., 2005b). Aquest jaciment presenta una sèrie d'analogies amb processos que es poden produir en un magatzem geològic profund després de la seva clausura. Està format essencialment per uraninita (UO_{2+x}), que és un anàleg natural del combustible gastat, i a més hi abunden les argiles i els oxihidròxids de ferro, que són materials rellevants per la retenció d'urani. Pel que es refereix a l'estabilitat de la uraninita, les observacions realitzades tenen diverses implicacions en els estudis de estabilitat/alteració de la matriu del UO_2 gastat. Entre elles, la intensa alteració oxidant i àcida observada en la zona superior del sector estudiat de la mina Fe va desestabilitzar totalment el UO_2 natural, provocant la migració casi total del U(VI) . En conseqüència, aquestes condicions oxidants i la presència d'un front descendent àcid, originat per la oxidació de la pirita en un medi no tamponat, estan molt lluny de qualsevol geoquímica acceptable para garantir l'estabilitat d'un magatzem de residus radioactius. Tot i així, quan en la zona de transició del medi natural estudiat es restableixen les condicions de neutralitat/alcalinitat i potencial reductor, es produeixen fundamentalment:

- i) la coprecipitació del U(VI) i els oxihidròxids de Fe(III) ,
- ii) la cofinització de la uraninita; que s'origina per la interacció entre la uraninita i el Si(OH)_4 per formar USiO_4 (cofinita);
- iii) l'estabilització de la uraninita.

Per altra banda, també s'han identificat els processos de retenció de l'urani en aquesta zona. S'ha observat la coprecipitació entre el U(VI) i els oxihidròxids de Fe(III) . Aquest procés es pot considerar determinant en el retard de l'urani.

Ben diferent és la situació a la zona del Maqarin (Jordània), també estudiada com a anàleg natural d'un magatzem de residus (Smellie et al., 1997). La particularitat d'aquesta zona és els seus elevats pH, típics de la presència de ciments. L'àrea de Maqarin conté un sistema roca-aigua subterrània que és un anàleg natural ideal d'un magatzem de residus en el qual els materials de ciment hi són presents. El pH elevat (12.5) de les aigües subterrànies és el producte de la seva interacció amb minerals de ciment naturals (Khoury et al., 1985). Aquests ciments naturals són anàlegs als ciments industrials OPC (Ordinary Portland Cement) que són els que s'utilitzen en els magatzems. Molts dels minerals presents en aquesta zona contenen elements traça, entre ells l'urani. Això permet estudiar els factors que controlen la solubilitat de l'urani en entorns hiperalcalins. Els estudis realitzats s'han centrat en l'especiació aquosa, però també en la mineralogia, a nivell de ciment i de fases secundàries. Les concentracions de urani mesurades en les aigües subterrànies són de l'ordre de ng/L. S'ha estudiat l'especiació de l'urani i les possibles fases sòlides que poden controlar-ne la solubilitat (Linklater et al., 1996). Als elevats pH que es troben a Maqarin, els hidròxids aniónics d'urani ($\text{UO}_2(\text{OH})_3^-$ i $\text{UO}_2(\text{OH})_4^{2-}$) seran les espècies

dominants. Pel que fa a les fases sòlides, inicialment es va postular que el CaUO_4 controlava la solubilitat de l'urani. Aquesta fase, però, es va descartar per la seva elevada cristallinitat. En els estudis mineralògics es va identificar una fase CaUO . Desafortunadament aquesta fase no es troba representada en les bases de dades degut a la manca de dades termodinàmiques apropiades (Mckinley *et al.*, 1992).

La manca de dades sobre el comportament de l'urani en entorns hiperkalins, ha fet que en l'aplicació de models químics termodinàmics en condicions hiperkalines s'extrapoli a partir de pH més baixos, de manera que no poden predir quins minerals controlaran la solubilitat. Per això les agències nacionals de residus tenen un gran interès en estudiar l'estabilitat del combustible (UO_2) a pH hiperkalins, així com aprofundir en el coneixement de les possibles fases d'urani que controlaran la seva concentració.

La utilització de materials de ciment no només implica l'augment del pH de les aigües subterrànies, amb el conseqüent efecte pel que fa l'especiació de l'urani. Aquests materials interaccionen amb el U(VI) alliberat retardant la seva migració cap al medi. S'han publicat diversos treballs sobre la retenció d' U(VI) en materials de ciment (Moroni *et al.*, 1995; Pointeau *et al.*, 2004; Zhao *et al.*, 2000). Tot i així, encara existeix un buit de coneixement sobre el mecanisme de retenció de l'urani per aquests materials, cosa que fa que l'estudi de la immobilització d'urani en ciments tingui un gran interès.

1.4. Aplicació de tècniques espectromètriques a l'estudi de la mobilitat de l'urani en el medi

Les tècniques espectroscòpiques proporcionen molta informació sobre l'especiació d'urani en dissolució, la seva interacció amb fases sòlides, ajuden a la caracterització de fases secundàries (productes de corrosió del combustible nuclear gastat, per exemple) i permeten discernir per exemple entre processos de precipitació i coprecipitació de fases secundàries, així com identificar espècies químiques sobre fases sòlides (formació de complexos superficials) i determinar les interaccions atòmiques implicades (longituds d'enllaç, número de coordinació...). A més, les dades obtingudes a nivell microscòpic que ens proporcionen aquestes tècniques, es poden utilitzar per desenvolupar models macroscòpics d'adsorció per a la predicció de la migració i transport d'urani en el medi.

Existeixen una gran varietat de tècniques espectroscòpiques. Moltes d'elles permeten estudiar tant la especiació d'urani en fase aquosa com en estat sòlid. El més habitual és combinar diverses tècniques, ja que proporcionen diferents tipus d'informació.

L'espectroscòpia UV-visible s'ha aplicat sobretot a l'especiació d'uranil i s'han determinat les seves constants d'estabilitat amb compostos orgànics com els àcids salicilhidroxàmic, benzohidroxàmic i benzoic a pH 3 i 4 (Glorius et al., 2007), amb glicolat, α -hidroxiisobutirat, i α -aminoisobutirat (Moll et al., 2003). També s'han caracteritzat complexos amb aminoàcids com la L-glicina i L-cisteïna (Günther et al., 2007). Pel que fa l'estudi de complexos amb lligands inorgànics Meinrath i col·laboradors han estudiat complexos amb sulfat (Meinrath et al., 2006) i amb hidròxids (Meinrath, 1998). Goff i col·laboradors van caracteritzar el complex $\text{UO}_2(\text{O}_2)(\text{CO}_3)_2^{4-}$ i van determinar la seva constant de formació (Goff et al., 2008).

L'aplicació de l'espectroscòpia Raman i l'espectroscòpia d'Infraroig (IR) en medi aquós també permet la identificació de complexos aquosos d' UO_2^{2+} . Ambdues tècniques són complementàries i sovint s'utilitzen simultàniament. S'han caracteritzat, per exemple, complexos d'uranil amb lligands com el hidròxid (Quilès *et al.*, 2000) i l'acetat (Quilès *et al.*, 1998). La formació de complexos entre l'uranil i diversos lligands, tant orgànics com inorgànics, com carbonat, fluorur, sulfat i oxalat entre d'altres s'ha estudiat per espectroscòpia Raman (Nguyen-Trung *et al.*, 1992) i l'espectroscòpia IR s'ha utilitzat per estudiar la complexació d'urani amb substàncies húmiques (Schmeide et al., 2003).

En els últims anys, s'ha començat a aplicar l'*Espectrometria de masses amb electroesprai* (ESI-MS) a l'especiació d'urani. Moulin i col·laboradors van aplicar a aquesta tècnica a la caracterització de l'uranil (UO_2^{2+}) i alguns hidròxids a diferents pH (Moulin et al., 2000). Es va estudiar la interacció de l'uranil amb el nitrat en diferents solvents, que eren mesclades d'aigua i metanol (Van Stipdonk et al., 2003). Posteriorment, els mateixos autors estudiaven la coordinació de l'uranil amb hidròxid, nitrat i acetat (Chien et al., 2004). Pasilis i col·laboradors van utilitzar l'ESI-MS junt amb l'espectroscòpia Raman i l'ATR-IR per estudiar els complexos uranil-citrat (Pasilis et al., 2003).

Algunes d'aquestes tècniques, com l'espectroscòpia Raman i ATR-IR també permeten la caracterització de sòlids i identificació de fases minerals d'urani. Així per exemple, s'ha utilitzat l'*espectroscòpia Raman* per caracteritzar possibles productes de corrosió del combustible nuclear. Cal destacar el treball de Amme i col·laboradors (Ammé et al., 2002), en el qual sintetitza diverses fases d'urani i n'obté els espectres Raman. A continuació utilitza els espectres obtinguts per intentar identificar les fases formades en els experiments de corrosió del combustible en condicions oxidants. Frost i col·laboradors, han utilitzat aquesta tècnica per caracteritzar diversos minerals d'urani(VI) que contenen carbonats (Frost et al., 2004; Frost et al., 2005b), silicats (Frost et al., 2006b), fosfats (Frost, 2004; Frost et al., 2006a) i sulfats (Frost et al., 2005a). Diversos treballs apliquen aquesta tècnica junt amb l'espectroscòpia IR a l'estudi d'uranats (Volkovich et al., 1998; Volkovich et al., 2001).

En els estudis de corrosió de UO_2 , els mètodes espectroscòpics proporcionen informació molt valuosa sobre els processos d'oxidació i dissolució que es produeixen a la seva superfície. L'*Espectroscòpia fotoelectrònica de raigs-X* (XPS) ha estat utilitzada per diversos autors per determinar la relació d'U(VI)/U(IV) en la superfície de UO_2 (De Pablo et al., 1999; Giménez et al., 2005; Guilbert et al., 2000). La *Difracció de raigs-X* (XRD) permet la identificació de fases secundàries formades durant la lixiviació del combustible, i obtenir informació sobre la seva estructura i cristal·linitat (Corbel et al., 2006). La *Microscòpia electrònica de rastreig* (SEM) genera una imatge tridimensional d'un sòlid, obtenint-se així, informació sobre la topografia de la mostra (Amme et al., 2002; Corbel et al., 2006).

Aquestes tècniques també permeten obtenir informació sobre les fases sòlides presents en sediments i sòls, i identificació de minerals. Així, per exemple, s'han identificat silicats d'uranil en sediments de la zona de Hanford mitjançant XRD (Wang et al., 2005) i s'han caracteritzat minerals de carbonat d'uranil ($\text{M}[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3] \cdot n\text{H}_2\text{O}$) per XRD i XPS (Amayri et al., 2005).

En general, la informació que proporcionen totes les tècniques mencionades es complementa amb la obtinguda per tècniques com són l'*espectroscòpia d'absorció de raigs-X* (XAS) i l'*Espectroscòpia de Fluorescència Làser Resolta en el Temps* (TRLFS), que, en els últims anys, estan adquirint gran interès degut a la quantitat d'informació que proporcionen i els seus baixos límits de detecció.

L'EXAFS (Extended X-Ray Absorption Fine Structure) s'ha aplicat a l'estudi d'interaccions entre urani i diverses fases sòlides. Harfouche i col·laboradors van estudiar la retenció de l'urani(VI) en gels CSH (fases amorfes d'òxids de calci i silici), i van obtenir informació sobre els enllaços entre el U(VI) i aquestes fases causats per processos de coprecipitació o adsorció (Harfouche et al., 2006). També s'ha estudiat la incorporació de l'uranil en calcita i aragonita (Reeder *et al.*, 2000) i s'han caracteritzat minerals de carbonats d'uranil (Amayri *et al.*, 2005).

L'alta demanda de sensibilitat en l'especiació d'actínids ha portat al desenvolupament de mètodes de detecció avançats. La utilització de sistemes làser com a font d'excitació en combinació amb càmeres i-CCD (intensified Charge Coupled Device) ha donat la possibilitat d'explotar les propietats fluorescents moleculars de compostos d'urani(VI) ja sigui en medi aquós com en estat sòlid. En el camp de l'espectroscòpia de làser induït s'han desenvolupat diverses tècniques, entre elles l'*Espectroscòpia de Fluorescència Làser Resolta en el Temps* (TRLFS) (Geipel, 2006).

La TRLFS permet especiar l'urani(VI) a nivells de concentracions molt baixos, en el rang nanomolar, i ofereix una possibilitat interessant per obtenir informació espectroscòpica en presència de diverses espècies amb espectres superposats. Això es pot aconseguir en sistemes en els quals els temps de decaïment de les diverses espècies són diferents (Eliet et al., 1995). Es pot basar en dos paràmetres: espectre d'emissió i temps de decaïment del procés d'emissió de

fluorescència. Tot i això, l'efecte de *quenching* pot fer variar el temps de vida dificultant la seva caracterització de les espècies. Aquest efecte de *quenching* degut a l'associació de l'urani(VI) amb compostos orgànics i ions inorgànics (com el Cl⁻ i el Br⁻) pot ser un factor limitant en l'aplicació d'aquesta tècnica (Meinrath, 1997).

Recentment, s'ha publicat un *review* (Geipel, 2006) que recull diversos treballs d'especiació d'urani(VI) en medi aquós mitjançant diverses tècniques basades en espectroscòpia induïda amb làser. La complexació de l'uranil amb diversos lligands (SO₄²⁻, OH⁻, PO₄³⁻, AsO₄³⁻ i CO₃²⁻) s'ha estudiat amb TRLFS.

Aquesta tècnica també permet estudiar l'especiació d'urani en sòlids. Per una banda, s'han caracteritzat un gran nombre de minerals d'urani com carbonats (Amayri et al., 2005), fosfats (Geipel et al., 2000) i silicats (Wang et al., 2005). També s'han realitzat diversos estudis de sorció en els quals es poden determinar complexos superficials formats. S'ha investigat la sorció d'uranil en hidròxids d'alumini (gibbsita) (Baumann et al., 2005; Froideval et al., 2006; Hongxia et al., 2005), en silicats (Chisholm-Brause et al., 2001; Krepelova et al., 2007; Walter et al., 2005) i en calcita (Elzinga et al., 2004).

Alguns autors han demostrat que baixant la temperatura a la de l'heli o el nitrogen líquids (< 77 K) augmenta la intensitat de fluorescència i la resolució espectral dels espectres de compostos d'U(VI), a causa de la disminució del *quenching*, cosa que permet una millor identificació d'algunes espècies que a temperatura ambient no presenten fluorescència. Els complexos amb carbonat mostren un increment de la intensitat de fluorescència i una bona resolució espectral a baixa temperatura. A més, també s'observa un augment del temps de vida, d'espècies, com el UO₂²⁺, que ja són fluorescents a temperatura ambient. La tècnica de TRLFS a baixa temperatura s'ha aplicat l'estudi de solucions aquoses d'uranil que contenen carbonat i fosfat (Wang et al., 2004b), així com a sòlids com l'estudi de silicats en sediments (Wang et al., 2004a).

1.5. Referències

- Amayri, S. ; Reich, T. ; Arnold, T. ; Geipel, G. and Bernhard, G. (2005). Spectroscopic characterization of alkaline earth uranyl carbonates. *Journal of Solid State Chemistry* **178**(2 SPEC. ISS.), 567-577.
- Amme, M. ; Renker, B. ; Schmid, B. ; Feth, M.P. ; Bertagnolli, H. and Döbelin, W. (2002). Raman microspectrometric identification of corrosion products formed on UO₂ nuclear fuel during leaching experiments. *Journal of Nuclear Materials* **306**(2-3), 202-212.

- Arai, Y. ; Marcus, M.A. ; Tamura, N. ; Davis, J.A. and Zachara, J.M. (2007). Spectroscopic Evidence for Uranium Bearing Precipitates in Vadose Zone Sediments at the Hanford 300-Area Site. *Environmental Science & Technology* **41**(13), 4633-4639.
- Austidillo, J. (2001). El almacenamiento geológico profundo de los residuos radiactivos de alta actividad. Principios básicos y tecnología. ENRESA.
- Baes, C.F. and Mesmer, R.E. (1976). The hydrolysis of cations. Wiley-Interscience Publication.
- Baumann, N. ; Brendler, V. ; Arnold, T. ; Geipel, G. and Bernhard, G. (2005). Uranyl sorption onto gibbsite studied by time-resolved laser-induced fluorescence spectroscopy (TRLFS). *Journal of Colloid and Interface Science* **290**(2), 318-324.
- Bernhard, G. ; Geipel, G. ; Brendler, V. and Nitsche, H. (1996). Speciation of Uranium in Seepage Waters of a Mine Tailing Pile studied by Time-Resolved Laser-Induced Fluorescence Spectroscopy (TRLFS). *Radiochimica Acta* **74**, 87-91.
- Bolívar, J.P. ; García-Tenorio, R. and García-León, M. (1996). On the fractionation of natural radioactivity in the production of phosphoric acid by the wet acid method. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* **214**, 77-88.
- Catalano, J.G. ; Heald, S.M. ; Zachara, J.M. and Brown, G.E. (2004). Spectroscopic and Diffraction Study of Uranium Speciation in Contaminated Vadose Zone Sediments from the Hanford Site, Washington State. *Environmental Science & Technology* **38**(10), 2822-2828.
- Chien, W. ; Anbalagan, V. ; Zandler, M. ; Van Stipdonk, M. ; Hanna, D. ; Gresham, G. and Groenewold, G. (2004). Intrinsic hydration of monovalent uranyl hydroxide, nitrate, and acetate cations. *Journal of the American Society for Mass Spectrometry* **15**(6), 777-783.
- Chisholm-Brause, C.J. ; Berg, J.M. ; Matzner, R.A. and Morris, D.E. (2001). Uranium(VI) Sorption Complexes on Montmorillonite as a Function of Solution Chemistry. *Journal of Colloid and Interface Science* **233**(1), 38-49.
- Clarens, F. ; De Pablo, J. ; Casas, I. ; Giménez, J. ; Rovira, M. ; Merino, J. ; Cera, E. ; Bruno, J. ; Quiñones, J. and Martínez-Esparza, A. (2005). The oxidative dissolution of unirradiated UO₂ by hydrogen peroxide as a function of pH. *Journal of Nuclear Materials* **345**(2-3), 225-231.
- Clarens, F. ; De Pablo, J. ; Díez-Pérez, I. ; Casas, I. ; Giménez, J. and Rovira, M. (2004). Formation of Studtite during the Oxidative Dissolution of UO₂ by Hydrogen Peroxide: A SFM Study. *Environmental Science & Technology* **38**, 6656-6661.

- Clark, D.L. ; Hobart, D.E. and Neu, M.P. (1995). Actinide Carbonte Complexes and Their Importance in Actinide Environmental Chemistry. *Chemical Reviews* **95**(1), 25-48.
- Corbel, C. ; Sattonnay, G. ; Guilbert, S. ; Garrido, F. ; Barthe, M.F. and Jegou, C. (2006). Addition versus radiolytic production effects of hydrogen peroxide on aqueous corrosion of UO₂. *Journal of Nuclear Materials* **348**(1-2), 1-17.
- Costa, E. (2004). Processos de sedimentació i distribució de radioactivitat natural i artificial en sistemes aquàtics continentals a Catalunya (Embassament de Flix i tram català del riu Ebre, Camarassa i llacs Pirinencs). Universitat Autònoma de Barcelona.
- de Pablo, J. ; Casas, I. ; Giménez, J. ; Molera, M. ; Rovira, M. ; Duro, L. and Bruno, J. (1999). The oxidative dissolution mechanism of uranium dioxide. I. The effect of temperature in hydrogen carbonate medium. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **63**(19-20), 3097-3103.
- De Pablo, J. ; Jiménez, J. ; Martí, V. ; Casacuberta, N. ; Masqué, P. and García-Orellana, J. Preliminary ecological risk assessment of chemicals and radionuclides from polluted sediments in the Flix water reservoir (Ebro river, Spain). *RIVERPOL, Industrial Pollution in rivers. Effects on water quality, biota and agriculture*Tarragona, Espanya. (2008).
- Degueldre, C. ; Pfeiffer, H. ; Alexander, W. ; Wernlli, B. and Bruetsch, R. (1996). Colloid properties in granitic groundwater systems. I: Sampling and characterization. *Applied Geochemistry* **11**, 677-695.
- Eliet, V. ; Bidoglio, G. ; Omonetto, N. ; Parma, L. and Grenthe, I. (1995). Characterisation of hydroxide complexes of Uranium(VI) by Time-Resolved Fluorescence Spectroscopy. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions* **91**(15), 2275-2285.
- Elzinga, E.J. ; Tait, C.D. ; Reeder, R.J. ; Rector, K.D. ; Donohoe, R.J. and Morris, D.E. (2004). Spectroscopic investigation of U(VI) sorption at the calcite-water interface. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **68**(11), 2437-2448.
- ENRESA (2000). Plan de Investigación y desarrollo tecnológico para la gestión de residuos radioactivos 1999-2003. Revisión 2000 *Publicación Técnica 8/2000*.
- ENRESA (2006). Sexto Plan de Residuos Rdioactivos.
- Froideval, A. ; Del Nero, M. ; Gaillard, C. ; Barillon, R. ; Rossini, I. and Hazemann, J.L. (2006). Uranyl sorption species at low coverage on Al-hydroxide: TRLFS and XAFS studies. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **70**(21), 5270-5284.

- Frost, R.L. (2004). An infrared and Raman spectroscopic study of the uranyl micas. *Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* **60**(7), 1469-1480.
- Frost, R.L. ; Carmody, O. ; Erickson, K.L. ; Weier, M.L. and Cejka, J. (2004). Molecular structure of the uranyl mineral andersonite - A Raman spectroscopic study. *Journal of Molecular Structure* **703**(1-3), 47-54.
- Frost, R.L. ; Cejka, J. ; Weier, M. and Martens, W.N. (2006a). A Raman spectroscopic study of the uranyl phosphate mineral parsonsite. *Journal of Raman Spectroscopy* **37**(9), 879-891.
- Frost, R.L. ; Cejka, J. ; Weier, M.L. and Martens, W. (2006b). Molecular structure of the uranyl silicates - A Raman spectroscopic study. *Journal of Raman Spectroscopy* **37**(4), 538-551.
- Frost, R.L. ; Erickson, K.L. ; Cejka, J. and Reddy, B.J. (2005a). A Raman spectroscopic study of the uranyl sulphate mineral johannite. *Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* **61**(11-12), 2702-2707.
- Frost, R.L. ; Erickson, K.L. ; Weier, M.L. ; Carmody, O. and Cejka, J. (2005b). Raman spectroscopic study of the uranyl tricarbonate mineral liebigite. *Journal of Molecular Structure* **737**(2-3), 173-181.
- Gäfvert, T. ; Holm, E. and Roos, P. (2001). Radionuclide fluxes at a plant manufacturing dicalcium phosphate for domestic animals. *Journal of Environmental Radioactivity* **54**(1), 61-73.
- Geipel, G. (2006). Some aspects of actinide speciation by laser-induced spectroscopy. *Coordination Chemistry Reviews* **250**(7-8), 844-854.
- Geipel, G. ; Bernhard, G. ; Rutsch, M. ; Brendler, V. and Nitsche, H. (2000). Spectroscopic properties of uranium (VI) minerals studied by time-resolved laser-induced spectroscopy (TRLFS). *Radiochimica Acta* **88**(9-11), 757-762.
- Giménez, J. ; Clarens, F. ; Casas, I. ; Rovira, M. ; De Pablo, J. and Bruno, J. (2005). Oxidation and dissolution of UO₂ in bicarbonate media: Implications for the spent nuclear fuel oxidative dissolution mechanism. *Journal of Nuclear Materials* **345**(2-3), 232-238.
- Glorius, M. ; Moll, H. and Bernhard, G. (2007). Complexation of uranium(VI) with aromatic acids in aqueous solution – a comparison of hydroxamic acids and benzoic acid. *Radiochimica Acta* **95**(3), 151-157.

- Goff, G.S. ; Brodnax, L.F. ; Cisneros, M.R. ; Peper, S.M. ; Field, S.E. ; Scott, B.L. and Runde, W.H. (2008). First Identification and Thermodynamic Characterization of the Ternary U(VI) Species, $\text{UO}_2(\text{O}_2)(\text{CO}_3)_2^{4-}$, in $\text{UO}_2\text{-H}_2\text{O}_2\text{-K}_2\text{CO}_3$ Solutions. *Inorganic Chemistry* **47**(6), 1984-1990.
- Gómez, P. (2002). Impacto de la Mina Ratones (Albalá, Cáceres) sobre las aguas superficiales y subterráneas: modelización hidrogeoquímica *PT-06/02* ENRESA.
- Gómez, P. ; Garralón, A. ; Buil, B. ; Turrero, M.J. ; Sánchez, L. and de la Cruz, B. (2006). Modeling of geochemical processes related to uranium mobilization in the groundwater of a uranium mine. *Science of The Total Environment* **366**(1), 295-309.
- Gorman-Lewis, D. ; Burns, P.C. and Fein, J.B. (2008). Review of uranyl mineral solubility measurements. *The Journal of Chemical Thermodynamics* **40**(3), 335-352.
- Grambow, B. (2008). Mobile fission and activation products in nuclear waste disposal. *Journal of Contaminant Hydrology* **102**(3-4), 180-186.
- Grenthe, I. ; Fuger, J. ; Konings, R.J.M. ; Lemire, R.J. ; Muller, A.B. ; Nguyen-Trung, C. and Wanner, H. (1992). Chemical Thermodynamics of Uranium. In *NEA Thermochemical Database Project (TDB)*, Vol. 1 (2004), pp. 738. Elsevier.
- Guilbert, S. ; Guittet, M.J. ; Barré, N. ; Gautier-Soyer, M. ; Trocellier, P. ; Gosset, D. and Andriambololona, Z. (2000). Dissolution of UO_2 in Boom clay water in oxidizing conditions: an XPS study. *Journal of Nuclear Materials* **282**(1), 75-82.
- Guillaumont, R. ; Fanghänel, T. ; Neck, V. ; Fuger, J. ; Palmer, D.A. ; Grenthe, I. and Rand, M.H. (2003). Chemical Thermodynamics 5. Update on the chemical Thermodynamics of Uranium, Neptunium, Plutonium, Americium and Technetium. Elsevier.
- Günther, A. ; Geipel, G. and Bernhard, G. (2007). Complex formation of uranium(VI) with the amino acids L-glycine and L-cysteine: A fluorescence emission and UV-Vis absorption study. *Polyhedron* **26**, 59-65.
- Harfouche, M. ; Wieland, E. ; Dahn, R. ; Fujita, T. ; Tits, J. ; Kunz, D. and Tsukamoto, M. (2006). EXAFS study of U(VI) uptake by calcium silicate hydrates. *Journal of Colloid and Interface Science* **303**(1), 195-204.

- Hongxia, Z. ; Yongxin, X. and Zuyi, T. (2005). Sorption of uranyl ions on gibbsite: Effects of contact time, pH, ionic strength, concentration and anion of electrolyte. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **252**(1), 1-5.
- Ilton, E.S. ; Qafoku, N.P. ; Liu, C. ; Moore, D.A. and Zachara, J.M. (2008). Advective Removal of Intraparticle Uranium from Contaminated Vadose Zone Sediments, Hanford, U.S. *Environmental Science & Technology* **42**(5), 1565-1571.
- Khoury, H.N. ; Salameh, E. and Abdul-Jaber, Q. (1985). Characteristics of an unusual highly alkaline water from the Maqarin area, northern Jordan. *Journal of Hydrology* **81**(1-2), 79-91.
- Krepelova, A. ; Brendler, V. ; Sachs, S. ; Baumann, N. and Bernhard, G. (2007). U(VI)-Kaolinite surface complexation in absence and presence of humic acid studied by TRLFS. *Environmental Science & Technology* **41**, 6142-6147.
- Kubatko, K.-A.H. ; Helean, K.B. ; Navrotsky, A. and Burns, P.C. (2003). Stability of Peroxide-Containing Uranyl Minerals. *Science* **302**(5648), 1191-1193.
- Linklater, C.M. ; Albinsson, Y. ; Alexander, W.R. ; Casas, I. ; McKinley, I.G. and Sellin, P. (1996). A natural analogue of high-pH cement pore waters from the Maqarin area of northern Jordan: Comparison of predicted and observed trace-element chemistry of uranium and selenium. *Journal of Contaminant Hydrology* **21**(1-4), 59-69.
- Liu, C. ; Zachara, J.M. ; Qafoku, O. ; McKinley, J.P. ; Heald, S.M. and Wang, Z. (2004). Dissolution of uranyl microprecipitates in subsurface sediments at Hanford Site, USA. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **68**(22), 4519-4537.
- McKinley, I.G. and Alexander, W.R. (1992). A review of the use of natural analogues to test performance assessment models of a cementitious near field. *Waste Management* **12**(2-3), 253-259.
- McKinley, J.P. ; Zachara, J.M. ; Liu, C. ; Heald, S.C. ; Prenitzer, B.I. and Kempshall, B.W. (2006). Microscale controls on the fate of contaminant uranium in the vadose zone, Hanford Site, Washington. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **70**(8), 1873-1887.
- Meinrath, A. ; Schneider, P. and Meinrath, G. (2003). Uranium ores and depleted uranium in the environment, with a reference to uranium in the biosphere from the Erzgebirge/Sachsen, Germany. *Journal of Environmental Radioactivity* **64**(2-3), 175-193.

- Meinrath, G. (1997). Uranium (VI) speciation by spectroscopy. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* **224**(1-2), 119-126.
- Meinrath, G. (1998). Chemometric analysis: Uranium(VI) hydrolysis by UV-Vis spectroscopy. *Journal of Alloys and Compounds* **275-277**, 777-781.
- Meinrath, G. ; Lis, S. ; Piskula, Z. and Glatty, Z. (2006). An application of the total measurement uncertainty budget concept to the thermodynamic data of uranyl (VI) complexation by sulfate. *The Journal of Chemical Thermodynamics* **38**(11), 1274-1284.
- Moll, H. ; Geipel, G. ; Reich, T. ; Bernhard, G. ; Fanghänel, T. and Grenthe, I. (2003). Uranyl(VI) complexes with alpha-substituted carboxylic acids in aqueous solution. *Radiochimica Acta* **91**, 11-20.
- Moroni, L.P. and Glasser, F.P. (1995). Reactions between cement components and U(VI) oxide. *Waste Management* **15**(3), 243-254.
- Moulin, C. ; Charron, N. ; Plancque, G. and Virelizier, H. (2000). Speciation of Uranium by Electrospray Ionization Mass Spectrometry: Comparison with Time-resolved Laser-Induced Fluorescence. *Applied Spectroscopy* **54**(6), 843-848.
- Nguyen-Trung, C. ; Begun, G.M. and Palmer, A. (1992). Aqueous Uranium Complexes. Raman spectroscopic study of the Complex Formation of the dioxouranium(VI) ion with a variety of inorganic and organic ligands. *Inorganic Chemistry* **31**(25), 5280-5287.
- Pasilis, S.P. and Pemberton, J.E. (2003). Speciation and coordination Chemistry of Uranyl(VI)-Citrate Complexes in Aqueous Solution. *Inorganic Chemistry* **42**, 6793-6800.
- Pérez-López, R. ; Álvarez-Valero, A.M. and Nieto, J.M. (2007). Changes in mobility of toxic elements during the production of phosphoric acid in the fertilizer industry of Huelva (SW Spain) and environmental impact of phosphogypsum wastes. *Journal of Hazardous Materials* **148**(3), 745-750.
- Pérez del Villar, L. ; Bruno, J. and Ruiz Sánchez-Porro, J. (2001). La pechblenda de la mina Fe (Ciudad Rodrigo, Salamanca), como análogo natural del comportamiento del combustible gastado (Proyecto Matrix I). *PT-05/01* ENRESA.
- Pérez del Villar, L. ; Campos, R. ; Garralón, A. ; Crespo, M.T. ; Quejido, J.A. ; J.S., C. ; Arcos, D. ; Bruno, J. ; Grivé, M. ; Domènech, C. ; L., D. ; Ruiz Sánchez-Porro, J. ; Marín, F. ; Izquierdo, A.

- ; Carretero, G. ; Ortuño, F. and Floría, E. (2005a). Análogos naturales de la liberación y migración del UO_2 y elementos metálicos asociados. *PT-05/05* ENRESA.
- Pérez del Villar, L. ; Garralón, A. ; Delgado, A. ; Reyes, E. ; Cózar, J.S. ; Gómez, P. ; Núñez, R. ; Sánchez, L. and Raya, J. (2005b). Hydrogeochemical evolution and C isotope study of groundwaters from "Mina Fe" U deposit (Salamanca, Spain): implications for processes in radwaste disposal. *Applied Geochemistry* **20**(3), 465-485.
- Pointeau, I. ; Landesman, C. ; Giffaut, E. and Reiller, P. (2004). Reproducibility of the uptake of U(VI) onto degraded cement pastes and calcium silicate hydrate phases. *Radiochimica Acta* **92**(9-11), 645-650.
- Prikryl, J.D. ; Pickett, D.A. ; Murphy, W.M. and Pearcy, E.C. (1997). Migration behavior of naturally occurring radionuclides at the Nopal I uranium deposit, Chihuahua, Mexico. *Journal of Contaminant Hydrology* **26**(1-4), 61-69.
- Quilès, F. and Burneau, A. (1998). Infrared and Raman spectroscopic study of uranyl complexes: hydroxide and acetate derivatives in aqueous solution. *Vibrational Spectroscopy* **18**, 61-75.
- Quilès, F. and Burneau, A. (2000). Infrared and Raman spectra of uranyl(VI) oxo-hydroxo complexes in acid aqueous solutions: a chemiometric study. *Vibrational Spectroscopy* **23**, 231-241.
- Reeder, R.J. ; Nugent, M. ; Lamb, G.M. ; Tait, C.D. and Morris, D.E. (2000). Uranyl incorporation into calcite and aragonite: XAFS and luminescence studies. *Environmental Science and Technology* **34**(4), 638-644.
- Reyes, E. ; Pérez del Villar, L. ; Delgado, A. ; Cortecchi, G. ; Núñez, R. ; Pelayo, M. and Cózar, J.S. (1998). Carbonation processes at the El Berrocal natural analogue granitic system (Spain): inferences from mineralogical and stable isotope studies. *Chemical Geology* **150**(3-4), 293-315.
- Ryan, J.N. and Elimelech, M. (1996). Colloid mobilization and transport in groundwater. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **107**, 1-56.
- Schmeide, K. ; Sachs, S. ; Bubner, M. ; Reich, T. ; Heise, K.H. and Bernhard, G. (2003). Interaction of uranium(VI) with various modified and unmodified natural and synthetic humic substances studied by EXAFS and FTIR spectroscopy. *Inorganica Chimica Acta* **351**, 133-140.

- Shoesmith, D.W. (2000). Fuel corrosion processes under waste disposal conditions. *Journal of Nuclear Materials* **282**(1), 1-31.
- Smellie, J.A.T. and Karlsson, F. (1999). The use of natural analogues to assess radionuclide transport. *Engineering Geology* **52**(3-4), 193-220.
- Smellie, J.A.T. ; Karlsson, F. and Alexander, W.R. (1997). Natural analogue studies: present status and performance assessment implications. *Journal of Contaminant Hydrology* **26**(1-4), 3-17.
- Sunder, S. ; Miller, N.H. and Shoesmith, D.W. (2004). Corrosion of uranium dioxide in hydrogen peroxide solutions. *Corrosion Science* **46**(5), 1095-1111.
- Torrero, M.E. ; Baraj, E. ; De Pablo, J. ; Giménez, J. and Casas, I. (1997). Kinetics of corrosion and dissolution of uranium dioxide as a function of pH. *International Journal of Chemical Kinetics* **29**(4), 261-267.
- Van Stipdonk, M. ; Anbalagan, V. ; Chien, W. ; Gresham, G. ; Groenewold, G. and Hanna, D. (2003). Elucidation of the collision induced dissociation pathways of water and alcohol coordinated complexes containing the uranyl cation. *Journal of the American Society for Mass Spectrometry* **14**(11), 1205-1214.
- Volkovich, V.A. ; Griffiths, T.R. ; Fray, D.J. and Fields, M. (1998). Vibrational spectra of alkali metal (Li, Na and K) uranates and consequent assignment of uranate ion site symmetry. *Vibrational Spectroscopy* **17**(1), 83-91.
- Volkovich, V.A. ; Griffiths, T.R. and Thied, R.C. (2001). Raman and infrared spectra of rubidium and caesium uranates(VI) and some problems assigning diuranate site symmetries. *Vibrational Spectroscopy* **25**(2), 223-230.
- Walter, M. ; Arnold, T. ; Geipel, G. ; Scheinost, A. and Bernhard, G. (2005). An EXAFS and TRLS investigation on uranium(VI) sorption to pristine and leached albite surfaces. *Journal of Colloid and Interface Science* **282**, 293-305.
- Wang, G. ; Su, Y. and Monts, D.L. (2008). Parametric Investigation of Laser-Induced Fluorescence of Solid-State Uranyl Compounds. *The Journal of Physical Chemistry A* **112**(42), 10502-10508.

- Wang, Z. ; Zachara, J.M. ; Gassman, P.L. ; Liu, C. ; Qafoku, O. ; Yantasee, W. and Catalano, J.G. (2005). Fluorescence spectroscopy of U(VI)-silicates and U(VI)-contaminated Hanford sediment. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **69**(6), 1391-1403.
- Wang, Z. ; Zachara, J.M. ; Yantasee, W. ; Gassman, P.L. ; Liu, C. and Joly, A.G. (2004a). Cryogenic Laser Induced Fluorescence Characterization of U(VI) in Hanford Vadose Zone Pore Waters *Environmental Science & Technology* **38**(21), 5591-5597.
- Wang, Z. ; Zachara, J.M. ; Yantasee, W. ; Gassman, P.L. ; Liu, C. and Joly, A.G. (2004b). Cryogenic Laser Induced Fluorescence characterization of U(VI) in Hanford Vadose Zone Pore waters. *Environmental Science and Technology* **38**(21), 5591-5597.
- Wieland, E. ; Tits, J. and Bradbury, M.H. (2004). The potential effect of cementitious colloids on radionuclide mobilisation in a repository for radioactive waste. *Applied geochemistry* **19**(1), 119-135.
- Wronkiewicz, D.J. ; Bates, J.K. ; Wolf, S.F. and Buck, E.C. (1996). Ten-year results from unsaturated drip tests with UO₂ at 90°C: implications for the corrosion of spent nuclear fuel. *Journal of Nuclear Materials* **238**(1), 78-95.
- Yamamura, T. ; Kitamura, A. ; Fukui, A. ; Nishikawa, S. ; Yamamoto, T. and Moriyama, H. (1998). Solubility of U(VI) in Highly Basic Solutions. *Radiochimica Acta* **83**(3), 139-146.
- Zhao, P. ; Allen, P.G. ; Sylwester, E.R. and Viani, B.E. (2000). The partitioning of uranium and Neptunium onto hydrothermally altered concrete. *Radiochimica Acta* **88**, 729-736.

2. Objectius

2. Objectius

L'objectiu principal d'aquesta tesi és l'estudi de processos que afecten a la mobilitat de l'urani. En base a la manca d'informació sobre el comportament de l'urani en entorns hiperalcalins, típics de la presència de ciments, s'han establert els següents objectius:

- Estudi de la cinètica d'oxidació i dissolució del $\text{UO}_2(\text{s})$ en medi hiperalcalí i condicions oxidants. Determinar experimentalment les velocitats d'oxidació i dissolució del $\text{UO}_2(\text{s})$ a pH hiperalcalins (11-13) en funció de la concentració H_2O_2 .
- Estudi de la complexació de l'urani amb el peròxid d'hidrogen a pH hiperalcalins mitjançant tècniques (TRLFS, ESI-MS i UV-visible).
- Estudi del comportament del U(VI) en presència de materials de ciment. Es determinaran les constants de distribució d'U(VI) i es faran estudis de solubilitat del urani en aquests medis.

Per altra banda, la problemàtica dels sediments contaminats amb urani de Flix, ha portat com a objectiu per aquesta tesi:

- Estudi de la mobilitat/disponibilitat de l'urani en els sediments de Flix mitjançant mètodes d'extracció seqüencial i la tècnica espectroscòpica TRLFS.

3. Tècniques espectromètriques per a l'anàlisi d'urani

3. Tècniques espectromètriques per a l'anàlisi d'urani

A continuació es descriuen les tècniques instrumentals utilitzades en aquesta tesi per determinar la concentració d'urani així com estudiar la seva especiació tant en solució com en estat sòlid.

3.1. Espectrometria de masses

L'espectrometria de masses és una tècnica analítica que permet obtenir informació sobre la massa molecular i l'estructura del compost analitzat. El principi d'aquesta tècnica es basa en la ionització del compostos per generar molècules carregades o fragments de les molècules i mesurar-los segons la seva relació massa-càrrega (m/z). Aquesta tècnica és capaç de generar informació sobre: (1) la composició qualitativa i quantitativa tant d'analits orgànics com inorgànics en mostres complexes; (2) estructures d'una àmplia varietat d'espècies moleculars; (3) les relacions isotòpiques dels àtoms en la mostra i (4) l'estructura i composició de superfícies sòlides (Skoog et al., 1994).

Un espectròmetre de masses està format per la font de ions, que converteix les molècules en ions; l'analitzador de masses, que separa els ions segons la seva massa/càrrega mitjançant l'aplicació de camps electromagnètics; i el detector, que converteix el feix de ions en una senyal elèctrica generant dades sobre l'abundància dels ions presents.

Existeixen diferents mètodes de ionització que es mostren a la Taula 3.1. El mètode de ionització utilitzat serà clau per determinar el tipus de mostres que es poden analitzar. La ionització electrònica i la ionització química s'utilitzen per analitzar gasos i vapors. Per analitzar líquids i sòlids s'utilitza la ionització per electroesprai i la ionització per desorció.

Taula 3.1. Diferents mètodes de ionització en l'espectrometria de masses (Lambert et al., 1998).

Mètode	Agent ionitzant	mostra	Ió molecular*
Ionització electrònica (EI)	electrons	vapor	M^{+}
Ionització química (CI)	Ions gasosos	vapor	$(M+H)^{+}$, $(M-H)^{-}$, etc.
Ionització per desorció (DI)	Fotons, partícules energètiques	sòlid	$(M+Na)^{+}$, $(M-H)^{-}$, etc.
Ionització amb esprai (SI)	Camp elèctric, calor	Solució aquosa	$(M+H)^{+}$, $(M-nH)^{n-}$, $(M+nH)^{n+}$ etc.

A més d'aquests mètodes, la ionització es pot produir mitjançant el plasma d'acoblament inductiu (ICP-MS). Aquest mètode s'utilitza per anàlisi elemental.

El feix de ions generat en la font de ions és accelerat cap a l'analitzador de masses. El feix es dispersa en funció de la relació càrrega-massa dels ions. El feix de ions, un cop a passat per l'analitzador, es converteix en una senyal elèctrica en el detector. El registre obtingut es denomina Espectre de masses i representa las abundàncies iòniques obtingudes en funció de la relació massa/càrrega dels ions detectats.

En aquesta tesi s'ha utilitzat l'espectrometria de masses per analitzar la concentració d'urani en solució (ICP-MS) i per estudiar la seva especiació (ESI-MS).

3.1.1. Espectrometria de masses amb font de plasma (ICP-MS)

L'espectrometria de masses amb font de plasma (ICP-MS, del nom anglès Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry) és, sens dubte, la tècnica analítica instrumental més ràpida que existeix actualment per a la determinació d'elements a nivells traça. Tot i que es poden determinar pràcticament el mateix tipus d'elements que amb altres tècniques espectroscòpiques com l'absorció atòmica de flama (FAA) o de forn de grafit (GFAA), la tècnica d'ICP-MS presenta clars avantatges pel què fa a límits de detecció, rapidesa, sensibilitat i capacitat per analitzar la majoria dels elements i isòtops de la taula periòdica de manera simultània en molt poc temps.

A la Figura 3.1 es mostren els principals components d'un sistema ICP-MS. La tècnica consisteix en introduir la mostra líquida al nebulitzador on és convertida en un aerosol mitjançant gas argó. Les partícules més fines d'aquest aerosol (aproximadament 1-2% de la mostra) són separades i transportades cap a la torxa mitjançant un sistema d'injecció. A la torxa és on té lloc la ionització de la mostra mitjançant el plasma, que es produeix per la interacció d'un intens camp magnètic (generat per radiofreqüències en una bobina de coure) amb el gas argó. Aquesta interacció ionitza el gas i mitjançant l'acció d'una guspira, es forma un plasma d'elevada temperatura ($\sim 2000^{\circ}\text{C}$) a l'extrem de la torxa.

Un cop la mostra ha estat ionitzada, els ions obtinguts són dirigits cap a l'espectròmetre de masses a través d'un sistema òptic de lents que operen a un determinat voltatge i en condicions de buit ($\sim 10^{-2}$ torr). Dins l'espectròmetre de masses (el qual opera a un buit de $\sim 10^{-6}$ torr) té lloc la separació dels diferents analits en funció de la seva relació càrrega/massa (q/m).

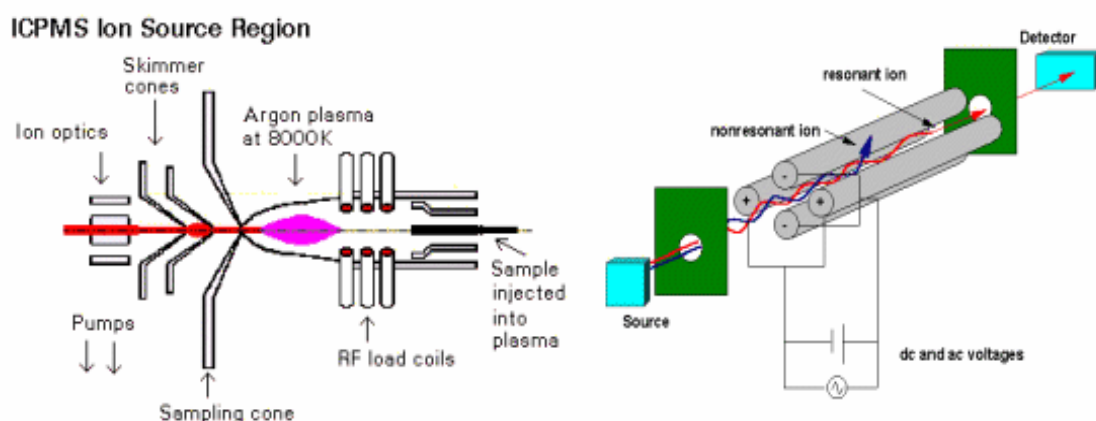


Figura 3.1. Il·lustració esquemàtica d'un sistema d'ICP-MS.

S'ha utilitzat aquesta tècnica principalment per analitzar urani. Puntualment però s'han determinat altres elements com el fòsfor, tori, alumini i silici.

Al llarg de la tesi s'ha utilitzat dos aparells diferents, un Elan 6000 de Perkin Elmer i un Agilent 7500cx. El calibratge es va realitzar amb patrons per anàlisi de traces. Es preparava una recta de calibratge utilitzant el mètode del patró intern. *El Patró intern* és un element molt semblant a l'analit però que no està present a la mostra. S'afegeix als patrons i a cada mostra una concentració coneguda de manera que qualsevol variació en la intensitat es pot corregir calculant la relació de senyals de l'analit respecte el patró intern.

En el cas de l'anàlisi d'urani, com a patró intern s'ha utilitzat el Tori, excepte en alguns casos en que les mostres podien contenir aquest element (extractes sediments de Flix), i aleshores s'ha fet servir Rodi o Tal·li. Per a la resta d'elements (Th, Al, Si) s'ha utilitzat Rodi com a patró intern i pel fòsfor s'ha escollit l'escandi. Per validar els anàlisis s'utilitzaven patrons de control externs i mostres dopades.

3.1.2. Espectrometria de masses amb ionització per electroesprai (ESI-MS)

L'espectrometria de masses s'utilitza de forma habitual per determinar la massa molecular d'un compost i permet estudiar les espècies presents en una mostra. Els ions en fase gas es generen en la font de ions, on es produeixen reaccions dels ions formats inicialment. Es poden produir processos unimoleculars, en els que ions suficientment energètics es fragmenten espontàniament, i reaccions ió-molècula a causa de la col·lisió entre ions i molècules neutres.

Així, es generen ions positius o negatius relacionats amb la molècula original afegint o traient un electró, o afegint o traient un anió o un catió.

En aquesta tesi s'ha utilitzat la ionització per electroesprai (ESI). El mecanisme de generació de l'electroesprai es mostra a la Figura 3.2.

El mecanisme de formació de l'electroesprai consta de quatre processos (Kearle et al., 1993):

1. Producció de gotes carregades a partir de l'anàlit dissolt en un solvent. Aquest procés es produeix a pressió atmosfèrica, aplicant un voltatge al capil·lar metàl·lic.
2. Evaporació del dissolvent per generar microgotes carregades elèctricament capaces de produir ions en fase gas;
3. producció de la fase gas a partir de les microgotes;
4. processos secundaris, a través dels quals els ions en fase gas són modificats.

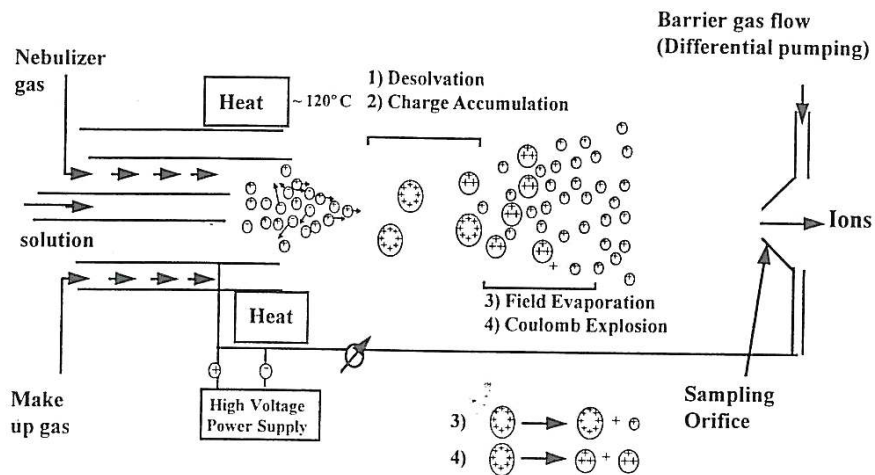


Figura 3.2. Ionització amb electroesprai i esquema del mecanisme de formació del electroesprai (Lambert et al., 1998).

Aquesta tècnica s'utilitzarà en el capítol 4, per estudiar l'especiació d'urani a pH hiperalcalins i en presència de peròxid d'hidrogen. Mitjançant aquesta tècnica s'intentarà identificar la formació de complexos entre el U(VI) i el peròxid d'hidrogen.

3.2. Espectroscòpia de Fluorescència Làser Resolta en el Temps (TRLFS)

Tal com s'ha comentat en la introducció l'espectroscòpia de Fluorescència Làser Resolta en el Temps és una eina molt útil per estudiar l'especiació d'U(VI).

El ió UO_2^{2+} presenta una fluorescència característica que està fortament influenciada pels lligands de coordinació que aporta informació sobre la formació de complexos. Sovint la coordinació del U(VI) amb un lligand resulta en el *quenching* (disminució de la fluorescència) o en l'augment de la fluorescència. Aquest comportament permet utilitzar aquesta tècnica per determinar constants de complexació (Szabo et al., 2006).

Aquesta tècnica s'utilitzarà en aquesta tesi tant per analitzar solucions aquoses com sòlids. Inicialment es va utilitzar per estudiar el sistema UO_2^{2+} - PO_4^{3-} a $\text{pH} < 5$ per aprofundir en el coneixement d'aquesta tècnica. En el capítol 4 s'aplicarà per estudiar l'especiació d'urani a pH hiperalcalins i en presència de peròxid d'hidrogen. Finalment, en el capítol 6, s'estudiarà l'especiació d'urani en els sediments de Flix.

A continuació s'explica el fonament de la tècnica així com la instrumentació utilitzada.

3.2.1. Fonament de la tècnica

Els fonaments del TRLFS són els mateixos que la fluorescència clàssica, amb la diferència de que la font d'excitació és un làser que emet pulsacions de longitud d'ona, energia, amplitud i freqüències conegudes.

Aquesta energia aplicada sobre dissolucions, suspensions i sòlids provoca l'excitació de les espècies fluorescents que contingui i la seva posterior emissió. L'emissió de cada espècie fluorescent $A_i(t)$, al ser excitada mitjançant un pols discontinu, primer puja ràpidament (10-20 ns en el cas d'espècies derivades de l'uranil) i més tard disminueix amb el temps (relaxació) mitjançant una llei exponencial, que depèn de una constant de temps, τ_i , que és pròpia de cada espècie i , per tant, permet caracteritzar cada espècie respecte la resta que formen part d'una mescla.

$$\text{Eq. 3.1.} \quad A_i(t) = A_{oi} \cdot \exp(-t/\tau_i)$$

El valor A_{oi} depèn de les mateixes variables que la fluorescència clàssica: I_0 : Intensitat de la font d'excitació; Φ : rendiment de fluorescència, K : Constant de l'aparell; ε : Coeficient d'absortivitat; b : camí òptic; C_i : concentració de la mostra. Φ i ε depenen de la longitud d'ona d'excitació, λ_{exc} .

Eq. 3.2.
$$A_{oi}=2.303I_o\cdot\Phi\cdot K\cdot\varepsilon\cdot b\cdot C_i$$

Per tant, la intensitat del làser, el disseny de l'aparell i el camí òptic de la cel·la són factors sobre els quals podem influir per optimitzar la senyal fluorescent. També és molt important seleccionar la λ_{exc} en funció de las espècies que es vulguin analitzar, ja que influeixen sobre Φ i ε .

Davant de una mescla d'espècies fluorescents es provoca un efecte additiu de les senyals individuals $A_i(t)$ de cada espècie donat per:

Eq. 3.3.
$$A(t)=\Sigma A_i(t)$$

Per tant, quan es fa la mesura de la fluorescència d'una dissolució que conté diverses espècies fluorescents, la intensitat és la total.

Amb aquesta tècnica es pot obtenir la corba de decaïment de la fluorescència (variació de la fluorescència amb el temps). Per tal d'obtenir aquesta corba, es fan diverses deteccions variant el temps al qual es detecta la fluorescència després de que el làser hagi impactat amb la mostra. Les finestres de detecció de fluorescència corresponen a finestres de temps que comencen a un temps de retard (DT) i una amplada de finestra ΔT . DT es defineix com el temps entre el pols del làser i el inici de l'adquisició de la senyal de fluorescència (Figura 3.3).

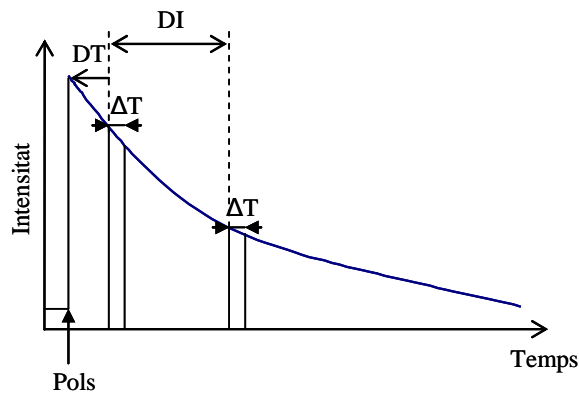


Figura 3.3. Esquema de les finestres de detecció de la fluorescència.

Quan l'experiment comença, $DT = t_{initial}$. Després, DT és incrementat entre cada espectre per una constant de temps anomenada increment de retard (DI), de manera que $DT = t_{initial} + i \cdot DI$. Aquests paràmetres han de ser optimitzats per tal d'obtenir una detecció adequada. Per exemple, utilitzant $t_{initial}$ grans les espècies amb temps de vida curts ja no seran detectades.

Per a cada temps de retard serà possible obtenir un espectre d'emissió fluorescent que correspondrà a la suma dels espectres d'emissió de les diferents espècies que conté la mostra (Figura 3.4).

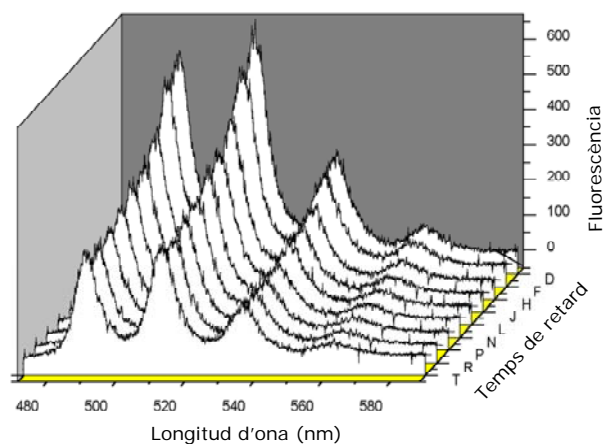


Figura 3.4. Espectre de fluorescència de l'uranil.

Mitjançant un software adequat, la senyal fluorescent en funció del temps es pot ajustar, a una suma de funcions exponencials per tal de determinar el nombre d'espècies fluorescentes de la mostra i els temps de vida de fluorescència (temps de decaïment) de les diferents espècies.

$$\text{Eq. 3.4.} \quad i_f(t) = a_0 + \sum a_i \exp\left(-t/\tau_i\right)$$

3.2.2. Instrumentació

Per dur a terme les mesures de Espectroscòpia de fluorescència làser resolta en el temps (TRLFS), s'utilitza un làser Nd:YAG (20 Hz, 4-6 ns duració del pols, $\lambda = 266$ nm, $E_{\text{max}} = 5$ mJ, Polaris II, New Wave Research). Les mostres d'urani (dissolucions o sòlids) es col·loquen en una cubeta de quars de 1 cm de camí òptic, situada en un compartiment per mostres (SampleMax, Jobin Yvon). Tant el raig del làser com la fluorescència d'emissió procedent de les espècies d'uranil, es focalitzen utilitzant lents de quars. La fluorescència es dirigeix cap a un monocromador (TRIAX 320, Jobin Yvon, grating groove density: 600 línies·mm⁻¹, rang de longituds d'ona = 470 - 590 nm) connectat a una càmera CCD. Per calibrar l'espectròmetre s'utilitza una làmpada Hg-Ar (STELLARNET INC). Les mesures es realitzen a temperatura ambient. A la Figura 3.5 es mostra l'equip utilitzat:



Figura 3.5. Equip per realitzar mesures TRLFS.

En aquesta tesi s'ha utilitzat dues càmeres diferents. La primera, ONE i-CCD model, Jobin Yvon, 1024x256 píxels, és la que es va utilitzar per estudiar el sistema uranil-fosfat. En aquest cas, l'adquisició de la senyal es va dur a terme mitjançant el software Spectramax (Jobin Yvon).

La segona càmera és de la mateixa marca HJY CCD i el software utilitzat és Labspec5. Aquesta càmera és la utilitzada en les mesures realitzades en els capítols 4 i 6.

3.2.3. Aplicació al sistema uranil-fosfat

Per tal de poder conèixer la tècnica amb profunditat, es va aplicar a l'especiació d'uranil en presència de fosfat. L'objectiu d'aquest estudi era obtenir els temps de vida de diverses espècies de fosfat d'uranil i els seus espectres. Per fer-ho es van mesurar diverses dissolucions que contenien una concentració constant d'urani ($1.2 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$) i diferents concentracions de fosfat, i en les que es variava el pH entre 1-5. Els complexos d'uranil-fosfat estan molt ben caracteritzats pel que fa les constants de complexació, per tant mitjançant càlculs teòrics es pot predir les espècies que es formaran en les diferents solucions estudiades.

A la Taula 3.1 es mostren les composicions de les diferents solucions i a la Taula 3.2 les espècies que hi estaran presents. La força iònica s'ha calculat amb el codi PHREEQC (Parkhurst et al., 2007). Els càlculs d'especiació s'han realitzat mitjançant el codi MEDUSA (Puigdomenech, 2004) i les constants de complexació pels diferents complexos d'uranil-fosfat descrites a la NEA (Grenthe et al., 1992). Aquestes constants han estat corregides segons la força iònica de cada solució.

Taula 3.1. Característiques químiques de les solucions utilitzades en els experiments de TRLFS ($[UO_2^{2+}] = 1.2 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$)

Solució	$[PO_4^{3-}] \text{ (mol} \cdot \text{dm}^{-3}\text{)}$	pH \pm 0.02	Força Iònica $\text{(mol} \cdot \text{dm}^{-3}\text{)}$
A	1.0×10^{-1}	1.05	2.1×10^{-1}
B	1.0×10^{-1}	2.09	1.1×10^{-1}
C	1.0×10^{-1}	2.91	1.0×10^{-1}
D	1.0×10^{-1}	4.98	1.0×10^{-1}
E	5.2×10^{-2}	1.05	1.6×10^{-1}
F	5.2×10^{-2}	2.06	6.3×10^{-2}
G	5.2×10^{-2}	3.07	5.3×10^{-2}
H	5.2×10^{-2}	5.11	5.4×10^{-2}
I	1.5×10^{-2}	1.00	1.4×10^{-1}
J	1.5×10^{-2}	2.05	2.5×10^{-2}
K	1.5×10^{-2}	2.98	1.6×10^{-2}
L	1.5×10^{-2}	5.07	1.5×10^{-2}
M	2.0×10^{-3}	1.01	1.2×10^{-1}
N	2.0×10^{-3}	2.00	1.3×10^{-2}
O	2.0×10^{-3}	3.00	3.0×10^{-3}
P	2.0×10^{-3}	4.96	2.0×10^{-2}
Q	0	1.01	1.2×10^{-1}

Taula 3.2. Especiació teòrica: % de les espècies presents en cada solució.

Solució	UO_2^{2+}	$UO_2(H_2PO_4)_2$	$UO_2H_2PO_4^+$	UO_2HPO_4	$UO_2PO_4^-$
A	35.28	11.27	53.22	0.23	<0.01
B	8.45	50.33	39.39	1.83	<0.01
C	1.29	61.63	25.25	11.82	0.01
D	0.04	5.02	1.88	88.10	4.95
E	38.34	6.23	55.18	0.25	<0.01
F	8.09	37.11	52.26	2.54	<0.01
G	1.57	47.58	34.08	16.76	0.01
H	0.06	2.82	1.84	90.43	4.84
I	60.26	1.26	38.31	0.17	<0.01
J	12.76	15.37	68.33	3.54	<0.01
K	3.68	22.46	48.23	25.62	0.01
L	0.15	0.90	1.74	92.61	4.59
M	91.05	0.04	8.87	0.04	<0.01
N	48.42	1.50	47.52	2.55	<0.01
O	19.92	3.43	48.89	27.75	0.01
P	1.21	0.12	1.76	92.29	4.63
Q	100.00	0.00	0.00	0.00	0.00

3.2.3.1. Preparació de les solucions

Les solucions es van preparar a partir d'una dissolució de perclorat d'uranil. Aquesta dissolució es va preparar a partir de nitrat d'uranil sòlid (Panreac) afegint un excés d'àcid perclòric concentrat (70%)(Merck) i evaporant la solució fins a sequedat. El producte es va recristal·litzar en àcid perclòric diluït. Finalment el sòlid obtingut es va dissoldre en aigua afegint àcid perclòric per evitar la hidròlisi del ió uranil. La dissolució obtinguda es va diluir per obtenir la $[UO_2^{2+}] = 1.2 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$. La concentració de fosfat es va obtenir afegint el pes apropiat de KH_2PO_4 (Scharlau). Seguidament es va ajustar el pH (pH=1, 2, 3, 5) utilitzant àcid perclòric ($[HClO_4] = 2.34 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$) i una solució d'hidròxid de potassi ($[KOH] = 2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$). Les concentracions totals d'urani i fosfat es van mesurar per ICP-MS.

3.2.3.2. Procediment d'adquisició de dades

En els experiments de TRLFS hi ha diversos ordres de magnitud entre la intensitat de fluorescència a prop del dispar del làser i els temps de retard llargs, a causa de la llei exponencial de decaïment de la fluorescència. Per tant, els paràmetres d'adquisició s'han d'optimitzar segons els temps de retard utilitzat i així fer una bona determinació dels temps de vida.

S'han realitzat quatre experiments TRLFS per cada solució, utilitzant quatre grups de paràmetres descrits a la Taula 3.3. Els significat de cadascun dels paràmetres s'ha descrit a l'apartat 3.2.1. En cada experiment s'han utilitzat 30 temps de retard (DT).

Taula 3.3. Paràmetres d'adquisició utilitzats en els diferents experiments, ΔT és l'amplada de la finestra d'adquisició; $DT = t_{\text{inicial}} + i \cdot DI$ (amb $0 \leq i \leq 29$; DT temps de retard; DI increment del retard) i $t_{\text{final}} = t_{\text{inicial}} + 29DI$.

	$t_{\text{inicial}} (\mu\text{s})$	$t_{\text{final}} (\mu\text{s})$	$\Delta T (\mu\text{s})$	DI (μs)	slits (mm)
Experiment 1	0.4	29.4	0.1	1	0.5
Experiment 2	0.4	72.9	0.5	2.5	0.2
Experiment 3	40.4	112.9	0.5	2.5	0.5
Experiment 4	80.4	312.4	1	8	0.5

En les proves preliminars, es va detectar per les solucions a pH=1-3 un temps de vida llarg ($>30\mu\text{s}$). Per determinar correctament aquest temps de vida, es van dissenyar els experiments 3 i 4. En aquests experiments, el t_{inicial} es va establir en valors on aquesta espècie de temps de vida llarg fos la única que contribuís en la fluorescència: 40.4 i 80.4 μs . La baixa senyal de fluorescència per aquests temps es compensa utilitzant una gran amplada de finestra, ΔT i

escollint un slit adequat. Els experiments 1 i 2 s'han dissenyat per determinar acuradament els temps de vida curts. Per això el t_{inicial} ($0.4 \mu\text{s}$) és molt proper al dispar del làser, i els increments de retard i amplades de finestra són menors que en els experiments 3 i 4. Per cada experiment, la fluorescència total dels 30 espectres es va integrar al llarg de l'eix de les longituds d'ona i es va representar en funció del temps de retard. Per cada solució es van obtenir 4 corbes de decaïment.

3.2.3.3. Resultats i discussió

A la Figura 3.6 es mostren com a exemple les corbes de decaïment obtingudes amb els 4 experiments per a la dissolució K, que conté uranil $1.2 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ i fosfat $0.015 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ a pH 3. Els resultats de l'ajust per aquestes corbes es mostren a la Taula 3.4.

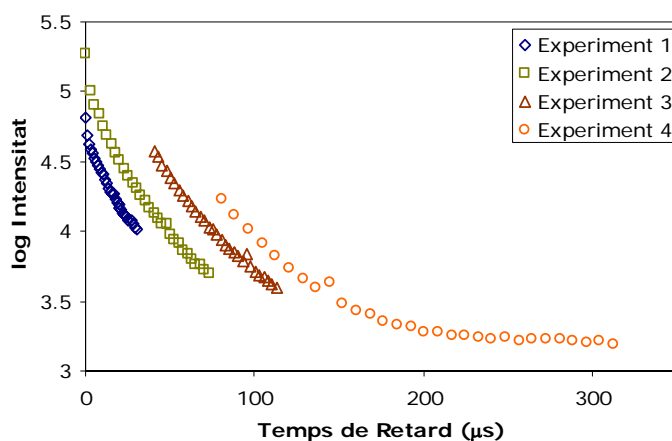


Figura 3.6. Decaïment de la intensitat de la fluorescència en funció del temps pels quatre experiments de la solució K.

Taula 3.4. Resultats obtinguts en l'ajust de les diferents corbes de decaïment obtingudes per la solució K a la funció exponencial de decaïment: $I_f = A_0 + \sum A_i$

Experiment	A_0	A_1	τ (μs)	A_2	τ' (μs)	A_3	τ'' (μs)	R^2
Experiment 1	7200 ± 500	-	-	41300 ± 400	12.1 ± 0.5	28900 ± 1300	0.77 ± 0.07	0.99915
Experiment 2	700 ± 300	41000 ± 17000	32 ± 13	76000 ± 17000	10 ± 2	113000 ± 2000	0.94 ± 0.08	0.99999
Experiment 3	1600 ± 1100	89000 ± 89000	31 ± 11	310000 ± 126000	12 ± 6	-	-	0.99963
Experiment 4	1730 ± 20	243400 ± 5300	29.0 ± 0.2	-	-	-	-	0.99973

L'experiment 4 mostra l'evidència d'un sol temps de vida de 29.0 μs . Per temps de retard superiors a 250 μs s'assoleix una intensitat de fluorescència constant, que correspon al valor de soroll de fons i s'anomena A_0 en la funció exponencial de decaïment. Aquesta espècie concorda amb un dels dos temps de vida obtinguts en l'experiment 3. Per ajustar l'experiment 2 s'ha aplicat una funció triexponencial i es van obtenir tres espècies (3, 11 i 0.9 μs). L'experiment 1 s'ajusta a un model biexponencial, en el que s'obtenen 2 temps de vida similars a dos dels obtinguts en l'experiment 2. En tots els casos la $R^2 > 0.999$ indica la bona concordança entre les dades experimentals i les predites pel model.

Per totes les altres solucions s'han fet el mateix tipus d'aproximacions. Per les solucions a pH 5 (D, H, L I P) no es va observar fluorescència en els experiments 3 i 4. Això indica que l'espècie de temps de vida llarg ($\sim 30\mu\text{s}$) no està present en aquestes solucions.

A la Taula 3.5 es mostren els temps de vida per totes les solucions estudiades.

Taula 3.5. Temps de vida (μs) obtinguts per les dissolucions A-Q, en funció de la $[\text{PO}_4^{3-}]$ ($[\text{UO}_2^{2+}] = 1.2 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$). Es mostra la mitja i la desviació estàndard.

$[\text{PO}_4^{3-}] = 0.102 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$			
A $\tau_1 = 28 \pm 5$ $\tau_2 = 7 \pm 3$	B $\tau_1 = 31 \pm 5$	C $\tau_1 = 29 \pm 4$ $\tau_{2/3} = 6 \pm 2$	D $\tau_3 = 8^a$ $\tau_4 = 1^a$
$[\text{PO}_4^{3-}] = 0.052 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$			
E $\tau_1 = 31^*$ $\tau_2 = 12.8 \pm 0.2$	F $\tau_1 = 35 \pm 4$ $\tau_2 = 3 \pm 2$	G $\tau_1 = 31 \pm 3$ $\tau_{2/3} = 3 \pm 1$	H $\tau_3 = 7.5 \pm 0.5$ $\tau_4 = 0.876 \pm 0.002$
$[\text{PO}_4^{3-}] = 0.015 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$			
I $\tau_1 = 28 \pm 5$ $\tau_2 = 8.91 \pm 0.08$ $\tau_5 = 1^*$	J $\tau_1 = 33 \pm 4$ $\tau_2 = 2.7 \pm 0.1$	K $\tau_1 = 31 \pm 2$ $\tau_{2/3} = 11 \pm 1$ $\tau_5 = 0.9 \pm 0.1$	L $\tau_3 = 8^*$ $\tau_4 = 1^*$
$[\text{PO}_4^{3-}] = 0.002 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$			
M $\tau_2 = 14 \pm 2$ $\tau_5 = 1.6 \pm 0.2$	N $\tau_1 = 31 \pm 2$ $\tau_2 = 13 \pm 2$ $\tau_5 = 2^*$	O $\tau_{2/3} = 10.0 \pm 0.6$ $\tau_5 = 0.9 \pm 0.2$	P $\tau_3 = 13^*$ $\tau_4 = 1^*$
$[\text{PO}_4^{3-}] = 0 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$			
Q $\tau_5 = 1.5 \pm 0.1$	– –	– –	– –

* temps de vida determinat a partir d'un sol experiment.

Per cada solució, els temps de vida mostrats a la Taula 3.5 provenen de la mitja dels diferents experiments realitzats per cadascuna, excepte per les solucions N, C, P, L, D i E en les que l'experiment 1 no s'ha considerat per determinar els temps de vida. Globalment s'han obtingut cinc temps de vida ($\tau_1 - \tau_5$). El valor donat com a $\tau_{2/3}$ expressa la possibilitat d'assignar un temps de vida a dues espècies. Entre les diferents dissolucions, s'observen variacions en el valors dels temps de vida, sobretot per τ_2 . Aquestes variacions es poden atribuir a canvis de pH, de força iònica i de condicions experimentals.

Per tal d'assignar els temps de vida obtinguts als diferents complexos uranil-fosfat s'ha tingut en compte l'especiació teòrica (Taula 3.2). En la Taula 3.5, es pot observar que per la solució Q (pH 1 i sense fosfat) només s'observa una espècie τ_5 , que segons l'especiació teòrica correspon al UO_2^{2+} . A pH 1 i baixa concentració de fosfat (solució M) s'han identificat dues espècies τ_2 i τ_5 . L'especiació teòrica mostra que aquestes espècies corresponen al UO_2^{2+} i $\text{UO}_2\text{H}_2\text{PO}_4^+$. τ_5 s'ha assignat al UO_2^{2+} , per tant τ_2 correspon a l'espècie $\text{UO}_2\text{H}_2\text{PO}_4^+$. Per concentracions altes de fosfat i pH 1 (solucions A i E) junt amb τ_2 s'obté una altra espècie de τ_1 . En aquestes solucions coexisteixen les espècies $\text{UO}_2(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ i $\text{UO}_2\text{H}_2\text{PO}_4^+(\tau_2)$. Per tant, τ_1 s'assignarà a l'espècie $\text{UO}_2(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$.

Per confirmar l'assignació de τ_1 i τ_2 , s'han analitzat les solucions de pH 2 (B, F, J, N) i de pH 3 (C, G, K, O). L'especiació teòrica indica que la concentració de l'espècie $\text{UO}_2(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ augmenta en augmentar la concentració de fosfat, en ordre N, J, F, B (pH 2) i O, K, G, C (pH 3). La relació entre els factors pre-exponencials A_1/A_2 augmenta en ordre N, J, F i O, K, G, concordant amb el comportament de l'espècie $\text{UO}_2(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$. Per tant, es confirma l'assignació de τ_1 a aquesta espècie.

A pH 5, s'han obtingut dos temps de vida (τ_3 i τ_4) en totes les solucions (D, H, L, P). A aquest pH predominen les espècies UO_2HPO_4 i UO_2PO_4^- , que es poden associar a τ_3 i τ_4 . Per assignar els temps de vida a aquests dos complexos, es va augmentar progressivament el pH de la dissolució L. Es va observar que la relació A_3/A_4 disminuïa de la mateixa manera que ho fa $[\text{UO}_2\text{HPO}_4]/[\text{UO}_2\text{PO}_4^-]$. Segons aquest resultat τ_3 correspondria a UO_2HPO_4 i τ_4 s'associaria a UO_2PO_4^- .

A la Taula 3.6 es comparen els resultats obtinguts amb els d'altres treballs publicats prèviament. De totes les solucions estudiades en aquest treball, s'han escollit les de força iònica, concentracions i pH similars a les estudiades a la bibliografia. Per l'espècie UO_2PO_4^- , les solucions eren molt diferents del treball publicat per Scapolan i col·laboradors (1997). Per això aquest complex no s'ha inclòs a la Taula 3.6.

En general, els temps de vida per les diferents espècies concorden amb els de la bibliografia, excepte per l'espècie $\text{UO}_2(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$. Per aquesta espècie, les mesures del temps de vida (Kirishima et al., 2004) s'han realitzat a 40MPa i mostra una gran dependència amb la temperatura.

Taula 3.6. Dades de fluorescència dels complexos uranil-fosfat en medi àcid.

Complexes	Temps de vida (μs)	Força iònica ($\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$)	$[\text{PO}_4^{3-}]$ ($\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$)	$[\text{UO}_2^{2+}]$ ($\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$)	pH	Referències
$\text{UO}_2(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$	$\tau_1 = 28 \pm 5$	2.0×10^{-1}	1.0×10^{-1}	1.2×10^{-5}	1	solució A ^a
	$\tau = 94$	5×10^{-1}	$10^{-1}-3.0 \times 10^{-2}$	5×10^{-5}	1	(Kirishima et al., 2004)
$\text{UO}_2\text{H}_2\text{PO}_4^+$	$\tau_2 = 14 \pm 2$	1.2×10^{-1}			1	solució M ^a
	$\tau_2 = 13 \pm 2$	1.3×10^{-2}	2.0×10^{-3}	1.2×10^{-5}	2	solució N ^a
	$\tau_{2/3} = 10 \pm 0.6$	3.0×10^{-3}			3	solució O ^a
	$\tau = 11$	1	$10^{-3}-10^{-4}$	10^{-7}	1.5-7.5	(Scapolan et al., 1997)
	$\tau = 11.1-15.2$	5×10^{-1}	$10^{-1}-3 \times 10^{-2}$	5×10^{-5}	1	(Brendler et al., 1996)
	$\tau = 14$	10^{-3}	$10^{-3}-10^{-5}$	$10^{-5}-5 \times 10^{-6}$	3-3.5	(Brendler et al., 1996)
UO_2HPO_4	$\tau_3 = 13$	2.0×10^{-3}	$2.0 \cdot 10^{-3}$		5	Solution P ^{a,b}
	$\tau_{2/3} = 10.0 \pm 0.6$	3.0×10^{-3}		$1.2 \cdot 10^{-5}$	3	Solution O ^a
	$\tau = 6$	1	$10^{-3}-10^{-4}$	10^{-7}	1.5-7.5	(Scapolan et al., 1997)
	$\tau = 14$	10^{-3}	$10^{-3}-10^{-5}$	$10^{-5}-5 \times 10^{-6}$	3-3.5	(Brendler et al., 1996)
UO_2^{2+}	$\tau_5 = 1.5 \pm 0.1$	1.2×10^{-1}	0	1.2×10^{-5}	1	solució Q ^a
	$\tau = 2$	1	$10^{-3}-10^{-4}$	10^{-7}	1.5-7.5	(Scapolan et al., 1997)
	$\tau = 1.1$	10^{-3}	$10^{-3}-10^{-5}$	$10^{-5}-5 \times 10^{-6}$	3-3.5	(Brendler et al., 1996)
	$\tau = 2.3$	5×10^{-1}	0	5×10^{-5}	1	(Kirishima et al., 2004)

Per tal de clarificar les assignacions i discriminar entre els diferents complexos s'han obtingut els espectres de les diferents espècies utilitzant les condicions adequades pel que fa t_{inicial} i ΔT . A la Figura 3.7 es mostren els espectres de cada espècie i els pics màxims es detallen a la Taula 3.7.

L'espectre de l' UO_2^{2+} s'ha obtingut a partir de la solució Q. L'espectre del $\text{UO}_2(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ s'ha obtingut utilitzant la solució E i temps d'adquisició grans ($DT \geq 40.4 \mu\text{s}$, $\Delta T = 10 \mu\text{s}$), de manera que la senyal ja només és deguda a aquesta espècie. Mitjançant temps curts d'adquisició s'ha obtingut la mescla dels espectres de $\text{UO}_2(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ i $\text{UO}_2\text{H}_2\text{PO}_4^+$, i es pot observar que l'espectre del $\text{UO}_2\text{H}_2\text{PO}_4^+$ no es pot distingir de l'espectre del $\text{UO}_2(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$, ja que la diferència de les longituds d'ona és inferior a la resolució de l'espectròmetre.

L'espectre de la espècie UO_2HPO_4 s'ha obtingut a partir de la solució D, aplicant temps d'adquisició $DT \geq 2.9 \mu\text{s}$, per filtrar la fluorescència de l'espècie τ_4 . A partir de la solució H i temps d'adquisició molt curts s'ha obtingut l'espectre del UO_2PO_4^- .

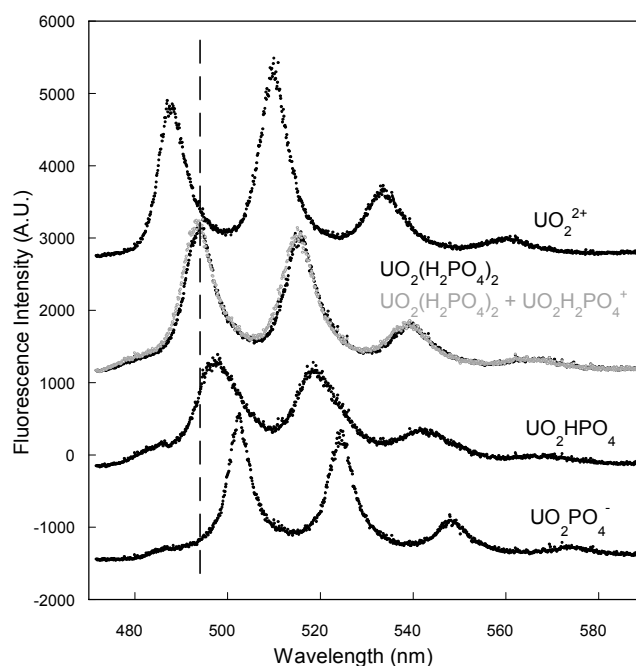


Figura 3.7. Espectres de fluorescència aïllats de UO_2^{2+} , $\text{UO}_2(\text{PO}_4)_2$, espectre mesclat de $\text{UO}_2\text{H}_2\text{PO}_4^+$ i $\text{UO}_2(\text{PO}_4)_2$, UO_2HPO_4 i UO_2PO_4^-

Taula 3.7. Posicions dels màxims (nm) estimats de l'espectre de fluorescència dels complexos uranil-fosfat.

Complexes	Solució	Aquest treball	Referències
$\text{UO}_2(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$	E	495-516-540-568	494-516-540 (Kirishima et al., 2004)
$\text{UO}_2\text{H}_2\text{PO}_4^+$	E	494-515-539-566	494-515-539-565 (Scapolan et al., 1997) 493-514-538 (Kirishima et al., 2004)
UO_2HPO_4	D	497-517-541-572	497-519-543-570 (Scapolan et al., 1997)
UO_2PO_4^-	H	502-524-548-574	499-520-544-571 (Scapolan et al., 1997)
UO_2^{2+}	Q	488-510-533-560	488-509-533-559 (Scapolan et al., 1997) 488-510-533 (Kirishima et al., 2004)

Observant la Figura 3.7 s'observa un desplaçament d'uns 14 nm dels màxims dels espectres cap a la dreta entre el UO_2^{2+} i el UO_2PO_4^- , que fa que es puguin distingir aquestes dues espècies clarament. A la Taula 3.7, es detallen els màxims dels espectres i es comparen amb els reportats a la bibliografia. Tots els pics, excepte pels espectres de UO_2PO_4^- i el UO_2HPO_4 , no difereixen més d'1nm amb els pics reportats prèviament per Scapolan i col·laboradors (1997) i Kirishima i col·laboradors (2004).

3.2.3.4. Conclusions

Els resultats obtinguts demostren que ha estat possible identificar cinc temps de vida diferents associats a cinc espècies de uranil-fosfat utilitzant quatre grups de paràmetres d'adquisició de dades (experiments) en 17 solucions $U^{VI}O_2^{2+}$ - PO_4^{3-} preseleccionades.

Mitjançant l'ajust de les corbes de decaïment s'han obtingut els temps de vida per les diferents solucions. L'especiació teòrica per cada solució ha permès assignar una espècie a cadascun dels temps de vida obtinguts, informació que s'ha comparat de forma favorable amb la literatura.

La selecció adequada dels experiments i les solucions $U^{VI}O_2^{2+}$ - PO_4^{3-} han permès obtenir els espectres de les espècies i s'han comparat amb els treballs publicats prèviament.

3.3. Referències

- Brendler, V. ; Geipel, G. ; Bernhard, G. and Nitsche, H. (1996). Complexation in the system $UO_2^{2+}/PO_4^{3-}/OH^-$ (aq): potentiometric and spectroscopic investigations at very low ionic strengths. *Radiochimica Acta* **74**, 75-80.
- Grenthe, I. ; Fuger, J. ; Konings, R.J.M. ; Lemire, R.J. ; Muller, A.B. ; Nguyen-Trung, C. and Wanner, H. (1992). Chemical Thermodynamics of Uranium. In *NEA Thermochemical Database Project (TDB)*, Vol. 1 (2004), pp. 738. Elsevier.
- Kebarle, P. and Tang, L. (1993). From ions in solution to ions in the gas phase - the mechanism of electrospray mass spectrometry. *Analytical Chemistry* **65**(22), 972A-986A.
- Kirishima, A. ; Kimura, T. ; Tochiyama, O. and Yoshida, Z. (2004). Speciation study on complex formation of uranium (VI) with phosphate and fluoride at high temperatures and pressures by time-resolved laser-induced spectroscopy. *Radiochimica Acta* **92**(12), 889-896.
- Lambert, J.B. ; Shurvell, H.F. ; Lightner, D.A. and Cooks, R.G. (1998). Organic Structural Spectroscopy. Prentice-Hall.
- Parkhurst, D.L. and Appelo, C.A.J. Phreeqc Interactive, Vers. 2.13.2 (2007). http://wwwbrr.cr.usgs.gov/projects/GWC_coupled/phreeqc/
- Puigdomenech, I. MEDUSA, Royal Institute of Technology (KTH), Sweden (2004).
- Scapolan, S. ; Ansoborlo, E. ; Moulin, C. and Madic, C. (1997). Uranium speciation in biological medium by means of capillary electrophoresis and time-resolved laser-induced fluorescence. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* **226**(1-2), 145-148.
- Skoog, D.A. and Leary, J.J. (1994). Análisis Instrumental (4ª edición). McGraw-Hill.

Szabo, Z. ; Toraishi, T. ; Vallet, V. and Grenthe, I. (2006). Solution coordination chemistry of actinides: Thermodynamics, structure and reaction mechanisms. *Coordination Chemistry Reviews* **250**(7-8), 784-815.

4. Dissolució oxidativa del UO_2 a pH hiperalcalí: estudi del sistema $U(VI)$ -OH- H_2O_2

4. Dissolució oxidativa del UO_2 a pH hiperalcalins: estudi del sistema $\text{U(VI)-OH-H}_2\text{O}_2$

4.1. Introducció

Per garantir la seguretat dels magatzems de residus radioactius i evitar que els radionúclids migrin cap al medi, és necessari desenvolupar models per predir la corrosió/dissolució del combustible, ja que aquests processos controlaran l'alliberament d'urani i altres radionúclids.

En condicions reductores la matriu del el combustible (UO_2) és estable, i la concentració d'urani vindrà determinada per la seva solubilitat i el procés de dissolució estarà controlat termodinàmicament. La radiòlisi de l'aigua produirà diverses espècies oxidants canviant les condicions redox del sistema i per tant provocant la desestabilització de la matriu. En aquest cas el control serà cinètic (Giménez et al., 1996).

Els principals processos que afectaran a l'oxidació i dissolució de la matriu del combustible nuclear gastat i conseqüentment a l'alliberació d'urani així com d'altres radionúclids estan esquematitzats a la Figura 4.1 (Cera et al., 2000):

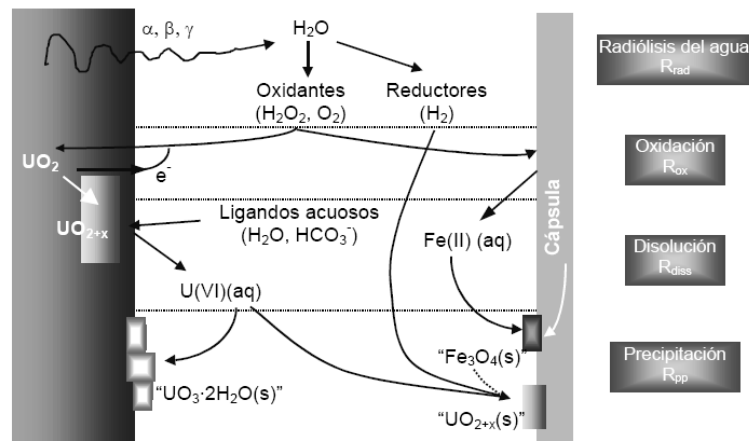


Figura 4.1. Processos bàsics en la superfície del combustible nuclear gastat .

- Generació radiolítica d'oxidants:* La radiòlisi de l'aigua per efecte de les radiacions α, β i γ origina espècies oxidants, principalment oxigen i peròxid d'hidrogen a una velocitat R_{rad} .
- Oxidació de la superfície del combustible:* L'oxigen i el peròxid d'hidrogen oxiden la superfície del combustible, passant el U(IV) a U(VI) . Aquest procés estarà controlat per una velocitat d'oxidació (R_{ox}).

- c) *Dissolució del combustible oxidat*: El U(VI) produït en la superfície es dissol per efecte de la composició de l'aigua en la que el carbonat juga un paper important degut a la formació de espècies solubles molt estables entre el U(VI) i el carbonat. Aquest procés estarà controlat per una velocitat de dissolució (R_{dis}).
- d) *Precipitació de fases secundàries*: Quan la concentració de l'urani arribi a la saturació d'una fase secundària, aquesta precipitarà. La fase secundària més estable dependrà de la composició química de l'aigua i la seva precipitació es pot considerar instantània amb lo qual el control serà termodinàmic o amb una certa velocitat (R_{pre}) produint-se aleshores un control cinètic.

En els últims anys, s'han dedicat molts esforços a estudiar els processos de dissolució del combustible i l'alliberament de radionúclids en diverses condicions que es poden trobar en un magatzem de residus radioactius. Per realitzar aquests estudis, en la bibliografia s'han utilitzat diferents materials com a anàlegs del combustible, entre els que destaquen el propi combustible, el SIMFUEL, els òxids d'urani dopats, el UO_2 no irradiat i les uraninites naturals.

S'han publicat molts tipus de treballs en els quals s'estudia el comportament del combustible o dels seus anàlegs en diverses condicions que es poden trobar en un magatzem de residus. Pel que fa als estudis de lixiviació del UO_2 no irradiat, que és l'anàleg del combustible que s'utilitzarà en aquesta tesi s'ha estudiat la influència de gran nombre de factors com el pH (Clarens et al., 2005; Santos et al., 2006), la concentració de O_2 (Torrero et al., 1997), la concentració de H_2O_2 (De Pablo et al., 2001), la concentració HCO_3^-/CO_3^{2-} (Giménez et al., 2005), la temperatura (De Pablo et al., 1999), la radiòlisi de l'aigua (Corbel et al., 2006), la composició de l'aigua subterrània (Amme et al., 2007), i la formació de fases secundàries (Clarens et al., 2004). Shoesmith va publicar un review (Shoesmith, 2000) que pretén englobar molts d'aquests estudis. Com a conclusió extreu que la corrosió del combustible és major sota condicions oxidants degut a l'alta solubilitat de l'U(VI) comparada amb l'U(IV).

El peròxid d'hidrogen és un dels principals oxidants formats en la radiòlisi de l'aigua. Conseqüentment, la interacció del peròxid d'hidrogen amb el combustible és un procés que s'ha d'estudiar en detall.

4.1.1. Efecte del peròxid de hidrogen en la dissolució oxidativa del UO_2

L'efecte de la presència de peròxid d'hidrogen en l'alteració de la matriu del combustible (UO_2) ha estat objecte de diversos estudis en els darrers anys.

La interacció del H_2O_2 amb el $\text{UO}_2(\text{s})$ és complicada degut a la seva descomposició en la que es produeix O_2 , que també pot actuar com a oxidant (Goldik et al., 2004). La oxidació deguda a l'oxigen, però, s'espera que sigui cinèticament més lenta que la produïda pel peròxid d'hidrogen (Sunder et al., 2004).

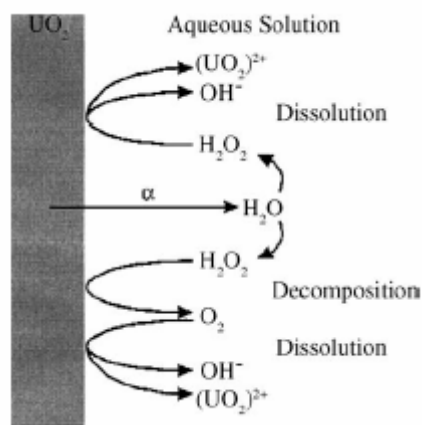


Figura 4.2. Il·lustració esquemàtica de la radioquímica local i processos de corrosió a la interfase UO_2 -aigua (Goldik et al., 2004).

Quan la concentració de peròxid d'hidrogen és troba entre $10^{-4} - 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$, la dissolució oxidativa i la descomposició del peròxid d'hidrogen poden produir-se a la vegada (Shoesmith et al., 1992).

Goldik i col·laboradors (2004) observen que la superfície parcialment oxidada de l'urani (UO_{2+x}) és capaç de catalitzar la descomposició del peròxid d'hidrogen.

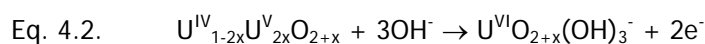
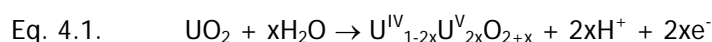
De Pablo i col·laboradors (2001) han mostrat que les velocitats de consum de H_2O_2 són més altes que les de dissolució de l'urani. Ells suggereixen que la diferència pot ser deguda tant a l'oxidació del UO_2 com a la descomposició del H_2O_2 catalitzada pel UO_2 .

Tal com s'ha comentat, el pH és un dels paràmetres que tindrà una gran influència en la dissolució oxidativa del UO_2 i el seu efecte ha estat estudiat per diversos autors. No obstant, l'alteració del UO_2 a pH hiperalcalins pràcticament no ha estat estudiada, tot i que es poden assolir aquests pH quan es considera la presència de materials de ciment en el magatzem de residus.

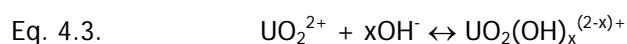
Clarens i col·laboradors (2005) estudien la influència del pH en la dissolució oxidativa del UO_2 en presència de peròxid d'hidrogen. Observen que per una concentració d' H_2O_2 de $10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ la velocitat de dissolució disminueix en augmentar el pH, assolint un mínim a pH 7. Entre pH 7 i 9 la velocitat de dissolució es manté constant, i per sobre de 9 torna a augmentar fins a pH 10.5, que és el pH més elevat estudiat. Per altra banda, estudien l'efecte del peròxid a concentracions altes

(10^{-3} mol·dm⁻³) a pH àcid i observen que la velocitat de dissolució no varia amb el pH, i comenten la possible precipitació d'una fase secundària com la studtita.

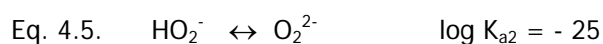
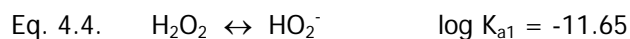
Santos i col·laboradors (2006) també estudien l'efecte del pH mitjançant mètodes electroquímics. En el seu treball utilitzen SIMFUEL com a anàleg del combustible. El rang de pH estudiat és 0-13. Del seu treball cal destacar els seus resultats em el rang alcalí. A pH 13, observen un contingut molt baix d'U(VI) a la superfície de l'elèctrode. Els seus resultats indiquen que es pot esperar un increment de la velocitat de dissolució amb l'augment del pH degut a la complexació superficial amb el grup hidroxil com a pas determinant de la velocitat. Proposen un mecanisme per la dissolució anòdica del UO₂ en solucions alcalines:



Comparant amb el comportament a pH neutres la capa $\text{U}^{\text{IV}}_{1-2x}\text{U}^{\text{V}}_{2x}\text{O}_{2+x}$ és molt més prima i això fa que es produeixin més fàcilment les reaccions d'hidròlisi, que estableixen el ió uranil en solució.



Pel que fa el procés d'oxidació del UO₂, Goldik i col·laboradors (2005) observen que a pH 13 disminueix significativament la reducció del H₂O₂. Suggereixen que aquest comportament és a causa de les seves propietats àcid/base:



Per sobre de pH 11.65, l'espècie dominant de peròxid és la HO₂⁻ que és menys electroactiva que el H₂O₂. També proposen una altra possibilitat, que seria deguda a que a pH molt alcalins a la superfície del UO₂ hi ha molts OH⁻ que desfavoreixen la interacció electrostàtica entre el HO₂⁻ i la superfície carregada negativament. Això podria alentir l'etapa d'adsorció del H₂O₂.

D'aquests treballs es pot concloure que a pH hiperalcalí es produeix un canvi en la dissolució oxidativa del UO₂, que pot ser degut a les propietats àcid-base del H₂O₂. Els pocs treballs realitzats fa que sigui necessari l'estudi de la dissolució oxidativa del UO₂ a pH hiperalcalins.

4.1.2. Química del U(VI) a pH hiperalcalí i en presència de H₂O₂

Degut als forts medis alcalins que es poden trobar quan els materials de ciment es troben presents en el magatzem de residus, és molt important conèixer la química dels complexos en

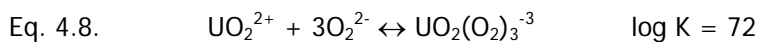
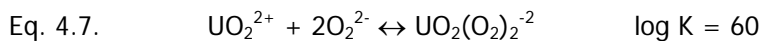
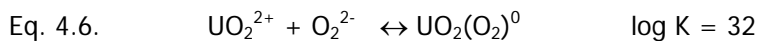
solució i de les fases sòlides de l'urani a aquests entorns, ja que serà determinant en el seu comportament migratori en el magatzem de residus nuclears.

A pH hiperalcalins i en absència d'altres lligands, les espècies majoritàries són els hidròxids $\text{UO}_2(\text{OH})_3^-$ i $\text{UO}_2(\text{OH})_4^{2-}$ (Guillamont et al., 2003), tot i que per concentracions altes d' U(VI) ($>10^{-6}\text{M}$) s'observa també la formació d'espècies polimèriques (Sutton et al., 2003). Pel que fa les fases sòlides, els uranats ($\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7$, CaU_2O_7) seran els principals responsables de la concentració de l'urani a pH alcalins.

La generació de peròxid d'hidrogen en la radiòlisi de l'aigua, i la tendència que té el UO_2^{2+} per ser complexat per ions que continguin oxigen, fa que la interacció entre l'urani i el peròxid afecti a la seva especiació i a les fases sòlides que pot formar. La complexació del U(VI) amb el peròxid d'hidrogen podria afectar al procés de dissolució de la capa oxidada del combustible (Merino et al., 2005).

Diversos grups han investigat la complexació i precipitació de l'urani pel peròxid en medi alcalí. Tot i així, la caracterització i identificació de les espècies majoritàries en solució i les estructures dels sòlids encara estan pendents de ser explorades (Zehnder et al., 2005).

L'urani pot formar un gran nombre de complexes amb el peròxid amb diverses relacions peròxid/urani (3:1, 5:2, 2:1, 3:2, 1:1 i 1:2). Moskvín (1968) va determinar les constants de formació de tres complexes d'urani, a partir de la solubilitat de la studtita (UO_4), que és el peròxid d'uranil sòlid més ben caracteritzat:



Aquests valors però no s'han inclòs en la base de dades de la *OECD Nuclear Energy Agency* (NEA).

En general, el nombre de peròxids en el complex augmenta amb el pH (Sailaja et al., 2003). Recentment s'ha determinat la constant d'estabilitat i l'estructura del $[\text{UO}_2(\text{O}_2)(\text{CO}_3)_2]^{4-}$ (Goff et al., 2008; Zehnder et al., 2005). També s'han descrit peroxouranats dinuclears com el $[(\text{UO}_2)_2(\text{O}_2)_3(\text{H}_2\text{O})_2]^{4-}$ en els quals el peròxid fa de pont entre els dos nuclis (Bhattacharjee et al., 1997), i complexes mixtes amb peròxid i lligands orgànics (Bhattacharjee et al., 1997; Westland et al., 1981).

Pel que fa les fases sòlides, el peroxocompost més ben caracteritzat d'urani és la studtita ($\text{UO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$). Aquesta fase seria estable a pH neutres o lleugerament alcalins (Alonso et al.,

1963). Alcock (1968) va reportar la formació del peroxouranat de sodi $\text{Na}_4[\text{UO}_2(\text{O}_2)_3] \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ així com la seva estructura. El triperoxouranat és estable a pH 12-14 (Sailaja et al., 2003), mentre que a pH àcid els peroxocompostos descomponen en sals d'urani i oxigen. Kubatko i col·laboradors (2006; 2007) han caracteritzat altres fases sòlides d'aquest tipus pel que fa la seva estructura, com el $\text{Na}_5[(\text{UO}_2)_3(\text{O}_2)_4(\text{OH})_3](\text{H}_2\text{O})_{13}$ i $\text{Na}_4[(\text{UO}_2)(\text{O}_2)_3](\text{H}_2\text{O})_{12}$. Els mateixos autors van sintetitzar aquest últim sòlid substituint el sodi per calci o potassi. Tot i així no existeixen dades termodinàmiques referents a constants de formació d'aquestes fases.

També s'han descrit alguns compostos formats sota diferents concentracions de carbonat i peròxid i s'han estudiat les seves composicions i solubilitats. Zehner (2005) va sintetitzar i caracteritzar una fase mixta de peròxid i carbonat $\text{K}_4[\text{UO}_2(\text{O}_2)(\text{CO}_3)]_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$. S'han intentat sintetitzar peroxoderivats d'urani que contenen diversos tipus de lligands: sulfat i oxalat ($\text{A}_2[\text{UO}_2(\text{O}_2)\text{SO}_4(\text{H}_2\text{O})]$ i $\text{A}_2[\text{UO}_2(\text{O}_2)\text{C}_2\text{O}_4(\text{H}_2\text{O})]$) (Bhattacharjee et al., 1986), carbonat (Goff et al., 2008) i lligands orgànics (Westland et al., 1981). Tot i així existeix un gran buit en el coneixement de la química entre l'urani i el peròxid, pel que el seu estudi és de gran interès.

Tot i la influència que poden tenir els complexos $\text{UO}_2^{2+}\text{-H}_2\text{O}_2$ i els peròxids d'urani sòlids que es poden formar a pH alcalins en l'alliberament del U(VI) del combustible, pràcticament no existeix informació sobre aquests compostos.

4.1.3. Objectius

Els pH hiperalcalins que es creen en sistemes en els que el ciment hi és present fa que l'estudi de l'efecte del peròxid d'hidrogen en la desestabilització de la matriu del combustible a aquests pH tingui un gran interès, ja que no ha estat estudiat prèviament.

Els objectius principals d'aquest capítol són:

1. Estudiar l'efecte del peròxid d'hidrogen en la dissolució oxidativa del $\text{UO}_2(\text{s})$ a pH hiperalcalins (11-13). Per fer-ho es realitzaran experiments en estàtic i experiments mitjançant un sistema dinàmic.
2. Estudiar l'efecte que té el peròxid d'hidrogen en la solubilitat de l'uranat de sodi a pH hiperalcalí.
3. Estudiar el tipus de complexos que el U(VI) pot formar amb el peròxid d'hidrogen en solució i a pH hiperalcalins. En aquest cas, s'utilitzaran diferents tècniques (TRLFS, ESI-MS i UV-visible) per intentar establir la estequiometria dels complexos formats i fer una estimació les seves constants de formació.

4.2. Dissolució oxidativa de UO_2 mitjançant experiments en estàtic

4.2.1. Materials i reactius

En tots els experiments s'ha utilitzat UO_2 no irradiat, subministrat per ENUSA (Empresa Nacional del Uranio, S.A.), mòlt i tamisat a una mida de partícula entre 72-250 μm . L'àrea superficial específica es va determinar pel mètode BET i és $0.021 \pm 0.002 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. El sòlid es va rentar abans de començar els experiments amb una dissolució de NaHCO_3 $10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ per dissoldre les fases oxidades de la superfície.

Com a agent oxidant s'ha utilitzat el H_2O_2 , preparat a partir d'una solució comercial de H_2O_2 estabilitzat (Merck), amb una concentració del 30%.

Per preparar el medi iònic s'ha utilitzat NaClO_4 i NaOH (lliure de CO_2), ambdós de qualitat per a anàlisi i subministrats per Scharlau.

Les mostres es filtraven amb filtres de tefló de 0.22 μm de mida de porus subministrats per Scharlau.

4.2.2. Metodologia experimental

Aquests experiments consisteixen a posar en contacte UO_2 amb una dissolució lixiviant que conté peròxid d'hidrogen $1.1 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ a pH alcalí (11 – 13). Degut a les limitacions de l'equip de mesura es va partir d'una concentració superior a la que es podria esperar en un magatzem de residus que seria de l'ordre de $10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ segons el treball de Quiñones i col·laboradors (1999).

Els experiments es van realitzar en un reactor estàtic de metacrilat de forma cilíndrica, amb un diàmetre intern de 6 cm per 8 cm de altura, amb un volum de 150 cm^3 de solució lixiviant i 0.5g de UO_2 .

Per minimitzar la concentració de carbonats, les dissolucions lixiviant es van preparar a partir d'aigua bullida i bombollejada amb N_2 . El pH bàsic es va ajustar per addició de la quantitat adequada d'una dissolució saturada de NaOH (50 g/100 cm^3) i es va mantenir la força iònica constant a $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, amb NaClO_4 com a electròlit de fons. Per ajustar la força iònica es considera la contribució tant del NaOH com del NaClO_4 de manera que la suma de les dues concentracions sigui $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$. A més del NaOH i el NaClO_4 s'afegia la quantitat adequada de H_2O_2 per obtenir una concentració de $1.1 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$.

Durant els experiments es va mantenir un flux constant de nitrogen, al qual se li havien eliminat les traces d'oxigen mitjançant un rentat amb una amalgama de Hg-Zn en medi àcid (HClO_4). Els experiments es van dur a terme en una cambra de temperatura controlada a $25 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$.

Per prevenir la fotodescomposició del H_2O_2 es va cobrir el reactor amb una làmina d'alumini. En aquestes condicions es va comprovar mitjançant la realització de blancs, als diferents pH estudiats, que la solució de peròxid era estable durant un mínim de 120 hores.

Periòdicament es prenia mostra per a l'anàlisi de la concentració de urani i de peròxid d'hidrogen que es filtraven amb un filtre de tefló, resistent als pH hiperalcalins, de mida de por de $0.22 \mu m$. A continuació es determinava la concentració de peròxid i s'acidificava la resta de la mostra per a la determinació de l'urani per ICP-MS.

El peròxid es va determinar mitjançant el mètode de quimioluminescència amb luminol i cobalt com a reactius i utilitzant un sistema tipus FIA (*Flow Injection Analysis*), en el qual els reactius són transportats de forma contínua cap a la cel·la del detector, on són mesclats i en la que es produeix la reacció quimioluminescent. S'han utilitzat dos equips diferents, un Campspec, model CL-1, i l'altre Microbeam.

Els paràmetres utilitzats es mostren a la Taula 4.1:

Taula 4.1. Paràmetres òptims en la detecció per quimioluminescència (CL) del H_2O_2 (Clarens, 2004).

Q ($ml \cdot min^{-1}$)	0.17
pH	ajustat mitjançant l'addició de $[Na_2CO_3] = 0.5 mol \cdot dm^{-3}$
[luminol]	$4 \times 10^{-3} mol \cdot dm^{-3}$
$[Co^{2+}]$ (catalitzador)	$5 \times 10^{-5} mol \cdot dm^{-3}$

A pH 12 i 13 va ser necessari baixar el pH de les mostres fins a 10-11 abans d'analitzar per quimioluminescència, ja que la intensitat disminuïa considerablement quan la reacció es produïa a pH hiperalcalins.

El pH es va mesurar amb un elèctrode especial per pH bàsics (Crison 52-22) i es calibrava a diari amb cinc solucions tampó de pH 7, 9.21, 11, 12 i 13. A la 67 es mostren les dades d'una calibració realitzada en aquestes condicions, assumint l'equació de Nernst i que les mesures es van realitzar a $25^\circ C$:

Eq. 4.9.
$$E = E_0 - 59.16 \text{ pH}$$

Taula 4.2. Dades de calibració.

Patró	mV	E_0
7	-5.3	408.8
9.21	-133.5	411.4
11	-225.5	425.3
12	-288.0	421.9
13	-352.3	416.8

Es va observar que el tampó comercial de pH 11 era poc estable, i finalment es va optar per calibrar amb els altres 4 patrons.

S'ha representat la variació de peròxid en funció del temps. La velocitat d'oxidació del $\text{UO}_2(\text{s})$ s'ha estimat a partir de l'evolució de la concentració de H_2O_2 , mentre que la concentració d'urani serà un indicatiu de la velocitat de dissolució.

El $\text{UO}_2(\text{s})$ es va caracteritzar amb tècniques per XPS i SEM per tal de veure el percentatge de U(VI) a la superfície, així com identificar possibles fases secundàries formades.

4.2.3. Resultats i discussió

S'han dut a terme quatre experiments posant en contacte $\text{UO}_2(\text{s})$ amb solucions a diferents pH (11, 11.5, 12 i 13) i amb una concentració de peròxid de hidrogen total $1.1 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$. En cadascun dels experiments, s'ha mesurat tant la concentració de peròxid de hidrogen total com la de l'urani al llarg del temps. També s'han realitzat blancs, que consistien en solucions de peròxid d'hidrogen a pH alcalí sense UO_2 . Amb aquests blancs es volia comprovar l'estabilitat del peròxid d'hidrogen.

A la Figura 4.3 es mostren les dades obtingudes en l'experiment realitzat a pH 11. Es pot observar que la concentració de peròxid d'hidrogen total disminueix ràpidament, mentre que la concentració d'urani augmenta, també ràpidament. A mesura que va disminuint la concentració de peròxid la concentració d'urani augmenta més lentament. Mitjançant un blanc, que consistia en una dissolució de H_2O_2 $1.1 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ a pH 11, es va observar que en absència de UO_2 la concentració de peròxid era estable.

Es va observar un comportament similar en la resta d'experiments.

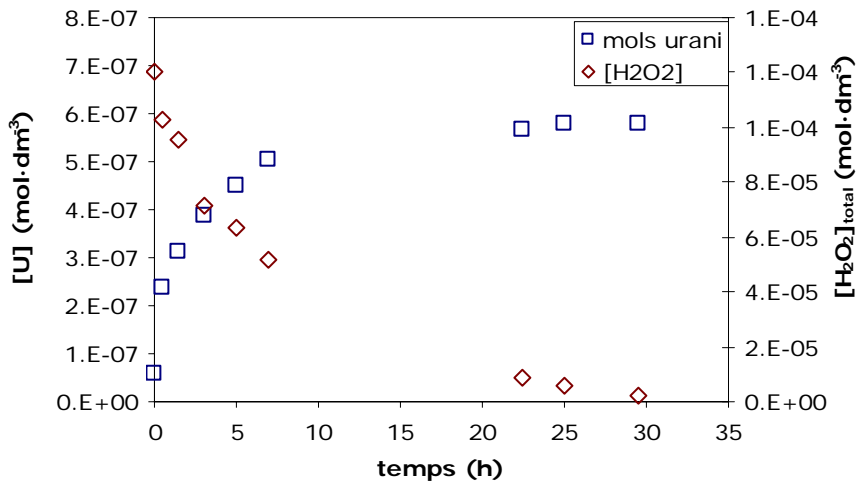


Figura 4.3. Variació de la concentració de peròxid d'hidrogen i de concentració d'urani en solució en funció del temps en l'experiment realitzat a pH=11. $[H_2O_2]_{total}=1.1 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$.

4.2.3.1. Comportament del peròxid de hidrogen

La variació de la $[H_2O_2]_{total}$ amb el temps en els experiments a 4 valors de pH es mostren a la Figura 4.4. En tots els casos la concentració de peròxid decreix amb el temps.

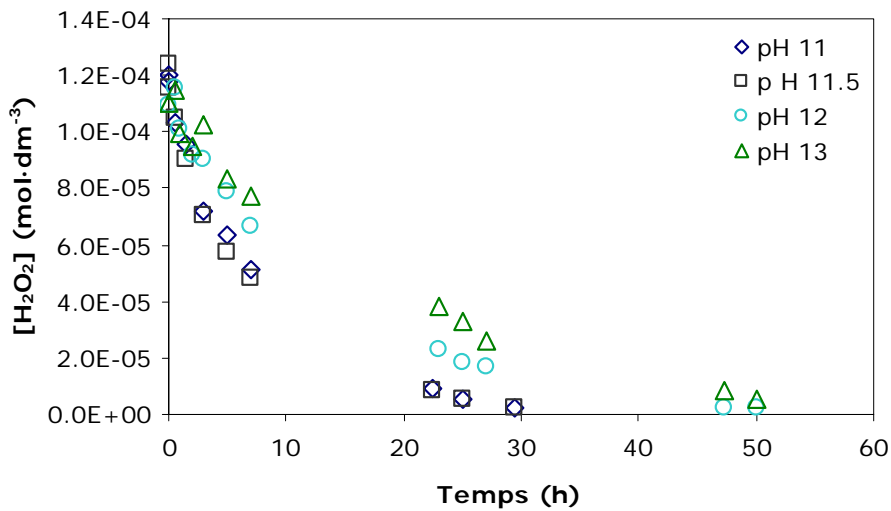


Figura 4.4. Evolució de la $[H_2O_2]_{total}$ en funció del temps.

El consum de peròxid d'hidrogen total s'ha modelat considerant una cinètica de pseudo-primer ordre.

$$\text{Eq. 4.10.} \quad \frac{d[\text{H}_2\text{O}_2]}{dt} = -k \cdot [\text{H}_2\text{O}_2]_0$$

$$\text{Eq. 4.11.} \quad \ln[\text{H}_2\text{O}_2] = \ln[\text{H}_2\text{O}_2]_0 - k \cdot t$$

A la Figura 4.5 es poden observar els resultats obtinguts al ajustar les dades a una cinètica de pseudo-primer ordre.

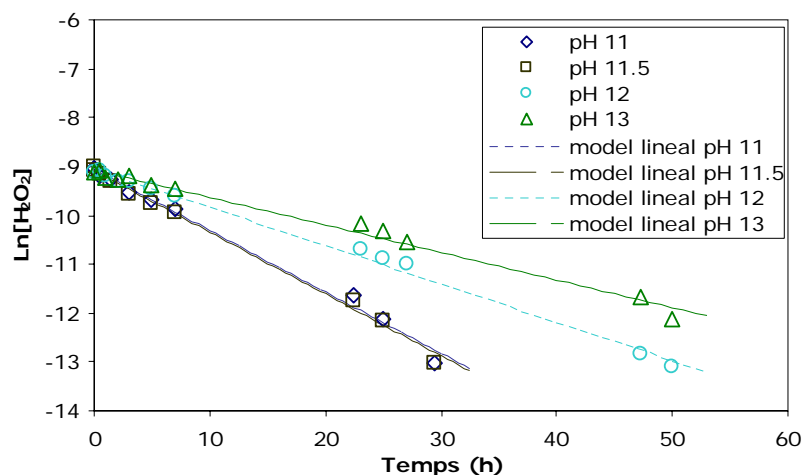


Figura 4.5. Resultats de l'ajust.

La Taula 4.3 conté les constants cinètiques obtingudes per cada pH. La concentració de peròxid d'hidrogen mostrada a la taula correspon a la forma H₂O₂ considerant que:

$$[\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{total}} = 1 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} = [\text{H}_2\text{O}_2] + [\text{HO}_2^-]$$

Taula 4.3. Constants cinètiques obtingudes en l'ajust de les dades experimentals a una cinètica d'ordre 1.

pH	[H ₂ O ₂] (mol·dm ⁻³)	k (h ⁻¹)	R ²
11	9.03x10 ⁻⁵	0.126 ± 0.004	0.992
11.5	6.30x10 ⁻⁵	0.126 ± 0.003	0.994
12	3.22x10 ⁻⁵	0.078 ± 0.002	0.995
13	4.06x10 ⁻⁶	0.056 ± 0.002	0.990

Es pot observar que en augmentar el pH disminueix la velocitat de consum del peròxid d'hidrogen. Aquesta disminució podria estar relacionada amb les propietats àcid-base del H₂O₂ (pKa 11.6). Per sobre de pH 11.6 la forma aniónica del peròxid és majoritària (HO₂⁻). S'ha reportat que la reducció del H₂O₂ depèn del pH a pH > 11, essent el HO₂⁻ menys electroactiva que el H₂O₂ (Zecevic et al., 1991).

A la gràfica següent es pot observar el comportament lineal de la constant cinètica d'oxidació en funció del pH.

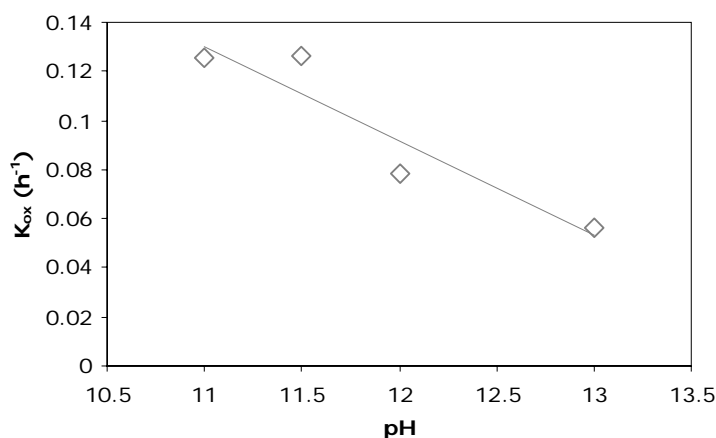


Figura 4.6. Variació de la constant cinètica d'oxidació del UO_2 en funció de pH.

Aquests resultats són consistents amb els obtinguts per Goldik i col. (2004; 2006) que observen en els seus experiments que a pH hiperalcalins disminueix significativament la reducció del H_2O_2 . Alternativament a les propietats àcid-base del peròxid d'hidrogen, proposen la possibilitat de que canviï l'estructura de la superfície del UO_2 a elevats pH. Suggereixen que els punts d'adsorció del UO_2 estan coordinats fortament amb els ions hidroxil, generant així una superfície carregada negativament. Això desfavoriria l'atracció electrostàtica amb el HO_2^- i per tant l'adsorció d'aquest a la superfície del sòlid, de manera que es podria produir menys la oxidació del UO_2 i la reducció del H_2O_2 .

4.2.3.2. Comportament de l'urani

La variació de la concentració d'urani total en solució en funció del temps es mostra a la Figura 4.7. S'han separat els resultats obtinguts amb els experiments a pH 11 i 11.5 (Figura 4.7a), dels experiments a condicions més alcalines (Figura 4.7b), ja que es pot observar que l'urani es comporta d'una manera diferent.

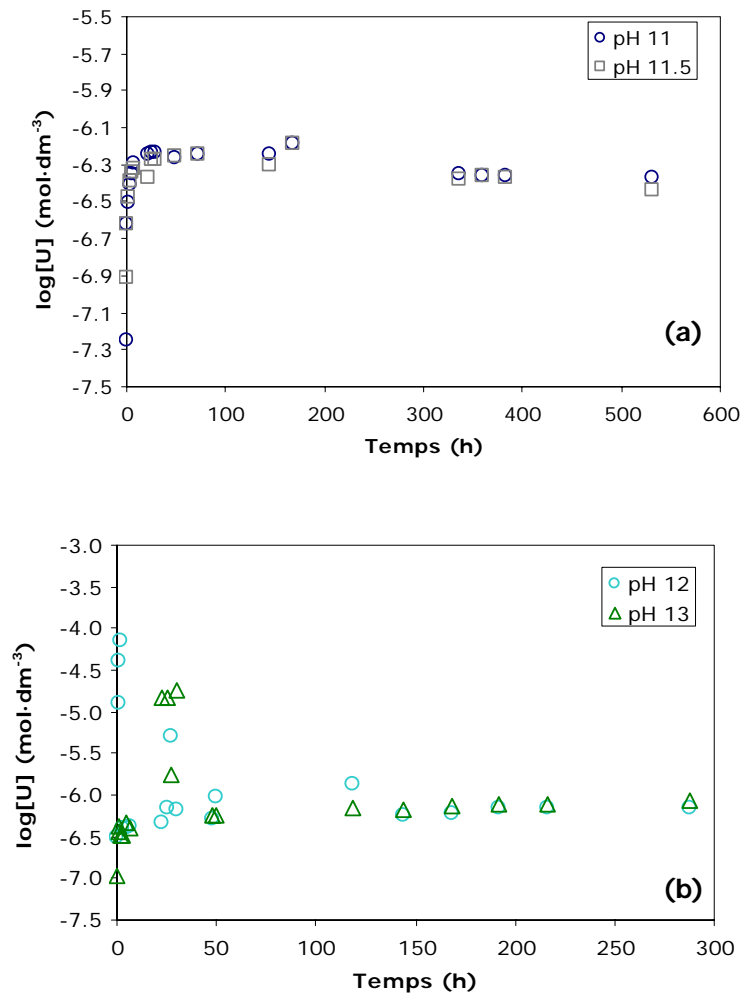
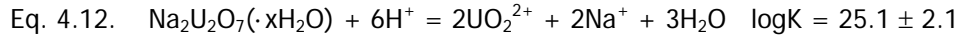


Figura 4.7. Evolució de la concentració d'urani en funció del temps.

A la Figura 4.7a (experiments a pH 11 i 11.5), la concentració d'urani en solució augmenta amb el temps, fins a una concentració en l'estadi estacionari (a la qual s'arriba en menys d'un dia). Tot i així, a pH més alcalins (Figura 4.7b), la concentració d'urani inicialment augmenta amb el temps però després la concentració disminueix dràsticament fins arribar al valor en equilibri de l'estadi estacionari. En aquest cas, després d'un temps curt, la solució sembla que esdevé sobresaturada respecte una fase sòlida i es produeix la precipitació d'aquesta fase, fins arribar a una concentració d'equilibri relacionada amb la solubilitat d'aquesta fase en aquestes condicions.

Diversos autors han reportat que en condicions hiperalcalines les fases sòlides que controlen la solubilitat de l'urani són els uranats (Sutton et al., 1999). Degut a la composició de les dissolucions lixivants utilitzades en aquests experiments, cal esperar que precipiti e l'uranat de sodi. La corba de solubilitat del $\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7$ s'ha calculat a partir de la constant termodinàmica següent, que correspon a una fase amorfa (Yamamura et al., 1998).



Altres tipus d'uranats com el Na_2UO_4 , presenten una solubilitat més baixa, però el seu grau de cristal·linitat fa que es descarti, ja que la ràpida precipitació observada en els experiments fa esperar que precipiti una fase amorfa, que amb el temps podria evolucionar a una fase més cristal·lina.

A continuació (Figura 4.8) es mostra la corba de solubilitat del $\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7$ i les concentracions d'urani mesurades al final dels experiments. Les línees en discontinu corresponen a l'error associat a la constant.

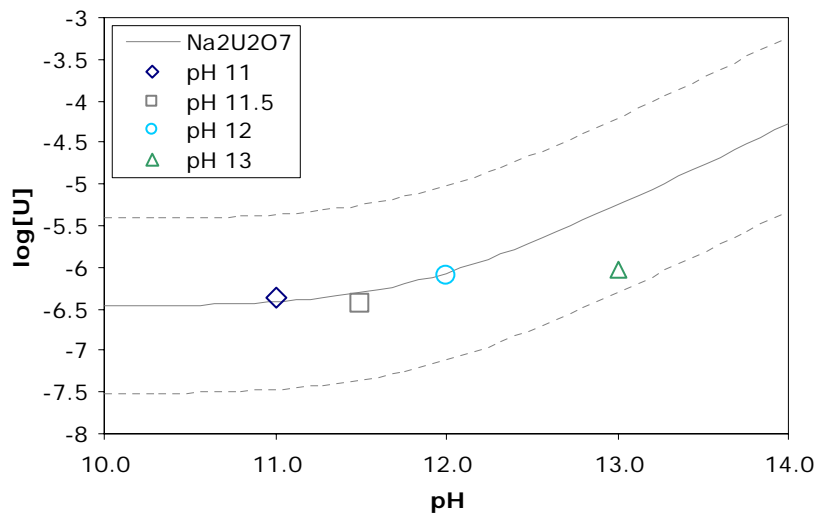


Figura 4.8. Comparació de les concentracions d'urani al final dels experiments amb la solubilitat de l'urani quan la fase que controla la solubilitat és l'uranat de sodi .

Es pot observar que les concentracions mesurades en els experiments concorden amb la solubilitat del $\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7$.

A partir de la pendent corresponent a l'evolució inicial de la concentració d'urani en front dels temps s'ha calculat la velocitat de dissolució del UO_2 segons l'Eq. 4.13:

Eq. 4.13.
$$r \text{ (mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}) = \frac{\text{pendent}(\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}) \times V(\text{dm}^3)}{A_{\text{Sup, Total}} \text{ (m}^2\text{)}}$$

on V és el volum del sistema (150 cm^3) i A l'àrea superficial total (0.021 m^2).

A la Taula 4.4 es mostren els resultats obtinguts:

Taula 4.4. Velocitats de dissolució en funció del pH per una $[\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{total}}$ de $1.1 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$.

pH	$\log r_{\text{diss}}$ ($\text{mol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$)
11	-9.97
12	-8.32
13	-8.77

Es pot observar que la velocitat de dissolució a pH 11 és inferior a les velocitats a pH 12 i 13. Aquests resultats són consistents amb les observacions de Santos i col·laboradors (2006) que comenten que la velocitat de dissolució augmentaria en augmentar el pH degut a la formació d'hidròxids d'uranil. Tot i així, el fet de que la velocitat de dissolució a pH 13 sigui inferior a la de pH 12 pot ser degut a que la velocitat d'oxidació a pH 13 és inferior a la de pH 12. Això vol dir que a pH 13 hi hauria menys U(VI) a la superfície comportant una menor dissolució que a pH 12.

4.2.3.3. Caracterització del UO_2 al final dels experiments

Per veure quina és l'etapa limitant en la dissolució oxidativa del UO_2 es van caracteritzar el UO_2 al final dels experiments.

La superfície del sòlid es va analitzar tant per SEM com per XPS.

A la Figura 4.9 es mostren les imatges obtingudes per microscòpia electrònica de rastreig (SEM) corresponent al sòlid al inici (Figura 4.9a) i al final dels experiments a pH 11 (Figura 4.9b), pH 12 (Figura 4.9c) i 13 (Figura 4.9d).

La tendència observada és que a pH 11 la superfície sembla més atacada que a pH 12 i 13. Això indicaria que per una mateixa concentració de peròxid d'hidrogen, la corrosió és més agressiva a pH 11 que a 13.

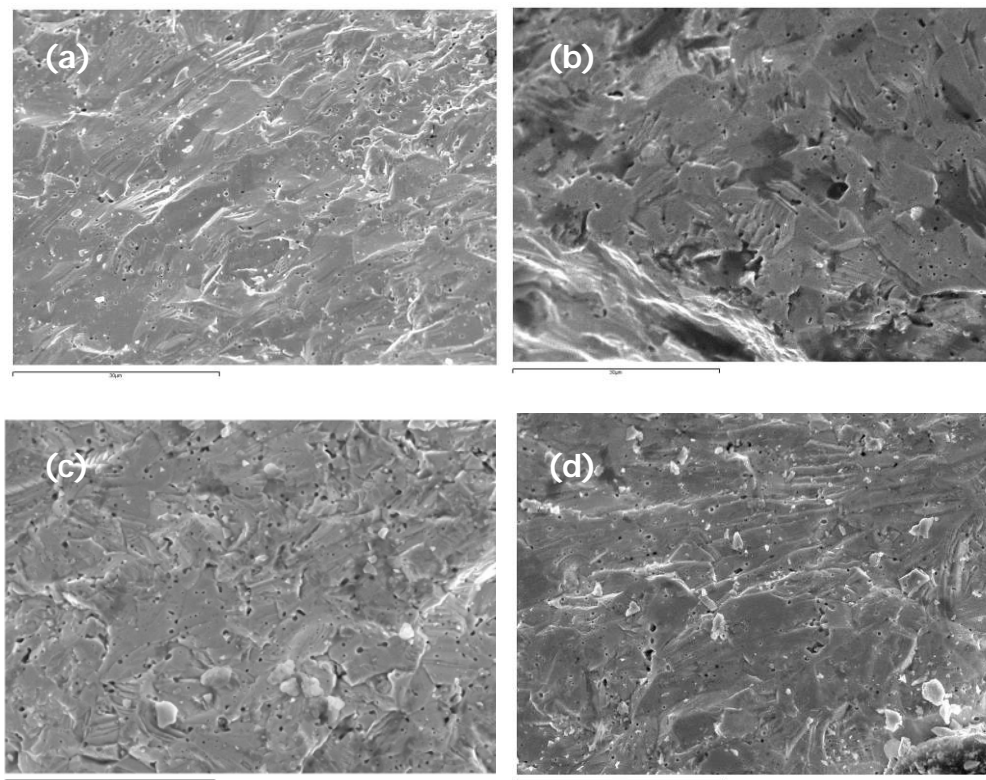


Figura 4.9. Imatges obtingudes en les mesures de SEM. (a) UO_2 inicial; (b) UO_2 al final de l'experiment a pH 11; (c) UO_2 al final de l'experiment a pH 12; (d) UO_2 al final de l'experiment a pH 13. (escala $30\mu\text{m}$).

Mitjançant XPS, s'ha determinat l'estat d'oxidació de l'urani en la superfície, per deconvulació del pic $\text{U}4f_{7/2}$ (De Pablo et al., 1999; Guilbert et al., 2000). Els resultats es mostren a la Figura 4.10. Com es pot veure a pH 11 la superfície del sòlid té un contingut més alt en U(VI) que a pH 12 i 13. En efecte, la superfície del sòlid al final de l'experiment a pH 11 té una composició propera a $\text{UO}_{2.33}$ mentre que a pH 13 la composició és $\text{UO}_{2.07}$.

Assumint que l'alteració de UO_2 en presència de peròxid d'hidrogen ve donada per dues etapes, primer la oxidació del U(IV) a la superfície del sòlid seguit per la dissolució del U(VI) format, els resultats es poden relacionar amb una diferent etapa limitant segons el pH. A pH molt alcalins l'etapa limitant seria l'oxidació mentre que a pH més baixos l'etapa limitant seria la dissolució del U(VI) format a la superfície. Per tant, les concentracions mesurades a pH 11 no serien indicatives de l'alteració de la superfície del sòlid.

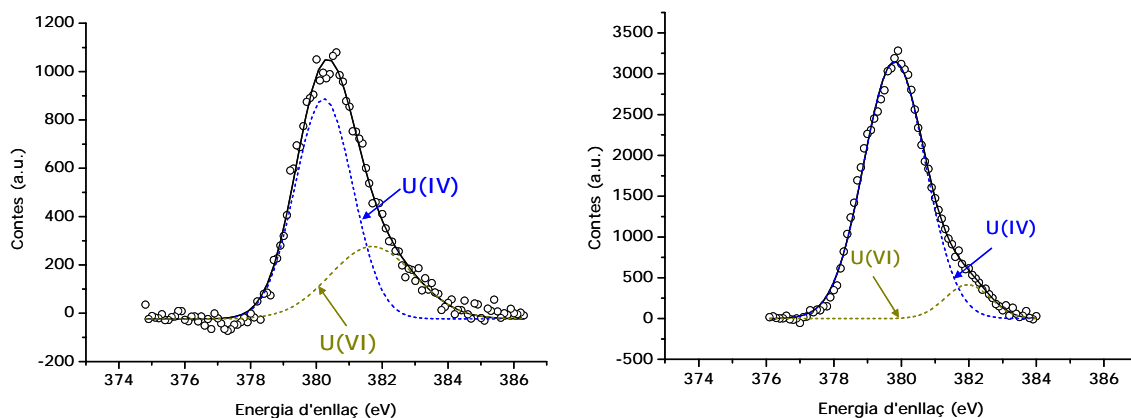


Figura 4.10. Deconvolució del pic $\text{U}4f_{7/2}$ corresponent a la superfície del UO_2 al finalitzar l'experiment realitzat a una concentració de peròxid de hidrogen de $10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ a pH 11 (a) i 13 (b).

Aquests resultats concorden per els obtinguts per Sunder i col·laboradors (2004) que observen que a $\text{pH} > 12$ la relació $\text{U(VI)}/\text{U(IV)}$ és molt baixa. Suggereixen que la descomposició del H_2O_2 tampona el potencial de la superfície fins a un valor suficientment baix perquè no s'oxidi el UO_2 .

4.2.4. Conclusions

S'ha estudiat l'efecte del pH en la dissolució oxidativa del UO_2 en presència de peròxid d'hidrogen ($1.1 \times 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$) a pH hiperalcalí. En el rang de pH estudiat (11-13) s'ha observat que al augmentar el pH disminueix la velocitat d'oxidació. Pel que fa la dissolució, les velocitats a pH 12 i 13 són superiors que la determinada a pH 11.

S'ha caracteritzant el UO_2 després dels experiments. Mitjançant SEM s'ha observat que a pH 12 i 13 la superfície del sòlid està menys atacada que a pH 11. Per altra banda, l'anàlisi per XPS, mostra que a pH 12 i 13 la superfície pràcticament no està oxidada. Això indica que l'etapa limitant en el procés d'alteració del combustible és l'oxidació deguda al peròxid d'hidrogen.

En les primeres hores dels experiments a pH 12 i 13 es va observar com la concentració d'urani augmentava ràpidament fins a concentracions relativament altes. La ràpida dissolució de l'urani es podria explicar per la hidròlisi i formació del $\text{UO}_2(\text{OH})_3^-$ i $\text{UO}_2(\text{OH})_4^{2-}$. Tot i així, en el moment en que les concentracions d'urani eren més altes quedava peròxid a la solució. La formació de complexos d'urani i peròxid facilitaria la dissolució del U(VI) al igual que passa en presència de carbonats a pH neutre.

S'ha observat en tots els experiments la precipitació d'una fase sòlida coincidint amb que pràcticament tot el peròxid havia reaccionat. Els resultats concorden amb la solubilitat de l'uranat de sodi.

Un dels inconvenients dels experiments en estàtic és que s'ha observat la formació de fases secundàries d'urani. Degut a que els resultats obtinguts indiquen que podria precipitar uranat de sodi, s'han realitzat estudis mitjançant un sistema dinàmic amb la finalitat d'evitar la formació d'aquesta fase i poder determinar la velocitat de dissolució del UO_2 en funció de diferents factors, com el pH o la concentració de peròxid de hidrogen.

4.3. Dissolució oxidativa de UO_2 mitjançant un sistema dinàmic

4.3.1. Materials i reactius

En tots els experiments s'ha utilitzat UO_2 no irradiat, subministrat per ENUSA (Empresa Nacional del Uranio, S.A.), molturat i tamisat a una mida de partícula entre 72-250 μm . L'àrea superficial específica es va determinar pel mètode BET i és $0.021 \pm 0.002 \text{ m}^2/\text{g}$. El sòlid es va rentar abans de començar els experiments amb una dissolució de NaHCO_3 $10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ per dissoldre les fases oxidades de la superfície.

Com a agent oxidant s'ha utilitzat el H_2O_2 , preparat a partir d'una solució comercial de H_2O_2 estabilitzat (Merck), amb una concentració del 30%.

Per preparar el medi iònic s'ha utilitzat NaClO_4 i NaOH (lliure de CO_2), de qualitat per anàlisi i subministrats per Scharlau.

Les mostres es filtren amb filtres de xeringa de tefló de 0.22 μm de mida de porus proporcionats per Scharlau.

4.3.2. Metodologia experimental

Mitjançant aquest sistema s'ha estudiat la variació de la velocitat de dissolució del UO_2 en funció de la concentració de peròxid d'hidrogen i del pH.

Els experiments s'han realitzat a 25 ± 1 °C mitjançant el sistema experimental mostrat en la Figura 4.11. Seguint el camí que recórrer la dissolució primer trobem el dipòsit d'alimentació de 1 dm^3 de capacitat, que conté la solució lixiviant i pel qual es fa circular un flux de nitrogen purificat mitjançant una amalgama Hg-Zn en medi àcid per minimitzar les interferències causades per l'oxigen atmosfèric i una trampa de CO_2 .

A continuació, impulsada mitjançant una bomba peristàtica, Gilson, model Minipuls-3, la dissolució es fa circular a través d'una columna d'1 cm de diàmetre de la marca Kontes. Finalment, es recull la mostra per a l'anàlisi posterior de la concentració de urani.

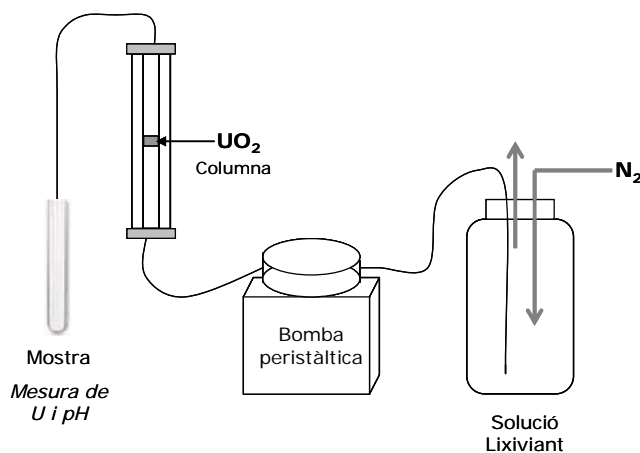


Figura 4.11. Muntatge experimental utilitzat en els experiments realitzats en dinàmic.

La columna d'1 cm de diàmetre és regulable en alçada des de 0 fins a 10 cm. En aquest cas, per minimitzar els processos de difusió s'ha ajustat l'alçada al volum que ocupa aproximadament un gram de UO_2 no irradiat utilitzat en els experiments, que correspon a una espessor d'uns 2-3 mm.

Per evitar la fotodescomposició del peròxid es va cobrir tot el sistema amb paper d'alumini per eliminar la incidència de la llum.

La dissolució llixiviant es preparava cada tres dies. Es va comprovar que durant aquest temps la solució era estable. La preparació es duia a terme seguint el mateix procediment utilitzat per preparar les solucions llixivants en els experiments en batch (apartat 4.2.2).

De forma periòdica es recollia durant un temps cronometrat, alíquotes de la solució a la sortida de la columna, que eren pesades per determinar el cabal exacte de cada mostra. Al igual que en els experiments realitzats de forma estàtica, aquestes mostres líquides eren filtrades amb filtres de tefló de mida de por de $0.22\mu\text{m}$ i acidificades per a l'anàlisi de l'urani en solució per ICP-MS.

La velocitat de dissolució s'ha calculat a partir de la concentració d'urani a l'estat estacionari segons l'equació:

$$\text{Eq. 4.14.} \quad r \text{ (mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}) = \frac{Q(\text{dm}^3 \cdot \text{s}^{-1}) \times [\text{U}] \text{ (mol}\cdot\text{dm}^{-3})}{A_{\text{Sup, Total}} \text{ (m}^2\text{)}}$$

On Q és el cabal en dm^3/s i A_T és l'àrea superficial total en m^2 .

4.3.3. Resultats i discussió

Mitjançant aquesta metodologia experimental s'han realitzat tres sèries d'experiments. A pH 11, 12 i 13 s'ha estudiat el rang de concentracions de peròxid $10^{-4} - 5 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$.

Els experiments s'han realitzat mitjançant un cabal de $0.20 \pm 0.01 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$. Tal i com es mostra a la Figura 4.12, en aquestes condicions, s'ha comprovat que la velocitat de dissolució del UO_2 és independent del cabal ja que la concentració d'urani en l'estat estacionari és inversament proporcional al cabal utilitzat.

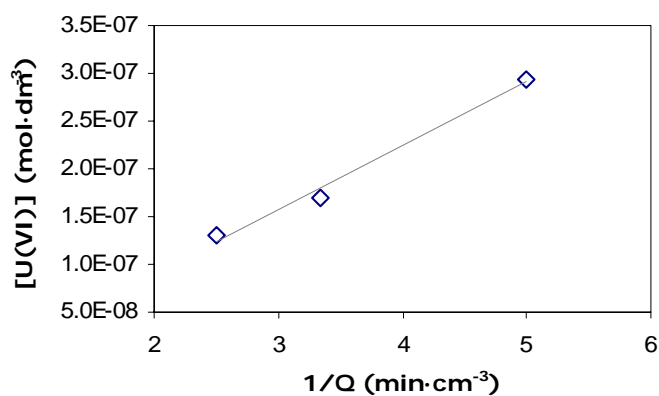


Figura 4.12. Concentració de urani en front la inversa del cabal. Correspon a l'experiment realitzat amb una concentració de $1.1 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ en peròxid d'hidrogen a pH 11.

L'equilibri s'assolia ràpidament (en general en un o dos dies), tot i que els experiments duraven al voltant de dues setmanes. Això va permetre tenir diverses mesures d'urani en l'estat estacionari. Per cada experiment, s'ha fet la mitjana de diverses mesures i els errors associats a les concentracions d'urani a l'equilibri són inferiors al 10%. Es van obtenir concentracions d'urani entre 1×10^{-8} i $2 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$.

A la Figura 4.13 es mostren les velocitats obtingudes en els diferents experiments.

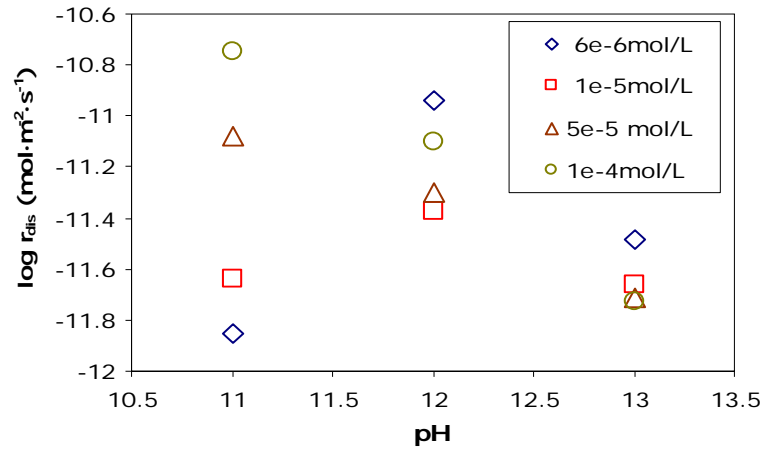


Figura 4.13. Velocitats de dissolució a diferents pH i diferents concentracions de H_2O_2 total.

Al igual que en els experiments en estàtic, s'ha observat un canvi de comportament al passar de pH 11 a $\text{pH} > 12$. A pH 11 la velocitat de dissolució augmenta al augmentar la concentració de H_2O_2 en les condicions estudiades ($[\text{H}_2\text{O}_2] < 1 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$). Aquest comportament és el mateix que el observat a pH inferiors (Clarens et al., 2005; De Pablo et al., 2001). A la Figura 4.14 es pot observar que a aquest pH s'obté una equació en què l'ordre de reacció respecte el peròxid d'hidrogen és 1.

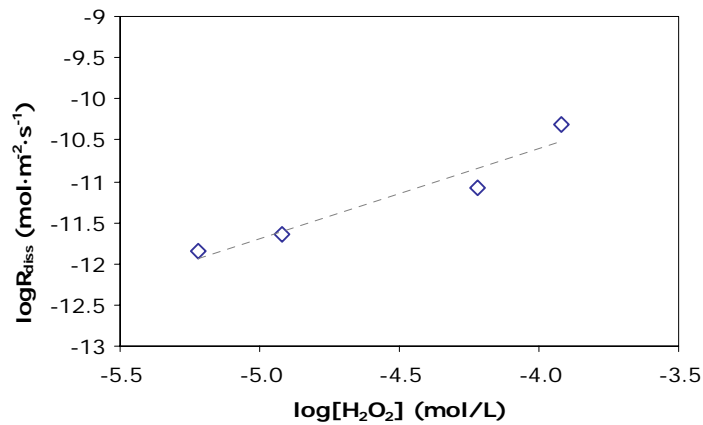


Figura 4.14. Velocitat de dissolució del UO_2 en funció de la $[\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{total}}$ a pH 11.

A pH 11 s'obté la següent equació experimental de velocitat:

$$\text{Eq. 4.15.} \quad \log R_{\text{diss}} \text{ (mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}) = -6(\pm 1) + 1.1(\pm 0.2) \cdot \log[\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{total}}$$

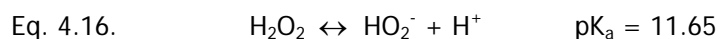
Aquesta equació és molt similar a la obtinguda per De Pablo i col·laboradors (2001) pel mateix rang de concentracions de peròxid d'hidrogen i a pH 6.

A pH 12 i 13 el comportament és molt diferent. Per una banda, a $[H_2O_2] < 1 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ la velocitat de dissolució disminueix al augmentar la concentració de peròxid. Pel contrari, a $[H_2O_2] > 1 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ la velocitat de dissolució disminueix al augmentar al pH i augmenta al augmentar la concentració de peròxid. A pH 13 pràcticament no s'observa variació de la velocitat de dissolució en funció del H_2O_2 . A més les velocitats de dissolució obtingudes són molt baixes.

Cal considerar que a $\text{pH} > 12$ la majoria del peròxid d'hidrogen es troba en forma de HO_2^- . Quan predomina aquesta espècie, l'oxidació de la superfície del UO_2 és més lenta, fet que s'ha observat en els experiments en estàtic. Degut a que l'etapa d'oxidació seria l'etapa limitant de la velocitat, és coherent esperar que la velocitat de dissolució disminueixi ja que dependrà de la quantitat d' $U(VI)$ present a la superfície.

A pH 11 en canvi, el 80% del peròxid es troba en forma H_2O_2 i encara s'observa un comportament similar al de pH inferiors.

Si es té en compte que l'oxidació és només deguda al H_2O_2 , cal interpretar que la velocitat de dissolució dependrà de l'equilibri:



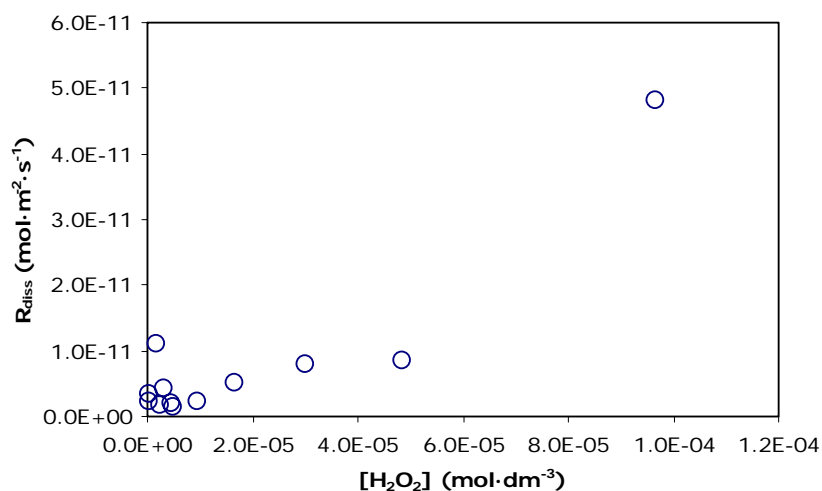
El peròxid d'hidrogen total en solució es trobarà formant dues espècies, la proporció de les quals dependrà del pH. Per una concentració de peròxid d'hidrogen determinada, la concentració d' H_2O_2 disminuirà al augmentar el pH. A pH 13 el 96% del peròxid d'hidrogen es troba en la forma HO_2^- , i a pH 12 el percentatge és d'un 70%.

La Taula 4.5 conté les concentracions de H_2O_2 i HO_2^- en funció del pH i de la concentració total de peròxid d'hidrogen.

Taula 4.5. $[\text{H}_2\text{O}_2]$ i $[\text{HO}_2^-]$ en funció del pH i de la concentració total de peròxid d'hidrogen.

pH	$[\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{total}}$ ($\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$)	$[\text{H}_2\text{O}_2]$ ($\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$)	$[\text{HO}_2^-]$ ($\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$)
11	6.05×10^{-6}	4.84×10^{-6}	1.21×10^{-6}
11	1.21×10^{-5}	9.67×10^{-6}	2.43×10^{-6}
11	6.05×10^{-5}	4.84×10^{-5}	1.21×10^{-5}
11	1.21×10^{-4}	9.67×10^{-5}	2.43×10^{-5}
12	5.90×10^{-6}	1.68×10^{-6}	4.22×10^{-6}
12	1.18×10^{-5}	3.36×10^{-6}	8.44×10^{-6}
12	5.90×10^{-5}	1.68×10^{-5}	4.22×10^{-5}
12	1.06×10^{-6}	3.02×10^{-5}	7.58×10^{-5}
13	6.50×10^{-6}	2.49×10^{-7}	6.25×10^{-6}
13	1.30×10^{-5}	4.98×10^{-7}	1.25×10^{-5}
13	6.50×10^{-5}	2.49×10^{-6}	6.25×10^{-5}
13	1.17×10^{-4}	4.48×10^{-6}	1.13×10^{-4}

Si es representa la velocitat de dissolució en funció de la $[\text{H}_2\text{O}_2]$, es pot observar que per $[\text{H}_2\text{O}_2] < 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$, gairebé no hi ha diferència entre les velocitats de dissolució, que a més són molt baixes.

**Figura 4.15.** Velocitat de dissolució ($\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$) experimental en funció de la $[\text{H}_2\text{O}_2]$.

S'han ajustat les constants i l'ordre parcial de la reacció respecte el protó i les dues espècies de peròxid. Per explicar les dades es va plantejar inicialment l'equació següent:

$$\text{Eq. 4.17.} \quad R_{\text{diss}} = k_0 \cdot \log[\text{H}^+]^n \cdot [\text{H}_2\text{O}_2]^m \cdot [\text{HO}_2^-]^p$$

Eq. 4.18. $\log R_{\text{diss}} = \log k_0 + n \cdot \log[H^+] + m \cdot \log[H_2O_2] + p \cdot \log[HO_2^-]$

Amb aquesta equació es volia estudiar la influència de cada paràmetre (H_2O_2 , H_2O^- , pH) en la velocitat de dissolució del UO_2 .

S'han intentat ajustar les velocitats de dissolució obtingudes tenint en compte els diferents paràmetres de forma individual i conjuntament. S'ha arribat a la conclusió que l'únic paràmetre que afecta a la velocitat de dissolució és la concentració de H_2O_2 , que seria l'espècie responsable de la oxidació del UO_2 . Pel que fa el pH, podria afectar a la dissolució del U(VI) des del punt de vista de l'especiació. Entre pH 11 i 13, però, l'especiació de l'urani pràcticament no varia amb el pH i per tant és lògic que no tingui influència en la velocitat de dissolució.

El millor ajust obtingut correspon a l'equació:

Eq. 4.19. $\log R_{\text{diss}} = -9.6(\pm 0.76) + 0.32(\pm 0.14) \cdot \log[H_2O_2]$

L'ordre parcial respecte el peròxid d'hidrogen és inferior a 1. Un ordre parcial de reacció és indicatiu segons Stumm, (1981) que el procés que controla la velocitat de dissolució és la transferència electrònica en la superfície. Això concordaria amb els resultats obtinguts en els experiments en estàtic, a pH 12 i 13, en els que s'ha conclòs que l'oxidació del UO_2 és l'etapa que limitant de la dissolució oxidativa.

A la Figura 4.16 es comparen les velocitats de dissolució calculades a partir de la Eq. 4.19 amb les experimentals.

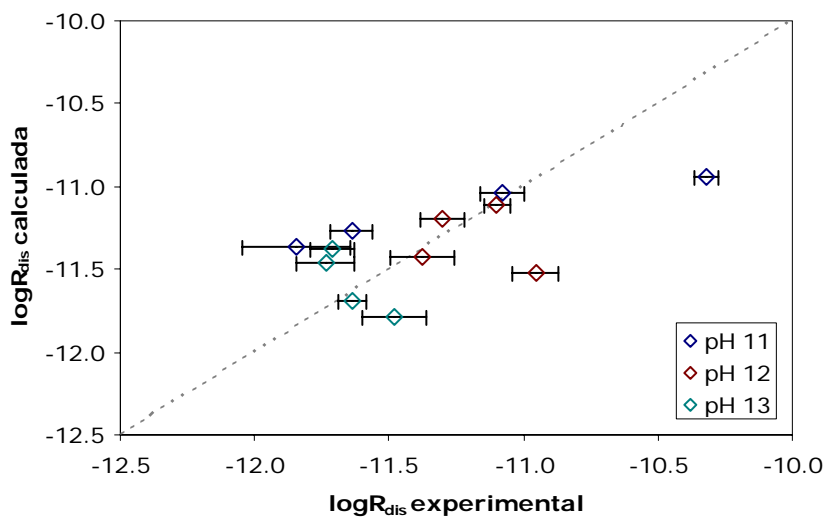


Figura 4.16. Comparació de les velocitats de dissolució experimentals amb les calculades a partir del model.

A la Taula 4.6 es comparen les velocitats de dissolució obtingudes en els experiments en dinàmic per una concentració de peròxid total $10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ amb les obtingudes en els experiments en estàtic.

Taula 4.6. Comparació de les velocitats de dissolució obtingudes en els experiments en batch i en els experiments realitzats en continu.

pH	$\log r_{\text{diss}}$ (batch) ($\text{mol}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$)	$\log r_{\text{diss}}$ (dinàmic) ($\text{mol}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$)
11	-9.97	-10.31 ± 0.06
12	-8.32	-11.04 ± 0.02
13	-8.77	-11.73 ± 0.04

Es pot veure que les velocitats de dissolució obtingudes en els experiments en estàtic són més altes que les obtingudes amb els experiments en dinàmic. A més, no s'observa el mateix comportament en funció del pH. Cal tenir en compte, que les velocitats obtingudes en els experiments en estàtic corresponen a velocitats de dissolució inicials i s'ha realitzat un càlcul estimatiu, mentre que amb els experiments en columna les velocitats s'han determinat a l'estat estacionari.

4.3.4. Conclusions

S'ha observat un canvi de comportament en augmentar el pH, probablement a causa de les propietats àcid-base del peròxid d'hidrogen. A pH 11, s'observa un comportament similar al observat en altres estudis realitzats a pH inferiors. A pH 13, en canvi, s'observa que la velocitat de dissolució disminueix en augmentar la concentració de peròxid, tot i que la variació de la velocitat és molt baixa. A aquest pH pràcticament tot el peròxid es troba en forma HO_2^- .

Per $[\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{total}} > 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ la velocitat de dissolució disminueix al augmentar el pH. A concentracions més baixes però la velocitat de dissolució no segueix una tendència clara.

S'ha proposat una equació de velocitat experimental, per explicar les velocitats determinades en funció de la concentració de peròxid de hidrogen en el rang de pH 11-13. Amb aquesta equació s'intenta explicar el canvi de comportament a $\text{pH} > 12$ basant-se en l'efecte que té l'equilibri àcid-base del peròxid d'hidrogen en aquests pH. L'equació proposada (Eq. 4.19) és vàlida per concentracions de peròxid de hidrogen total inferiors a $10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$.

4.4. Solubilitat de $\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7$ en presència de H_2O_2

L'objectiu d'aquest experiment és veure la influència del peròxid d'hidrogen en la solubilitat del U(VI) en medi hiperalcalí. En un sistema simple ($\text{NaOH}/\text{H}_2\text{O}$), les fases que controlen la solubilitat del U(VI) són els uranats de sodi. Per aquest motiu, es van dur a terme aquests experiments utilitzant uranat de sodi sintetitzat al laboratori.

4.4.1. Materials i reactius

L'uranat de sodi es va sintetitzar a partir de $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ subministrat per Panreac. Per preparar el medi iònic s'ha utilitzat NaClO_4 i NaOH (lliure de CO_2). Tots els reactius utilitzats són de qualitat per anàlisi i, excepte el peròxid d'hidrogen que és Merck, han estat subministrats per Scharlau.

4.4.1.1. Síntesi de l'uranat de sodi

El $\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7$ es va preparar a la cambra de guants sota atmosfera de N_2 , segons el procediment reportat per Yamamura i col·laboradors (1998). Es van dissoldre 11g de $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en 400 cm^3 d'aigua bullida, i es va afegir un excés de NaOH 10 $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ (12 cm^3). La solució es va deixar agitar durant 10 dies a temperatura ambient. Es va separar el sobrenedant, es va netejar la fase sòlida amb NaOH 0.01 $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ i es va filtrar i assecar durant uns dies a la cambra de guants. Després es va guardar en un dessecador de buit durant una setmana.

El sòlid preparat en aquestes condicions hauria de ser amorf $\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7$ (Yamamura et al., 1998). L'espectre de difracció de raigs-X (Figura 4.17) confirma la formació d'aquesta fase.

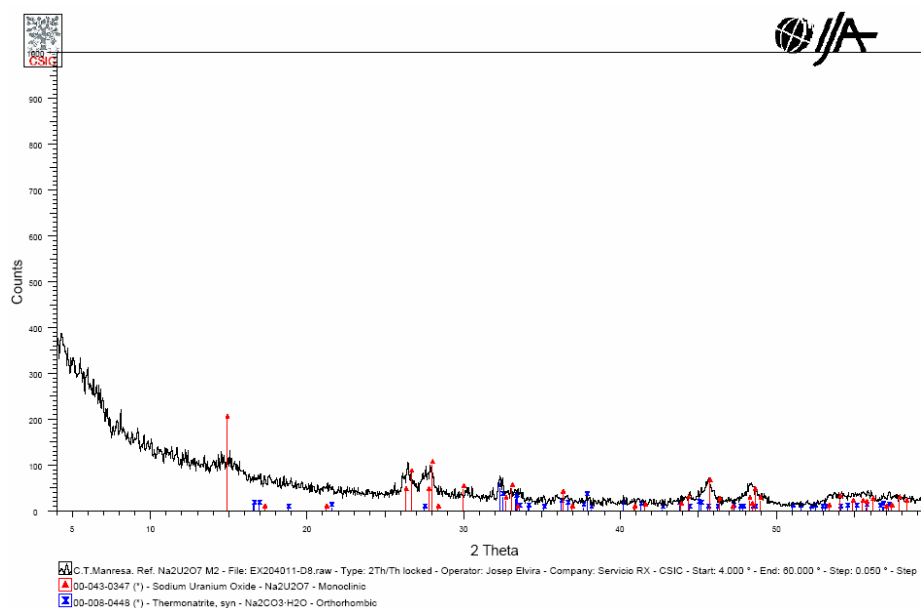


Figura 4.17. Espectre de difracció de raigs-X de l'uranat de sodi.

4.4.2. Metodologia experimental

Els experiments es van realitzar en una cambra de guants en atmosfera de N_2 . Es va estudiar la solubilitat del $\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7$ a pH 12 a dos concentracions diferents de peròxid d'hidrogen i sense. A més, es va fer un blanc sense sòlid per seguir l'estabilitat del peròxid d'hidrogen.

Les dissolucions lixiviantes es van preparar a la cambra de guants a partir d'aigua bullida, NaOH concentrat lliure de carbonats, NaClO_4 i H_2O_2 . Contenen $0.01 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ de NaOH i $0.09 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ de NaClO_4 , per obtenir una força iònica de $0.1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$.

Es van pesar 0.2g de sòlid i es van posar en contacte amb 100cm^3 de la solució corresponent. A la Taula 4.7 es mostren les condicions dels experiments.

Taula 4.7. Condicions dels experiments.

Experiment	$\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7$ (g)	$[\text{H}_2\text{O}_2]_0$ ($\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$)
A	0.2	0
B	0.2	1×10^{-4}
C	0.2	1×10^{-2}
D	0	1×10^{-4}

Es va extreure mostra al llarg del temps. Les mostres es filtraven amb filtres de nylon de $0.22 \mu\text{m}$ de mida de por. Tot seguit, una part s'utilitzava per a analitzar el peròxid per quimioluminiscència i l'altra part s'acidificava amb HClO_4 i es guardava a 4°C fins al seu anàlisi per ICP-MS.

L'anàlisi de peròxid es va realitzar utilitzant les mateixes condicions que en els experiments en batch, i s'han descrit a l'apartat 4.2.2.

4.4.3. Resultats i discussió

Es va mesurar el peròxid d'hidrogen i l'urani al llarg del temps. A la Figura 4.18 es mostra l'evolució de la $[\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{total}}$ en els experiments.

Com es pot observar, en l'experiment B, el peròxid es va degradant i al cap d'una setmana n'ha desaparegut el 98%. Si es compara amb el blanc (experiment D), que inicialment tenia la mateixa concentració, al cap de una setmana ha desaparegut aproximadament un 30% del peròxid. Això indica, que el fet de estar en contacte amb el sòlid el peròxid reacciona o es descompon més ràpidament. En l'experiment C, el peròxid d'hidrogen també desapareix amb el temps, però aparentment a una velocitat més lenta que en l'experiment B, quedant una concentració de $3\times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ (un 70%) del H_2O_2 en la solució al cap de 1 setmana.

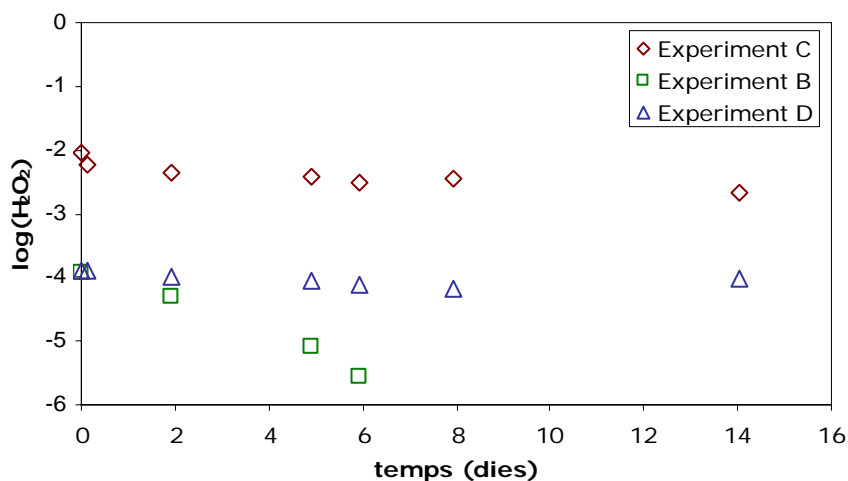


Figura 4.18. Evolució de la $[H_2O_2]_{total}$ amb el temps.

En la dissolució C es va observar que amb poques hores de posar en contacte el sòlid amb la dissolució lixiviant, la solució es va tornar d'un color groc ataronjat intens, mentre que a la resta d'experiments no es va apreciar cap canvi (Figura 4.19).

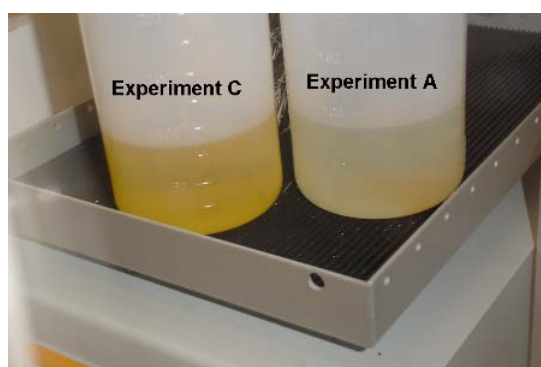


Figura 4.19. Comparació dels experiments A i C, pel que fa el color de la dissolució.

A més, es va poder veure com el sòlid canviava de color, passant d'un taronja a un color més granatós. Al final de l'experiment el sòlid es va filtrar, es va deixar assecar en un dessecador de buit i es va caracteritzar per difracció de raigs-X.

A la Figura 4.20 es mostra l'evolució de la $[U(VI)]$ en els experiments A, B i C, al llarg del temps.

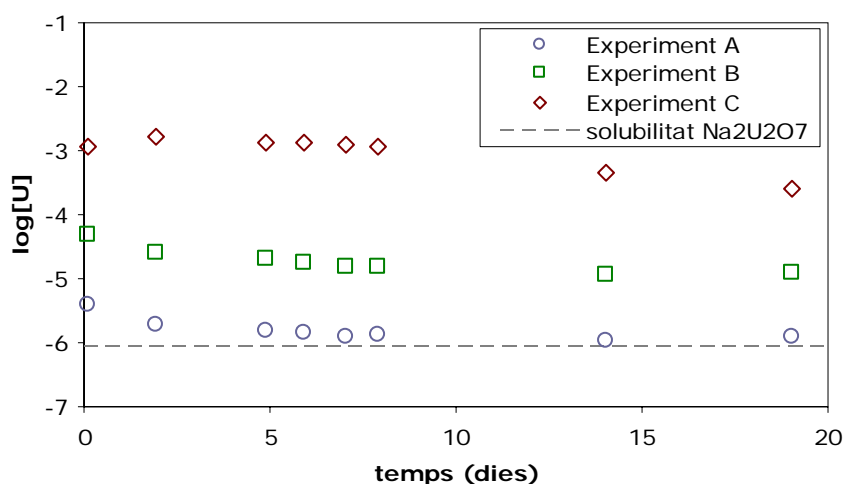


Figura 4.20. Evolució de la concentració d'urani al llarg del temps.

La línia discontinua representa la solubilitat del $\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7$ a pH 12 i força iònica $0.1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$, tenint en compte la constant donada per Yamamura i col·laboradors (1998), que és la utilitzada en el apartat 4.2.

La solubilitat de l'uranat de sodi augmenta uns tres ordres de magnitud en presència d'una concentració molt alta de peròxid d'hidrogen (experiment C). A concentració menor (experiment B), la solubilitat també augmenta, tot i que només un ordre de magnitud. La disminució progressiva que s'observa en els experiments B i C pot ser deguda a que la concentració de H_2O_2 en solució va disminuint degut a la seva descomposició. En l'experiment que no conté peròxid (experiment A), la concentració d'urani coincideix amb la solubilitat teòrica de l'uranat de sodi i en pocs dies es pot considerar que ha arribat a l'equilibri.

L'augment de la concentració d'urani en presència de peròxid pot ser degut a la formació d'algun complex $\text{U(VI)-H}_2\text{O}_2$. Tal com s'ha comentat en la introducció, la formació d'aquests complexos es troba descrita a la bibliografia, tot i que són poques les dades existents (Bhattacharjee et al., 1997; Goff et al., 2008; Moskvín, 1968; Sailaja et al., 2003).

Pel que fa el sòlid de l'experiment C, es va caracteritzar per difracció de raigs-X, junt amb el sòlid de l'experiment A. A la Figura 4.21 es mostren els espectres obtinguts.

de sodi ($\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7$) que era el sòlid de partida. Tot i així, sembla que després d'haver estat en contacte amb una dissolució durant els experiments els sòlid s'ha tornat més cristal·lí que el inicial (veure Figura 4.17). Tal com s'ha comentat, en l'experiment C es va observar un canvi de color del sòlid. L'espectre de raigs-X es diferent que el de l'experiment A, indicant que realment s'ha format una fase sòlida diferent. Aquesta fase és amorfa i no ha estat possible identificar-la. Podria tractar-se d'un peroxouranat de sodi, ja que s'ha format en l'experiment en que la

concentració de peròxid era més alta. S'han descrit diversos peroxouranats com el $\text{Na}_4[\text{UO}_2(\text{O}_2)_3]$ (Alcock, 1968), però no s'ha trobat cap constant de formació a la bibliografia.

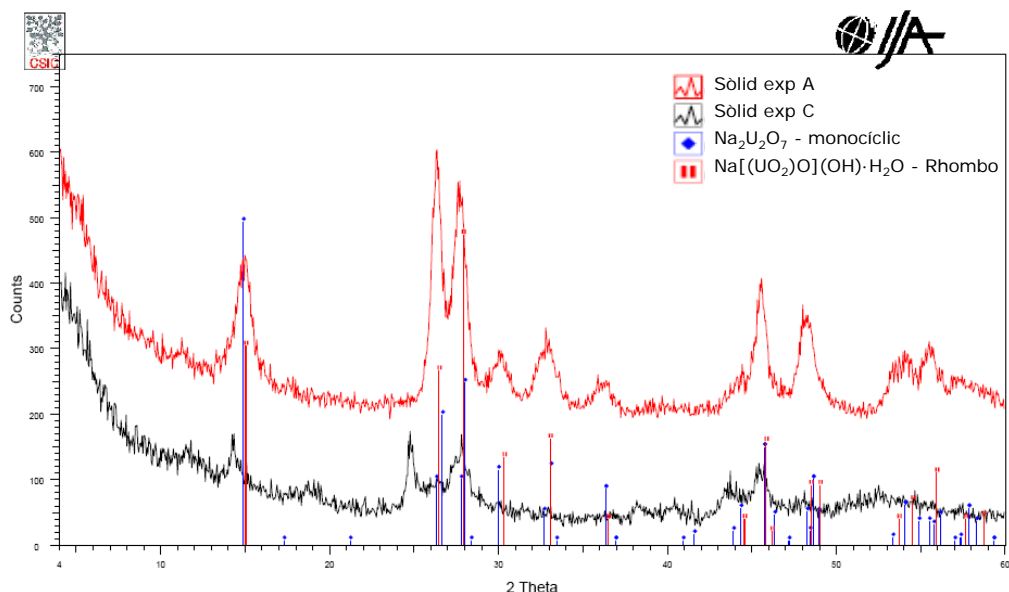


Figura 4.21. Espectres de difracció de raigs-X dels sòlids corresponents al experiment A i al experiment C.

Es pot observar que en l'experiment A (espectre vermell) s'ha identificat el sòlid com a un uranat

4.4.4. Conclusions

La presència de peròxid d'hidrogen altera significativament la solubilitat de l'uranat de sodi ($\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7$). La $[\text{U(VI)}]$ augmenta en presència de peròxid d'hidrogen, ja que l'especiació aquosa canvia, fet que es veu il·lustrat per un canvi important del color de la solució, passant de no tenir color a adquirir un color groc-ataronjat. Aquest canvi d'especiació es deu a la complexació del UO_2^{2+} amb el H_2O_2 .

S'ha observat la formació d'una nova fase a concentracions elevades de peròxid. Aquesta fase podria tractar-se d'un peroxouranat de sodi, però no ha pogut ser identificada.

Aquests resultats reflecteixen la importància de conèixer com el peròxid d'hidrogen afecta a la química del U(VI) a pH hiperalcalí. En l'apartat següent (apartat 4.5) s'ha estudiat la complexació entre el U(VI) i el peròxid d'hidrogen a pH 12 mitjançant tècniques espectroscòpiques i espectromètriques.

4.5. Estudi de l'especiació d'U(VI) en medis hiperalcalins i en presència de H_2O_2

Per tal de estudiar l'especiació del U(VI) a pH hiperalcalins amb i sense peròxid d'hidrogen, s'han utilitzat diverses tècniques espectroscòpiques.

Cadascuna d'elles aporta diferent informació sobre l'especiació de l'urani. La primera tècnica utilitzada és el TRLFS (descrita en el capítol 3) ja que és una tècnica molt específica per l'estudi d'especiació d'U(VI). L'Espectrometria de masses per amb electrospray (ESI-MS) s'ha començat a aplicar en els últims anys a l'estudi de l'especiació d'urani, i s'ha escollit amb l'objectiu de trobar evidències de la formació de peroxocomplexes d'uranil. Finalment, mitjançant espectroscòpia UV-visible, es vol intentar determinar l'estequiometria d'aquests complexos.

4.5.1. Materials i reactius

S'ha utilitzat $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Panreac) per preparar l'estoc de $\text{UO}_2(\text{ClO}_4)_2$ (utilitzat en el TRLFS) i les dissolucions analitzades per ESI-MS i UV-visible.

Per basificar s'ha utilitzat NaOH (Scharlau), en la tècnica TRLFS, o Hidròxid de Tetrametilamoni pentahidratat (TMAH) en les altres tècniques. El TMAH (Fluka) permet treballar a concentracions altes d'urani sense que aquest precipiti (Clark et al., 1999).

El peròxid d'hidrogen (30%) i el HClO_4 han estat proporcionats per Merck i el NaClO_4 ha estat subministrat per Scharlau.

4.5.2. Espectroscòpia de Fluorescència Làser Resolta en el Temps (TRLFS)

El TRLFS és una tècnica molt utilitzada per estudiar l'especiació d'urani. Aquesta tècnica s'ha utilitzat per estudiar un gran nombre de complexos d'U(VI) i permet establir el nombre d'espècies d'uranil presents en una solució i el temps de vida d'aquestes. D'aquesta manera es poden identificar les espècies mitjançant el seu temps de vida i el seu espectre.

A pH hiperalcalí, però, les espècies d'urani presenten una fluorescència molt dèbil i fins i tot inexistent (Eliet et al., 1995; Kitamura et al., 1998). Per aquest motiu, s'han realitzat mesures a baixa temperatura, ja que en aquestes condicions la fluorescència i el temps de vida augmenten.

4.5.2.1. Preparació de les solucions

Les dissolucions es van preparar a la cambra de guants, sota nitrogen, per tal d'evitar al màxim l'entrada de CO₂. Es va utilitzar aigua bullida i es van preparar en medi iònic controlat (0.1 mol·dm⁻³) mitjançant l'addició de NaClO₄. Com a font d'urani es va partir d'una dissolució de perclorat d'uranil.

La composició de les dissolucions preparades es mostra a la Taula 4.8:

Taula 4.8. Composició química de les solucions utilitzades en els experiments TRIFS.

pH	[U(VI)] (mol·dm ⁻³)	[H ₂ O ₂] _{total} (mol·dm ⁻³)	[NaOH] (mol·dm ⁻³)	[NaClO ₄] (mol·dm ⁻³)
11	6.6x10 ⁻⁵	0	0.001	0.099
11	6.6x10 ⁻⁵	1x10 ⁻⁴	0.001	0.099
12	6.6x10 ⁻⁵	0	0.01	0.09
12	6.6x10 ⁻⁵	1x10 ⁻⁴	0.01	0.09
12	1.5x10 ⁻⁵	1x10 ⁻⁴ – 5x10 ⁻⁶	0.01	0.09
13	6.6x10 ⁻⁵	0	0.1	0

4.5.2.2. Mesures a temperatura ambient

Pel que fa l'adquisició dels espectres, es van utilitzar els paràmetres de detecció indicats en la Taula 4.9.

Taula 4.9. Paràmetres d'adquisició utilitzats.

pH	t _{inicial}	t _{final}	Increment de retard (DI)	Amplada de finestra (ΔT)	Slit
11	0.1 μs	3.6 μs	0.1 μs	100 ns	200 μm
12	0.1 μs	1.6 μs	0.05 μs	100 ns	200 μm
13	0.1 μs	1.6 μs	0.05 μs	100 ns	200 μm

Es va observar que, a pH alcalins, l'urani té una fluorescència molt dèbil. A pH 13 no s'observa cap mena de senyal, i a pH 11 i 12 l'espectre obtingut té una molt mala resolució de pics, i la fluorescència desapareix molt ràpidament.

A continuació es mostren els espectres de dues solucions d'urani (6.6x10⁻⁵ mol·dm⁻³) una pH 11 i l'altra a pH12 (Figura 4.22).

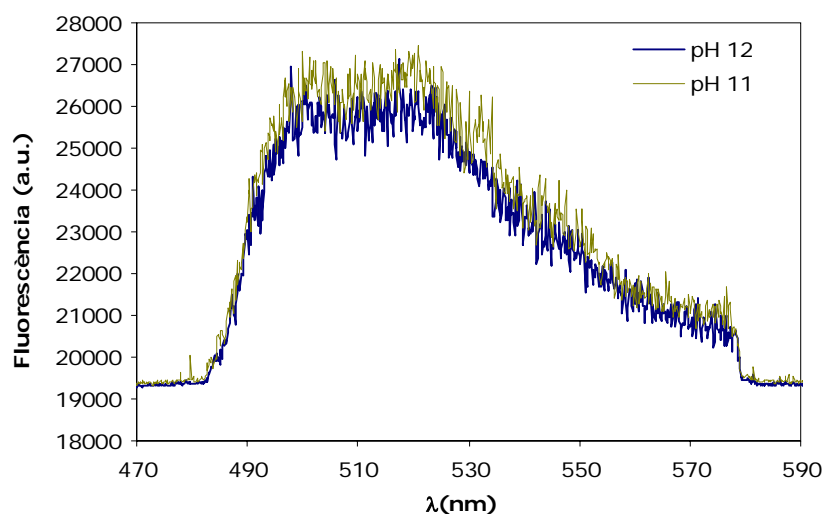


Figura 4.22. Espectres de dues solucions d'urani ($6.6 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$) una pH 11 i l'altra a pH 12.

A la Taula 4.10 es mostren els resultats obtinguts al fer l'ajust a una funció de decaïment exponencial.

Eq. 4.20.
$$I_f(t) = A_0 + \sum A_i \exp\left(\frac{-t}{\tau_i}\right)$$

Taula 4.10. Resultats obtinguts en l'ajust de TRLFS de dues solucions d'U(VI) $6.6 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ a pH 11 i a pH 12.

	A_1	τ_1 (μs)	A_2	τ_2 (μs)
pH 11	7579 ± 207	0.129 ± 0.006	18521 ± 155	1.10 ± 0.02
pH 12	8374 ± 57	0.276 ± 0.003	-	-

Cal tenir en compte que la temperatura pot afectar als temps de vida i per tant es poden esperar petites diferències entre mesures realitzades en dies diferents.

A pH 12 s'obté una sola espècie amb un temps de vida molt curt. A pH 11, en canvi s'obtenen dues espècies. Una d'elles, sembla tenir el mateix temps de vida que la obtinguda a pH 12, i l'altre tindria un temps de vida més llarg.

A pH 11 i a concentracions relativament altes d'U(VI) es comença a formar l'espècie polinuclear $[(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_7]^-$ (1.4%), a la qual se li podria assignar τ_2 . Eliet i col·laboradors (1995) van arribar a aquesta mateixa conclusió.

A pH 13 l'espècie majoritària és el $\text{UO}_2(\text{OH})_4^{2-}$. Al no observar fluorescència en aquest pH, es considera que aquesta espècie no es fluorescent. Això vol dir, que a pH 12, la fluorescència prové del $\text{UO}_2(\text{OH})_3^-$, que és la segona espècie majoritària després del $\text{UO}_2(\text{OH})_4^{2-}$.

Quan es van mesurar les solucions que contenien peròxid d'hidrogen es va observar un decreixement important de la fluorescència. A la Figura 4.23 es mostren els espectres obtinguts de tres dissolucions que contenien una $[\text{U(VI)}] = 1.5 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ a pH 12, una sense peròxid d'hidrogen i les altres dues amb concentracions diferents d' H_2O_2 .

Es va pensar en la possibilitat de que aquesta disminució de la fluorescència fos deguda a la formació d'un complex d'urani i peròxid no fluorescent. Per això es van realitzar més experiments, que es discutiran a l'apartat 4.5.2.4.

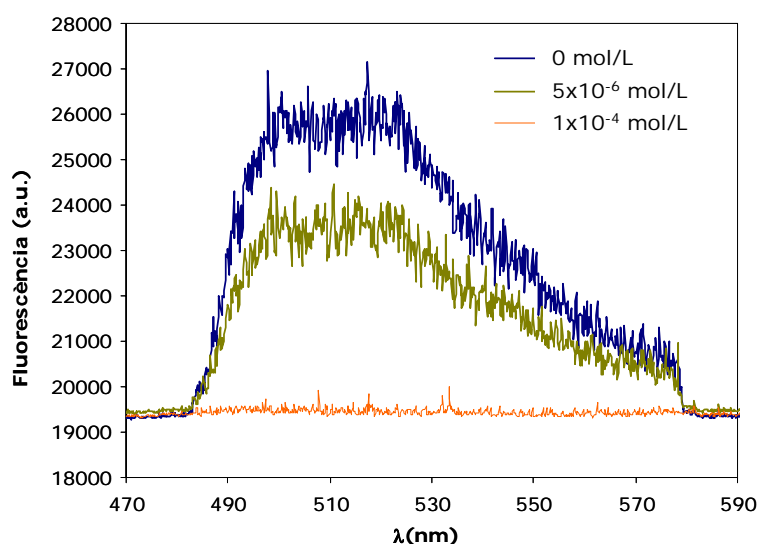


Figura 4.23. Espectres obtinguts de 3 solucions d'U(VI) $1.5 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ a pH 12, amb diferents concentracions d' H_2O_2 .

4.5.2.3. Experiments realitzats al FZD. Mesures a baixa temperatura

Degut a la dèbil fluorescència observada a temperatura ambient, es va pensar en realitzar les mesures a baixa temperatura, ja que s'ha reportat a la bibliografia que espècies com el $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$ (Wang et al., 2005b; Wang et al., 2004) i silicats d'uranil (Wang et al., 2005a) que no són fluorescents a temperatura ambient, sí que tenen fluorescència a baixa temperatura. Aquest comportament també s'ha observat per alguns hidròxids d'uranil (Kitamura et al., 1998).

Els experiments a baixa temperatura es van realitzar al Forschungszentrum Dresden-Rossendorf (FZD; Dresden, (Alemanya)). Les mesures es van dur a terme a temperatura ambient i a baixa temperatura, per poder fer una millor comparació, ja que l'equip utilitzat al FZD és diferent al utilitzat per les altres mesures (descriu al capítol 3).

Les mostres també es van preparar a la cambra de guants. En aquest cas la les dissolucions tenien una força iònica $0.01 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$, que és la corresponent a una dissolució de $\text{NaOH } 0.01 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ i pH 12. La seva composició i els paràmetres de detecció es mostren a la Taula 4.11.

Taula 4.11. Composició de les mostres i paràmetres de detecció utilitzats.

Mostra	Temp.	$[\text{U(VI)}]$ ($\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$)	$[\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{total}}$ ($\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$)	t_{inicial}	t_{final}	Increment de retard (DI)
FZD-A	t.a.	5×10^{-6}	0	$0.03 \mu\text{s}$	$2.53 \mu\text{s}$	$0.1 \mu\text{s}$
FZD-B	t.a.	5×10^{-6}	1×10^{-5}	$0.03 \mu\text{s}$	$2.53 \mu\text{s}$	$0.1 \mu\text{s}$
FZD-A	~40k	5×10^{-6}	0	$0.03 \mu\text{s}$	$150 \mu\text{s}$	$5 \mu\text{s}$
FZD-B	~40k	5×10^{-6}	1×10^{-5}	$0.03 \mu\text{s}$	$150 \mu\text{s}$	$5 \mu\text{s}$

Com es pot veure es van preparar dues mostres, una no contenia peròxid d'hidrogen (FZD-A) i l'altre sí (FZD-B). Les dues mostres es van mesurar a temperatura ambient i a baixa temperatura.

Per mesurar les mostres a baixa temperatura és necessari un criòstat. A dins es col·loca la mostra prèviament congelada amb N_2 líquid i es refreda ràpidament mitjançant el buit. El làser arriba a la mostra i es recull la fluorescència mitjançant una fibra òptica (Figura 4.24).

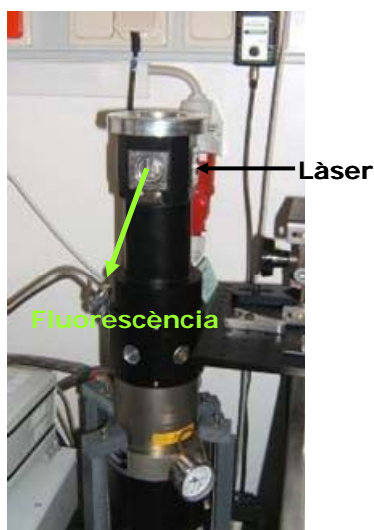


Figura 4.24. Fotografia del criòstat utilitzat per realitzar les mesures a baixa temperatura.

A la Figura 4.25 es mostren els espectres obtinguts per les dues solucions (FZD-A i FZD-B) a temperatura ambient (Figura 4.25a) i a baixa temperatura (Figura 4.25b).

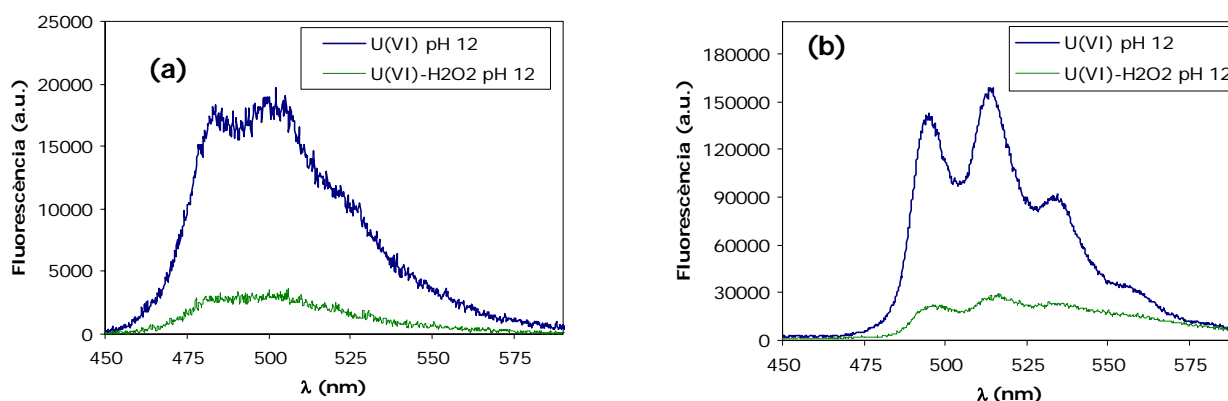


Figura 4.25. Espectres de dues dissolucions d'urani (5×10^{-6}) a pH 12, sense i amb peròxid d'hidrogen (1×10^{-5} mol·dm⁻³). (a) mesures a temperatura ambient; (b) mesures realitzades a ~40K.

A la Figura 4.26 es comparen els TRLFS per la dissolució A a temperatura ambient i a baixa temperatura. Al igual que en la Figura 4.25, s'observa una intensitat molt més elevada en les mesures a baixa temperatura i una millor resolució dels espectres.

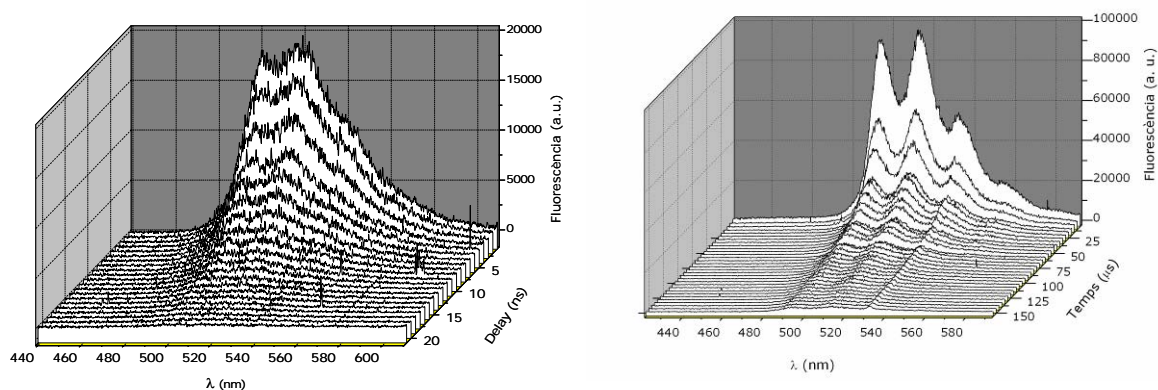


Figura 4.26. TRLFS d'una solució d'U(VI) 5×10^{-6} mol·dm⁻³ a pH 12 mesurada a temperatura ambient (a) i a baixa temperatura (b).

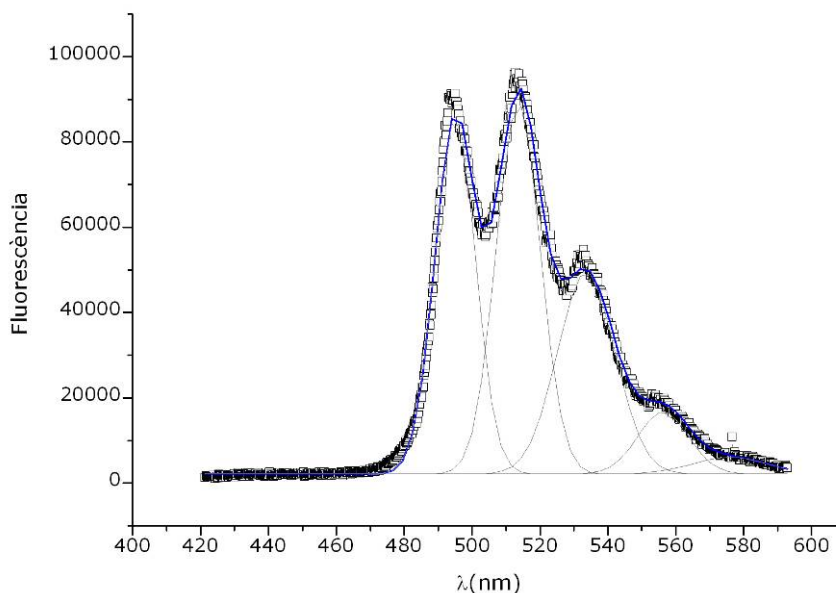
Es va realitzar el l'ajust per mínims quadrats de les corbes de decaïment per obtenir el n^o d'espècies i el seu temps de vida (Taula 4.12).

Taula 4.12. Temps de vida obtinguts en fer l'ajust per mínims quadrats a les corbes de decaïment obtingudes en les mesures realitzades al FZD.

Mostra	Condicions de la mesura	τ_1 (μs)	τ_2 (μs)
FZD-A	t.a.	0.447 ± 0.006	-
FZD-A	~40K	5.9 ± 0.4	51 ± 3
FZD-B	t.a.	0.45 ± 0.01	-
FZD-B	~40K	5.1 ± 0.2	44 ± 2

Com es pot veure, els resultats obtinguts per les mesures a baixa temperatura indiquen la presència de dues espècies. A pH 12 coexisteixen el $\text{UO}_2(\text{OH})_3^-$ i el $\text{UO}_2(\text{OH})_4^{2-}$. Mentre que aquesta última espècie no presenta fluorescència a temperatura ambient, sembla que sí que és fluorescent a baixa temperatura com passa amb el $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_4^{2-}$. Per tant, s'ha assignat el temps de vida curt ($\sim 5\mu\text{s}$) al $\text{UO}_2(\text{OH})_4^{2-}$ i el llarg ($\sim 50\mu\text{s}$) al $\text{UO}_2(\text{OH})_3^-$ que sí que presenta fluorescència a temperatura ambient.

S'ha fet una estimació de les longituds d'ona màximes mitjançant el software OriginPro7, considerant pics gaussians (Figura 4.27).

**Figura 4.27.** Espectre de la dissolució FZD-A a 40K i ajust de cada pic a una funció gaussiana.

A la Taula 4.13 es mostren les longitud d'ona màximes per cada experiment.

Taula 4.13. Longitud d'ona màximes per les dues mostres mesurades a temperatura ambient i a baixa temperatura.

mostra		Pic 1 (nm)	Pic 2 (nm)	Pic 3 (nm)	Pic 4 (nm)
FZD-A	t.a.	500.4	520.7	541.5	562.7
FZD-A	~40K	495.0	513.6	533.6	556.3
FZD-B	t.a	500.2	520.4	541.0	562.3
FZD-B	~40K	495.2	513.6	532.8	555.6

Es pot observar que al baixar la temperatura, les longituds d'ona es desplacen cap a l'esquerra. Pel que fa a baixa temperatura, sembla que les dues espècies tenen els mateixos màxims, ja que no s'observa cap desplaçament dels pics al llarg del temps.

A la Taula 4.14 es comparen els resultats obtinguts amb les dades trobades a la bibliografia.

Taula 4.14. Temps de vida i longituds d'ona màxima per les espècies d'urani a pH alcalí.

Espècie	Temp.	pH	I (M)	[U] (mol·dm ⁻³)	λ (nm)	τ (μs)	Referència
UO ₂ ²⁺	t.a.	1	0.1	4x10 ⁻⁴	487-510-533-560	2	(Moulin et al., 1995)
UO ₂ (OH) ₃ ⁻	t.a.	11	-	5x1x10 ⁻⁵	506-524-555-568*	0.3	(Eliet et al., 1995)
UO ₂ (OH) ₃ ⁻	77K	12.3	1	1x10 ⁻⁵	491-513-532-556*	110	(Kitamura et al., 1998)
UO ₂ (OH) ₄ ⁻²	77K	14	1	1x10 ⁻⁴	494-513-535-559*	85	(Kitamura et al., 1998)
UO ₂ (OH) ₃ ⁻	t.a	12	0.1	6.6x10 ⁻⁵	499-520-540-565	0.28	Aquest treball
UO ₂ (OH) ₃ ⁻	t.a.	12	0.01	1x10 ⁻⁵	500-521-541-563	0.45	Aquest treball
UO ₂ (OH) ₃ ⁻	~40K	12	0.01	1x10 ⁻⁵	495-514-534-556	51	Aquest treball
UO ₂ (OH) ₄ ⁻²	~40K	12	0.01	1x10 ⁻⁵	495-514-534-556	5.9	Aquest treball

*longituds d'ona aproximades

Pel que fa l'espècie UO₂(OH)₃⁻, i les mesures a temperatura ambient, el temps de vida és similar als resultats de Eliet i col·laboradors(1995).

Al realitzar les mesures a baixa temperatura, el temps de vida d'aquesta espècie augmenta considerablement. Per altra banda, les longitud d'ona màximes disminueixen. Aquestes són molt semblants a les reportades per Kitamura i col·laboradors(1998).

En les mesures realitzades a baixa temperatura, s'han obtingut dos temps de vida assignats a dues espècies, tal i com ja s'ha comentat. Kitamura i col·laboradors (1998), però, suggereixen només una única espècie a pH 12 amb un temps de vida superior al obtingut en aquest treball per l'espècie $\text{UO}_2(\text{OH})_3^-$. Per altra banda, sí que observen fluorescència per l'espècie $\text{UO}_2(\text{OH})_4^{2-}$ però a pH 14. En aquest cas el temps de vida també és superior. Cal fer èmfasi en les diferents condicions de força iònica. Pel que fa les longituds d'ona, observen petites diferències entre els espectres d'ambdues espècies, mentre que en aquest treball no s'han apreciat. Tot i així, les diferències són petites i comparables amb les obtingudes en aquesta tesi.

4.5.2.4. Estudi del sistema $\text{U(VI)-OH-H}_2\text{O}_2$

Tal com s'ha comentat en els apartats anteriors, a l'afegir peròxid d'hidrogen a una dissolució d'urani a pH alcalí disminueix la fluorescència.

Qualsevol procés que produeix un decreixement de la intensitat de fluorescència es coneix com *Quenching*. El quenching es pot definir per l'equació de Stern-Volmer (Lakowicz, 1999):

$$\text{Eq. 4.21.} \quad \frac{F_0}{F} = 1 + k_q \tau_0 [Q]$$

On F_0 és la intensitat de fluorescència en absència de *quencher* i F la intensitat per una concentració de *quencher* $[Q]$.

El decreixement de la intensitat pot ser degut a una gran varietat de interaccions (reaccions a l'estat fonamental, transferència d'energia, formació de complexos no fluorescents, col·lisió entre molècules...).

Això fa que es distingeixin dos tipus de *quenching* (Figura 4.28).

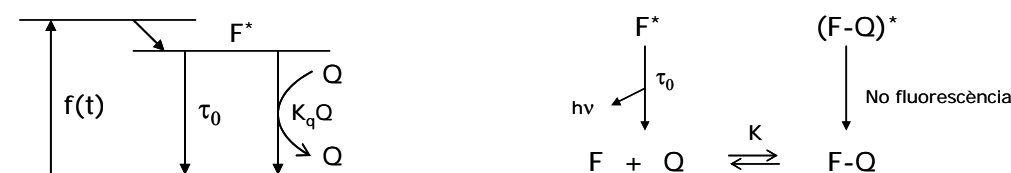


Figura 4.28. Comparació del *quenching* dinàmic i estàtic (Lakowicz, 1999).

Quenching dinàmic o per col·lisió: és degut a interaccions en l'estat excitat. La relaxació es produeix per la col·lisió entre el fluoròfor i el quencher. En aquest cas el temps de vida es veurà afectat i serà proporcional al decreixement de la fluorescència:

Eq. 4.22.
$$\frac{F_0}{F} = \frac{\tau_0}{\tau}$$

El decreixement del temps de vida és degut a un procés addicional de despoblament de l'estat excitat sense emetre de llum.

Quenching estàtic: és degut a interaccions en l'estat fonamental per la formació d'un complex no fluorescent. El temps de vida no ha de variar, ja que la fluorescència és deguda a la concentració d'espècies fluorescentes que disminuirà al augmentar la concentració de quencher.

Eq. 4.23.
$$\frac{\tau_0}{\tau} = 1$$

La mesura del temps de vida és un dels mètodes més utilitzats per distingir entre ambdós processos.

Es van mesurar diferents dissolucions mantenint la concentració de urani ($4,5 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$) i variant la de peròxid (Taula 4.15), per tal de veure com afectava a la senyal i al temps de vida.

Taula 4.15. Composició de les solucions de U(VI) i H_2O_2 a pH 12 i força iònica $0,1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, utilitzades per estudiar l'efecte del peròxid d'hidrogen en la fluorescència del U(VI).

Solució	[U] ($\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$)	[H_2O_2] _{total} ($\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$)
A	$4,5 \times 10^{-6}$	0
B	$4,5 \times 10^{-6}$	$1,18 \times 10^{-6}$
C	$4,5 \times 10^{-6}$	$2,36 \times 10^{-6}$
D	$4,5 \times 10^{-6}$	$4,72 \times 10^{-6}$
E	$4,5 \times 10^{-6}$	$7,08 \times 10^{-6}$
F	$4,5 \times 10^{-6}$	$9,44 \times 10^{-6}$
G	$4,5 \times 10^{-6}$	$1,18 \times 10^{-5}$

A la Figura 4.29 es mostren els espectres obtinguts en mesurar les diferents dissolucions.

S'observa que a una relació d'U(VI)- H_2O_2 1:1 (dissolució D) pràcticament no desapareix més la fluorescència.

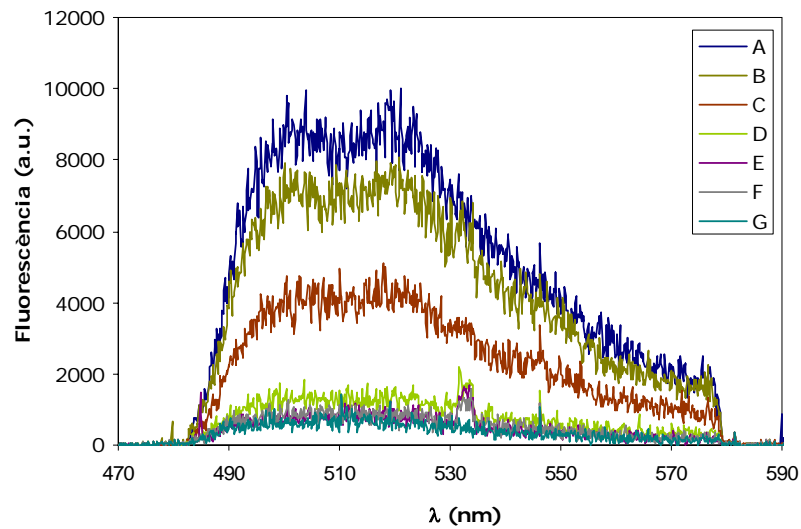


Figura 4.29. Espectres d'U(VI) a pH 12 i diferents concentracions de H_2O_2 .

Per totes les mostres s'ha calculat el temps de vida (Taula 4.16) i s'han comparat tant la fluorescència com el temps de vida amb els resultats de la solució que no tenia peròxid (dissolució A).

Taula 4.16. Temps de vida obtinguts en les diferents solucions.

Solució	τ	τ_0/τ	F_0/F
A	0.211 ± 0.003	1	1
B	0.216 ± 0.003	1.024	1.22
C	0.200 ± 0.005	1.055	2.10
D	0.170 ± 0.005	1.24	6.52
E	0.210 ± 0.003	1.00	10.85
F	0.130 ± 0.009	1.62	9.75
G	0.13 ± 0.011	1.62	14.68

La dissolució F i G, tot i que donen un temps de vida més llarg la pèrdua de fluorescència no és proporcional a la disminució del temps de vida.

A la Figura 4.30 es mostra la gràfica Stern-Volmer.

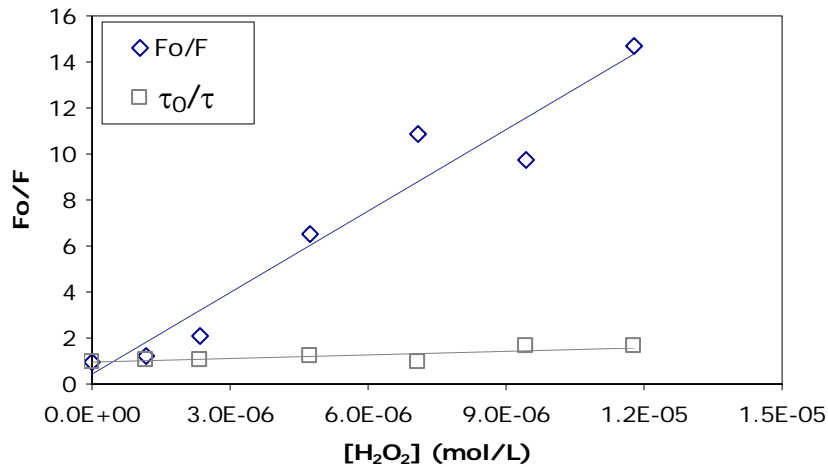


Figura 4.30. Gràfica Stern-Volmer pel quenching de l'urani a pH 12 en presència de H₂O₂.

Per una banda, s'observa que el temps de vida pràcticament es manté constant al augmentar la concentració de peròxid d'hidrogen. Això indica de que s'està produint quenching estàtic, i per tant que és possible que es produeixi una complexació entre l'UO₂²⁺ i el H₂O₂.

Seguint l'equació Stern-Volmer:

$$\text{Eq. 4.24.} \quad \frac{F_0}{F} = 1 + K \cdot [Q]$$

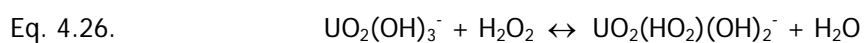
S'obté per regressió lineal:

$$\text{Eq. 4.25.} \quad \frac{F_0}{F} = (0.4 \pm 0.9) + (1.2 \times 10^6 \pm 1.3 \times 10^5) \cdot [Q] \quad R^2 = 0.932$$

El valor de K (constant condicional d'estabilitat) es pot obtenir de la pendent de la recta i correspondria a la constant de formació del complex urani-peròxid. El valor obtingut per aquesta constant és:

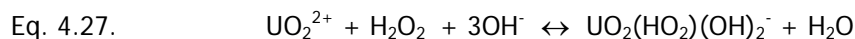
$$K (I=0.1) = 1.2 \times 10^6 \pm 1.3 \times 10^5$$

Si se suposa la formació d'un complex 1:1, a partir del UO₂(OH)₃⁻, que és l'espècie fluorescent, la reacció de formació per aquest complex seria:



$$\log K(I=0.1) = 6.08 \pm 0.05$$

Per tal de calcular la constant de formació d'aquest complex a partir de l'uranil, s'ha considerat la constant de formació del UO₂(OH)₃⁻. Aquesta constant s'ha extret de la NEA (Guillamont et al., 2003) i s'ha extrapolat a força iònica 0.1M mitjançant l'aproximació de Debye-Hückel (Grenthe et al., 1992).



$$\log K(I=0.1) = 27.2 \pm 0.4$$

De la mateixa manera s'ha calculat la constant de formació del complex a força iònica 0.

$$\log K^0 = 27.8 \pm 0.4$$

Per obtenir informació complementària i confirmar la formació d'aquest complex, es va aplicar l'espectrometria de masses amb ionització amb electrospai (ESI-MS). Aquesta tècnica permet obtenir el pes molecular d'espècies en solució i per tant ens pot donar informació sobre els complexos U(VI)-H₂O₂.

4.5.3. Espectrometria de Masses amb ionització amb Electrospai (ESI-MS)

Els resultats obtinguts en l'estudi de la interacció de l'urani amb el H₂O₂ mitjançant TRIFS indiquen que es podria estar formant un complex entre el U(VI) i el H₂O₂. Per obtenir més informació sobre la interacció U(VI)-H₂O₂ s'ha aplicat l'espectrometria de masses amb electrospai (ESI-MS). Aquesta tècnica permet transferir ions de una solució a la fase gas i analitzar-los per espectrometria de masses (Kearle et al., 1993).

La utilització de l'ESI-MS per examinar l'especiació d'U(VI), l'estequiometria U(VI)-l·ligand i la química en fase gas encara és relativament nova, per tant, encara queda molt treball a fer per entendre les transformacions químiques que pateixen les espècies d'urani durant la generació de l'electrospai i en l'espectròmetre de masses. Alguns dels processos que es poden produir són canvis en l'estat d'oxidació, canvis en el nombre o tipus de coordinació amb el l·ligand i formació d'adductes amb ions alcalins, anions, o molècules del solvent. A més, algunes d'aquestes reaccions poden ser específiques d'un instrument determinat (Somogyi et al., 2007). Una complicació addicional és que les estequiometries dels complexos poden no conservar-se durant el procés d'electrospai. El desconeixement de tots aquests processos dificulta la interpretació dels espectres.

Molin i col·laboradors (2000) van examinar l'especiació de l'UO₂²⁺ en una solució de perclorat d'uranil a diversos pH, estudiant la formació d'adductes en funció del solvent utilitzat. També van

estudiar la complexació del UO_2^{2+} amb HEDP (àcid 1-hidroxietà-1,1'-difosfònic). En ambdós estudis van comparar els resultats obtinguts amb estudis fets per TRLFS (Moulin et al., 2006).

Somogyi i col·laboradors (2007) van estudiar la complexació de l'uranil amb citrat. Examinen l'estequiometria i l'estructura dels complexos formats, i estudien processos com la formació d'adductes i reaccions que es produeixen en fase gas.

4.5.3.1. Metodologia experimental

L'ESI-MS s'ha utilitzat amb l'objectiu de trobar evidències de la complexació de l'urani amb el peròxid d'hidrogen. Es van preparar tres solucions, que són les que es mostren a la Taula 4.17.

Taula 4.17. Mostres analitzades per ESI-MS.

	[U(VI)] ($\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$)	[H_2O_2] ($\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$)	pH
ESI-MS A	5×10^{-4}	0	12.07
ESI-MS B	5×10^{-4}	2×10^{-3}	11.99
ESI-MS C	0	2×10^{-3}	12.09

Amb la solució A, que només conté U(VI) a pH 12, es pretén identificar els hidròxid d'uranil que es formen a aquest pH. La solució B, a més conté H_2O_2 . Si el UO_2^{2+} i el H_2O_2 es complexen s'haurien d'observar canvis entre l'espectre A i el B. Finalment, es va preparar un blanc sense urani per determinar quins pics es produeixen a causa de la matriu (TMAH, NO_3^- , H_2O_2). Les concentracions tant d'urani com de peròxid utilitzades són més altes que les que es poden trobar en el medi o en un magatzem de residus radioactius. D'aquesta manera es vol assegurar la detecció de les espècies d'urani. Utilitzant un excés de peròxid s'espera que gran part del U(VI) estigués complexat amb el H_2O_2 .

Les dissolucions es van preparar a partir d'una solució de nitrat d'uranil i H_2O_2 al 30%. Per ajustar el pH a 12, es va utilitzar un medi $0.01 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ d'hidròxid de tetrametilamoni (TMAH) per evitar la precipitació d'uranats.

La detecció per ESI-MS en mode negatiu es va dur a terme amb un espectròmetre de masses Agilent 1100. El flux del gas era $420 \text{ dm}^3\cdot\text{h}^{-1}$ i la temperatura de la font de ionització era 150°C . El voltatge aplicat en el capil·lar era 3.5kV i es va variar el voltatge aplicat al fragmentador entre 50 i 200V. La mostra es va introduir per infusió, directament a la font de ionització amb una xeringa.

4.5.3.2. Resultats i discussió

En els estudis d'especiació mitjançant ESI-MS és necessari discriminar entre les reaccions de complexació que es produeixen en solució i les que es produeixen durant la desolvatació o en la fase gas. La formació d'adductes entre els ions de metalls alcalins (Na^+) o anions que són comuns en les solucions (Cl^- , NO_3^-) i els complexos uranil-ligand poden complicar la interpretació de l'espectre (Somogyi et al., 2007). Les solucions utilitzades en aquest treball contenen OH^- , NO_3^- i TMA^+ . Per tant s'haurà de considerar la possible formació d'adductes amb aquests ions.

A la Figura 4.31 s'observen els espectres de la dissolució ESI-MS A, que conté $\text{U(VI)} 5 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ pH 12, obtinguts a diferents voltatges del fragmentador. Tots els pics de la meitat esquerra de l'espectre són deguts a la matriu (adductes de TMAH com per exemple $[(\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{OH})_n(\text{OH})]$). Es pot observar que al augmentar el voltatge els pics de l'esquerra disminueixen.

A aquest pH el U(VI) es troba formant dos hidroxocomplexes com ja s'ha discutit anteriorment. En tots els casos es pot observar un pic de m/z 321.052 que es pot assignar al complex $[\text{UO}_2(\text{OH})_3]^-$. Al augmentar el voltatge a 200V (Figura 4.31c) apareix un pic a 303.0419. Aquest pic podria estar originat per la pèrdua d'una molècula d'aigua per part del $[\text{UO}_2(\text{OH})_3]^-$ formant l'espècie $[\text{UO}_2\text{O}(\text{OH})]^-$. El complex $[\text{UO}_2(\text{OH})_4]^{2-}$, no s'ha pogut observar, ja que li correspondria una m/z de 169.

A la Figura 4.32 es mostren els espectres obtinguts de la solució B d' U(VI) i peròxid d'hidrogen. Es pot observar la formació de més pics respecte la solució A, que no contenia peròxid. Al igual que en la solució A, en augmentar el voltatge els pics deguts a la matriu (esquerra del espectre) disminueixen.

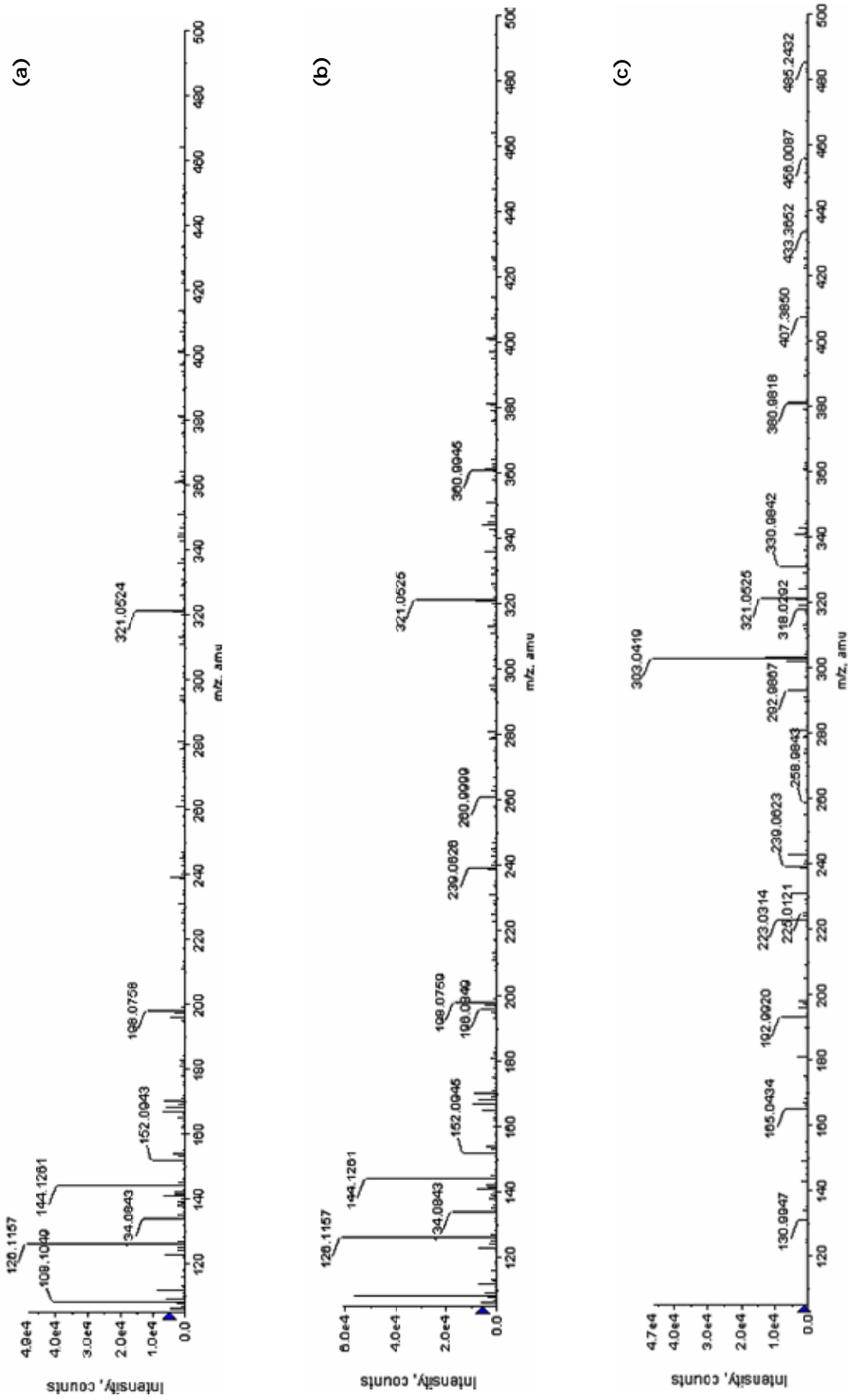


Figura 4.31. Espectres en mode negatiu generats a partir d'una solució d'U(VI) a pH 12 obtinguts al aplicar diferent voltatge en el fragmentador. (a) 50V; (b) 100V i (c) 200V.

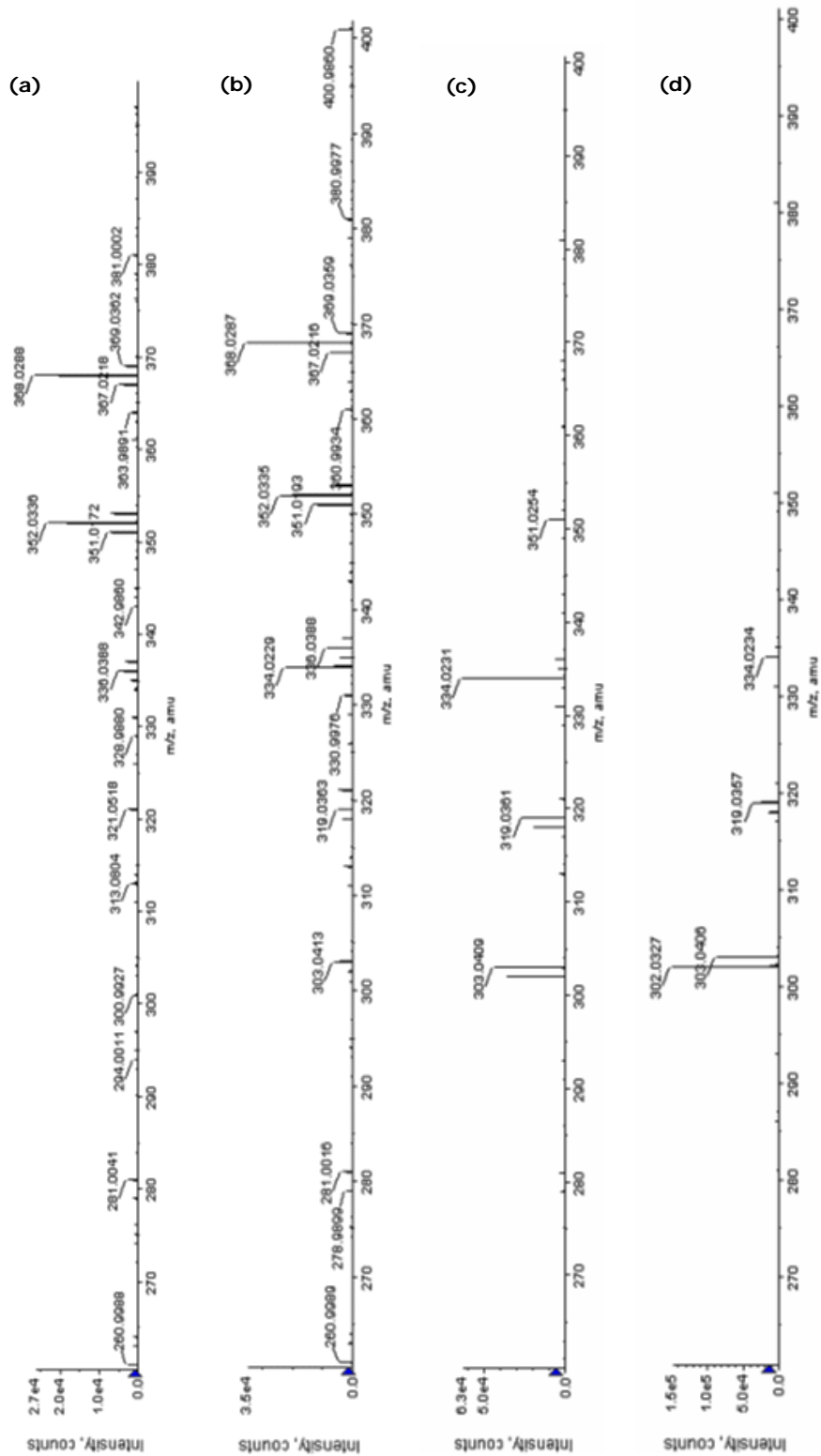


Figura 4.32. Espectres en mode negatiu generats a partir d'una solució d' U(VI) ($5 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$) i H_2O_2 ($2 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$) a pH 12 obtinguts al aplicar diferents voltatges en el fragmentador. (a) 50V; (b) 100V, (c) 150V i (d) 200V.

La Figura 4.33 correspon a l'ampliació de l'espectre de la Figura 4.32b en la zona entre m/z 300 i 400.

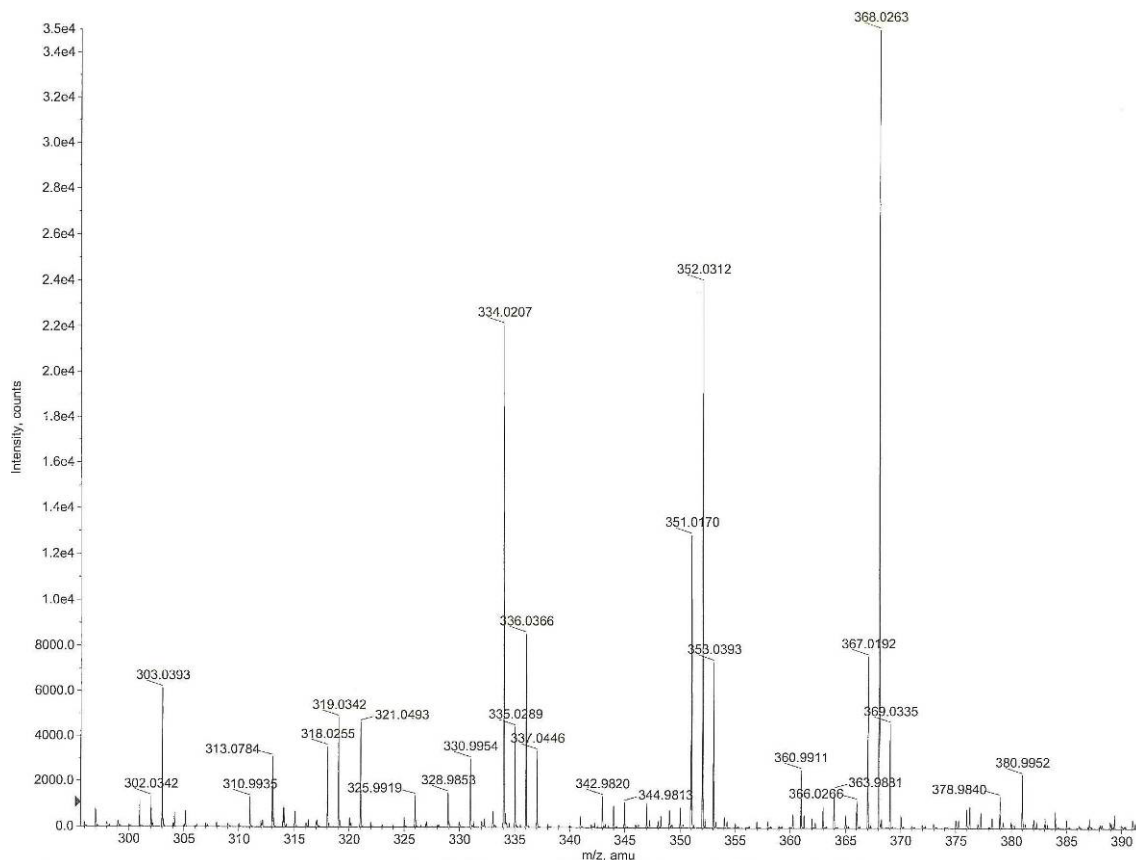


Figura 4.33. Espectre de la solució U(VI)-H₂O₂ a pH 12, a 100V. Ampliació de la zona de 300 a 400.

Si es comparen els espectres obtinguts a la solució ESI-MS-A (sense peròxid) i ESI-MS-B (amb peròxid) el pic de m/z 321 i el pic m/z 303 s'observa en ambdós espectres. Tal com s'ha comentat, el pic 321 correspon al complex [UO₂(OH)₃]⁻ i el pic m/z 303 es podria formar per la pèrdua d'una molècula d'aigua per part del complex [UO₂(OH)₃]⁻, i per tant augmenta la seva intensitat al augmentar el voltatge aplicat al fragmentador.

S'ha intentat assignar una possible composició per la resta de pics en base a les diferents estequiometries suggerides a la bibliografia (Moskvin, 1968) pels complexos urani-peròxid. Segons Moskvin (1968) es formarien els complexos [UO₂(O₂)⁰], [UO₂(O₂)₂]²⁻ i [UO₂(O₂)₃]⁴⁻. Altres autors han suggerit un gran nombre d'estequiometries amb una relació peròxid/urani 3:1, 5:2, 2:1, 3:2, 1:1 i 1:2 (Sailaja et al., 2003).

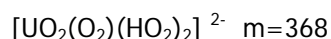
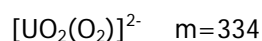
A la Taula 4.18 es mostren els complexos suggerits per cada pic, així com la relació peròxid/uranil.

Taula 4.18. Assignació del possible complex format segons la seva m/z la seva estequiometria.

m/z	Assignació	Relació O ₂ ²⁻ /UO ₂ ²⁺
302.032	[UO ₂ (O ₂)] ⁻	1:1
303.040	[UO ₂ (O)(OH)] ⁻	0:1
321.049	[UO ₂ (OH) ₃] ⁻	0:1
318.025	[(UO ₂) ₂ (O ₂) ₃] ²⁻	3:2
319.034	[UO ₂ O ₂ (OH)] ⁻	1:1
335.028	[UO ₂ O ₂ (O ₂ H)] ⁻	1:1
336.036	[(UO ₂) ₂ (O ₂) ₃ (H ₂ O) ₂] ²⁻	3:2
337.044	[UO ₂ (HO ₂)(OH) ₂] ⁻	1:1
352.031	[(UO ₂) ₂ (O ₂)(O ₂ H) ₄] ²⁻	5:2
353.039	[UO ₂ (O ₂ H) ₂ (OH)] ⁻	2:1
369.033	[UO ₂ (O ₂ H) ₃] ⁻	3:1
426.127	[(N(CH ₃) ₃ OH)UO ₂ O ₂ (O ₂ H)] ⁻	2:1

Tots aquests complexos estarien relacionats per equilibris àcid-base amb els reportats per (Moskvin, 1968) i a més tindria en compte que aquests complexos poden contenir a més del lligand O₂²⁻ altres lligands com el OH⁻.

Alguns dels pics, (m/z 334, 368, 351), que a més són alguns dels més intensos, no se'ls ha pogut assignar cap complex. Alguns possibles complexos que es podrien formar i que la seva massa coincideix amb la d'aquests pics, es troben carregats amb 2 o 3 càrregues i per tant no es poden assignar a aquests pics.



És conegut que es poden produir reaccions electrolítiques a la font emissora de ions (Van Berkel, 2000) per tal de mantenir el balanç de càrregues. En mode negatiu es produeixen reaccions de reducció, normalment del solvent. Tot i així, el propi analit pot estar involucrat en reaccions redox (Van Berkel et al., 2001). Això pot permetre detectar analits neutres si s'ionitzen elèctricament i esdevenen detectables.

En aquest cas, el peròxid també és susceptible de ser oxidat o reduït, especialment si tenim en compte les reaccions redox que es poden produir en medi bàsic (oxidació del peròxid i reducció del oxigen), existeix la possibilitat de la formació del ió O₂⁻ (superòxid), que correspon a l'oxigen amb càrrega -1/2.

L'esquema següent mostra els complexos suggerits per cada pic. La primera línia correspon als complexos reportats a la literatura. La segona corresponen a la substitució successiva de OH⁻ per O₂H⁻, des del complex sense peròxid [UO₂(OH)₃]⁻ fins al complex amb tres peròxids (tots els OH⁻ substituïts).

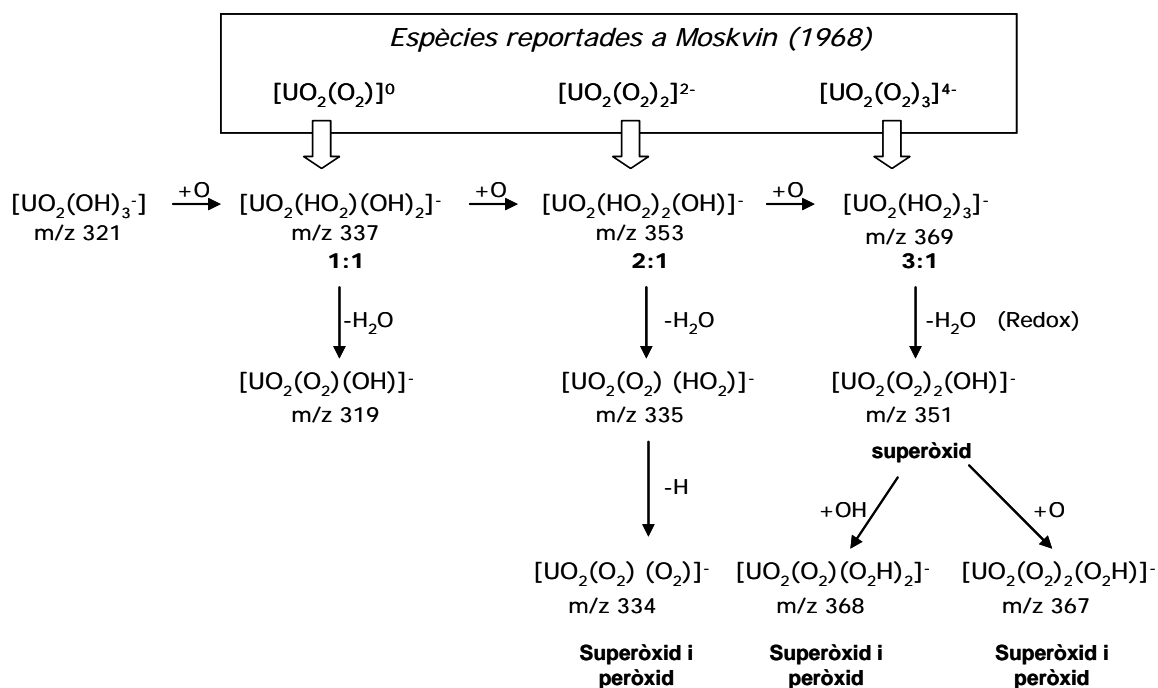


Figura 4.34. Complexos proposats per a cada pic observat als espectres d'ESI-MS.

Totes aquestes espècies estan relacionades entre si per diversos processos com la pèrdua d'aigua, reaccions redox o substitucions de OH⁻ per HO₂⁻ (o al revés). La majoria d'aquests processos es podrien haver produït durant la generació de l'electrosprai.

Tant el complex 1:1 com el 2:1, poden perdre una aigua cadascun. En el cas del complex 3:1, però, la pèrdua d'una aigua implica una reacció redox (reducció del peròxid a aigua). Així, es forma el complex m/z 351, on s'ha format el superòxid. Finalment es formarien 3 complexos amb ions peròxid i superòxid a la vegada.

Al augmentar el voltatge (150 i 200V) els superòxids ja no apareixen, excepte el 334. El pic m/z 319 apareix en tots els espectres, i el 302 i 303 augmenten en augmentar el voltatge.

En el cas del pic a 302, correspon a la fórmula UO₄. Correspondria al complex 1:1 [UO₂(O₂)]⁰. Com ja s'ha comentat una espècie neutra pot ser detectada quan s'oxida o es redueix. En aquest cas una reducció produiria el ió [UO₂(O₂)]⁻. La reducció de U(VI) a U(V) en analitzar per ESI-MS,

ja ha estat reportada per alguns autors (Van Stipdonk et al., 2003) i per tant no es pot descartar aquesta possibilitat.

Amb tot això, es pot veure que la interpretació dels espectres no és evident. Tot i així, aquests resultats mostren que es produeix una complexació entre el UO₂²⁺ i el H₂O₂ tal com s'havia observat en els estudis per TRLFS.

4.5.4. Espectroscòpia UV-visible

L'aplicació de l'ESI-MS a l'estudi de la complexació UO₂²⁺-H₂O₂ evidencia la formació d'un o més complexos. Per determinar la seva estequiometria s'ha escollit l'espectroscòpia UV-visible, ja que és una tècnica molt utilitzada en estudis d'especiació i per la determinació de constants de formació de complexos d'uranil (Günther et al., 2007; Havel et al., 2002; Moll et al., 2003). Recentment, s'ha caracteritzat el complex UO₂O₂(CO₃)₂⁴⁻ i la seva constant de formació mitjançant aquesta tècnica (Goff et al., 2008).

4.5.4.1. Metodologia experimental

Per evitar la precipitació de l'uranat de sodi, les dissolucions s'han preparat en medi 0.01 mol·dm⁻³ de TMAH per obtenir un pH = 12. Es van prendre alíquotes d'un estoc de nitrat d'uranil 0.01 mol·dm⁻³ i es van diluir per obtenir concentracions d'urani inferiors a 2x10⁻⁴ mol·dm⁻³.

Es van preparar dues sèries d'experiments. A la Taula 4.19 es mostren les concentracions tant d'urani com de peròxid d'hidrogen utilitzades.

Taula 4.19. Concentracions d'urani i peròxid d'hidrogen utilitzades en les dues sèries d'experiments.

	[U(VI)] (mol·dm ⁻³)	[H ₂ O ₂] (mol·dm ⁻³)
Sèrie 1	5x10 ⁻⁶ – 2x10 ⁻⁴	1x10 ⁻³
Sèrie 2	2x10 ⁻⁴	1x10 ⁻⁵ - 1x10 ⁻³

En la sèrie 1, es van preparar 7 solucions en les que es variava la [U(VI)] i es va posar la mateixa de [H₂O₂] en totes. Es va utilitzar un excés per assegurar que tot l'urani estigués complexat.

En la sèrie 2 es va mantenir constant la [U(VI)] i es va variar la [H₂O₂] entre 1x10⁻⁵ - 1x10⁻³ mol·dm⁻³. En total es van preparar 35 solucions. Amb aquesta sèrie es volia obtenir dades suficients per determinar l'estequiometria del complex i la seva constant de formació.

Les mesures es van realitzar a temperatura ambient. Es va utilitzar un espectrofotòmetre Agilent d'un sol feix. La mostra es col·locava en una cubeta de quars d'1 cm de camí òptic. Es va adquirir el rang entre 300 i 650nm.

4.5.4.2. Resultats i discussió

S'ha observat que l'adició de peròxid d'hidrogen a una solució de U(VI) a pH 12 produeix un canvi de color de transparent a groc intens indicant la formació d'una complex U(VI)-H₂O₂ (Figura 4.35).

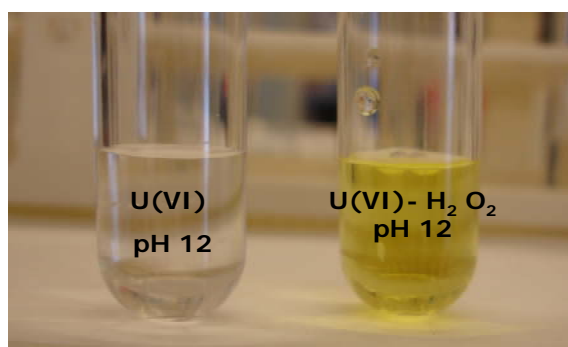


Figura 4.35. Comparació del color de dues dissolucions d'U(VI) sense peròxid (esquerre) i amb peròxid (dreta).

Primerament, es va comprovar que el hidròxid de terametilamoni i el H₂O₂ no absorben en el rang de longituds d'ona estudiat.

Es va obtenir l'espectre de una solució d'urani a pH 12 i d'una altra d'urani i peròxid a pH 12, i es va observar que mentre la primera pràcticament no absorbia en el rang 300-650 nm, la segona sí i s'obtenia un espectre totalment diferent.

A partir de la sèrie 1, es va veure que l'augment de l'absorbància era lineal amb la variació de la concentració d'urani, complint la llei de Lambert-Beer. Per assegurar que tot l'urani estava complexat es va posar un excés de peròxid d'hidrogen. Es va realitzar una recta de calibratge, i es va pensar en la possible quantificació del complex d'urani per les dissolucions de la sèrie 2. De la ordenada a l'origen de la regressió lineal s'obté un coeficient d'extinció molar 1548 mol·dm⁻³·cm⁻¹.

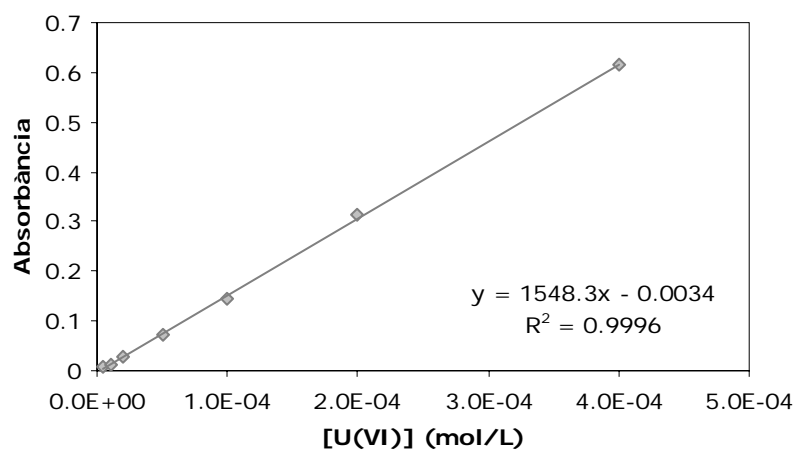


Figura 4.36. Recta de calibratge per l'urani amb peròxid.

Els espectres obtinguts (Figura 4.37) per tots els punts de la recta eren iguals indicant que en tots els punts es forma el mateix complex d'urani-peròxid.

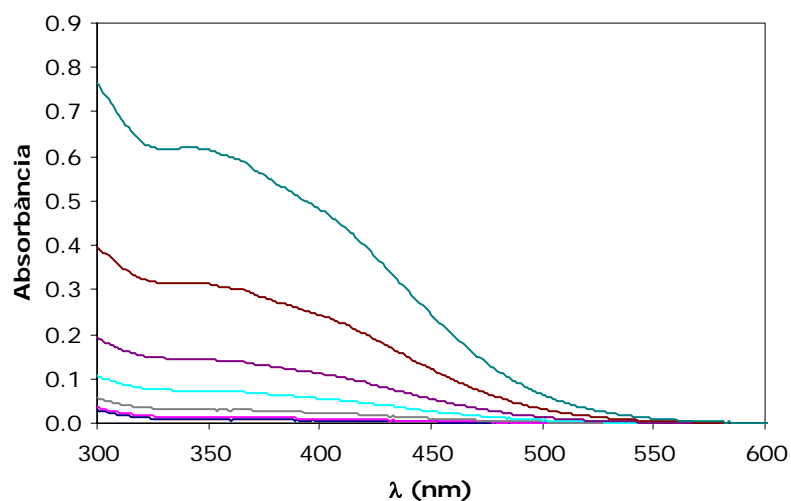


Figura 4.37. Espectres corresponents a les dissolucions de la sèrie 1; $[\text{U}] = 5 \times 10^{-6} - 2 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ i $[\text{H}_2\text{O}_2] = 1 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$.

Quan es van mesurar les dissolucions de la sèrie 2 es va observar que a concentracions de peròxid superiors a la d'urani l'espectre era diferent que per concentracions inferiors (Figura 4.38). Això vol dir, que aquesta recta de calibratge no serveix per $[\text{H}_2\text{O}_2] < [\text{U}]$, ja que sembla que l'espècie que es forma és diferent.

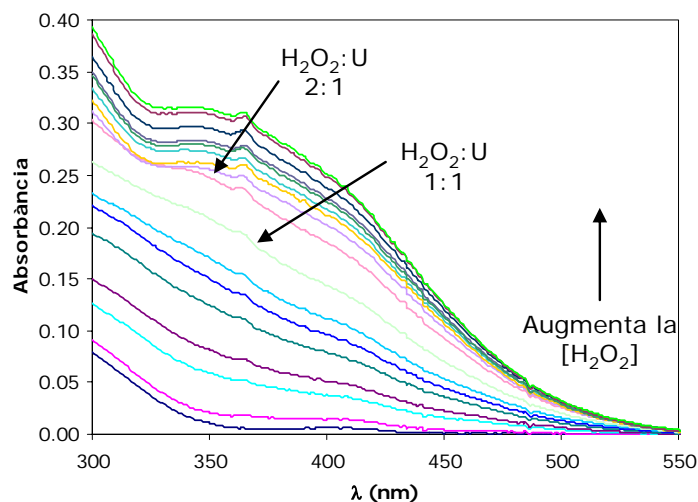


Figura 4.38. Evolució de l'espectre d'una dissolució d'urani $2 \times 10^{-4} \text{ mol-dm}^{-3}$ (sèrie 2) al augmentar la concentració de H_2O_2 .

Es pot veure que a partir d'una relació $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{UO}_2^{2+}] = 1$ es produeix un canvi en l'espectre. Això podria indicar que varia l'especiació.

A la Figura 4.39 s'ha representat l'absorbància en funció de la relació $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{UO}_2^{2+}]$. A la gràfica s'observen dues pendents. El canvi es produeix a la relació $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{UO}_2^{2+}] = 1$. Per sobre de 2 sembla que l'absorbància és bastant estable, indicant que no hi ha més canvis en l'especiació.

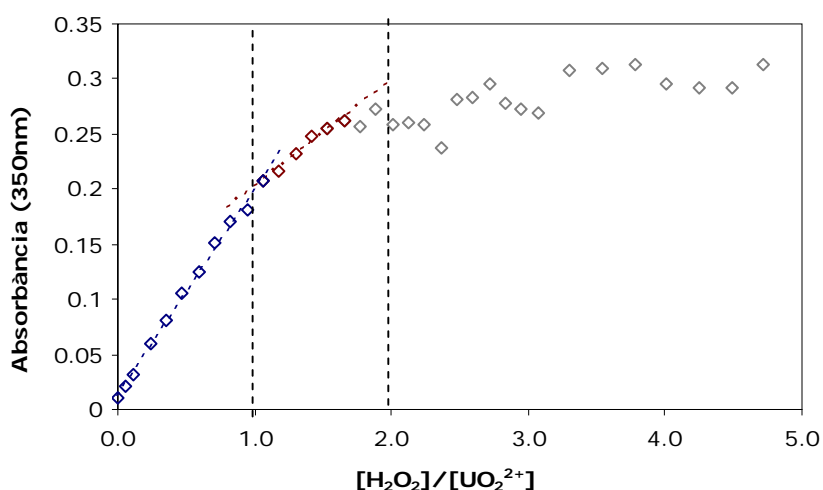


Figura 4.39. Absorbància en front de la relació $\text{H}_2\text{O}_2/\text{U}$ per les dissolucions de la sèrie 4 d'experiments.

Així doncs, a concentracions baixes de H_2O_2 es formaria un complex amb una estequiometria $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UO}_2^{2+}$ 1:1 i a concentracions més elevades un complex 2:1. Aquests resultats no es poden explicar amb les constants de formació dels complexos $\text{H}_2\text{O}_2\text{-U(VI)}$ d'estequiometries 1:1, 2:1 i

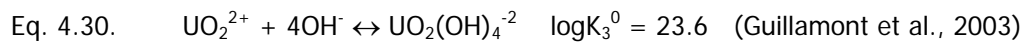
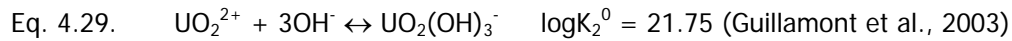
3:1 reportades per Moskvín i col·laboradors (1968). No es pot oblidar, però, que aquestes constants no estan acceptades per la NEA.

A partir de tots aquests resultats s'ha estimat una constant de formació pel complex $\text{UO}_2^{2+}\text{-H}_2\text{O}_2$ d'estequiometria 1:1. Per la formació d'aquest complex es proposa la reacció següent:



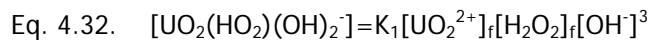
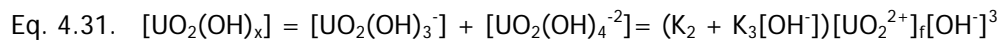
Aquesta reacció és la mateixa que la descrita en l'apartat 4.5.2 (mesures per Fluorescència).

A pH 12 i en absència d'altres lligands les espècies d'U(VI) que es formaran són:

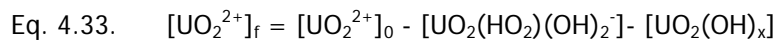


Aquestes constants es corregiran a força iònica 0.01M, mitjançant l'aproximació de Debye-Hückel (Grenthe et al., 1992), ja que les dissolucions mesurades tenien aquesta força iònica.

La concentració del complex $\text{UO}_2(\text{HO}_2)(\text{OH})_2^-$ es podrà calcular a partir de la $[\text{UO}_2^{2+}]_0$ i $[\text{H}_2\text{O}_2]_0$, el pH i les constants corresponents a les reaccions 4.31 i 4.32. Les concentracions en funció d'aquests paràmetres es descriuen en les equacions següents:



On K_1 representa la constant de formació del complex $[\text{UO}_2(\text{HO}_2)(\text{OH})_2^-]$ i $[\text{UO}_2^{2+}]_f$ és la concentració d'urani lliure en equilibri amb tots els complexos. Substituint la $[\text{UO}_2^{2+}]_f$ en les equacions 4.31 i 4.32 segons la relació:



S'obté la següent relació per la concentració del complex d'urani-peròxid:

$$\text{Eq. 4.34. } \frac{1}{[\text{UO}_2(\text{HO}_2)(\text{OH})_2^-]} = \frac{1}{[\text{UO}_2^{2+}]_0} + \frac{(1 + (K_2 + K_3[\text{OH}^-])[\text{OH}^-]^3)}{K_1[\text{OH}^-]^3[\text{UO}_2^{2+}]_0} \cdot \frac{1}{[\text{H}_2\text{O}_2]_0}$$

Si es considera la llei Lamber-Beer:

$$\text{Eq. 4.35. } A = \varepsilon \cdot l \cdot [\text{complex}]$$

On A és l'absorbància, ε el coeficient d'extinció molar i L la longitud de la cubeta, es pot representar $1/A$ en front de $1/[\text{H}_2\text{O}_2]_0$, per $[\text{UO}_2^{2+}]$ i $[\text{OH}^-]$ constants i determinar K_1 .

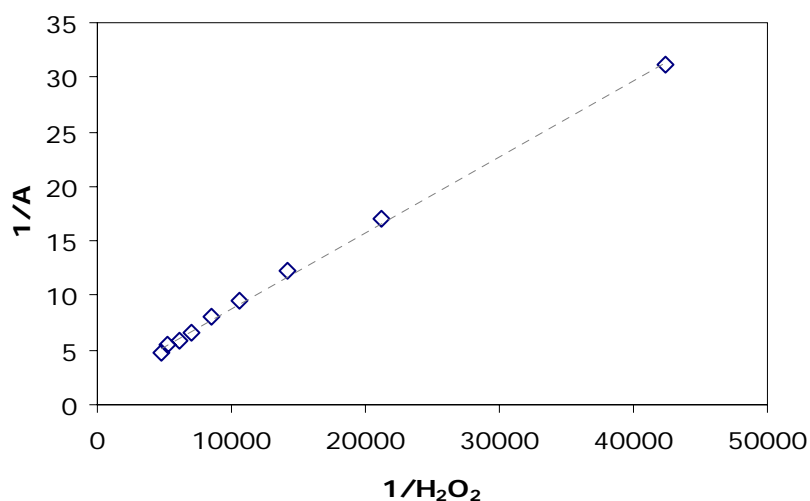


Figura 4.40. Inversa de l'absorbància respecte la inversa de la concentració de peròxid, per les dades obtingudes a $[H_2O_2] < 2 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$.

De la ordenada a l'origen s'obté el coeficient d'extinció molar i de la pendent de la recta es determina la K_1 , segons:

$$\text{Eq. 4.36.} \quad \frac{1}{A} = \frac{1}{\varepsilon \ell [UO_2^{2+}]_0} + \frac{1 + (K_2 + K_3 [OH^-]) [OH^-]^3}{\varepsilon \ell K_1 [OH^-]^3 [UO_2^{2+}]_0} \cdot \frac{1}{[H_2O_2]_0}$$

Així, s'obté un coeficient d'extinció molar de $2755 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{cm}^{-1}$ i una $K_1 = 1.2 \times 10^{25} \pm 5.7 \times 10^{24}$.

Per tant:



$$\log K_1(I=0.01) = 25.1 \pm 0.2$$

Mitjançant l'aproximació de Debey-Hückel s'obtindria un $\log K_1^0 = 25.4 \pm 0.2$

Si es compara amb la constant de formació obtinguda per fluorescència ($\log K^0 = 27.8$) la obtinguda per UV-visible és més baixa. Cal tenir en compte que les constants s'han determinat en medis diferents.

4.5.5. Conclusions

Mitjançant tres tècniques diferents s'ha verificat que l'urani es complexa amb el peròxid d'hidrogen.

La desaparició de la fluorescència de l'urani en presència de peròxid a pH 12 suggereix la formació d'un complex no fluorescent d'estequiometria urani/peròxid 1:1. S'ha estimat una constant de formació pel complex $[\text{UO}_2(\text{HO}_2)(\text{OH})_2]^-$ de $\log K^0 = 27.8 \pm 0.4$.

Per primera vegada s'ha caracteritzat l'espècie $\text{UO}_2(\text{OH})_3^-$ per ESI-MS. A més, mitjançant aquesta tècnica s'han trobat evidències de la formació diferents complexes amb diferents proporcions urani/peròxid consistent amb el que es reporta a la bibliografia (Moskvin, 1968). També s'han detectat alguns complexes en els que el peròxid s'ha oxidat parcialment, probablement degut als potencials aplicats per obtenir l'electrosprai.

Per espectroscòpia UV-vis s'ha estudiat recentment el complex $[\text{UO}_2(\text{O}_2)(\text{CO}_3)_2]^{4-}$. En aquesta tesi s'han fet uns estudis similars i s'ha observat la formació de dos complexes tipus $[\text{UO}_2(\text{O}_2)]$ i $[\text{UO}_2(\text{O}_2)_2]^{2-}$. Aquestes dues espècies tenen espectres d'absorció lleugerament diferents i la seva formació depèn de la concentració de peròxid. Per ESI-MS s'han detectat dues espècies de la mateixa estequiometria. També s'ha determinat una constant de formació pel mateix complex que en els estudis per TRLFS. En aquest cas s'ha obtingut un $\log K^0 = 25.4 \pm 0.2$.

S'han utilitzat aquests dos valors per fer un càlcul estimatiu sobre si la formació d'aquest complex provoca l'augment de la solubilitat de l'uranat de sodi, fet que s'ha observat a l'apartat 4.4. S'ha utilitzat el codi MEDUSA (Puigdomenech, 2004) per dur a terme els càlculs teòrics de solubilitat.

A la Figura 4.41 es comparen els resultats obtinguts en els experiments de solubilitat de l'uranat de sodi amb la solubilitat teòrica del $\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7$ considerant la formació del complex $[\text{UO}_2(\text{HO}_2)(\text{OH})_2]^-$. Les línies puntejades, són la solubilitat calculada considerant l'error de la constants de l'uranat de sodi ($\log K 25.1 \pm 2.1$) (Yamamura et al., 1998).

Es pot observar que la concentració d' U(VI) en solució augmenta en augmentar la $[\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{total}}$, degut a la formació del complex $[\text{UO}_2(\text{HO}_2)(\text{OH})_2]^-$, ja que aquest complex és més estable que els hidròxids d'uranil. Les dades experimentals són bastant similars a les obtingudes amb càlcul teòric. En la Figura 4.41, es pot observar que les concentracions experimentals d'urani són superiors a les calculades, sobretot a concentracions elevades de peròxid. En els estudis d'UV-visible s'ha observat un canvi en l'espectre a elevades concentracions de peròxid i s'ha atribuït a la formació d'un altre complex, probablement el $\text{UO}_2^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ 1:2. Per tant, és lògic esperar que siguin necessàries dades sobre la formació d'aquest complex per explicar les concentracions d'urani obtingudes a elevades concentracions de peròxid. A més, en aquestes condicions s'ha observat la formació d'una nova fase sòlida que també afectarà a la $[\text{U(VI)}]$ en solució.

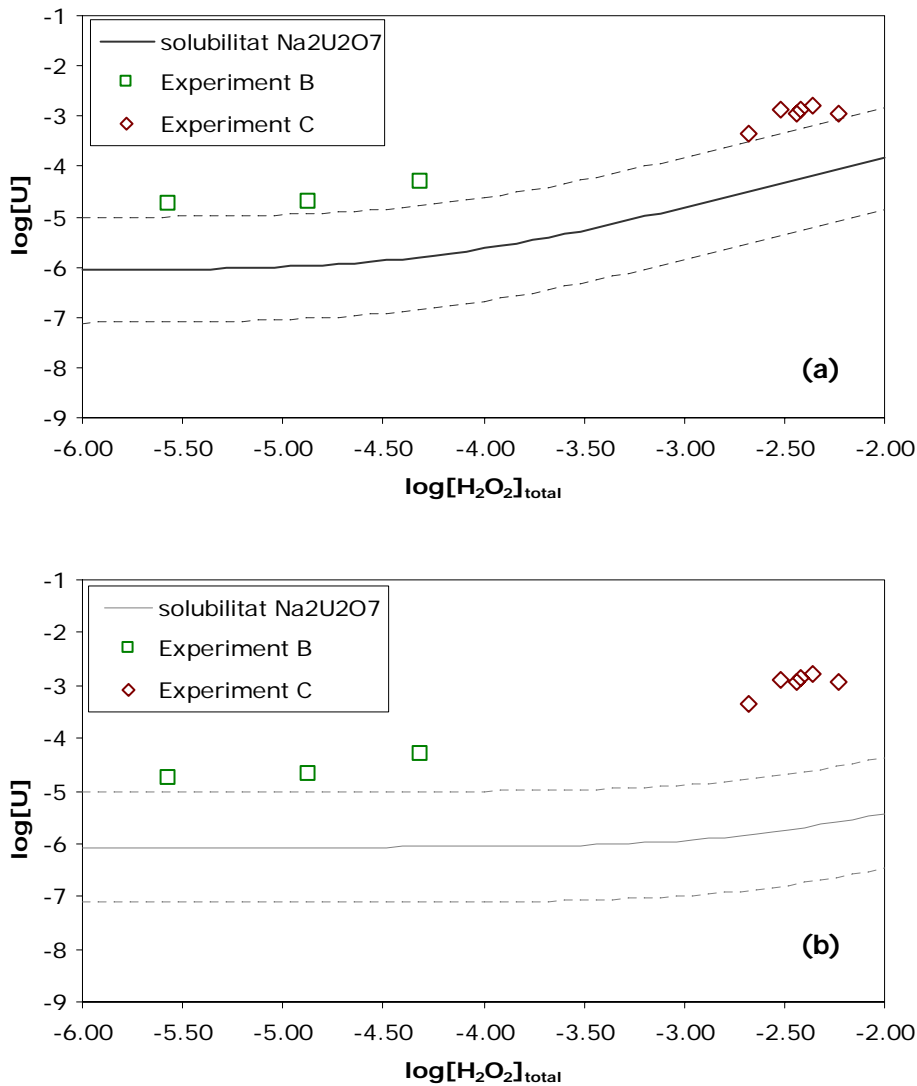


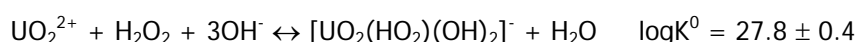
Figura 4.41. Representació de la [U(VI)] en funció de la [H₂O₂]_{total} que s'han anat mesurant durant els experiments i comparació amb la solubilitat del Na₂U₂O₇ quan es considera la formació del [UO₂(HO₂)(OH)₂]⁻. (a) logk⁰ = 27.8 obtingut en els experiments de TRLFS (apartat 4.5.2); (b) logk⁰ = 25.4 obtingut en els experiments de UV-visible (apartat 4.5.4).

4.6. Conclusions

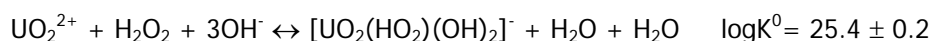
1. Mitjançant experiments en estàtic, s'ha observat que a pH hiperalcalins la velocitat d'oxidació del UO₂ disminueix en augmentar el pH. A més l'anàlisi per XPS indica que a pH 11 la superfície del UO₂ es troba parcialment oxidada mentre que a pH 12 i 13 pràcticament no hi ha U(VI) a la superfície. Això indica que a pH 11 l'etapa limitant de la dissolució oxidativa és

el procés de dissolució, mentre que a $\text{pH} > 12$ és el procés d'oxidació. També s'ha observat la precipitació d'una fase d'urani. Les dades indiquen que es podria tractar de $\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7$.

2. Els resultats obtinguts mitjançant el sistema dinàmic, indiquen un canvi de comportament de pH 11 a 13, que podria ser degut a l'equilibri àcid-base del H_2O_2 . A $[\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{total}} > 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ s'observa una disminució de la velocitat de dissolució en augmentar el pH per una mateixa concentració de peròxid. A concentracions inferiors però, el comportament canvia.
3. L'addició de peròxid d'hidrogen a una solució d'urani a pH hiperalcalí altera el seu comportament químic significativament. La solubilitat de l'uranat de sodi ($\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7$) augmenta al augmentar la $[\text{H}_2\text{O}_2]$, a causa d'un canvi en l'especiació aquosa, fet que es veu il·lustrat per un canvi important del color de la solució, passant de no tenir color a adquirir un color groc-ataronjat. En l'experiment realitzat a una $[\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{total}} = 0.01 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ s'ha format una nova fase sòlida que no s'ha pogut identificar per XRD però que es podria tractar d'un peroxouranat de sodi.
4. Mitjançant diverses tècniques espectroscòpiques s'ha estudiat la complexació entre l'urani i el peròxid d'hidrogen a pH 12. Per fluorescència làser s'ha observat que el H_2O_2 produeix quenching estàtic, cosa que indica la formació d'un complex no fluorescent entre l'urani i el peròxid. S'ha estimat una constant de formació:



5. S'ha caracteritzat per ESI-MS l'espècie $\text{UO}_2(\text{OH})_3^-$. Mitjançant aquesta tècnica s'han trobat evidències de la complexació entre l'urani i el peròxid, tot i que els diversos processos que es produeixen durant la formació del electroesprai poden afectar a l'especiació, de manera que no s'han pogut determinar amb seguretat les estequiometries dels complexes.
6. Per espectroscòpia UV-vis s'ha observat la formació de dos complexos uranil-peròxid en funció de la concentració de peròxid d'hidrogen. Aquestes dues espècies tenen espectres lleugerament diferents. Pel complex d'estequiometria 1:1 s'ha estimat una constant de formació segons la reacció:



7. La formació d'aquest complex permet explicar l'augment de la solubilitat del $\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7$ en presència de concentracions baixes de peròxid d'hidrogen. Per concentracions altes els estudis d'UV-visible indiquen que es forma un altra complex del qual no s'ha determinat cap constant de formació. A més, a aquestes elevades concentracions s'ha format una nova fase sòlida que també produirà un canvi en la concentració d'urani en solució.

4.7. Referències

- Alcock, N.W. (1968). Crystal and molecular structures of sodium uranyl triperoxide. *Journal of Chemical Society A* **7**, 1588-1594.
- Alonso, J. ; Aparicio, E. ; Arroyo, J. ; Gerbolés, L. and Lora, F. (1963). Preparación de dióxido de uranio. I. Precipitación de peróxido de uranio. Informe CIEMAT, J.E.N. 126-Dma/I 18, Madrid.
- Amme, M. ; Svedkauskaité, J. ; Bors, W. ; Murray, M. and Merino, J. (2007). A kinetic study of UO_2 dissolution and H_2O_2 stability in the presence of groundwater ions. *Radiochimica Acta* **95**, 683-692.
- Bhattacharjee, C.R. and Deb Roy, A.K. (1997). Synthesis, characterization and reactivity of some novel dinuclear mixed-ligand peroxouranium(VI) complexes. *Polyhedron* **16**(24), 4205-4208.
- Bhattacharjee, M. ; Chaudhuri, M.K. and Purkayastha, R.N.D. (1986). Complex peroxyuranates. Synthesis and structural assessment of alkali dioxoperoxy(sulfato)aquouranates(VI), $\text{A}_2[\text{UO}_2(\text{O}_2)\text{SO}_4(\text{H}_2\text{O})]$ (A = NH_4 , Na), and alkali dioxoperoxy(oxalato)uranate(VI) hydrates, $\text{A}_2[\text{UO}_2(\text{O}_2)\text{C}_2\text{O}_4]\cdot\text{H}_2\text{O}$. *Inorganic Chemistry* **25**(14), 2354-2357.
- Cera, E. ; Merino, J. and Bruno, J. (2000). Liberación de los radionucleidos e isótopos estables contenidos en la matriz del combustible. Modelo conceptual y modelo matemático del comportamiento del residuo. ENRESA Publicación Técnica 03/2000.
- Clarens, F. (2004). Efecto de la radiólisis y de los productos radiolíticos en la disolución del UO_2 : aplicación al modelo de alteración de la matriz del combustible nuclear gastado, (Universitat Politècnica de Catalunya).
- Clarens, F. ; De Pablo, J. ; Casas, I. ; Giménez, J. ; Rovira, M. ; Merino, J. ; Cera, E. ; Bruno, J. ; Quiñones, J. and Martínez-Esparza, A. (2005). The oxidative dissolution of unirradiated UO_2 by hydrogen peroxide as a function of pH. *Journal of Nuclear Materials* **345**(2-3), 225-231.
- Clarens, F. ; De Pablo, J. ; Díez-Pérez, I. ; Casas, I. ; Giménez, J. and Rovira, M. (2004). Formation of Studtite during the Oxidative Dissolution of UO_2 by Hydrogen Peroxide: A SFM Study. *Environmental Science & Technology* **38**, 6656-6661.
- Clark, D.L. ; Conradson, S.D. ; Donohoe, R.J. ; Webster Keogh, D. ; Morris, D.E. ; Palmer, P.D. ; Rogers, R.D. and Drew Tait, C. (1999). Chemical speciation of the uranyl ion under highly alkaline conditions. Synthesis, structures, and oxoligand exchange dynamics. *Inorganic Chemistry* **38**(7), 1456-1466.

- Corbel, C. ; Sattonnay, G. ; Guilbert, S. ; Garrido, F. ; Barthe, M.F. and Jegou, C. (2006). Addition versus radiolytic production effects of hydrogen peroxide on aqueous corrosion of UO_2 . *Journal of Nuclear Materials* **348**(1-2), 1-17.
- De Pablo, J. ; Casas, I. ; Clarens, F. ; El Aamrani, F. and Rovira, M. (2001). The effect of hydrogen peroxide concentration on the oxidative dissolution of unirradiated uranium dioxide. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **663**, 409.
- de Pablo, J. ; Casas, I. ; Giménez, J. ; Molera, M. ; Rovira, M. ; Duro, L. and Bruno, J. (1999). The oxidative dissolution mechanism of uranium dioxide. I. The effect of temperature in hydrogen carbonate medium. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **63**(19-20), 3097-3103.
- Eliet, V. ; Bidoglio, G. ; Omonetto, N. ; Parma, L. and Grenthe, I. (1995). Characterisation of hydroxide complexes of Uranium(VI) by Time-Resolved Fluorescence Spectroscopy. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions* **91**(15), 2275-2285.
- Giménez, J. ; Baraj, E. ; Torrero, M.E. ; Casas, I. and De Pablo, J. (1996). Effect of H_2O_2 , NaClO and Fe on the dissolution of unirradiated UO_2 in NaCl $5 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$. Comparison with spent fuel dissolution experiments. *Journal of Nuclear Materials* **238**(1), 64-69.
- Giménez, J. ; Clarens, F. ; Casas, I. ; Rovira, M. ; De Pablo, J. and Bruno, J. (2005). Oxidation and dissolution of UO_2 in bicarbonate media: Implications for the spent nuclear fuel oxidative dissolution mechanism. *Journal of Nuclear Materials* **345**(2-3), 232-238.
- Goff, G.S. ; Brodnax, L.F. ; Cisneros, M.R. ; Peper, S.M. ; Field, S.E. ; Scott, B.L. and Runde, W.H. (2008). First Identification and Thermodynamic Characterization of the Ternary U(VI) Species, $\text{UO}_2(\text{O}_2)(\text{CO}_3)_2^{4-}$, in $\text{UO}_2\text{-H}_2\text{O}_2\text{-K}_2\text{CO}_3$ Solutions. *Inorganic Chemistry* **47**(6), 1984-1990.
- Goldik, J.S. ; Nesbitt, H.W. ; Noel, J.J. and Shoesmith, D.W. (2004). Surface electrochemistry of UO_2 in dilute alkaline hydrogen peroxide solutions. *Electrochimica Acta* **49**(11), 1699-1709.
- Goldik, J.S. ; Noël, J.J. and Shoesmith, D.W. (2005). The electrochemical reduction of hydrogen peroxide on uranium dioxide electrodes in alkaline solution. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **582**(1-2), 241-248.
- Goldik, J.S. ; Noël, J.J. and Shoesmith, D.W. (2006). Surface electrochemistry of UO_2 in dilute alkaline hydrogen peroxide solutions: Part II. Effects of carbonate ions. *Electrochimica Acta* **51**(16), 3278-3286.

- Grenthe, I. ; Fuger, J. ; Konings, R.J.M. ; Lemire, R.J. ; Muller, A.B. ; Nguyen-Trung, C. and Wanner, H. (1992). Chemical Thermodynamics of Uranium. In *NEA Thermochemical Database Project (TDB)*, Vol. 1 (2004), pp. 738. Elsevier.
- Guilbert, S. ; Guittet, M.J. ; Barré, N. ; Gautier-Soyer, M. ; Trocellier, P. ; Gosset, D. and Andriambololona, Z. (2000). Dissolution of UO₂ in Boom clay water in oxidizing conditions: an XPS study. *Journal of Nuclear Materials* **282**(1), 75-82.
- Guillamont, R. ; Fanghänel, T. ; Neck, V. ; Fuger, J. ; Palmer, D.A. ; Grenthe, I. and Rand, M.H. (2003). Chemical Thermodynamics 5. Update on the chemical Thermodynamics of Uranium, Neptunium, Plutonium, Americium and Technetium. Elsevier.
- Günther, A. ; Geipel, G. and Bernhard, G. (2007). Complex formation of uranium(VI) with the amino acids L-glycine and L-cysteine: A fluorescence emission and UV-Vis absorption study. *Polyhedron* **26**, 59-65.
- Havel, J. ; Soto-Guerrero, J. and Lubal, P. (2002). Spectrophotometric study of uranyl-oxalate complexation in solution. *Polyhedron* **21**, 1411-1420.
- Kebarle, P. and Tang, L. (1993). From ions in solution to ions in the gas phase - the mechanism of electrospray mass spectrometry. *Analytical Chemistry* **65**(22), 972A-986A.
- Kitamura, A. ; Yamamura, T. ; Hiroto, H. and Yamamoto, T. (1998). Measurement of Hydrolysis Species of U(VI) by Time-Resolved Laser Induced Fluorescence Spectroscopy. *Radiochimica Acta* **82**, 147-152.
- Kubatko, K.A. and Burns, P.C. (2006). Expanding the Crystal Chemistry of Actinyl Peroxides: Open Sheets of Uranyl Polyhedra in Na₅[(UO₂)₃(O₂)₄(OH)₃](H₂O)₁₃. *Inorganic Chemistry* **45**(16), 6096-6098.
- Kubatko, K.A. ; Forbes, T.Z. ; Klingensmith, A.L. and Burns, P.C. (2007). Expanding the Crystal Chemistry of Uranyl Peroxides: Synthesis and Structures of Di- and Triperoxodioxouranium(VI) Complexes. *Inorganic Chemistry* **46**(9), 3657-3662.
- Lakowicz, J.R. (1999). Principles of Fluorescence Spectroscopy (2nd.). Kluwer Academic/Plenum Publishers.
- Merino, J. ; Cera, E. ; Bruno, J. ; Quiñones, J. ; Casas, I. ; Clarens, F. ; Giménez, J. ; De Pablo, J. ; Rovira, M. and Martínez-Esparza, A. (2005). Radiolytic modelling of spent fuel oxidative

- dissolution mechanism. Calibration against UO₂ dynamic leaching experiments. *Journal of Nuclear Materials* **346**(1), 40-47.
- Moll, H. ; Geipel, G. ; Reich, T. ; Bernhard, G. ; Fanghänel, T. and Grenthe, I. (2003). Uranyl(VI) complexes with alpha-substituted carboxylic acids in aqueous solution. *Radiochimica Acta* **91**, 11-20.
- Moskvin, A.I. (1968). Complexing of uranium(VI) and neptunium(IV) with hydrogen peroxide and of neptunium(IV) in oxalate solutions. *Radiokhimiya* **10**(1), 13-21.
- Moulin, C. ; Amekraz, B. ; Colette, S. ; Doizi, D. ; Jacopin, C. ; Lamouroux, C. and Plancque, G. (2006). Electrospray mass spectrometry for actinides and lanthanide speciation. *Journal of Alloys and Compounds* **408-412**, 1242-1245.
- Moulin, C. ; Charron, N. ; Plancque, G. and Virelizier, H. (2000). Speciation of Uranium by Electrospray Ionization Mass Spectrometry: Comparison with Time-resolved Laser-Induced Fluorescence. *Applied Spectroscopy* **54**(6), 843-848.
- Moulin, C. and Decaillon, J.G. (1995). Uranium speciation in solution by Time-Resolved Laser-Induced Fluorescence. *Analytical Chemistry* **67**, 348-353.
- Puigdomenech, I.·MEDUSA, Sweden (2004). <http://w1.156.telia.com/~u15651596/>
- Quiñones, J. ; Serrano, J. ; Díaz Arocas, J. ; Rodríguez Almazán, P. ; Esteban, J.L. and Martínez Esparza, A. (1999). Modelación de la generación de productos radiolíticos en agua por la radiación originada por un combustible gastado en un almacén subterráneo profundo. *DFN/RA-03/SP-99*. Ciemat
- Sailaja, B.B.V. ; Kebede, T. and Prasada Rao, M.S. (2003). Thermal decomposition of potassium dioxodiaquaperoxyoxalatouranate(VI). *Thermochimica Acta* **404**(1-2), 35-41.
- Santos, B.G. ; Noël, J.J. and Shoesmith, D.W. (2006). The effect of pH on the anodic dissolution of SIMFUEL (UO₂). *Journal of Electroanalytical Chemistry* **586**(1), 1-11.
- Shoesmith, D.W. (2000). Fuel corrosion processes under waste disposal conditions. *Journal of Nuclear Materials* **282**(1), 1-31.
- Shoesmith, D.W. and Sunder, S. (1992). The prediction of nuclear fuel (UO₂) dissolution rates under waste disposal conditions. *Journal of Nuclear Materials* **190**, 20-35.

- Somogyi, Á. ; Pasilis, S.P. and Pemberton, J.E. (2007). Electrospray ionization of uranyl-citrate complexes: Adduct formation and ion-molecule reactions in 3D ion trap and ion cyclotron resonance trapping instruments. *International Journal of Mass Spectrometry* **265**(2-3), 281-294.
- Stumm, W. and Morgan, J.J. (1981). Aquatic Chemistry. An introduction Emphasizing Chemical Equilibria in Natural Waters, Vol. 10 (2nd edition). John Wiley and Sons.
- Sunder, S. ; Miller, N.H. and Shoesmith, D.W. (2004). Corrosion of uranium dioxide in hydrogen peroxide solutions. *Corrosion Science* **46**(5), 1095-1111.
- Sutton, M. ; Warwick, P. and Hall, A. (2003). Uranium (VI) interactions with OPC/PFA grout. *Journal of Environmental Monitoring* **5**(6), 922-928.
- Sutton, M. ; Warwick, P. ; Hall, A. and Jones, C. (1999). Carbonate induced dissolution of uranium containing precipitates under cement leachate conditions. *Journal of Environmental Monitoring* **1**(2), 177-182.
- Torrero, M.E. ; Baraj, E. ; De Pablo, J. ; Giménez, J. and Casas, I. (1997). Kinetics of corrosion and dissolution of uranium dioxide as a function of pH. *International Journal of Chemical Kinetics* **29**(4), 261-267.
- Van Berkel, G.J. (2000). Insights into analyte electrolysis in an electrospray emitter from chronopotentiometry experiments and mass transport calculations. *Journal of the American Society for Mass Spectrometry* **11**(11), 951-960.
- Van Berkel, G.J. ; Asano, K.G. and Schnier, P.D. (2001). Electrochemical processes in a wire-in-a-capillary bulk-loaded, nano-electrospray emitter. *Journal of the American Society for Mass Spectrometry* **12**(7), 853-862.
- Van Stipdonk, M. ; Anbalagan, V. ; Chien, W. ; Gresham, G. ; Groenewold, G. and Hanna, D. (2003). Elucidation of the collision induced dissociation pathways of water and alcohol coordinated complexes containing the uranyl cation. *Journal of the American Society for Mass Spectrometry* **14**(11), 1205-1214.
- Wang, Z. ; Zachara, J.M. ; Gassman, P.L. ; Liu, C. ; Qafoku, O. ; Yantasee, W. and Catalano, J.G. (2005a). Fluorescence spectroscopy of U(VI)-silicates and U(VI)-contaminated Hanford sediment. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **69**(6), 1391-1403.

- Wang, Z. ; Zachara, J.M. ; McKinley, J.P. and Smith, S.C. (2005b). Cryogenic Laser Induced U(VI) Fluorescence Studies of a U(VI) Substituted Natural Calcite: Implications to U(VI) Speciation in Contaminated Hanford Sediments. *Environmental Science & Technology* **39**(8), 2651-2659.
- Wang, Z. ; Zachara, J.M. ; Yantasee, W. ; Gassman, P.L. ; Liu, C. and Joly, A.G. (2004). Cryogenic Laser Induced Fluorescence Characterization of U(VI) in Hanford Vadose Zone Pore Waters *Environmental Science & Technology* **38**(21), 5591-5597.
- Westland, A.D. and Tarafder, M.T.H. (1981). Novel peroxo complexes of uranium containing organic ligands. *Inorganic Chemistry* **20**(11), 3992-3995.
- Yamamura, T. ; Kitamura, A. ; Fukui, A. ; Nishikawa, S. ; Yamamoto, T. and Moriyama, H. (1998). Solubility of U(VI) in Highly Basic Solutions. *Radiochimica Acta* **83**(3), 139-146.
- Zecevic, S. ; Drazic, D.M. and Gojkovic, S. (1991). Oxygen reduction on iron--IV. The reduction of hydrogen peroxide as the intermediate in oxygen reduction reaction in alkaline solutions. *Electrochimica Acta* **36**(1), 5-14.
- Zehnder, R.A. ; Peper, S.M. ; Scott, B.L. and Runde, W.H. (2005). Tetrapotassium dicarbonatodioxoperoxosuranium(VI)2.5-hydrate, $\text{K}_4[\text{U}(\text{CO}_3)_2\text{O}_2(\text{O}_2)] \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$. *Acta Crystallographica Section C* **61**(1), i3-i5.

*5. Estudi de la interacció d'urani amb materials
de ciment*

5. Estudi de la interacció d'urani amb materials de ciment

5.1. Introducció

El ciment és un dels materials amb més presència en les instal·lacions nuclears, tant a nivell de centrals nuclears, centres d'emmagatzematge de baixa i mitja activitat (com el de El Cabril a Espanya), magatzems temporals centralitzats (ATC) i inclús en el magatzem geològic profund (AGP). L'estudi del comportament fisicoquímic de diversos radionúclids sota les condicions hiperalcalines que dominen en presència de ciment i/o formigó presenta un gran interès.

Aquest capítol s'ha centrat en estudiar la immobilització de l'urani en presència de materials derivats del ciment. Per una banda, les característiques especials en quan a la hipercalinitat de les aigües de por de ciment afectaran a la solubilitat de l'urani en aquests entorns. Per altra banda, la sorció sobre els materials retardaria la seva migració cap al medi.

5.1.1. Química de ciments i formigons

El ciment és el conglomerant hidràulic (adquireix resistència per reacció amb l'aigua) més utilitzat en l'actualitat, tant com a component individual, com formant part d'altres materials cementats. Existeix una gran varietat de ciments en el mercat, si bé el més utilitzat és el ciment Pòrtland i els seus derivats.

El ciment Pòrtland és un tipus de ciment que s'obté per trituració conjunta de clínker, un regulador de presa, i en general, addicions actives. El clínker resulta de la cocció d'una mescla homogènia de roques calcàries i argiles, denominada cru, en un forn que arriba a temperatures de 1450 – 1500°C. En el clínker, cap dels òxids formats es troba en grans quantitats en estat pur, sinó que pel contrari, tendeixen a formar compostos binaris i ternaris. Per altra banda, el regulador de presa més habitual és el guix ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), que té com a principal funció l'enduriment inicial per hidratació de les fases del ciment (Gougar et al., 1996).

La composició química del clínker Pòrtland es defineix mitjançant la identificació de 4 compostos principals, les variacions relatives dels quals determinen els diferents tipus de ciment Pòrtland. A la Taula 5.1 es mostra la composició mitja d'un ciment no hidratat.

Taula 5.1. Composició del clíinker d'un ciment Pòrtland convencional (Taylor, 1997).

Nom	Fórmula	Abreviatura	Percentatge
Silicat dicàlcic (Belita)	$2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$	C_2S	15 - 30
Silicat tricàlcic (Alita)	$3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$	C_3S	50 - 70
Aluminat tricàlcic	$3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$	C_3A	5 - 10
Ferroaluminat tetracàlcic	$4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$	C_4AF	5 - 15

El terme hidratació fa referència al conjunt de canvis que es produeixen en el ciment anhidre quan aquest entra en contacte amb aigua. Les reaccions químiques que es produeixen són, però, molt més complexes que les simples reaccions d'hidratació i impliquen la interacció entre els components de partida i la formació de noves fases, tant cristal·lines (Portlandita, Etringita, etc.) com amorfes (òxids de calci i silici hidratats, anomenats gel CSH). En aquest sentit, la relació aigua/ciment (a/c) d'una pasta de ciment es un paràmetre important a tenir en compte, ja que ha de permetre la correcta hidratació de totes les fases minerals presents en el ciment. Aquest paràmetre determinarà la porositat del ciment, que es una propietat microestructural molt important i afecta a les seves propietats finals. Per ciments convencionals, aquest valor es troba normalment entre 0.3 i 0.6.

Les principals fases sòlides formades com a resultat del procés d'hidratació d'un ciment Portland convencional són (Glasser, 1997):

- Portlandita [$\text{Ca}(\text{OH})_2$]. Responsable del control del pH en absència d'òxids alcalins i del contingut de calci a l'aigua de por.
- Gel CSH (fases amorfes d'òxid de calci i silici hidratades). Controla el contingut en silici e l'aigua de por, i en absència de portlandita, és el responsable del control del pH. El seu comportament físico-químic es troba directament relacionat amb la relació Ca/Si del sistema.
- Sulfoaluminats de calci. Els principals compostos inclosos dins d'aquest grup són el monosulfoaluminat càlcic (AFm) i trisulfoaluminat càlcic (etringita, AFt). La seva presència i proporció es troben directament relacionades amb el contingut de sulfats del sistema.
- Aluminats de calci hidratats. Aquestes fases controlen la presència d'alumini en l'aigua de por. En absència d'aquestes, els sulfoaluminats prenen el paper de control sobre l'alumini.

Tant la micro-estructura com la composició d'aquestes fases depenen de la cinètica d'hidratació i de les condicions ambientals en les que es produeix el procés d'hidratació. Conèixer les característiques d'aquestes fases és indispensable per poder entendre els possibles mecanismes de sorció de l'urani en aquests materials. El gel CSH és la fase sòlida amb més rellevància tant en la resistència mecànica del material com en la capacitat d'aquest per retardar la migració dels radionúclids. Estructuralment, els gels CSH es caracteritzen per la seva naturalesa amorfa, fet que faria esperar la seva cristallització amb el temps.

Els components principals del formigó i el morter són ciment, aigua, àrids i (cada vegada més) additius i addicions. Els àrids utilitzats en la preparació d'aquests materials són fragments de roca heterogenis, caracteritzats per una limitada capacitat d'absorbir aigua i una gran resistència física. De la mateixa manera, és molt important que aquests siguin poc reactius, ja que no han de interaccionar amb altres components del material, a la vegada que han de ser resistents a possibles efectes de meteorització. Les addicions són materials inorgànics que intervenen en les reaccions d'hidratació, contribuint a la formació de productes finals d'hidratació. Els materials més comuns utilitzats com a addicions són les cendres volants, putzolanes naturals, escòries d'alt forn i fum de sílice. Els ciments als quals se'ls ha afegit addicions s'anomenen ciments compostos. Finalment, els additius s'afegeixen en quantitats molt petites i indueixen modificacions en les característiques i propietats dels materials de ciment. Entre els additius més destacats es troben els plastificants i superplastificants, retardants i acceleradors, inclusors d'aire i reductors de permeabilitat .

5.1.2. Evolució temporal de les fases sòlides. Química del sistema aigua-ciment

Les fases que es produeixen durant el procés d'hidratació del ciment, canvien segons l'estat d'envelliment del propi ciment hidratat. A mesura que el ciment entri en contacte amb l'aigua, es produiran canvis en la seva composició i estructura.

La composició de l'aigua de por en contacte amb ciment influirà significativament en la sorció i precipitació de l'urani, ja que determina l'especiació d'aquest en fase aquosa. La composició de l'aigua de por ve donada pel tipus de material de ciment i per la composició de l'aigua subterrània que entra en contacte. Per tant, existeixen tantes composicions d'aigua de por com de sistemes magatzem-emplaçament. A més, considerant que les fases de ciment van evolucionant, l'aigua de por també és susceptible d'experimentar una evolució temporal.

Diversos autors han modelitzat l'evolució del sistema ciment d'un magatzem de residus, tant en funció del temps com dels cicles de lixiviació dels sistemes. Als estudis inicials (Atkinson, 1985; Atkinson et al., 1989; Berner, 1992) se n'hi sumen de més actuals (Chen et al., 2004; Harris et al., 2002).

Des del punt de vista geoquímic, la majoria de models coincideixen en l'existència de tres etapes principals definides segons:

- **Etapa I.** L'etapa inicial correspon a la dissolució dels àlcalis solubles Na_2O i K_2O . La dissolució d'aquestes fases fixa el pH al voltant de 13 i origina forces iòniques elevades en l'aigua que entra en contacte amb el ciment tot i trobar-se en proporcions relativament petites (0.2 i 0.4% respectivament).
- **L'etapa II** correspon a la de dissolució de portlandita ($\text{Ca}(\text{OH})_2$). La lixiviació d'aquesta fase tampona el pH en valors propers a 12.5, retardant la dissolució d'altres fases com el gel CSH o aluminats hidratats. Aquesta etapa finalitza quan es completa la dissolució de la portlandita.
- **Etapa III.** Finalment, després d'esgotar-se la portlandita present en el ciment, es produeix un descens del pH (fins a valors de 10.3 – 10.5), degut a la dissolució del gel CSH.

Es considera que l'entrada d'aigua no es produeix fins al cap de 1000 anys. En el model d'Atkinson, el procés de degradació compta amb dues etapes més, que s'allarguen més enllà de 10^7 anys. En la quarta etapa la relació Ca/Si estaria a 0.85, i donaria lloc a un pH de 10.5. Finalment, en la cinquena etapa es produiria la desaparició del gel CSH i el sistema es mantindria a pH 8.2-8.3.

La Portlandita i el gel CSH prenen el paper més rellevant en l'evolució temporal del ciment.

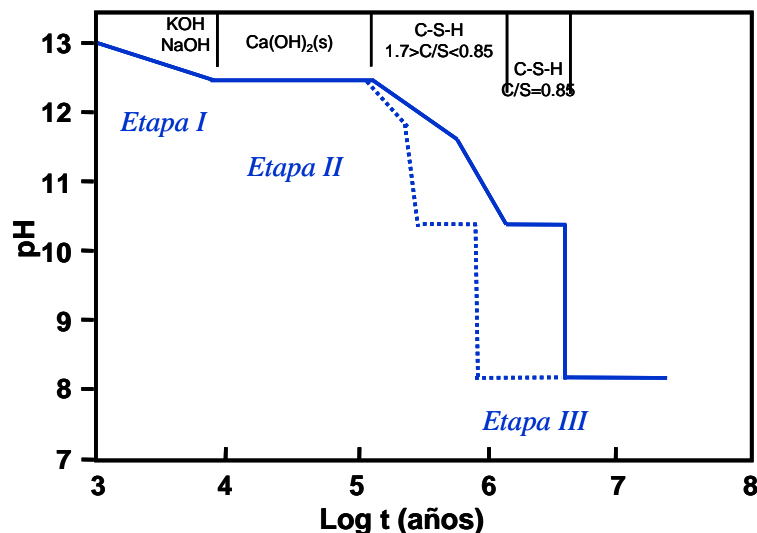


Figura 5.1. Etapes de degradació del ciment (Atkinson, 1985).

5.1.3. Solubilitat del U(VI) en entorns de ciment

La solubilitat de l'urani és un dels factors, junt amb la sorció, que tindrà més influència en la migració en el camp llunyà del magatzem de residus nuclears. Diversos processos afecten a la concentració de urani en l'aigua de por de ciment (Evans, 2008):

- a) precipitació com un sal simple;
- b) coprecipitació amb altres fases;
- c) incorporació en l'estructura de les fases del ciment hidratat (solució sòlida);
- d) sorció en les superfícies hidratades;
- e) formació de complexos i col·loides en la fase aquosa.

En condicions hiperalcalines i lleugerament oxidants, la solubilitat de l'urani pot estar controlada per la formació d'uranats sòlids de sodi i calci (Tits et al., 2008a), tal i com s'ha posat de manifest en el capítol 4 d'aquesta tesi. També cal destacar el possible control de la solubilitat exercit per fases mixtes de U-Ca-Si en aquest tipus d'entorns (Moroni et al., 1995). Ritherdon i col·laboradors (2003) comenten que tot i que els silicats d'uranil haurien de ser les fases predominants, seguint el model termodinàmic, els seus resultats suggereixen que és necessita una concentració elevada de silici dissolt ($0.1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$) i que és necessari un model cinètic per predir adequadament quines fases secundàries es formen en escales de temps curtes. En el treball d'Altmaier i col·laboradors (2005) es determinen les dades termodinàmiques per l'uranat de calci $\text{Ca}_2\text{U}_2\text{O}_7$ mostrant la importància d'aquesta fase en les aigües en contacte amb ciment.

Ewart i col·laboradors (1992) van estudiar la solubilitat dels actínids en diversos tipus d'aigües prèviament equilibrades amb ciment i variant els carbonats i el pH. Els seus resultats indiquen que la solubilitat de l'urani varia significativament amb el pH, sobretot entre 9 i 13. La solubilitat més baixa es troba a pH 10.5 ($10^{-7} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$) i augmenta en augmentar el pH fins a 13 ($10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$). En aquest treball no es proposa quina fase sòlida pot controlar la solubilitat.

Moroni i Glasser (1995) estudien les reaccions que es produeixen entre els principals components del ciment (CaO i SiO_2) amb la schoepita ($\text{UO}_3\cdot 2\text{H}_2\text{O}$) en suspensions aquoses a 85°C per tal d'avaluar la solubilitat de l'U(VI) a pH hiperalcalins. Els seus resultats suggereixen la formació d'una fase hidratada de calci/urani amb una estequiometria similar al CaUO_4 però més soluble. Tot i que no existeixen dades termodinàmiques, les concentracions d'urani en presència d'aquesta fase estarien entre 10^{-8} i $10^{-9} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$.

Els resultats de Greenfield i col·laboradors (1997) són similars als de Ewart. També determinen la solubilitat en funció del pH i amb diferents aigües de por. En aquest cas la solubilitat varia entre $8\times 10^{-8} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ i $3\times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ entre pH 8 i 12. Atribueixen la variació de la solubilitat en funció del pH als canvis en l'especiació aquosa de l'urani. A més observen també diferències en

funció de la composició de l'aigua de por. En aquest cas intenten determinar la fase sòlida que controla la solubilitat en una solució d'hidròxid càlcic. La caracteritzen per XRD i conclouen que es tracta d'un òxid de calci i urani amb una proporció calci:urani 1:2 aproximadament, tipus CaU_2O_7 .

Wellman (2007) estudia la solubilitat de l'urani fent precipitar urani en aigües de por equilibrades amb ciment. Les seves dades de XRD suggereixen la formació d'uranats. Observen que amb el temps les fases van evolucionant cap a la formació de silicats d'uranil.

5.1.4. Retenció d'urani en materials de ciment

5.1.4.1. Processos de sorció

El terme sorció és utilitzat per designar tots aquells processos que donen lloc a un increment en la concentració d'una determinada espècie dissolta en la interfase sòlid/dissolució (adsorció, absorció, precipitació i partició en la matèria orgànica). De entre tots ells, adsorció/desorció i precipitació/dissolució són amb diferència els processos que tenen una major influència en el comportament dels radionúclids en el context de un magatzem de residus radioactius (Epa, 1999).

El mètode més senzill i habitual per quantificar la sorció que experimenta un solut sobre la superfície d'un sòlid consisteix en la determinació del coeficient de distribució K_d . Aquest valor correspon a la mesura directa de la distribució del solut entre el sòlid i la fase aquosa i se sol expressar en $\text{m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$.

$$\text{Eq.1.} \quad K_d = \frac{\text{Concentració en la fase sòlida (mol} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ de sòlid)}}{\text{Concentració en la fase líquida (mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ de solució)}}$$

La K_d quantifica una reacció en equilibri reversible i independent de la concentració de l'element. És també un paràmetre empíric que no té en compte els mecanismes que han produït la sorció. De vegades s'utilitza el terme R_d per denotar que no hi ha equilibri reversible, o no se sap. El paràmetre R_d implica que la quantificació de la sorció s'ha dut a terme en un temps més curt, en el que el sistema arriba a una situació d'equilibri aparent. Tot i així permet obtenir informació molt important sobre la mobilitat de l'element.

El principal problema associat a la utilització dels valors de K_d és que depenen de les condicions geoquímiques del sistema a més de presentar, en nombroses ocasions, importants efectes cinètics. La K_d (o R_d) depèn de diversos factors de l'entorn, tals com:

- Tipus de ciment utilitzat
- Addicions del ciment (en cas de tenir-les)
- Relació aigua/ciment (a/c) en la preparació de la pasta de ciment

- Grau de degradació del ciment. Aquest paràmetre està també relacionat amb la relació Ca/Si
- La concentració de l'element adsorbit
- La relació sòlid-líquid
- Composició química, pH i força iònica de l'aigua de por

A més del terme K_d , existeixen diversos models que intenten explicar la sorció d'un analit sobre la superfície d'una fase sòlida. Aquests models es basen en isoterms d'adsorció (Langmuir, Freundlich), que descriuen la relació entre la quantitat d'element adsorbit i la seva concentració en la fase aquosa a una temperatura constant (Stumm, 1992). Tot i això, les isoterms de sorció són meres descripcions de dades macroscòpiques i no proven cap mecanisme de reacció. Per això cal tenir en compte que la descripció de dades experimentals a partir d'isoterms de sorció no indica que l'adsorció sigui l'únic fenomen que té lloc, sinó que el terme sorció inclou també la precipitació superficial, la substitució isomòrfica i la polimerització i per tant, aquests fenòmens poden també tenir lloc paral·lelament a l'adsorció.

A més dels valors K_d (R_d) i les isoterms, s'utilitzen també models mecanicistes de sorció. Aquests models tenen en compte fenòmens d'intercanvi iònic, la precipitació de fases minerals pures, i/o la formació de complexos superficials, i intenten explicar el comportament del sistema de forma independent.

5.1.4.2. Immobilització d'urani en materials de ciment

La Taula 5.2 resumeix els estudis més representatius disponibles en la bibliografia referents a la sorció de U(VI) sobre materials de ciment. La taula detalla les condicions experimentals de cada estudi, així com els valors de K_d o R_d quantificats en cadascun d'ells. Com s'ha comentat, els valors de K_d (R_d) depenen de un gran nombre de paràmetres. Això fa que els valors trobats a la bibliografia siguin molt diferents entre ells, ja que estan obtinguts en condicions molt específiques.

Els treballs de Allard i col·laboradors (1984) estudien la sorció de diversos elements, entre ells el U(VI), sobre diferents tipus de ciment i formigó. Presenten valors de K_d que oscil·len entre 0.1 i $6.3 \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$, en funció del tipus de ciment i l'aigua de por utilitzats. Els experiments de Allard permeten observar com els materials de ciment que mostren una major capacitat de sorció són precisament aquells amb majors proporcions de gel CSH.

En la base de dades de NIREX, Bayliss i col·laboradors (1996) presenten els estudis de sorció de U(VI) i U(IV) sobre el formigó de referència de NIREX (NRBV) i utilitzen aigua artificial tan en

condicions salines com hipersalines. En condicions no salines obtenen valors de R_d d'entre 8 i 20 $m^3 \cdot kg^{-1}$ per U(IV) i de 6 $m^3 \cdot kg^{-1}$ per U(VI).

Sutton i col·laboradors (2003) investiguen la sorció d'urani sobre mesclades de cendres volants i ciment Portland convencional (PFA/OPC). Parteixen de solucions S/L diferents (0.2–25 $g \cdot dm^{-3}$), i a més consideren dues solucions de contacte. Estudien el comportament de l'urani en funció de diversos tipus d'isotermes de sorció. En el cas de l'ajust a una isoterma lineal, els autors obtenen valors de R_d de 1.51 i 3.64 $m^3 \cdot kg^{-1}$ per la sorció en medi d'aigua destil·lada i aigua de por artificial respectivament.

Pointeau i col·laboradors (2004) avaluen la sorció d'U(VI) sobre pastes degradades de dos tipus de ciments (CEM I y CEM V), i la comparen amb la sorció sobre gels CSH amb relacions Ca/Si similars. A partir d'aquests experiments, els autors identifiquen diferències significatives per als diferents sistemes estudiats, en els quals el valor de R_d variava entre 30 i 150 $m^3 \cdot kg^{-1}$. D'altra banda, els autors constaten la similitud entre els resultats de sorció per a ciment degradat i gels CSH de igual relació Ca/Si, fet que permet que els autors suggereixin que la principal fase implicada en la sorció és el gel CSH. Els valors de K_d pel U(VI) obtinguts en aquest treball són superiors als determinats en altres publicacions.

Zaho i col·laboradors (2000) estudien la sorció d'U(VI) i neptuni sobre ciment tractat i ciment alterat tèrmicament (a 200°C durant 8 mesos en contacte amb $NaHCO_3$). Els experiments de sorció es van realitzar a partir de dues solucions de contacte diferents (0,01M NaCl i 0,01M $NaHCO_3$). Observen que en medi $NaHCO_3$ 0.01 $mol \cdot dm^{-3}$ la sorció es redueix degut a la formació de complexos aquosos de carbonats d'urani. Així, després d'un temps de contacte de 14 dies, es troben valors de R_d molt baixos entre 0.3 i 2 $m^3 \cdot kg^{-1}$, en funció del pH i de la concentració inicial d'urani. També van observar, que si filtraven les mostres, les R_d eren majors, indicant la possible precipitació d'alguna fase d'urani.

Tot i la informació existent sobre valors de R_d en diverses condicions, el mecanisme de retenció de l'urani en ciment encara no és conegut, ja que aquests valors no aporten informació sobre el mecanisme.

Tits i col·laboradors (2008a; 2008b) estudien la retenció del U(VI) en fase CSH de diverses composicions mitjançant experiments en batch variant el pH de 10.0 a 13.3. Obtenen valors de R_d de entre 1 i 100 $m^3 \cdot kg^{-1}$. L'augment del pH de 10 a 13.3 addicionant KOH o NaOH resulta en un decreixement significatiu de la sorció. La gran diferència entre pH s'atribueix a canvis en l'especiació, suggerint que a pH 13.3 podrien existir més d'una espècie adsorbida. Mitjançant anàlisi per TRLFS, estableixen dues espècies adsorbides en absència d'àlcals tot i que no distingeixen entre si es tracten d'espècies adsorbides o precipitats superficials. Per altra banda, suggereixen que la retenció d'urani està controlada per la solubilitat, tot i que la fase que

controla aquest procés no es tractaria d'una fase només d'uranat de calci. A més no descarten la formació d'una fase sòlida que contingui calci i UO_2^{2+} .

L'espectroscòpia EXAFS s'ha utilitzat per determinar els paràmetres estructurals dels precipitats i espècies adsorbides en ciment endurit i fases CSH (Harfouche et al., 2006; Wieland et al., 2003; Zhao et al., 2000). Aquesta informació a micro-escala permet entendre el paper que juga el gel CSH en la retenció de l'urani en ciment i permet proposar models estructurals dels mecanismes d'enllaç en la matriu de ciment.

Els resultats de Zhao i col·laboradors (2000) mostren la preservació de l'estructura del UO_2^{2+} . Observa heterogeneïtat en els enllaços, consistent amb la adsorció i/o formació de precipitats. En les mostres d'urani amb ciment tractat, observen una clara evidència de interaccions U-U, suggerint que l'urani s'adsorbeix o precipita en forma d'espècies oligomèriques. Aquestes interaccions no s'observen en el ciment no tractat, fet que indica que l'uranil forma monòmers.

Harfouche i col·laboradors (2006) determinen els paràmetres estructurals pel U(VI) adsorbit en fases CSH i troben que són similars als reportats per la uranofana. Això els permet proposar un model estructural per la retenció d'urani en gel CSH. En el seu model, les unitats d'uranil estarien connectades de forma bidentada, fent de pont entre els tetraedres de SiO_4 d'una cadena de sílice, i mitjançant una coordinació monodentada. El calci estaria situat entre les capes de la estructura CSH.

5.1.5. Objectius

En aquest capítol es pretén aprofundir en el coneixement del comportament de l'urani en entorns on el ciment hi és present. Concretament, es vol estudiar la interacció entre l'urani i els materials de ciment utilitzats en el magatzem de residus de mitja i baixa activitat de El Cabril.

Els principals objectius d'aquest capítol són:

1. Estudiar la solubilitat de l'urani en les aigües equilibrades amb ciment, i veure quines fases sòlides són les responsables del control de la solubilitat.
2. Determinar constants de distribució U(VI) en tres materials (ciment, formigó i morter), i veure quina isoterma (Freundlich, Langmuir) s'ajusta a les dades obtingudes.
3. Intentar establir un model de complexació superficial per la retenció de l'urani en ciment.

Taula 5.2. Resum de les condicions experimentals i els valors de Rd obtinguts en alguns dels treballs trobats a la bibliografia.

Referència	[U] ₀ (mol·dm ⁻³)	Ciment	Aigua	pH	atmosfera	S/L (g·dm ⁻³)	Temps (dies)	Rd /Kd (m ³ ·kg ⁻¹)
(Allard et al., 1984)	2.2·10 ⁻⁷	Formigó	aigua de por artificial	12.4 a 13.5	nitrogen	20	90	0.1 - 6.3
(Bayliss et al., 1996)	9.9·10 ⁻⁹ – 7.3·10 ⁻⁸	NRVB	aigua de por artificial	12.5		20	106 – 136	6
(Greenfield et al., 1997; Steeffel et al., 1994)	1·10 ⁻⁷	NRVB	aigua de por artificial	12		50	35 – 63	10
(Zhao et al., 2000)	5·10 ⁻⁸ – 1.0·10 ⁻⁵	OPC amb agregats	0.01M NaCl 0.01M NaHCO ₃	9 a 11.2	argó	0.4	< 133	NaCl: > 1000 NaHCO ₃ : 0.3-2
(Baker et al., 2002)	4.8·10 ⁻⁸	NRVB CSH Brucita Etringita	aigua de por artificial			20	40 – 69	2-10
(Sutton et al., 2003)	2·10 ⁻⁶	PFA/OPC 3:1	MilliQ aigua de por artificial	11.8	aire	0.25 -25		1.51 – 3.64
(Pointeau et al., 2004)	2·10 ⁻¹⁰ – 3.5·10 ⁻⁹	CEM I CEM V CSH	aigua de por artificial	9.9 a 12.4	nitrogen	1-2	7 - 90	30-150

NRVB: Nirex Referente Vault Backfill, material cementant basat en el ciment Pòrtland.

OPC, CEM I, CEM V: Diferents tipus de ciment Pòrtland

PFA: Ciment amb additius

5.2. Metodologia experimental

5.2.1. Materials i reactius

Totes les sals utilitzades per preparar les diferents aigües artificials són de qualitat per a anàlisi, i de diferents marques comercials (Scharlau, Panreac, Baker, Merck). S'ha utilitzat el nitrat d'uranil $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Panreac) per preparar les dissolucions d'urani.

Els filtres de xeringa de diferents materials (tefló, nylon) i diferents mides de porus (0.22 i $0.45\mu\text{m}$), utilitzats per filtrar algunes mostres, van ser proporcionats per Scharlau. S'han utilitzat tubs de centrífuga de dos tipus, uns de polipropilè (30 cm^3) i uns de poliestirè (14 cm^3), depenent del volum utilitzat en els experiments.

Els materials de ciment han estat proporcionats per ENRESA i es descriuen en el apartat 5.2.2.

5.2.2. Materials de ciment

Els materials de ciment (ciment, formigó i morter) han estat subministrats per ENRESA (Empresa Nacional de Residuos Especiales S.A.) i són els utilitzats en les instal·lacions de El Cabril (García-Gutiérrez et al., 2007).

Es consideren dos tipus de ciments:

Ciment Pòrtland CEM I R/SR (tipus I), Resistent a Sulfats. Utilitzat en el Cabril per a la fabricació dels contenidors i les estructures d'emmagatzematge.

El ciment Pòrtland tipus I resistent a sulfats és considerat com el ciment més apropiat en el disseny de magatzems de formigó. Es caracteritza pel seu baix contingut en àlcals, així com pel seu contingut especialment baix de $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ en el clínker de partida.

Ciment compost CEM IV/B, Resistent a Sulfats. Ciment putzolànic. Utilitzat puntualment en El Cabril com a morter de bloqueig/segellat. El ciment CEM IV/B és un ciment compost, amb un contingut de cendres volants que, segons especificacions UNE 80.301:96, ha d'oscil·lar entre el 36 i el 55%.

A continuació (Taula 5.3, Taula 5.4, Taula 5.5) es detallen la composició química del ciment Pòrtland i les característiques dels dos tipus de ciment.

Taula 5.3. Composició química mitjana (%) del ciment Pòrtland.

Tipus ciment	Classe	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O	Cl
CEM I		19.25	5.17	3.40	63.10	2.08	3.14	0.30	0.80	0.01
CEM I	SR	19.90	2.86	4.40	65.04	2.13	3.70	0.11	0.45	0.02

Taula 5.4. Característiques del ciment Pòrtland tipus I utilitzat en El Cabril.

		Rang de valors	Especificacions UNE
Característiques químiques	Pèrdua per calcinació	3.01%	5% màxim
	SO ₃	3.10%	4% màxim
	Residu insoluble	0.75%	5% màxim
	Cl ⁻	0.01%	0.1% màxim
Característiques físiques	Principi de presa	105 minuts	≥ 60 minuts
	Final de presa	155 minuts	≤ 12 hores
Resistència a compressió	2 dies	26.7 N/mm ²	20 N/mm ² mínim
	28 dies	56.9 N/mm ²	42.5 N/mm ² mínim
Característiques addicionals del clínter	% 3CaO·Al ₂ O ₃	3.53%	5% màxim
	% 3CaO·Al ₂ O ₃ +4CaO·Al ₂ O ₃ ·Fe ₂ O ₃	16.05%	22% màxim

Taula 5.5. Característiques del ciment Pòrtland tipus IV/B utilitzat en El Cabril.

		Rang de valors	Especificacions UNE
Característiques químiques	SO ₃	2.81%	3.5% màxim
	Cl ⁻	0.01%	0.1% màxim
Característiques físiques	Principio de presa	180 minuts	≥ 60 minuts
	Final de presa	300 minuts	≤ 12 hores
Resistència a compressió	2 dies	-	16 N/mm ² mínim
	28 dies	-	32.5 N/mm ² mínim
Característiques addicionals del clínter	% 3CaO·Al ₂ O ₃	3.70%	8% màxim
	% 3CaO·Al ₂ O ₃ +4CaO·Al ₂ O ₃ ·Fe ₂ O ₃	15.63%	25% màxim
Puzolanicitat	7 dies	SI	Positiva
Composició Percentual en massa	Clínter	59-64%	45-64%
	Cedres volants	36-40%	36-55%
	Components addicionals	0-5%	0-5%

Els materials avaluats en aquesta tesi són: ciment hidratat (CEM I 42.5 R/SR); i formigó i morter, la composició del quals es mostra a la Taula 5.6. Aquests materials són el que s'utilitzen en el magatzem del Cabril.

Taula 5.6. Composició dels materials utilitzats.

Formigó Ce-2a	Relacions	Morter de segellat	Relacions
Ciment I 42.5 R/SR	1	Ciment IV/B 32.5/SR/BC*	1
Sorra 0 – 2 mm	0.88	Àrid 0 – 2 mm	1.75
Sorra 0 – 4 mm	1.21	Aigua	0.4
Grava 4 – 16 mm	2.56	Additiu Reoubilt 1000	0.012
Additiu Melcret 222	0.016		
Aigua	0.4		

*La mescla ciment/àrid ve ja dosificada en el morter sec.

Pel que fa el ciment, se'ns va proporcionar ciment no hidratat (CEM I 42.5 R/SR). La preparació del ciment hidratat es va dur a terme al laboratori, tal i com es detalla a l'apartat 5.2.2.1. Per altra banda, se'ns van proporcionar provetes de formigó i morter fabricades a El Cabril. Aquestes provetes es van triturar al laboratori i tamisar <1mm.

Quan a l'estat de degradació del ciment s'han estudiat, pel ciment l'estadi II de degradació i pel formigó i el morter l'estadi I.

5.2.2.1. Preparació del Ciment hidratat i degradat a estadi II

La preparació i curat del ciment es va efectuar segons l'estàndard ASTM-C192. Es van preparar un total de 1200 g de pasta de ciment endurida en quatre porcions de 300g cada una. Per fer-ho, es van utilitzar 4 recipients de polietilè de capacitat 500 cm³ i de dimensions: $\phi = 78$ mm, $h = 130$ mm. A cada recipient que contenia 300 g de ciment es van addicionar 120 cm³ d'aigua desionitzada per produir una pasta de relació aigua–ciment de 0.40. La pasta es va barrejar manualment durant 5 min amb una espàtula d'acer inoxidable, i tot seguit, es va compactar durant 2 min en un agitador Rotabit amb moviments orbitals a 200 voltes/min per minimitzar els fenòmens de segregació de partícules. Es va deixar solidificar la pasta en el recipient tancat durant 24 h a 25°C. Passat aquest temps, es van desemmotllar els monòlits i es van curar, per immersió, en 3 dm³ d'aigua MilliQ en un contenidor de plàstic tancat. En la cambra de curat, climatitzada a 25°C, es va situar una ampolla oberta 0.5 mol·dm⁻³ de NaOH com a captador de CO₂ per minimitzar l'absorció de CO₂ per part de la matriu cementant.

Després de 28 dies de curat, els monòlits de ciment (de dimensions $\phi = 7.7$ cm, $h = 4.4$ cm) es van assecar en una estufa a 100°C fins a pes constant, procés que va durar 7 dies.

Posteriorment, es va fragmentar amb l'ajut d'un molí de boles i es va tamisar entre 0.25 i 0.5 mm.

Una part del ciment obtingut es va sotmetre a un procés de degradació per aconseguir la seva transformació a l'etapa II de degradació (ciment "degradat").

El ciment degradat es va obtenir empaquetant el ciment hidratat i tamisat en una columna, i fent-hi passar aigua subterrània sintètica representativa d'entorns granítics (Cera, 1996) durant 15 dies a un flux de $0.4 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$, tal i com es descriu a Ochs i col·laboradors (1998; 2002).

Taula 5.7. Composició de l'aigua granític sintètica.

Paràmetre	Concentració (mM)	Paràmetre	Concentració (mM)
Li	4.43	Fosfats	0.03
Na	1.47	Sulfats	0.02
K	0.17	Nitrats	5.00
Mg	0.13	Bicarbonats	2.94
Ca	0.04	Fluorurs	0.04
Al	$<5 \times 10^{-3}$	Clorurs	0.075
Silicats	1.14	pH	7.42

Inicialment, es va pensar en realitzar la degradació mitjançant un test de lixiviació. Tot i així, una de les principals limitacions del test de lixiviació, degut a que la relació sòlid líquid és de 1:5 ($\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$), és la necessitat de treballar amb grans volums d'aigua per obtenir poca mostra de ciment degradat. A més el lixiviat ha de renovar-se diàriament amb aigua fresca. Per això es va pensar en efectuar la degradació mitjançant un sistema dinàmic en columna. Els principals avantatges d'aquest tipus de sistema són que facilita la degradació d'una major quantitat de ciment al poder regular les dimensions de la columna, simula millor el flux d'aigua subterrània d'un entorn natural i permet la mesura en continu del pH de l'aigua eluïda (paràmetre indicatiu de l'estat de degradació del ciment).

A la Figura 5.2 es pot observar el muntatge utilitzat. Consisteix en una columna cilíndrica plena de ciment. L'aigua subterrània sintètica és bombejada mitjançant una bomba peristàltica a través de la columna. A la sortida es mesura el pH i es recull l'eluent. Les primeres fraccions recollides es van descartar.

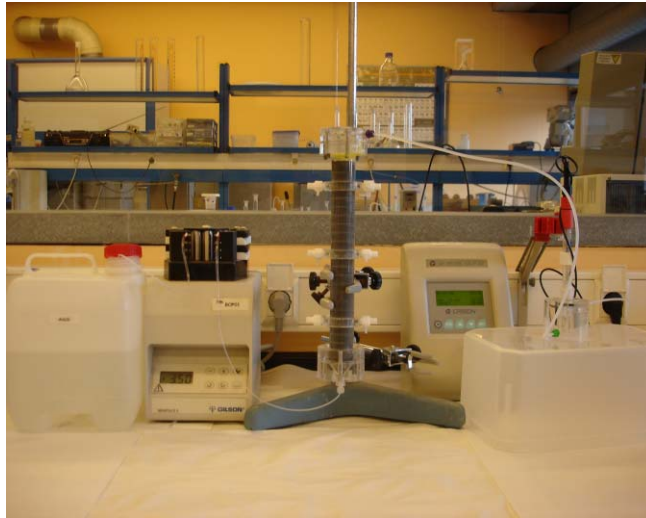


Figura 5.2. Prototip experimental per la degradació del ciment.

L'aigua eluida és l'aigua de por equilibrada amb ciment corresponent a l'estadi II i que es va utilitzar per realitzar els experiments de sorció amb ciment degradat.

5.2.2.2. Caracterització dels materials

Els materials utilitzats s'han caracteritzat utilitzant les tècniques BET i Difracció de Raigs-X (XRD). L'àrea superficial s'ha determinat mitjançant la tècnica BET. Les mesures realitzades amb $N_2(g)$, es mostren a la Taula 5.8 .

Taula 5.8. Mesures de l'àrea superficial dels diferents materials de ciment.

BET (N_2)	Mida partícula	Àrea superficial (m^2/g)
Ciment hidratat	entre 0.25 i 0.5 mm	6.35 ± 0.04
Ciment hidratat degradat	entre 0.25 i 0.5 mm	11.0 ± 0.1
Formigó	< 1mm	1.3 ± 0.1
Morter	< 1mm	1.1 ± 0.1

Com es pot veure el ciment té una àrea superficial major que el formigó i el morter. Cal considerar que la mida de partícula del ciment és menor.

Per altra banda, es va dur a terme la difracció de raigs-X per conèixer les fases presents en el ciment hidratat i el ciment degradat. Els espectres de difracció de raigs X són molt similars pels dos materials, tal como es mostra en la Figura 5.3.

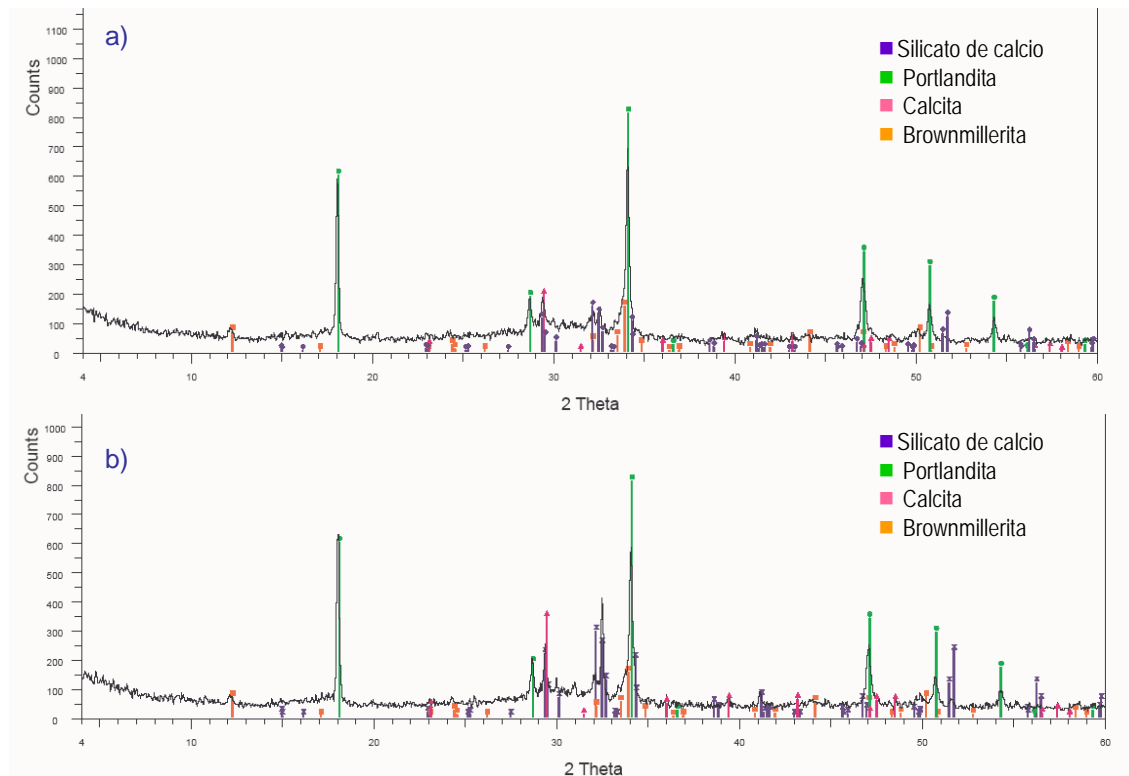


Figura 5.3. Espectres de difracció de raigs X per a) ciment hidratat i per b) ciment hidratat degradat.

5.2.3. Aigua de por

S'han utilitzat dues aigües de por diferents, en funció del material utilitzat. Pel ciment s'ha utilitzat l'aigua de por obtinguda en la degradació del ciment. Pel formigó i el morter, s'ha preparat una aigua de por sintètica amb una composició corresponent a una aigua equilibrada amb formigó de El Cabril (taula 5.4.).

Per a la preparació de l'aigua sintètica equilibrada amb formigó/morter s'ha utilitzat un seguit de suggeriments de Stumpf i col·laboradors (2004). La preparació d'una solució sintètica similar a aquesta solució es basa en dissoldre diferents sals.

Es prepara una solució alcalina que contingui $3.45 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ en NaOH ($1.38 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$ NaOH) i $1.79 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ en KOH ($1.00 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$ KOH). Es dissol el $\text{Na}_2\text{SiO}_3(\text{s})$ ($0.61 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$). Tot seguit es va afegir $\text{Ca}(\text{OH})_2(\text{s})$ i $\text{CaCO}_3(\text{s})$ fins a saturar la solució (s'aconsella utilitzar uns $3 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$ de $\text{Ca}(\text{OH})_2(\text{s})$ i $2 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$ de $\text{CaCO}_3(\text{s})$) i s'agita la solució (tapada) durant dos dies.

Passat aquest temps, es filtra la solució al buit amb un filtre de $0.22 \mu\text{m}$ de polipropilè (resistent a les solucions alcalines). Finalment s'afegeixen la resta de sals: $0.0033 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$ $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{s})$, $0.04 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$ $\text{Na}_2\text{SO}_4(\text{s})$ i $0.12 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$ $\text{NaCl}(\text{s})$.

Taula 5.9. Composició de l'aigua de por extreta esprement el formigó de El Cabril (Instituto Eduardo Torroja, CSIC).

Solució analitzada	Concentració (mol·dm ⁻³)	Desviació estàndard
OH ⁻	9.00·10 ⁻²	6.36·10 ⁻³
Na ⁺	3.70·10 ⁻²	1.00·10 ⁻²
K ⁺	1.79·10 ⁻²	1.36·10 ⁻³
Ca ²⁺	1.50·10 ⁻²	3.31·10 ⁻³
Si ⁴⁺	4.10·10 ⁻²	2.52·10 ⁻³
Al ³⁺	< 4.5·10 ⁻⁵	
Cl ⁻	1.97·10 ⁻³	1.07·10 ⁻³
SO ₄ ²⁻	3.12·10 ⁻⁴	1.11·10 ⁻⁴

S'ha de comprovar el pH final de la solució i que no apareguin precipitats en la mateixa un cop filtrada. Un cop preparada, la solució es conservava en un recipient de plàstic tancat, per minimitzar l'acidificació de la mostra a causa de l'entrada de CO₂. Periòdicament, es comprovava el pH i la concentració de Ca, considerats com a paràmetres indicatius de l'estabilitat d'aquests tipus de solucions.

La composició d'ambdues aigües es va mesurar mitjançant diverses tècniques d'anàlisi. Tots els elements es van analitzar per ICP-OES excepte el sulfat que es va fer per cromatografia líquida (HPLC).

El pH es va mesurar amb un elèctrode especial per pH hiperalcalins de la marca Crison model 5222. L'elèctrode es calibrava amb cinc tampons de pH 7, 9.21, 11, 12 i 13, tal i com s'ha explicat al capítol 4.

Taula 5.10. Composició de les aigües de por utilitzades.

	Ciment		morter/formigó	
	Concentració (mol·dm ⁻³)	RSD (%)	Concentració (mol·dm ⁻³)	RSD (%)
pH	12.5	0.16	12.9	0.16
Al	4.8·10 ⁻⁶	2.29	1.37x10 ⁻⁵	2.32
K	1.86·10 ⁻⁴	3.00	1.56x10 ⁻²	0.10
Na	3.1·10 ⁻³	3.00	3.70x10 ⁻²	0.44
Ca	2.09·10 ⁻²	2.57	8.69x10 ⁻³	0.80
SO ₄ ²⁻	9.8·10 ⁻⁴	2.75	3.48x10 ⁻⁴	2.73
Si	9.1·10 ⁻⁶	14.28	1.45x10 ⁻⁵	14.41

5.3. Estudis de solubilitat del U(VI) en aigües de por de ciment

5.3.1. Metodologia experimental

Es van realitzar experiments de solubilitat per intentar determinar la fase limitant de la solubilitat de l'urani en aigües pròpies d'entorns de ciment, així com la concentració màxima present en aquest tipus de solucions.

Existeixen dos tipus bàsics d'experiments per determinar la solubilitat d'un element (màxima concentració aquosa de l'element en unes determinades condicions químiques), anomenats sobresaturació i subsaturació. En els experiments de sobresaturació, s'afegeix una quantitat suficient de l'element a l'aigua d'interès de manera que aquest precipiti. En els experiments de subsaturació, un excés de la fase sòlida de l'element s'equilibra amb l'aigua.

En aquesta tesi s'han dut a terme els dos tipus d'experiments. Ambdós experiments s'han realitzat a l'aire i a 25°C.

La tècnica de sobresaturació implica l'addició de nitrat d'uranil a l'aigua de por per obtenir una fase sòlida. En aquest cas, es va envellir durant pocs dies, ja que la majoria dels experiments de sorció realitzats (veure apartat 5.4.2.2) duraven 3 dies.

Es van fer dos experiments. En el primer (Experiment A) es va afegir una quantitat coneguda de nitrat d'uranil (4g) a 400 cm³ d'aigua de por de formigó/morter. En aquest experiment va disminuir el pH de la solució. En el segon (Experiment B) es va afegir a 200 cm³ d'aigua de por de formigó/morter el nitrat d'uranil necessari per evitar que disminuís el pH de l'aigua de por de formigó/morter. Es van deixar en agitació durant 5 dies. Passat aquest temps es van filtrar al buit amb un filtre de Nylon de 0.22µm. El sòlid es va guardar en un dessecador. Es va guardar el sobrenedant i una part es va filtrar amb nylon 0.22 µm i acidificar per mesurar l'urani que quedava en solució. També es van analitzar el silici, calci, sodi i potassi, ja que són cations que poden precipitar amb l'urani en aquestes condicions.

Per l'experiment de subsaturació, es van posar en contacte 0.1g dels sòlids obtinguts en els experiments de sobresaturació (A i B) amb 25 ml cm³ d'aigua de por de formigó/morter i es van deixar agitant a 25°C durant dos mesos. Al llarg d'aquest temps es va controlar el pH i es van extreure diverses mostres per tal d'analitzar l'urani. Aquestes mostres es filtraven amb filtres de Nylon de 0.22µm, s'acidificaven amb HNO₃ i es guardaven a 4°C fins a ser analitzades.

5.3.2. Resultats i discussió

Diversos autors suggereixen que els uranats de sodi i calci o els minerals de silicat d'uranil (Moroni et al., 1995; Wellman et al., 2007; Yamamura et al., 1998) poden limitar la solubilitat de l'urani en aigües d'entorns de ciment. S'han realitzat càlculs preliminars, mitjançant el codi PHREEQC (Parkhurst et al., 2007) per predir les màximes concentracions teòriques d'urani en aigües de por de ciment i formigó utilitzades en aquesta tesi (Taula 5.11). Les constants termodinàmiques utilitzades en els càlculs també es mostren a la taula, així com la font de la qual han estat extretes.

Taula 5.11. Concentracions teòriques d'urani en aigua de por de ciment i de formigó/morter en equilibri amb diferents fases pures d'urani.

Fase sòlida	[U] (mol·dm ⁻³) (ciment)	[U] (mol·dm ⁻³) (morter/formigó)	logK ⁰	Referència
Bequerelita (Ca(UO ₂) ₆ O ₄ (OH) ₆ ·8H ₂ O)	9.7·10 ⁻⁵	4.8·10 ⁻⁴	-29.0	(Guillamont et al., 2003)
Uranat de potassi (K ₂ U ₂ O ₇)	1.0·10 ⁻³	1.7·10 ⁻⁴	-26.8	(Sutton et al., 1999)
Uranat de sodi (Na ₂ U ₂ O ₇)	4.9·10 ⁻⁵	1.0·10 ⁻⁵	-25.1	(Yamamura et al., 1998)
Uranat de calci (CaU ₂ O ₇ ·3H ₂ O)	2.1·10 ⁻⁷	8.8·10 ⁻⁷	-23.4	(Altmaier et al., 2005)
Uranofana (Ca(UO ₂) ₂ (SiO ₃ OH) ₂ ·5H ₂ O)	1.5·10 ⁻⁶	9.9·10 ⁻⁶	-9.42	(Nguyen et al., 1992)

Així s'espera que els uranats de sodi i calci controlin la solubilitat ens les aigües de por de formigó/morter. La uranofana també té una baixa solubilitat en aquest medi; tot i així la formació d'aquest sòlid a baixes concentracions de silici pot estar limitada per factors cinètics a temps curts de reacció (Ritherdon et al., 2003).

Per confirmar aquesta hipòtesi es van realitzar els experiments de sobresaturació i subsaturació. Un cop finalitzats els experiments de sobresaturació, es van analitzar les solucions que estaven en contacte amb els sòlids precipitats. A la Taula 5.12 es mostren els resultats i es comparen amb la composició de l'aigua de por. La concentració teòrica d'urani s'ha calculat amb el codi PHREEQC assumint equilibri amb uranat de calci (Altmaier et al., 2005), que com s'ha comentat és la fase més insoluble.

Taula 5.12. Composició de l'aigua de por de formigó/morter i de les solucions dels experiments A i B després de cinc dies de reacció.

	Aigua de por formigó/morter	Experiment A	Experiment B
pH	12.9	11.5	12.7
U(VI) (mol·dm ⁻³) mesurat	No en conté	1.9x10 ⁻⁷	1.6x10 ⁻⁶
U(VI) (mol·dm ⁻³) calculat	No en conté	1.9x10 ⁻⁷	1.9x10 ⁻⁶
Si (mol·dm ⁻³)	1.6x10 ⁻⁵	<1x10 ⁻⁵	<1x10 ⁻⁵
Ca (mol·dm ⁻³)	8.7x10 ⁻³	1.1x10 ⁻³	6.3x10 ⁻⁴
Na (mol·dm ⁻³)	3.7x10 ⁻²	3.4x10 ⁻²	3.7x10 ⁻²
K (mol·dm ⁻³)	1.7x10 ⁻²	1.2x10 ⁻²	1.5x10 ⁻²

Es pot observar, que la concentració d'urani mesurada correspon a la solubilitat de l'uranat de calci amorf en aquestes solucions.

Els sòlids taronges obtinguts en els dos experiments de sobresaturació es van caracteritzar per difracció de raigs X (Figura 5.4).

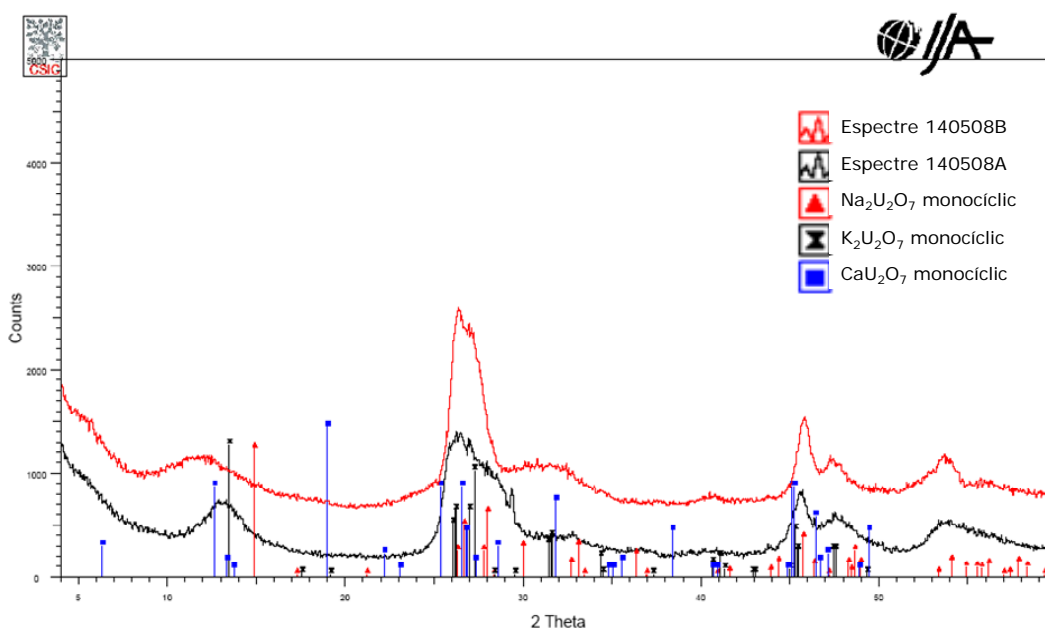


Figura 5.4. Espectres de difracció de raigs X corresponents als precipitats obtinguts en les dissolucions d'aigua de por de formigó després de 5 dies.

Els espectres obtinguts pels dos sòlids són molt similars. Els pics amples obtinguts mostren que les fases predominants són amorfes, però no permeten identificar el sòlid format. Tot i això, es pot observar un pic molt ample a la regió entre 25 i 29 2θ . Tant els uranats de calci i sodi (Wellman et al., 2007), com el de potassi, tenen la majoria de reflexions en aquesta zona. Investigacions prèvies han suggerit la possibilitat de que els uranats siguin les fases que limiten la solubilitat del U(VI) en condicions d'aigües de por de ciment (Wellman et al., 2007; Yamamura et al., 1998). Per tant aquests sòlids són probablement una mescla de diversos uranats.

Per obtenir més informació sobre els sòlids es va realitzar l'espectre de IR del sòlid obtingut en l'experiment A. L'espectroscòpia de IR ha estat utilitzada per altres autors per caracteritzar sòlids d'urani, entre ells diversos tipus d'uranats (Li_2UO_4 , K_2UO_4 , Na_2UO_4) i poliuranats ($\text{Li}_2\text{U}_2\text{O}_7$, $\text{K}_2\text{U}_2\text{O}_7$, $\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7$) (Volkovich et al., 1998).

L'espectre es va mesurar amb un espectròmetre FTIR Spectrum BX (Perkin). La mostra es va col·locar un accessori ATR (Horizontal Attenuated Total Reflectance). A la Figura 5.5 es mostra l'espectre obtingut

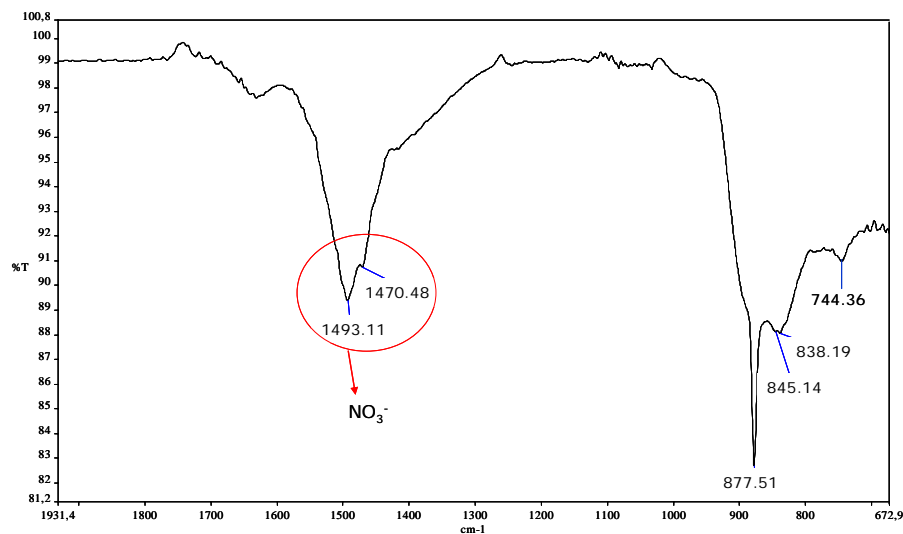


Figura 5.5. Espectre del sòlid A obtingut per espectroscòpia ATR-IR.

En general, les bandes vibracionals dels uranats es troben entre 700 i 890 cm^{-1} pel stretching simètric i asimètric del U-O(I), entre 420 i 650 cm^{-1} pel *stretching* U-O(II); entre 280 i 400 cm^{-1} per les vibracions M-O(I) (M= metall alcalí); i per sota de 280 cm^{-1} pels *bendings* del U-O(I) (Volkovich et al., 1998). En l'espectre obtingut en aquesta tesi, no s'han enregistrat les freqüències inferiors a 670 cm^{-1} . Per tant, l'espectre no dona informació sobre el tipus d'element enllaçat al O(I) (Na, K, Ca).

Sí que s'observen diverses bandes en el rang $700 - 890 \text{ cm}^{-1}$. Per tant, sembla que sí que es podrien tractar d'uranats, tot i que no es pot especificar si de sodi, potassi, calci o probablement una mescla.

El pic ample a 1493 cm^{-1} correspon al grup nitrat. Cal tenir en compte que el sòlid es va preparar a partir de nitrat d'uranil i no es va purificar, per tant és d'esperar que contingui nitrats.

Els dos sòlids obtinguts en l'experiment de sobresaturació es van utilitzar per a realitzar experiments subsaturació. Es va prendre mostra a diferents temps i es va mesurar el pH i l'urani. A la Figura 5.6 es mostra la concentració d'urani al cap d'un mes i es compara amb la solubilitat del CaU_2O_7 .

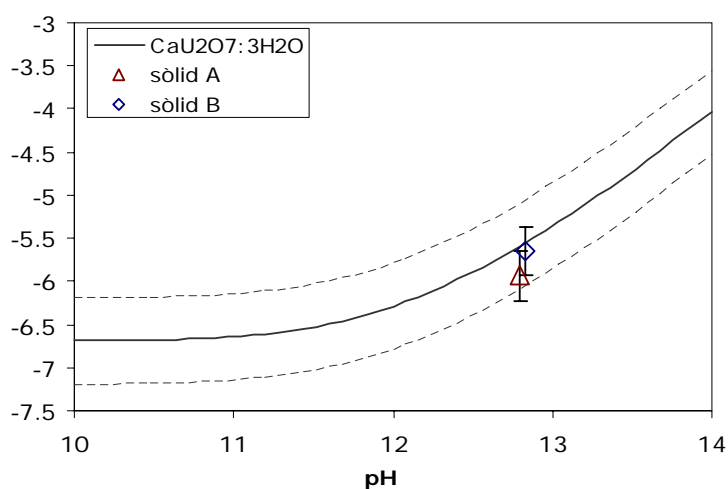


Figura 5.6. Concentració d'urani obtinguda en els experiments de subsaturació al cap d'un mes. La línia indica la solubilitat calculada per l'uranat de calci, i les línies puntejades indiquen la incertesa del logK (Altmair et al., 2005).

Al cap d'un mes les concentracions d'urani eren de 1×10^{-6} i $3 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ pels experiments A i B respectivament i el pH es va mantenir constant (12.8) en els dos experiments. Aquestes concentracions coincideixen amb la solubilitat del CaU_2O_7 .

5.4. Immobilització d'urani en materials de ciment

5.4.1. Metodologia experimental

Amb aquests experiments es vol estudiar la interacció entre l'urani i els diferents materials. A la Taula 5.13 es resumeixen les condicions experimentals que s'utilitzaran.

Taula 5.13. Condicions experimentals pels experiments de sorció en funció del material avaluat.

Material	Estat de degradació	Aigua de por	Mida de partícula
Ciment	II	Equilibrada amb ciment (obtinguda en la degradació del ciment) pH = 12.5	Entre 0.25 i 0.5 mm
Formigó	I	Sintètica (composició de El Cabril) pH 12.9	<1mm
Morter	I	Sintètica (composició de El Cabril) pH 12.9	<1mm

Els assajos en batch es van realitzar en una cambra amb control de temperatura ($25 \pm 1^\circ\text{C}$) i en condicions òxiques. Aquests experiments consisteixen en posar en contacte una quantitat de material triturat, amb l'aigua de por corresponent. Després d'equilibrar ambdues fases durant dos dies, l'aigua de por es dopa amb urani. Es deixa equilibrar el temps corresponent en un agitador rotatori. Passat aquest temps els tubs es centrifuguen (3000 - 4400 rpm) durant 15 minuts i es separa la fase líquida del sòlid. Les alíquotes s'acidifiquen amb HNO_3 concentrat per a la seva conservació a 4°C . La concentració d'urani es va analitzar per ICP-MS. També es mesurava el pH i la conductivitat en alíquotes no acidificades.

Es va dur a terme un experiment en atmosfera de nitrogen per veure quin efecte tenia el CO_2 en la sorció de l'urani. L'aigua de por es va fer bombollear durant un dia amb nitrogen abans de començar els experiments per minimitzar la concentració de carbonats en el medi.

Es van realitzar dos tipus d'experiments:

1. Cinètica de sorció per determinar el temps d'equilibri. Es van preparar diversos tubs que contenien la mateixa quantitat de sòlid i la mateixa concentració d'urani, i es deixaven agitar diferents temps.
2. Isotermes de sorció. Realització d'assajos de sorció en condicions d'equilibri. En els assajos es van utilitzar diferents concentracions inicials d'urani i diferents relacions S/L. D'aquests experiments s'obtenen valors de Rd.

En ambdós tipus d'experiments es realitzaven blancs, és a dir, experiments sense urani, per descartar la presència d'urani en l'aigua de por o en el material de ciment.

Paral·lelament als experiments de sorció i seguint el mateix procediment es preparaven dissolucions sense sòlid (ciment, formigó, morter) per estudiar el comportament de l'urani en les aigües de por equilibrades amb els diferents materials. D'aquestes dissolucions es prenia una alíquota i s'acidificava just després de preparar-les per determinar la concentració d'urani inicial en els experiments. La resta es deixava agitant amb els tubs de sorció per comprovar l'estabilitat de les dissolucions d'urani en aigües equilibrades amb ciment. Després de l'agitació, s'acidificava una alíquota amb HNO_3 i es guardava a 4°C fins a ser analitzada. També es mesurava el pH i la conductivitat en alíquotes no acidificades.

5.4.2. Resultats i discussió

5.4.2.1. Estabilitat de les dissolucions d'urani en aigua de por equilibrada amb materials de ciment

Tal com s'ha comentat a l'apartat anterior, paral·lelament als experiments de sorció, es van preparar experiments sense sòlid (ciment, formigó, morter) per veure el comportament de l'urani en les aigües de por.

Es van preparar solucions amb diferents concentracions de U(VI) en aigua de por de ciment i en aigua de por de formigó/morter. Es va mesurar la seva concentració tot just després de preparar les dissolucions i al cap de tres o més dies, que és el temps que duraven els experiments de sorció. A més es van comparar diferents sistemes de filtració. El rang estudiat va ser entre 10^{-6} i $1 \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ d'U(VI).

La Figura 5.7 i la Figura 5.8 mostren la concentració d'urani en solució en funció de la concentració d'urani total afegit (teòric). La concentració en solució es va mesurar a diferents temps.

Tot i que la concentració d'urani en les solucions estava, en la majoria dels casos, per sota de la solubilitat de l'urani en aigua de por ($10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$), determinada en els experiments de solubilitat (apartat 5.3), es va observar que la concentració d'urani disminuïa amb el temps. La concentració mesurada al cap d'uns dies, en alguns casos estava per sota del límit de detecció del ICP-MS ($1 \times 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$). Aquestes concentracions tan baixes no corresponen a la concentració d'urani en equilibri amb cap fase sòlida que es pugui formar en aquestes condicions. El fet de que la disminució no segueixi cap patró, fa pensar que no només la precipitació de fases sòlides d'urani afecta a la seva concentració.

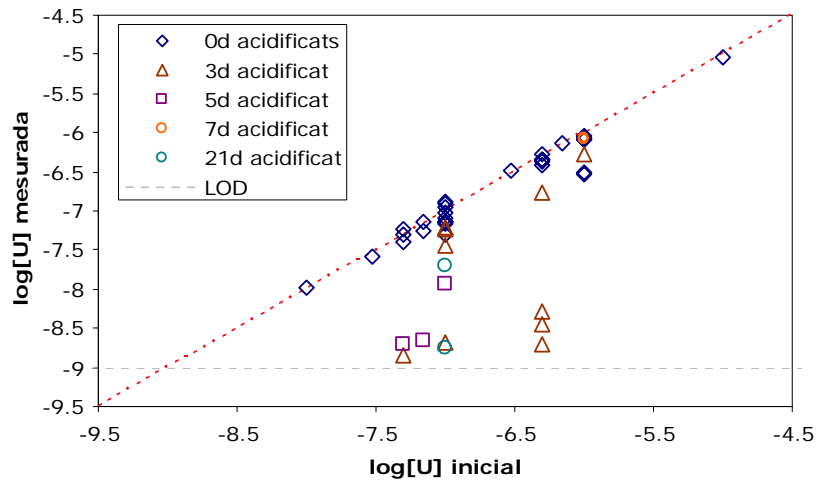


Figura 5.7. Representació del $\log[U]$ mesurada per ICP-MS de les solucions en front el $\log[U]$ teòrica que haurien de tenir. Les solucions estaven preparades en aigua de por de formigó/morter i acidificades directament a diferents temps.

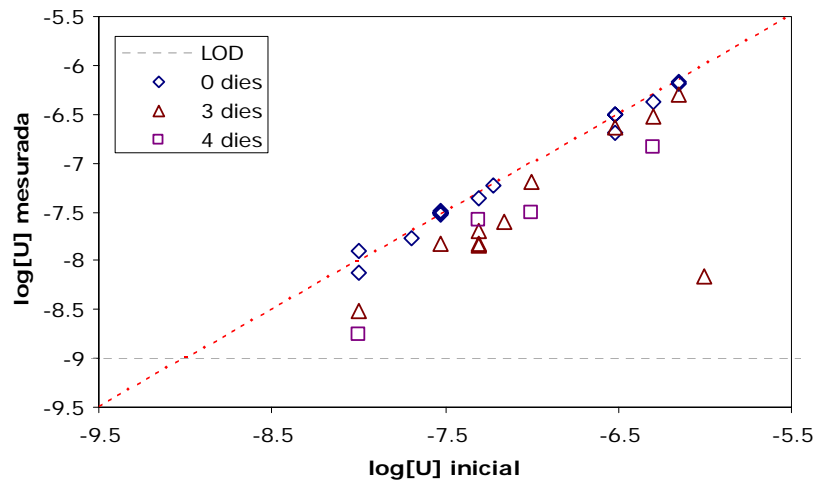


Figura 5.8. Representació del $\log[U]$ mesurada per ICP-MS de les solucions en front el $\log[U]$ teòrica que haurien de tenir. Les solucions estaven preparades en aigua de por de ciment i acidificades directament a diferents temps.

També es va estudiar com variava la concentració d'urani en funció del tractament fet a la mostra. Es va comparar l'acidificació directa de la mostra amb la filtració amb diferents materials i mides de porus. Pels filtres es va triar nylon i tefló, que són materials resistents a pH alcalins, i dos mides de porus (0.22 i 0.45 μ m). També es va comparar amb ultrafiltració (300kD).

A la Figura 5.9 s'han representat tres dissolucions de concentració d'urani diferent. Per cadascuna es compara la concentració mesurada acabada de preparar (0d) i al cap de cinc dies d'estar preparada (5d), així com la utilització de diferents filtres.

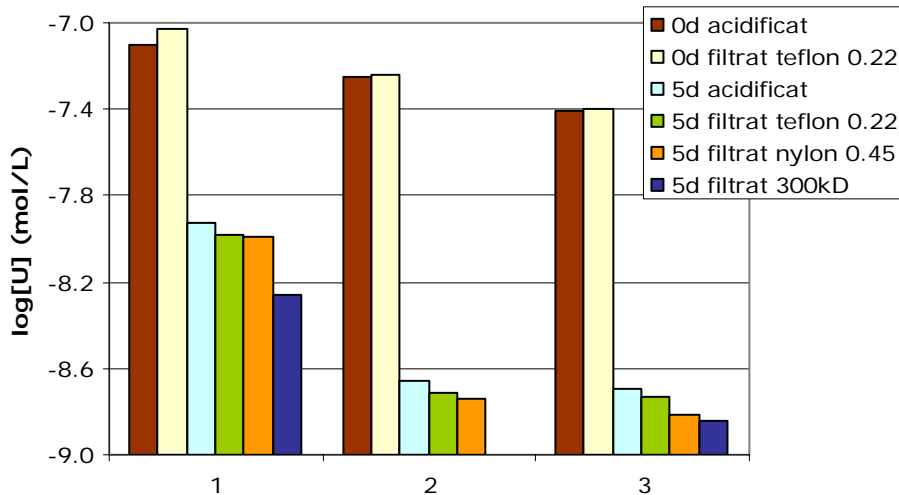


Figura 5.9. Concentració d'urani en tres solucions de concentració diferent. Es representa la concentració just després de preparar la solució (filtrada i sense filtrar), i al cap de cinc dies (filtrada amb diferents tipus de filtres i sense filtrar).

Es pot observar, que en el moment de preparar la mostra (0 dies), el fet de filtrar-la o no, no afecta a la concentració d'urani. Això indica, per una banda, que les mostres són estables inicialment, i per altra que l'urani no queda adsorbit en el filtre. Respecte els resultats obtinguts després de 5 dies de la preparació de la dissolució, les mostres filtrades presenten una concentració lleugerament inferior a les no filtrades. Pel que fa els filtres, podria haver-hi un petit efecte del material, ja les mostres filtrades amb els filtres de nylon, tot i ser de mida de porus 0.45 μm, tenen una concentració inferior a les filtrades amb tefló. Al filtrar a 300kD s'observa una concentració inferior a la obtinguda filtrant a 0.22 i a 0.45 μm. En la solució 2 la concentració d'urani en la solució filtrada a 300kD estava per sota del límit de detecció.

Finalment es va estudiar l'estabilitat de l'urani en diferents tipus de medis.

- 1) Dissolució saturada de Ca(OH)₂;
- 2) aigua de por de formigó/morter en un pot tancat;
- 3) aigua de por de formigó/morter en un pot obert a l'atmosfera (5 dies);
- 4) aigua de por de formigó/morter sota nitrogen.

Amb aquestes quatre dissolucions, es pretenia veure l'efecte de l'entrada de CO_2 al sistema, així com la influència del calci en la solubilitat de l'urani. Pel que fa la solució 3, el fet de que estigués oberta a l'aire, va fer que una part de la solució s'evaporés, i precipités un sòlid blanc, probablement calcita. Es va filtrar, i la solució restant es va enrasar a un matràs amb aigua desionitzada (milli-Q). Tot seguit es va acidificar. La resta de solucions es van acidificar després de 4 dies de preparar-les (Figura 5.10).

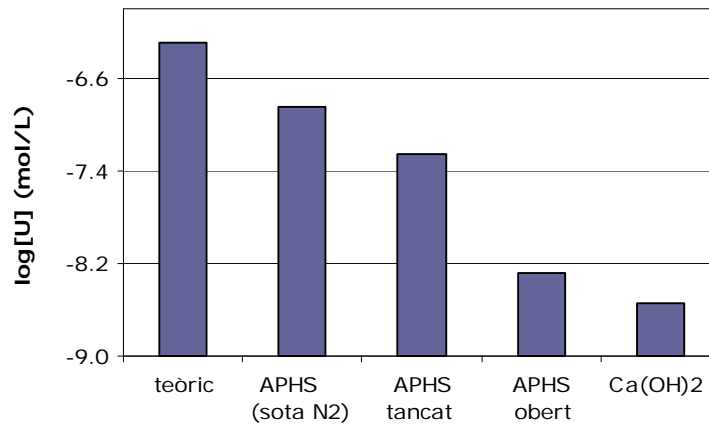


Figura 5.10. Concentració d'urani en diferents medis (APHS indica aigua de por de formigó sintètica).

Com es pot veure, la solució més estable és la que es va mantenir sota nitrogen. Les menys estables, en canvi, són la que es va tenir en contacte amb l'aire i la que estava preparada a partir de $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Això indica, per una banda, que el CO_2 juga un paper important en aquests entorns, i per altra banda, es confirma la importància que té el calci en la solubilitat de l'urani.

Es va realitzar un experiment addicional en atmosfera de nitrogen. Es van preparar tres dissolucions diferents en aigua de por de formigó/morter. Es va extreure una alíquota just després de preparar-les i la resta es va guardar durant tres dies en una cambra amb atmosfera de nitrogen. Els resultats es mostren a la Figura 5.11.

Les concentracions d'urani al cap de tres dies pràcticament són les mateixes que al acabar-les de preparar, i un cop més pràcticament no s'observa diferència entre filtrar i no filtrar la mostra. Amb aquest experiment, es va confirmar que les dissolucions d'urani en aigua de por són més estables quan s'evita l'entrada de CO_2 .

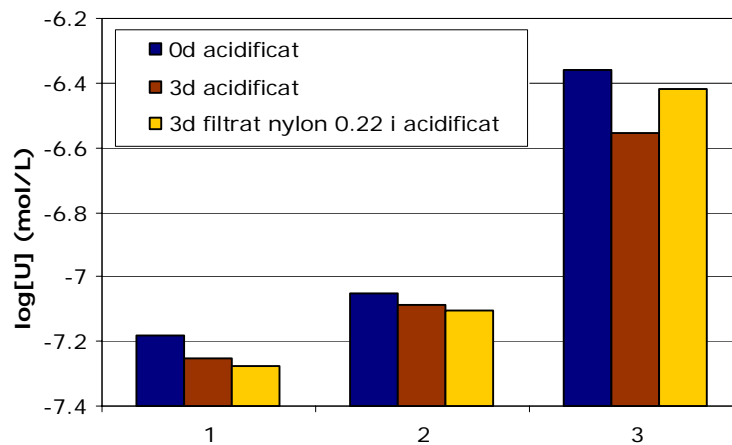


Figura 5.11. Concentració d'urani en tres solucions de concentració diferent preparades sota nitrogen. Es representa la concentració just després de preparar la solució (sense filtrar), i al cap de tres dies (filtrada i sense filtrar).

Per descartar un problema de sorció d'urani en les parets dels tubs utilitzats per realitzar els experiments de sorció, es van posar en contacte tres solucions diferents (amb concentracions d'urani $6 \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, $8 \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ i $8 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$) amb els tubs de polietilè i/o polipropilè. Les solucions es van preparar en aigua MilliQ, i es va utilitzar hidròxid de tetrametilamoni (TMAOH) per augmentar el pH de la solució a $\text{pH} \approx 12.9$, per tal d'evitar la formació de sals d'uranat insolubles (Clark et al., 1999). Després de tres dies, les diferències entre la concentració d'urani inicial i final eren inferiors al $\pm 5\%$. Els experiments de desorció utilitzant HNO_3 2% van confirmar que l'urani no s'havia adsorbit a les parets dels tubs dins del límit de detecció del ICP-MS.

Les concentracions tan baixes d'urani mesurades no coincideixen amb la solubilitat de cap de les fases sòlides que es creu que controlen la solubilitat de l'urani en aigües de por de ciment (uranat de calci, uranat de sodi). A més, la disminució de la concentració no és reproducible en els diferents experiments. Finalment, es va pensar en la possible formació de col·loides que podrien adsorbir l'urani. Els col·loides poden actuar com una fase ni líquida ni sòlida. Conseqüentment, els col·loides que tinguin una important capacitat d'adsorció de radionúclids poden afectar a la seva concentració i comportament migratori. Diversos autors (Fujita et al., 2003; Wieland et al., 2001; Wieland et al., 2004) han investigat les propietats químiques dels col·loides recollits de dissolucions equilibrades amb ciment per determinar la seva composició química i la microestructura de les partícules, així com la seva estabilitat i interacció amb els radionúclids. En aquests treballs, s'ha trobat que els col·loides tenen una composició tipus CSH, junt amb altres fases com el CaCO_3 i aluminats de calci. Wieland i col·laboradors (2001) comenten que la

elevada força iònica i les altes concentracions de calci, característiques en entorns de ciment, afavoreixen la formació de col·loides així com processos de deposició. L'agència nacional de residus nuclears sueca va publicar un estudi sobre l'àrea de Maqarin, considerada com un anàleg natural dels entorns hipercalins que es poden trobar en presència de ciment. En una part d'aquest estudi s'estudia la formació de col·loides en les aigües hipercalines d'aquesta zona (Wetton et al., 1998). Comenten que un dels principals problema en la presa de mostra és la contaminació a causa del CO_2 atmosfèric, causant la formació de col·loides de $\text{CaCO}_3/\text{Ca}(\text{OH})_2$. Wetton i col·laboradors (1998) reporten evidències de l'existència de col·loides en entorns típics de ciment, tot i que la concentració trobada en l'aqüífer és baixa ($<1\text{ppm}$). Noshita i col·laboradors (2001), estudien la sorció del $^{14}\text{CO}_3^{2-}$ en ciment. Observen que en una dissolució de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ el carbonat s'adsorbeix menys que quan s'utilitza una dissolució de NaOH i atribueixen aquest comportament a la tendència del CaCO_3 a flocular i a precipitar en forma de col·loides.

Amb tot això, la inestabilitat de les dissolucions d'urani en aigua de por observada en els experiments realitzats en aquesta tesi, es podria explicar per la presència de col·loides. Tot i que en aquest cas, no hi material en contacte amb la dissolució, l'aigua utilitzada té la composició d'una aigua equilibrada amb ciment, per tant no es pot descartar la formació de col·loides tipus CSH. Per altra banda, l'efecte del CO_2 i el fet de que l'aigua de por equilibrada amb ciment o formigó estigui saturada de CaCO_3 , fa pensar en la formació de $\text{CaCO}_3/\text{Ca}(\text{OH})_2$ col·loidal.

La presència de col·loides es pot detectar mitjançant la ultrafiltració. Tal com s'ha comentat, s'ha comparat la influència de la filtració de les mostres. S'ha observat que no hi ha gaire diferència entre filtrar a $0.22\mu\text{m}$ i no filtrar. En canvi, al filtrar a $<300\text{kD}$ la concentració d'urani era inferior que utilitzant qualsevol dels altres filtres. Això fa pensar que la inestabilitat observada en les dissolucions d'urani en aigua de por de ciment podria ser deguda a la formació de col·loides. Per una banda, la presència de col·loides tipus CSH, que a més tindrien una gran capacitat per adsorbir urani i per altra, l'entrada de CO_2 , podria provocar la formació de CaCO_3 col·loidal.

5.4.2.2. Estudis cinètics

Es van realitzar experiments de sorció preliminaris per tal de determinar el temps necessari per arribar a l'equilibri entre l'urani i el material de ciment. Es va mesurar la retenció de l'urani en els tres materials avaluats (ciment, formigó i morter) després de diferents temps de contacte entre el sòlid i la fase aquosa.

A la Figura 5.12 es mostren les cinètiques de sorció d'urani en els tres materials.

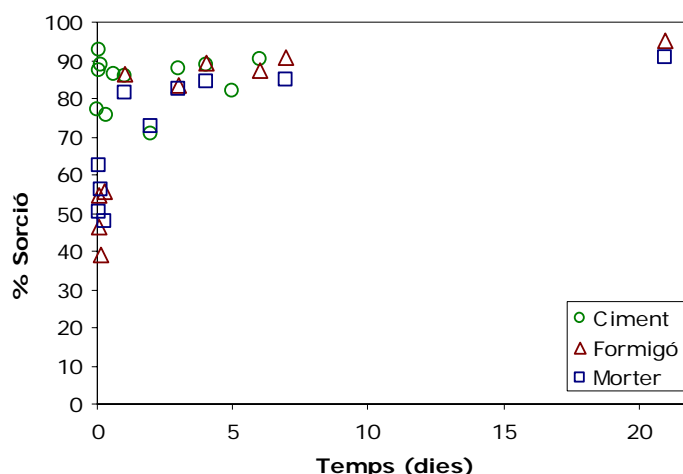


Figura 5.12. % de sorció d'U(VI) en funció del temps: en ciment S/L $10\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$ i $[\text{U}]_0=10^{-6}\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$; en Formigó i morter S/L $1\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$ i $[\text{U}]_0 = 8.2\times 10^{-7}\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$.

Sembla que l'estat estacionari s'assoleix al cap d'uns tres dies. Tot i així, un petit increment de la sorció d'urani encara es pot observar al cap de 21 dies. En el cas del ciment, l'equilibri s'assoleix més ràpidament, ja que la relació S/L utilitzada és major que en les cinètiques de formigó i morter.

Es va realitzar també una cinètica sobre formigó a temps curts ($t < 4$ dies) amb una relació sòlid/líquid de $3\text{ g}\cdot\text{dm}^{-3}$ i una concentració inicial de urani de $[\text{U}]_0= 5\times 10^{-7}\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$. En aquest cas, amb una relació S/L major i una menor concentració inicial de urani, l'equilibri s'assoleix en un dia.

Amb aquests resultats, s'estableix un temps de 3 dies per a la realització dels experiments en condicions d'equilibri. La curta escala de temps utilitzada en els experiments, però, no permet assegurar que s'ha arribat al equilibri termodinàmic, i per tant, els coeficients de distribució s'anomenaran R_d en lloc de K_d .

5.4.2.3. Isotermes de sorció

Pels tres materials s'han realitzat dos tipus de isotermes: una variant la relació S/L i mantenint la concentració d'urani inicial constant; l'altra variant la concentració d'urani inicial a una S/L determinada. A la Taula 5.14 es detallen les condicions per cada isoterma realitzada.

Taula 5.14. Relacions S/L i [U] utilitzades en les diferents isoterms.

	S/L ($\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$)	[U] ₀ ($\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$)	pH
Ciment degradat	0.5 - 20	10^{-6}	12.5
	0.1 - 1	3×10^{-8}	12.5
	0.5	8×10^{-9} i 7×10^{-7}	12.5
Formigó	0.4	5×10^{-8} i 9×10^{-7}	12.9
	0.2 - 2	7×10^{-8}	12.9
	1 - 10	5×10^{-7}	12.9
Morter	0.4	5×10^{-8} i 9×10^{-7}	12.9
	0.2-2	7×10^{-8}	12.9
	1-10	5×10^{-7}	12.9

En presència del tres materials l'urani gairebé es reté totalment, més d'un 90% de sorció en la majoria dels casos.

Pel ciment, es va realitzar una primera isoterma utilitzant una concentració inicial d'urani relativament alta ($10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$) i variant la relació S/L entre 0.5 i $20 \text{ g}\cdot\text{dm}^{-3}$. Per aquesta isoterma, s'han obtingut valors de Rd oscil·len entre 10 i $25 \text{ m}^3\cdot\text{kg}^{-1}$. A S/L per sota de 0.2, la concentració d'urani que quedava en solució era alta, i es podia observar un canvi de pendent en la gràfica $\log[U]_{\text{sòlid}} - \log[U]_{\text{aquós}}$ (Figura 5.13), suggerint diferents mecanismes de immobilització depenent de la relació S/L. Wieland i col·laboradors (2003) reporten una sorció lineal per l'urani a pH 13.3 per sota de $6\times 10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$, per sobre d'aquesta concentració suggereixen la formació d'un uranat de calci.

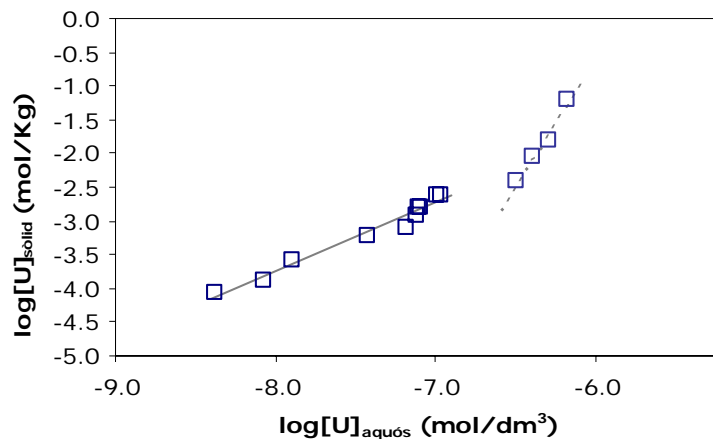


Figura 5.13. Representació del $\log[U]_{\text{sòlid}} - \log[U]_{\text{aquós}}$ per la retenció d'urani en ciment Portland degradat. $[U]_0 = 1\times 10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ i S/L entre 0.01 i $20 \text{ g}\cdot\text{dm}^{-3}$.

Es va realitzar una segona isoterma, utilitzant una concentració inicial d'urani més baixa ($[U]_0 = 3 \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$), per evitar la precipitació d'alguna fase d'urani. A més, també es van utilitzar relacions S/L baixes ($0.1 - 1 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$). En aquest cas la concentració d'urani mesurada al final dels experiments estava per sota del límit de detecció del ICP-MS ($1 \times 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$), i per tant no ha estat possible la quantificació de la sorció i les R_d .

Finalment, es va realitzar una altra isoterma en la que es va mantenir una relació S/L de $0.5 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$ i es va variar la $[U]_0$ entre 8×10^{-9} i $7 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$. A concentracions d'urani inicials baixes ($< 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$), la concentració d'urani restant en solució estava per sota del límit de detecció de la tècnica. Per la resta de concentracions es van obtenir R_d entre 35 i $45 \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$.

En els experiments amb formigó i morter, també es van utilitzar concentracions inicials d'urani baixes, i no s'observen canvis de pendent quan es representa $\log[U]_{\text{sòlid}} - \log[U]_{\text{aquós}}$ (Figura 5.14).

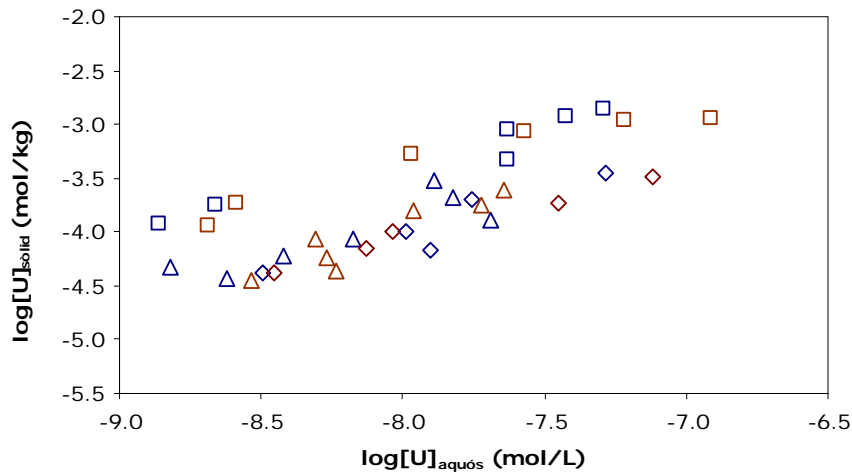


Figura 5.14. Representació del $\log[U]_{\text{sòlid}} - \log[U]_{\text{aquós}}$ per la sorció d'urani sobre morter (vermell) i formigó (blau). \diamond : $[U]_0 = 5 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ i S/L entre 1 i $10 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$. \triangle : $[U]_0 = 7 \times 10^{-8}$ i S/L entre 0.2 i $2 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$. \square : $[U]_0$ varia entre $5 \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ i 9×10^{-7} i S/L $0.4 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$.

Els valors de R_d obtinguts pel formigó i el morter són similars als obtinguts pel ciment, i són de entre 5 i $50 \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$. En un primer moment es va considerar que els additius utilitzats en la preparació del formigó i el morter podrien influir en el procés de retenció de l'urani. No obstant, els valors de R_d obtinguts per ambdós materials indiquen que el principal mecanisme de immobilització de l'urani en formigó i morter és el mateix, i, a més, no es veu afectat per la presència d'additius.

Per tal de veure quin efecte podia tenir el CO_2 en la sorció de l'urani en materials de ciment, es van realitzar dues isoterms de sorció d'urani en formigó en atmosfera de N_2 . En una es va variar

la S/L entre 0.2 i 2 g·dm⁻³ i es va mantenir la [U]₀ = 1x10⁻⁷ mol·dm⁻³. En l'altre es va mantenir la S/L constant a 0.4 g·dm⁻³ i es van utilitzar tres concentracions d'urani (6x10⁻⁸, 9x10⁻⁸ i 5x10⁻⁷ mol·dm⁻³). Es van obtenir Rd entre 10 i 25 m³·kg⁻¹. Les Rd obtingudes en atmosfera de nitrogen, a l'igual que les obtingudes a l'aire, disminueixen al augmentar la relació S/L. Els valors són comparables, i més si es té en compte l'error associat que tenen.

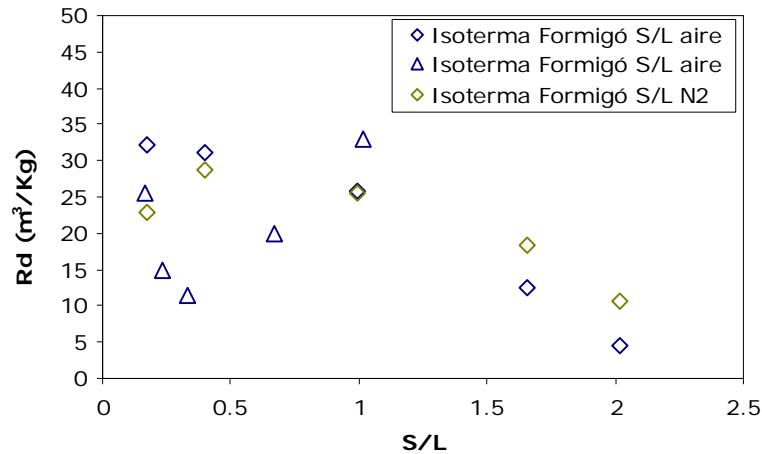


Figura 5.15. Comparació de les Rd obtingudes en les isoterms variant S/L entre 0.2 i 2 g·dm⁻³ i [U]₀ = 7x10⁻⁸ mol·dm⁻³ (aire) i 9x10⁻⁸ mol·dm⁻³ (N₂).

S'ha calculat l'error associat als valors de Rd a partir de replicats d'alguns punts de les isoterms, i oscil·la entre el 20 i el 40%. Aquest error és comparable al reportat per Pointeau (2004), que estima una incertesa del 25-50% pels valors de Rd obtinguts en els seus treballs. Aquesta dispersió en els valor de Rd pot ser deguda a diversos factors. Per una banda, les concentracions mesurades d'urani en la fase aquosa són properes, en molts casos, al límit de detecció de l'ICP-MS, fent que l'error associat a l'anàlisi sigui major. A més, petites diferències en la concentració d'urani en solució es veuen reflectides en canvis grans en les Rd. Tampoc cal oblidar, que el formigó i el morter són materials heterogenis, i això fa que sigui més difícil reproduir els experiments. Finalment, tal com s'ha comentat a l'apartat 5.4.2.1, s'ha observat una inestabilitat en les solucions d'urani en aigua de por de ciment o formigó, que podria ser deguda a la formació de col·loides. Degut a que la presència de col·loides influeix en la concentració d'urani aquós, també influenciarà al valor de Rd. Wieland i col·laboradors (2001) observen una reducció de la sorció degut a la presència de col·loides.

Totes les isoterms s'ha ajustat a un model de Freundlich.

$$\text{Eq.2.} \quad [U]_{\text{sòlid}} = K_f \cdot [U]_{\text{aquós}}^n$$

$$\text{Eq.3.} \quad \log[U]_{\text{sòlid}} = \log K_f + n \cdot \log[U]_{\text{aquós}}$$

Representant el $\log[U]_{\text{sòlid}} - \log[U]_{\text{aquós}}$ i fent una regressió lineal es poden calcular la K_F (ordenada a l'origen) i la constant de l'ordre de sorció n (pendent).

A la Figura 5.16 es representen les isoterms de sorció d'urani sobre ciment i l'ajust al model de Freundlich.

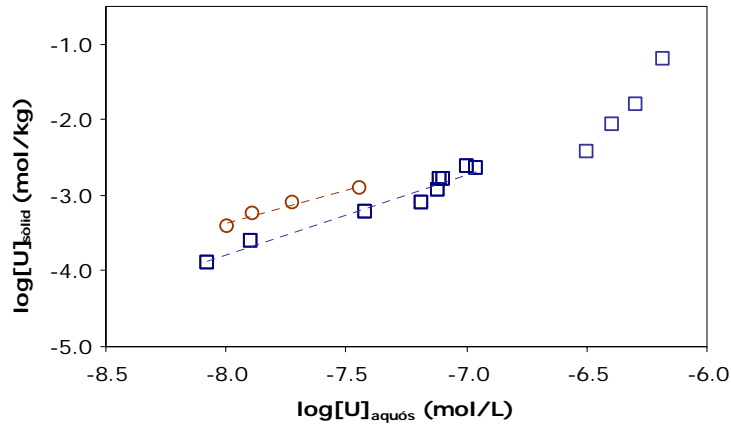


Figura 5.16. Isothermes de Freundlich per les dues isoterms de ciment. Blau: $[U]_0 = 1 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ i variant S/L entre 0.01 i 20 $\text{g} \cdot \text{dm}^{-3}$; vermell: S/L 0.5 $\text{g} \cdot \text{dm}^{-3}$ i variant la $[U]_0$ entre 2×10^{-7} i $7 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$.

Es va seguir el mateix tractament per les isoterms de formigó i morter. A la Figura 5.17 s'han representat, tant pel formigó com pel morter, una de les isoterms de S/L variable (1 – 10 g/L) i $[U] = 5 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, com a exemple.

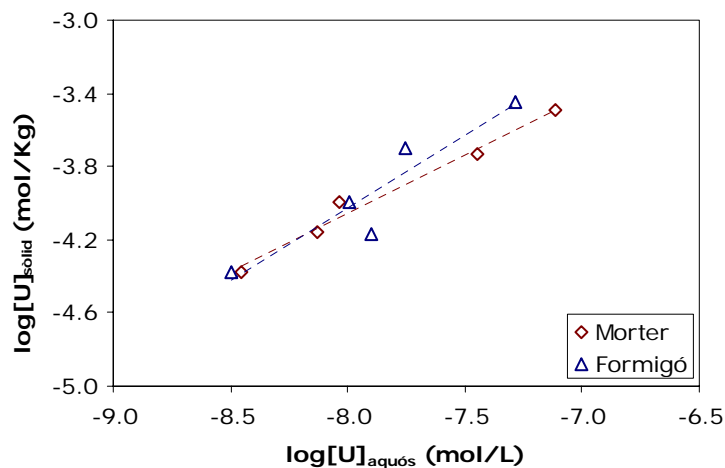


Figura 5.17. Representació $\log[U]_{\text{sòlid}} - \log[U]_{\text{aquós}}$ per la immobilització d'urani en morter (vermell) i formigó (blau). S/L varia entre 1 i 10 $\text{g} \cdot \text{dm}^{-3}$ i $[U]_0 = 5 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$.

Les R_d i les constants experimentals (K_F i n) determinades a partir de les diferents isoterms per regressió es presenten a la Taula 5.15:

Taula 5.15. Comparació dels valors de R_d obtinguts en totes les isoterms realitzades i resultats de l'ajust al model de Freundlich.

	S/L (g·dm ⁻³)	[U] ₀ (mol·dm ⁻³)	pH	R _d (m ³ ·kg ⁻¹)	Model Freundlich		
					logK _F	n	R ²
Ciment degradat	0.5	2x10 ⁻⁷ i 7x10 ⁻⁷	12.5	35-45	3.78	0.89	0.97
	0.5-20	10 ⁻⁶	12.5	10-25	4.75	1.07	0.96
Formigó	0.4	5x10 ⁻⁸ i 9x10 ⁻⁷	12.9	25-75	2.27	0.71	0.92
	0.2-2	7x10 ⁻⁸	12.9	6-40	1.94	0.73	0.56
	1-10	5x10 ⁻⁷	12.9	5-13	2.29	0.79	0.87
Formigó N ₂	0.4	6x10 ⁻⁸ i 5x10 ⁻⁷	12.8	10-25	2.06	0.72	0.99
	0.2-2	9x10 ⁻⁸	12.8	10-30	7.62	1.42	0.98
Morter	0.4	5x10 ⁻⁸ i 9x10 ⁻⁷	12.9	9-70	1.90	0.66	0.96
	0.2-2	7x10 ⁻⁸	12.9	7-18	3.44	0.92	0.87
	1-10	5x10 ⁻⁷	12.9	4-12	1.05	0.64	0.98

En general les isoterms són lineals respecte el model de Freundlich. En la majoria de casos, n és propera a 1. Això indica que ens trobem davant un model lineal i que per tant la sorció es pot explicar directament pels coeficients de distribució.

El ciment presenta valors de K_F més grans que el formigó i el morter. Una possible explicació seria que en realitat els llocs de sorció disponibles en el formigó i el morter seran menors que per la mateixa quantitat de ciment. A més, el ciment utilitzat en els experiments tenia una mida de partícula més petita i una àrea superficial més elevada (11 m²/g). Això vol dir, que té una superfície de sorció més gran, fet que es podria veure reflectit en una major sorció. En la isoterma variant S/L realitzada sota N₂ s'obtenen constants molts diferents a les obtingudes en la resta de isoterms. Per una banda, una K_F molt més gran que en qualsevol dels altres experiments, i per altra banda una n superior a 1. La isoterma sota N₂ de concentració d'urani variable, en canvi, presenta valors de K_F i n molt similars als obtinguts en la resta de isoterms de formigó.

A la taula següent es comparen els valors de R_d obtinguts en aquest treball amb els disponibles a la bibliografia. També es comparen les condicions experimentals utilitzades.

Taula 5.16. Comparació de valors de R_d per la sorció d'U(VI) en diferents materials de ciment.

Referència	$[U]_0$ (mol·dm ⁻³)	Ciment	Aigua de contacte	pH	S/L (g/L)	R_d (m ³ ·kg ⁻¹)
Allard et al. (1984)	2×10^{-7}	Formigó	sintètica	12.4- 13.5	20	0.1 - 6.3
(Bayliss et al., 1996)	7.3×10^{-8}	NRVB	No salina	12.5	20	6
	8.1×10^{-8}	NRVB	hipersalina	12.5	20	5
(Baker et al., 2002)	4.8×10^{-8}	NRVB	Sintètica	12.5	20	2-3
	1×10^{-7}	NRVB	equilibrada	12.5	20	5
	1×10^{-7}	CSH	equilibrada	12.5	20	5
(Pointeau et al., 2004)	2×10^{-10} –	CEM I	Sintètica	9.9	1-2	30-150
	3.5×10^{-9}	CEM V		a		
		CSH		12.4		
(Pointeau et al., 2008)		CEM I	Sintètica	12.3-13.3		1-4
Aquest treball	1×10^{-6}	CEM I	Sintètica	12.5	0.2-50	5-25
	5×10^{-8} - 5×10^{-7}	Formigó i morter	sintètica	12.9	0.2-2	5-50

Els valors de R_d obtinguts en aquest treball són lleugerament superiors als trobats a la bibliografia. Les diferències poden ser degudes a les condicions experimentals utilitzades, especialment les relacions S/L, que en general són superiors a les utilitzades en aquesta tesi. Molts dels treballs publicats realitzen els experiments en atmosfera lliure de CO₂, que com s'ha vist sembla que podria jugar un paper important en el comportament de l'urani en medis propis de la presència de ciment.

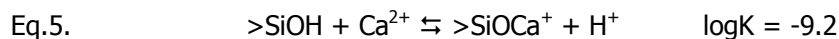
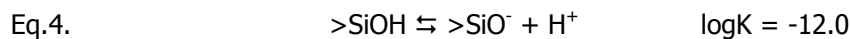
5.4.2.4. Mecanismes d'immobilització d'urani en ciment

La constant evolució dels ciments i la seva aigua de por, representa la limitació més important a l'hora d'estudiar els mecanismes de retenció dels radionúclids, ja que els paràmetres fisicoquímics que caracteritzen el sistema canvien constantment segons les fases dominants en un període concret d'envelliment.

L'aplicació de models mecanicistes és particularment difícil al ser el ciment un sistema heterogeni, en el qual a més no es pot parlar d'equilibri termodinàmic. S'han desenvolupat diversos models per predir el comportament de diversos radionúclids en medis amb ciment, com és el cas de models de solució sòlida o models de complexació superficial. En la teoria de complexació superficial (Dzombak y Morel, 1990), es descriu l'equilibri entre els llocs actius de la superfície del sòlid i les espècies dissoltes en la solució. En els models senzills, la teoria que es fa servir per explicar aquestes interaccions consisteix en considerar que la càrrega neta superficial es

compensa amb la formació de una capa difosa de contraions en la dissolució, amb un potencial elèctric que decreix amb la distància a la superfície. Existeixen diferents models de interacció que permeten definir matemàticament unes constants aparents d'equilibri, les quals consten d'un terme constant que descriu l'equilibri químic i d'una altra part variable que descriu la dependència de la càrrega superficial. Determinant el número total de llocs actius, considerant la condició d'electroneutralitat en la interfase sòlid-solució i l'especiació en la fase líquida en l'equilibri, que habitualment es determina mitjançant modelització hidrogeoquímica, seria possible calcular un valor de K_d donada una composició qualsevol de l'aigua. Actualment aquests models s'apliquen per a caracteritzar la sorció en minerals simples com, per exemple, òxids, tot i que també s'han aplicat amb èxit a argiles. Tot i això, existeixen problemes per reproduir el comportament en fases sòlides de major complexitat, tals com el ciment o roques. En aquests casos, la determinació del K_d en unes condicions experimentals ben definides segueix avui dia essent necessària.

Pointeu i col·laboradors (2004; 2006) han suggerit com a principal mecanisme de retenció d'urani en ciment la formació de complexos superficials en les fases CSH del ciment. Les fases CSH contenen en la seva superfície grups silanol ($>SiOH$), que degut al pH alcalí del medi, es trobaran desprotonats ($>SiO^-$). A més, la elevada concentració de calci en el medi pot provocar la sorció dels cations Ca^{2+} sobre el grup silanol carregat negativament, tal como es mostra en la Figura 5.18.



Pointeau et al (2006) proposa que les reaccions 4 i 5 i les seves constants termodinàmiques corresponents dominen la química superficial en els gels CSH quan el ciment es troba en la segona etapa de degradació, i, per tant, els llocs de sorció (sites) de la fase CSH es trobaran en la forma $>SiO^-$, $>SiOH$ i $>SiOCa^+$. La presència d'aquests grups $>SiOCa^+$ carregats positivament explicaria els potencials zeta positius mesurats pels mateixos autors al voltant de $pH=12.5$, en la zona en la qual s'observa una major quantitat de ions calci en solució degut a la dissolució de la Portlandita.

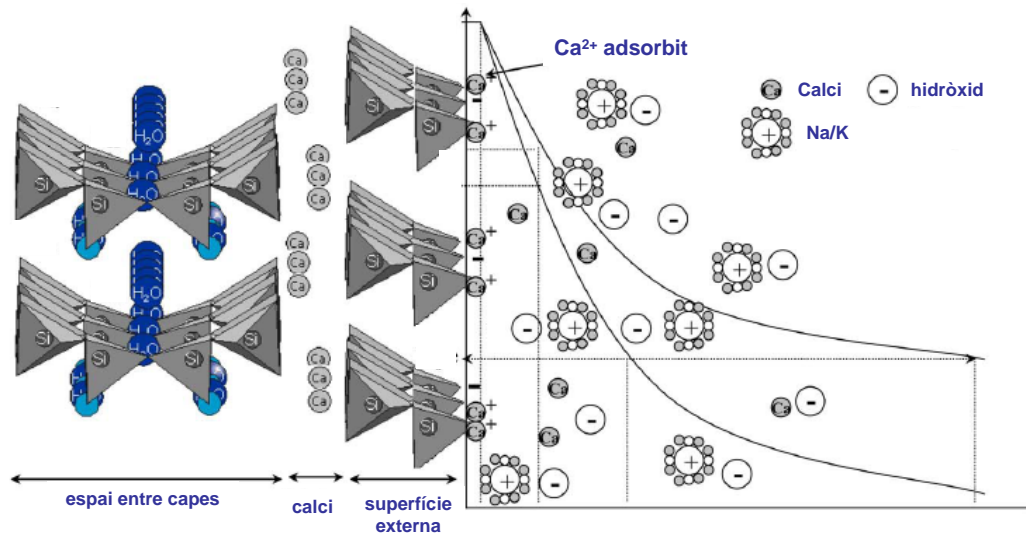
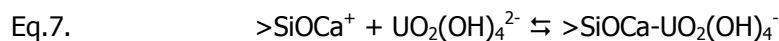


Figura 5.18. Esquema de l'estructura en capes del gel CSH, incloent la distribució dels ions calci en la mateixa (Pointeau et al., 2006).

Al trobar-se la superfície del gel CSH carregada positivament, els complexos d'U(VI) predominants, $\text{UO}_2(\text{OH})_3^-$ i $\text{UO}_2(\text{OH})_4^{2-}$, que són de naturalesa aniónica, es veurien atrets a la superfície del ciment. En aquest treball es proposa la formació dels complexos superficials mostrats en les següents equacions:



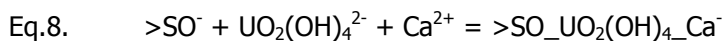
La espècie $\text{UO}_2(\text{OH})_4^{2-}$ és la espècie majoritària de urani en solució en les condicions en les que s'han realitzat els experiments. Per tant, la reacció mostrada en la Eq.7 podria ser predominant respecte a la presentada en la Eq.6.

Sutton i col·laboradors (2003), en canvi, suggereixen que la sorció es produeix per un mecanisme format per dues etapes en que produeix la complexació superficial de l'urani amb els grups silanol del ciment, i no amb el grup SiOCa^+ , tal com havia proposat Pointeau. Els estudis espectroscòpics per EXAFS (Harfouche et al., 2006; Sylwester et al., 2000) suporten aquesta hipòtesi i demostren que l'uranil interactua amb els components de ciment (SiO_2) a través d'enllaços d'esfera interna. Aquest fet és significatiu en termes de la química de l'urani i la seva retenció en ciment per dos motius. El primer, en general, la sorció a través de complexos d'esfera interna, comparat amb altres mecanismes de sorció, són els complexos més estables. En segon

lloc, es creu que la formació d'aquests complexos és el pas precursor a la precipitació superficial dels minerals d'urani (Wellman et al., 2007)

Tal com s'ha comentat, i segons els resultats obtinguts en els experiments de solubilitat (apartat 5.3.1) la solubilitat de l'urani estaria controlada pels uranats, sobretot l'uranat de calci. La uranofana es descartava com a fase limitant per la seva lenta cinètica de formació degut a que la concentració de silici en les aigües de por és baixa. Aquest comportament pot canviar a la superfície del ciment. Moroni i Glasser (1995) comenten que la superfície de sòlids rics en silici poden contenir llocs que promouen la precipitació de fases d'urani-silici. Per altra banda, Wellman i col·laboradors (Wellman et al., 2007) comparen la solubilitat de l'urani en aigua de por equilibrada en ciment i en un sistema ciment-aigua de por. Comenten que la superfície heterogènia del ciment promou la nucleació de fases sòlides. Així doncs es pot pensar en la precipitació d'una fase tipus a la uranofana a la superfície del ciment, tot i que en aigua de por equilibrada en ciment s'espera que siguin els uranats els que controlin la solubilitat. Les dades espectroscòpiques existents demostren la formació d'enllaços U-Si a la superfície del ciment, fet que donaria suport a la hipòtesis d'una complexació superficial seguida d'una precipitació superficial d'una fase tipus uranofana. Finalment, no es pot descartar la formació d'una solució sòlida (Pointeau et al., 2008; Tits et al., 2008a) després de la complexació superficial a llarg terme.

En base a tota la informació bibliogràfica s'ha realitzat un model, basat en els models de complexació superficial de capa difosa (Dzombak et al., 1990). Per una banda, s'han considerat els equilibris reportats per Pointeau i col·laboradors (2008) pel que fa la ionització de la superfície del ciment (Eq.4) i la sorció del calci en els grups silanol (Eq.5). Per la complexació de l'urani amb els grups silanol de la superfície del ciment s'ha proposat que l'urani es complexa directament amb el grup silanol (Si-O-U):



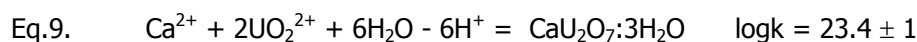
La constant per aquesta equació, es determinarà a partir de les dades experimentals.

En el model s'ha considerat:

- ✓ Condicions òxiques, és a dir, les dissolucions estan equilibrades amb l'oxigen atmosfèric ($p\text{O}_2 = -0.7$)
- ✓ les dissolucions equilibrades amb portlandita ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), ja que és la fase que tampona el pH i la concentració de calci en els sistemes ciment-aigua d'estadi II.

✓ una concentració de CO_3^{2-} de $1 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, que és més o menys la concentració en equilibri amb calcita a pH 12.5. L'entrada de CO_2 produiria la precipitació de calcita. A més, aquestes concentracions de carbonat no afecten a l'especiació d'urani a aquest pH.

✓ La possible precipitació de l'uranat de calci (CaU_2O_7) segons la Eq.9 (Altmaier et al., 2005):



La concentració de llocs de sorció s'ha calculat tenint en compte el nombre de llocs de sorció, l'àrea superficial i la relació sòlid-líquid utilitzada en els experiments.

Els paràmetres utilitzats per fer els càlculs es mostren a la Taula 5.17.

Taula 5.17. Paràmetres utilitzats en el model de sorció.

Paràmetre	Valor	Referència
Composició de l'aigua de por de ciment	Taula 5.10	Aquesta tesi
Número de llocs de sorció	10 llocs·nm ⁻²	(Ochs et al., 2006)
BET	11 m ² ·g ⁻¹	Aquesta tesi

A la Taula 5.18 es descriuen les reaccions superficials que s'han utilitzat en el model, així com les seves constants d'equilibri.

Taula 5.18. Reaccions superficials utilitzades en els model.

Equilibri superficial	Valor	Referència
$>\text{SOH} = >\text{SO}^- + \text{H}^+$	Log K = -12.0	(Pointeau et al., 2008)
$>\text{SOH} + \text{Ca}^{2+} = >\text{SOCa}^+ + \text{H}^+$	Log K = -9.2	(Pointeau et al., 2008)
$>\text{SO}^- + \text{UO}_2(\text{OH})_4^{2-} + \text{Ca}^{2+} = >\text{SO}_-\text{UO}_2(\text{OH})_4\text{-Ca}^-$	Log K = 5.9	Aquesta tesi

La constant per la complexació de l'urani s'ha determinat a partir de les dades experimentals.

Els càlculs s'han realitzat amb el codi PHREEQC (Parkhurst et al., 2007). Per ajustar el model s'ha utilitzat les dades obtingudes en la isoterma de sorció d'urani en ciment amb $[\text{U}]_0 = 1 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ i S/L variable 0.01 i 50 g·dm⁻³.

A partir d'aquestes dades s'ha determinat un logK = 5.9 (Taula 5.18) per la complexació superficial de l'urani. Amb aquesta constant, el model prediu unes concentracions d'urani aquós a l'equilibri molt similars a les obtingudes experimentalment (Figura 5.19).

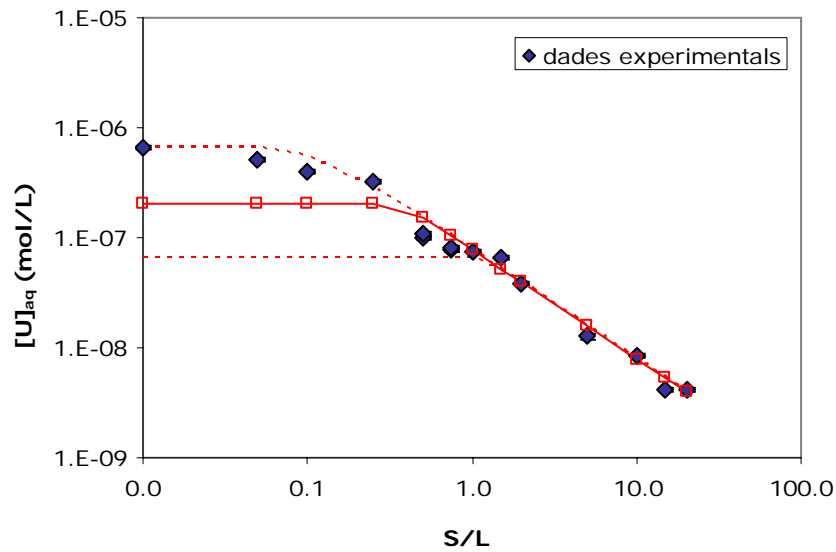
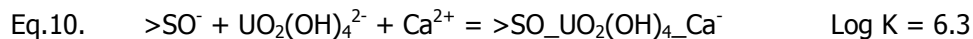


Figura 5.19. Representació $[U]_{\text{aquós}}$ per les diferents S/L utilitzades en la isoterma d'urani en ciment Pòrtland. $[U]_0 = 1 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, relació S/L entre 0.01 i $50 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$. La línia contínua indica els resultats del model. La línia puntejada indica la incertesa relacionada amb la solubilitat del valor per l'uranat de calci (Altnmaier et al., 2005).

Com es pot observar, a relacions S/L baixes ($< 0.5 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$), el model prediu la precipitació de CaU_2O_7 . La precipitació d'aquesta fase sòlida comporta una concentració constant d'urani en solució, tal com indica el model. Per les dades experimentals, la concentració d'urani en solució no és constant, però entra dins de l'error associat a la solubilitat de l'uranat de calci (línia puntejada). A més, si es té en compte la curta durada dels experiments (3 dies) no es poden descartar efectes cinètics, és a dir, que no s'hagi arribat a l'equilibri pel que fa la precipitació de l'uranat de calci.

Es va aplicar el mateix model a la isoterma de concentració variable i $S/L = 0.5 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$ pel ciment. Es va veure que el model també reproduïa aquest conjunt de dades, tot i que el $\log K$ per la reacció de complexació superficial es va haver de reajustar.



A la Figura 5.20 es comparen els valors experimentals amb els resultats obtinguts amb el model. També s'observa una bona predicció de les concentracions d'urani. En aquest cas, no es produeix la precipitació de l'uranat de calci, fet que ja era d'esperar, ja que les concentracions utilitzades en l'experiment estaven per sota de la seva solubilitat.

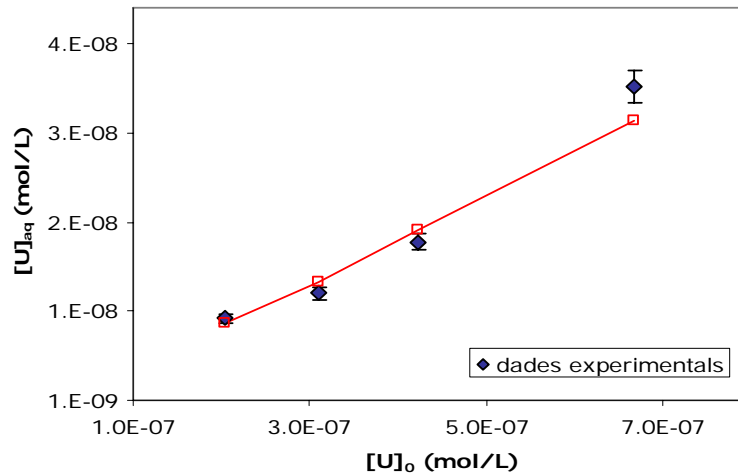


Figura 5.20. Representació $[U]_{\text{aquós}}$ per les diferents $[U]_0$ utilitzades en la isoterma d'urani en ciment Portland. $[U]_0 = 2 \times 10^{-7} - 7 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, relació S/L = $0.5 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$. La línia contínua indica els resultats del model.

A la Figura 5.21 s'han representat els valor de Rd predits pel model en front els obtinguts experimentalment.

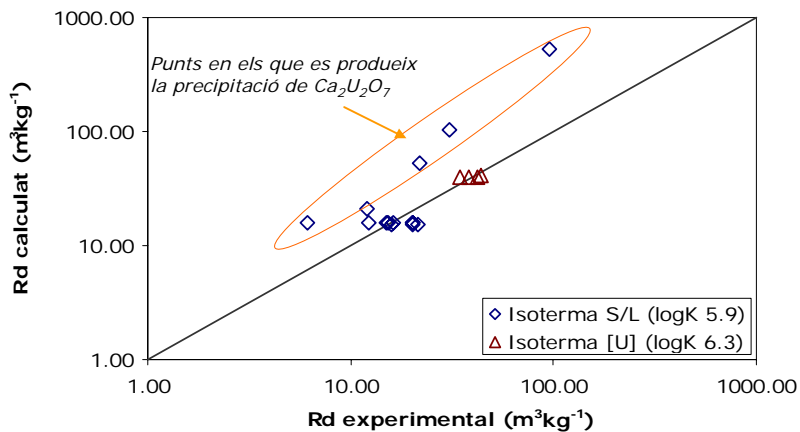


Figura 5.21. Comparació de les Rd obtingudes experimentalment amb els valors calculats a partir del model de complexació superficial proposat. Els logK s'han reajustat per cada joc de dades.

El model aplicat és capaç de reproduir les dades experimentals obtingudes per dues isotermes de ciment. S'observa una bona concordança entre el valors de Rd experimentals i els predits pel model, demostrant que el model no fa cap sobreestimació o subestimació sistemàtica dels valors de Rd. La variació del logK segons la isoterma és lògic tenint en compte la baixa reproduïbilitat de les dades degut a l'error experimental. Tot i així les diferències entre les constants no són molt grans.

L'alta heterogeneïtat del formigó i el morter, dificulta l'aplicació d'aquest model a les dades obtingudes per aquests materials. Tot i així, s'espera que el mecanisme de retenció d'urani sigui el mateix que pel ciment, ja que s'ha vist que els agregats no tenen influència en la sorció de l'urani.

5.5. Conclusions

S'ha determinat la solubilitat de l'urani en aigua de por equilibrada amb formigó/morter, que és al voltant de $10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$. Tot i que aquesta solubilitat concorda amb la de l'uranat de calci no cristal·lí (CaU_2O_7), no ha estat possible caracteritzar la fase sòlida formada en els experiments de sobresaturació, tot i que l'espectre de XRD presenta bandes amples, indicatives de que es tracta d'una fase de baixa cristal·linitat, i l'angle de reflexió es troba en la regió entre 25 i 29 2θ , que és on es troben els pics dels uranats.

S'ha observat que les dissolucions de l'urani en aigua de por són inestables, tot i contenir una concentració d'urani per sota de la seva solubilitat en aquests entorns. Una possible explicació podria ser la presència de col·loides capaços d'adsorbir l'urani. La formació d'aquests col·loides podria ser deguda a l'entrada de CO_2 en les dissolucions produint-se la formació CaCO_3 col·loïdal. També poden formar-se col·loides tipus CSH, que tenen una elevada capacitat per adsorbir l'urani.

Els estudis cinètics de sorció d'urani en materials de ciment indiquen una sorció ràpida, i que assoliria el seu màxim en aproximadament tres dies. Els valors de R_d obtinguts en els experiments de sorció són de entre 5 i 50 $\text{m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$, i semblen ser independents del material utilitzat (ciment, formigó o morter), fet que suggereix que els agregats i additius del formigó i el morter no juguen un paper clau en el procés de retenció de l'urani sota les condicions estudiades en aquesta tesi. Les isoterms de sorció poden representar-se mitjançant isoterms de Freundlich.

S'ha proposat un model de complexació superficial per la immobilització d'urani en ciment degradat capaç de predir els valors de R_d pels experiments realitzats en aquesta tesi. Aquest model suggereix que l'urani es complexa als grups silanol del ciment, però també considera la precipitació del CaU_2O_7 quan l'urani es troba a concentracions superiors a $2 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, que és la solubilitat de l'uranat de calci en l'aigua de por de ciment (pH 12.5). Amb aquest model es vol predir els valors de R_d , no descriure amb exactitud el complex superficial format responsable de la immobilització del U(VI) en ciment.

5.6. Referències

- ASTM C192: Standard Practice for making and Curing Concrete Test Specimens in the Laboratory.
- Allard, B. ; Eliasson, L. ; Höglund, S. and Andersson, K. (1984). Sorption of Cs, I and actinides in concrete systems. SKB.
- Altmaier, M. ; Neck, V. ; Müller, R. and Fanghänel, T. Solubility of U(VI) and formation of $\text{CaU}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}(\text{cr})$ in alkaline CaCl_2 solutions. *Chemistry and Migration Behaviour of Actinides and Fission Products in the Geosphere. Migration 2005*. Avignon, France (2005).
- Atkinson, A. (1985). The Time Dependence of pH Within a Repository for Radioactive Waste Disposal. U. R. AERE-R11777. UKAEA.
- Atkinson, A. ; Everitt, N.M. and Guppy, R.M. (1989). Time dependence of pH in a cementitious repository. . *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **127**, 439-446.
- Baker, S. ; Oliver, P. and McCrohon, R. (2002). Near-Field Batch Sorption Studies - 1992 to 1998
- Bayliss, S. ; McCrohon, R. ; Oliver, P. ; Pilkington, N.J. and Thomason, H.P. (1996). Near-Field sorption studies: January 1989 to June 1991 *NSS/R277*. AEA Technology plc.
- Berner, U.R. (1992). Evolution of pore water chemistry during degradation of cement in a radioactive waste repository environment. *Waste Management* **12**(2-3), 201-219.
- Cera, E. (1996). Estudis termodinàmics i cinètics de dissolució de fases naturals d'urani representatives d'un procés d'alteració oxidativa de l'òxid d'urani (IV). Analogia amb el comportament i l'evolució a llarg terme d'un repositori de residus radioactius., Vol. Tesis doctoral. Universitat Autònoma de Barcelona.
- Chen, J.J. ; Thomas, J.J. ; Taylor, H.F.W. and Jennings, H.M. (2004). Solubility and structure of calcium silicate hydrate. *Cement and Concrete Research* **34**(9), 1499-1519.
- Clark, D.L. ; Conradson, S.D. ; Donohoe, R.J. ; Webster Keogh, D. ; Morris, D.E. ; Palmer, P.D. ; Rogers, R.D. and Drew Tait, C. (1999). Chemical speciation of the uranyl ion under highly alkaline conditions. Synthesis, structures, and oxoligand exchange dynamics. *Inorganic Chemistry* **38**(7), 1456-1466.
- Dzombak, D.A. and Morel, F.M.M. (1990). Surface complexation modelling: Hydrated Ferric Oxide. John Wiley & Sons.

- EPA. (1999). Understanding variation in partition coefficients, K_d , values. Volume I: The K_d Model, Methods of Measurement, and Application of Chemical Reaction Codes. Environmental Protection Agency 402-R-99-004A.
- Evans, N.D.M. (2008). Binding mechanisms of radionuclides to cement. *Cement and Concrete Research* **38**(4), 543-553.
- Ewart, F.T. ; Smith-Briggs, J.L. ; Thomason, H.P. and Williams, S.J. (1992). The solubility of actinides in a cementitious near-field environment. *Waste Management* **12**(2-3), 241-252.
- Fujita, T. ; Sugiyama, D. ; Swanton, S.W. and Myatt, B.J. (2003). Observation and characterization of colloids derived from leached cement hydrates. *Journal of Contaminant Hydrology* **61**(1-4), 3-16.
- García-Gutiérrez, M. ; Alonso de los Ríos, Ú. ; Missana, M. ; Mingarro, A. ; Granizo, N. ; Grivé, M. ; Gaona, X. ; Colàs, E. ; Duro, L. and Bruno, J. (2007). Estudio bibliográfico sobre sorción y difusión de radionucleidos en cementos, hormigones y productos de corrosión en presencia de cementos. *PT-02/07* ENRESA.
- Glasser, F.P. (1997). Fundamental aspects of cement solidification and stabilisation. *Journal of Hazardous Materials* **52**(2-3), 151-170.
- Gougar, M.L.D. ; Scheetz, B.E. and Roy, D.M. (1996). Ettringite and C-S-H Portland cement phases for waste ion immobilization: A review. *Waste Management* **16**(4), 295-303.
- Greenfield, B.F. ; Hurdus, M.H. ; Spindler, M.W. and Thomason, H.P. (1997). The effects of the products from the anaerobic degradation of cellulose on the solubility and sorption of radioelements in the near field. *NSS/R376*. NIREX.
- Guillamont, R. ; Fanghänel, T. ; Neck, V. ; Fuger, J. ; Palmer, D.A. ; Grenthe, I. and Rand, M.H. (2003). Chemical Thermodynamics 5. Update on the chemical Thermodynamics of Uranium, Neptunium, Plutonium, Americium and Technetium. Elsevier.
- Harfouche, M. ; Wieland, E. ; Dahn, R. ; Fujita, T. ; Tits, J. ; Kunz, D. and Tsukamoto, M. (2006). EXAFS study of U(VI) uptake by calcium silicate hydrates. *Journal of Colloid and Interface Science* **303**(1), 195-204.
- Harris, A.W. ; Manning, M.C. ; Tearle, W.M. and Tweed, C.J. (2002). Testing of models of the dissolution of cements-leaching of synthetic CSH gels. *Cement and Concrete Research* **32**(5), 731-746.

- Moroni, L.P. and Glasser, F.P. (1995). Reactions between cement components and U(VI) oxide. *Waste Management* **15**(3), 243-254.
- Nguyen, S.N. ; Silva, R.J. ; Weed, H.C. and Andrews, J.J.E. (1992). Standard Gibbs free energies of formation at the temperature 303.15 K of four uranyl silicates: soddyite, uranophane, sodium boltwoodite, and sodium weeksite. *The Journal of Chemical Thermodynamics* **24**(4), 359-376.
- Noshita, K. ; Nishi, T. ; Yoshida, T. ; Fujihara, H. ; Saito, N. and Tanaka, S. (2001). Categorization of Cement Hydrates by Radionuclide Sorption Mechanism. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **663**, 115-121.
- Ochs, M. ; Hager, D. ; Helfer, S. and Lothenbach, B. Solubility of radionuclides in fresh and leached cementitious systems at 22 °C and 50 °C. *Materials Research Society Symposium - Proceedings* (1998).
- Ochs, M. ; Lothenbach, B. and Giffaut, E. (2002). Uptake of oxo-anions by cements through solid-solutions formation: experimental evidence and modelling. *Radiochimica Acta* **90**, 639-646.
- Ochs, M. ; Pointeau, I. and Giffaut, E. (2006). Caesium sorption by hydrated cement as a function of degradation state: Experiments and modelling. *Waste Management* **26**(7), 725-732.
- Parkhurst, D.L. and Appelo, C.A.J. Phreeqc Interactive, Vers. 2.13.2 (2007). http://wwwbrr.cr.usgs.gov/projects/GWC_coupled/phreeqc/
- Pointeau, I. ; Coreau, N. and Reiller, P. (2008). Uptake of anionic radionuclides onto degraded cement pastes and competing effect of organic ligands. *Radiochimica Acta* **96**, 367-374.
- Pointeau, I. ; Landesman, C. ; Giffaut, E. and Reiller, P. (2004). Reproducibility of the uptake of U(VI) onto degraded cement pastes and calcium silicate hydrate phases. *Radiochimica Acta* **92**(9-11), 645-650.
- Pointeau, I. ; Reiller, P. ; Macé, N. ; Landesman, C. and Coreau, N. (2006). Measurement and modeling of the surface potential evolution of hydrated cement pastes as a function of degradation. *Journal of Colloid and Interface Science* **300**(1), 33-44.
- Ritherdon, B. ; Phelps, C. ; Neff, H. ; Sowder, A.G. and Clark, S.B. (2003). Stability of U(VI) solid phases in the U(VI)-Ca²⁺-SiO₂-OH system. *Radiochimica Acta* **91**(2), 93-96.

- Steeffel, C.I. and Lasaga, A.C. (1994). A coupled model for transport of multiple chemical species and kinetic precipitation/dissolution reactions with application to flow in single phase hydrothermal systems. *American Journal of Science* **294**, 529.
- Stumm, W. (1992). Chemistry of the solid-water interface: Processes at the mineral-water and particle-water interface in natural systems. John Wiley and Sons.
- Stumpf, T. ; Tits, J. ; Walther, c. ; Wieland, E. and Fanghänel, T. (2004). Uptake of trivalent actinides (curium(III)) by hardened cement paste: a time-resolved laser fluorescence spectroscopy study. *Journal of Colloid and Interface Science* **276**(1), 118-124.
- Sutton, M. ; Warwick, P. and Hall, A. (2003). Uranium (VI) interactions with OPC/PFA grout. *Journal of Environmental Monitoring* **5**(6), 922-928.
- Sutton, M. ; Warwick, P. ; Hall, A. and Jones, C. (1999). Carbonate induced dissolution of uranium containing precipitates under cement leachate conditions. *Journal of Environmental Monitoring* **1**(2), 177-182.
- Sylwester, E.R. ; Allen, P.G. ; Zhao, P. and Viani, B.E. (2000). Interactions of uranium and neptunium with cementitious materials studied by XAFS. *Materials Research Society Symposium Proceedings* **608**(Scientific Basis for Nuclear Waste Management XXIII), 307-312.
- Taylor, H.F.W. (1997). Cement Chemistry (2nd). Thomas Telford.
- Tits, J. ; Fujita, T. ; Tsukamoto, M. and Wieland, E. (2008a). Uranium (VI) uptake by synthetic calcium silicate hydrates. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **1107**, 467-474.
- Tits, J. ; Macé, N. ; Geipel, G. ; Eilzer, M. and Wieland, E. Uranium(VI) uptake by calcium silicate hydrates. *2nd International Workshop: Mechanisms and modelling of waste/cement interactions*, 35, Le Croisic (France) (2008b).
- Volkovich, V.A. ; Griffiths, T.R. ; Fray, D.J. and Fields, M. (1998). Vibrational spectra of alkali metal (Li, Na and K) uranates and consequent assignment of uranate ion site symmetry. *Vibrational Spectroscopy* **17**(1), 83-91.
- Wellman, D.M. ; Mattigod, S.V. ; Arey, B.W. ; Wood, M.I. and Forrester, S.W. (2007). Experimental limitations regarding the formation and characterization of uranium-mineral phases in concrete waste forms. *Cement and Concrete Research* **37**(2), 151-160.

- Wetton, P.D. ; Pearce, J.M. ; Alexander, W.R. ; Milodowski, A.E. ; Reeder, S. ; Wragg, J. and Salameh, E. (1998). The production of colloids at the cement/host rock interface. Maqarin natural analogue study: Phase III.J. A. T. Edited by Smellie *Technical Report TR-98-04*. SKB.
- Wieland, E. ; Bonhoure, I. ; Fujita, J. and Scheidegger, A.M. (2003). Combined wet chemistry and EXAFS studies on the radionuclide immobilisation by cement and calcium silicate hydrates. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **67**(18), A532.
- Wieland, E. and Spieler, P. (2001). Colloids in the mortar backfill of a cementitious repository for radioactive waste. *Waste Management* **21**(6), 511-523.
- Wieland, E. ; Tits, J. and Bradbury, M.H. (2004). The potential effect of cementitious colloids on radionuclide mobilisation in a repository for radioactive waste. *Applied geochemistry* **19**(1), 119-135.
- Yamamura, T. ; Kitamura, A. ; Fukui, A. ; Nishikawa, S. ; Yamamoto, T. and Moriyama, H. (1998). Solubility of U(VI) in Highly Basic Solutions. *Radiochimica Acta* **83**(3), 139-146.
- Zhao, P. ; Allen, P.G. ; Sylwester, E.R. and Viani, B.E. (2000). The partitioning of uranium and Neptunium onto hydrothermally altered concrete. *Radiochimica Acta* **88**, 729-736.

6. Especiació d'urani en els Sediments de Flix

6. Especiació d'urani en els Sediments de Flix

6.1. Introducció

En les últimes dècades, algunes indústries com la del fosfat han esdevingut matèria d'interès en termes de protecció radiològica pel fet de que els productes i/o residus presenten concentracions relativament elevades d'actínids, com l'urani, que provenen de la matèria primera utilitzada. Aquest tipus de materials són coneguts com a TENORM (Technologically Enhanced Naturally Occurring Radioactivity Materials), és a dir, radionúclids que es troben a la litosfera i que no són nocius a causa de la seva baixa disponibilitat, però que després d'un tractament industrial es concentren en forma de material residual que s'emmagatzema o s'aboca de manera no controlada al medi, tot integrant-se a la biosfera.

La US-EPA defineix els materials TENORM com: *“any naturally occurring material not subject to regulation under the Atomic Energy Act whose radionuclide concentrations or potential for human exposure have been increased above levels encountered in the natural state by human activities”* (Us-Epa, 2000).

A Espanya, i concretament a Catalunya, és ben coneguda la problemàtica de l'embassament de Flix, que pateix una forta pressió industrial a conseqüència de l'activitat del complex electroquímic instal·lat a la seva riba dreta. L'electroquímica està formada per una planta de clor, que produeix compostos orgànics i inorgànics derivats del clor, i una planta de producció de fosfat bicàlcic que inicià la seva producció l'any 1973. Com a conseqüència, s'han acumulat a l'embassament tones de sediments que presenten elevades concentracions de metalls pesants (Hg, Cu, Se, Cd), de compostos organoclorats i de radionúclids (^{238}U , ^{210}Pb , ^{210}Po)

A la Figura 6.1 es mostra un mapa de la zona de Flix, on es pot observar la planta electroquímica i els abocaments produïts per aquesta planta, que són els causants de la contaminació dels sediments de l'embassament de Flix.



Figura 6.1. A l'esquerra, mapa on s'aprecia el meandre de Flix, la localització de la població i la presa. A la dreta, ampliació de la zona on es troba l'electroquímica de Flix i els sediments contaminats.

6.1.1. La indústria del fosfat i el seu impacte ambiental

6.1.1.1. Els minerals de fosfat

Les roques fosfòriques que s'utilitzen en la indústria del fosfat poden ser de tipus magmàtic o sedimentari. La roca fosfòrica sedimentària (fosforita), que és la utilitzada en la planta de Flix, és més rica en metalls i en radioactivitat natural que la d'origen magmàtic. Tant els metalls com els radionúclids continguts en la roca fosfòrica acaben formant part tant del producte final com dels residus.

Els minerals de fosfat present en aquestes roques pertanyen al grup de les apatites, i les variants més usuals són: la fluorapatita ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{F},\text{OH})_2$) i la francolita ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{CO}_3)_x(\text{F},\text{OH})_{2+x}$). La francolita és la forma amorfa de l'apatita i conté principalment CaO i P_2O_5 , i a més, quars, silicats, matèria orgànica, dolomita-calcita, òxid de ferro i altres components (Rutherford et al., 1994).

La radioactivitat natural que contenen els minerals de fosfat és deguda a les sèries de decaïment del ^{238}U i del ^{232}Th . La fosforita habitualment conté més urani que tori, mentre que les roques d'origen magmàtic és al revés.

L'urani existeix habitualment en dos estats d'oxidació, U(IV) i U(VI) . Diversos autors coincideixen en que l'urani (en particular el U(IV)) substitueix el Ca en l'estructura del apatita; tot i així el U(VI) es pot adsorbir com a ió UO_2^{2+} en la superfície dels cristalls (Epa, 2007). Alguns autors reporten que el contingut d'urani en la roca depèn de la concentració de P_2O_5 i no de la concentració de calci, ja que la mobilitat de l'urani depèn de l'estabilitat del fosfat en la matriu (Soudry et al., 2002).

6.1.1.2. Procés de fabricació del fosfat bicàlcic

El mètode tradicional de fabricació del fosfat bicàlcic consisteix en tractar la roca fosfòrica amb un àcid fort (HCl o H₂SO₄) i una font de calci (Ca(OH)₂, CaCO₃) a alta temperatura (Fedna, 2003). El procés industrial de Flix utilitza fosforita del Marroc. A la Figura 6.2 es mostra un esquema del procés utilitzat per ERCROS en l'obtenció del fosfat bicàlcic.

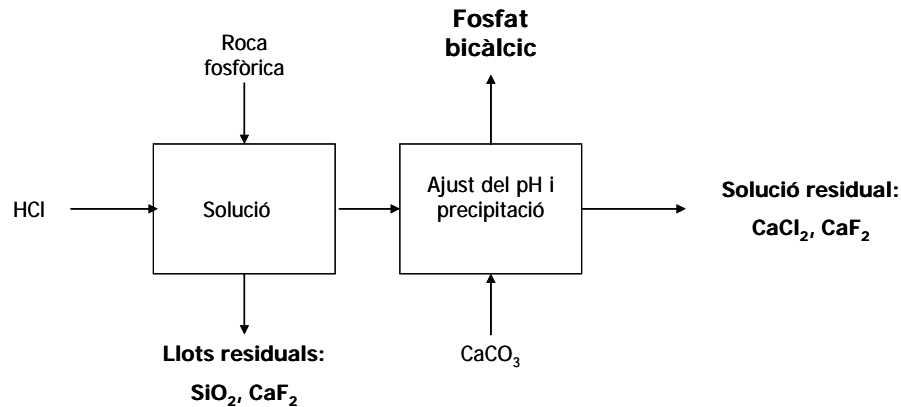


Figura 6.2. Procés d'obtenció del fosfat bicàlcic.

En l'etapa inicial del procés es dissol parcialment la roca en àcid clorhídric. En aquesta etapa es genera un residu en forma de fangs que conté els components de la roca que no s'han dissolt com SiO₂ i compostos que contenen Fluorur, com el CaF₂. A continuació, a la solució obtinguda en la primera etapa s'hi afegeix CaCO₃ per ajustar el pH a 2 i aleshores precipita el fosfat bicàlcic (DCP), que és el producte final. La solució residual, que és rica en CaCl₂, s'elimina del procés com a subproducte. El fosfat bicàlcic obtingut té una riquesa en fòsfor superior al 17,5% i en calci al 24%.

Els residus de la producció de fosfat bicàlcic van associats a nivells elevats de fòsfor, silici i calci. Els calci és el component majoritari que presenta les concentracions més elevades en aquests sediments, amb un interval de 12-46%.

En aquests residus s'acumulen part dels metalls pesants i dels radionúclids que contenia la fosforita de partida.

Gäfvert i col·laboradors (2001) van estudiar com diversos radionúclids es distribuïen entre el producte (fosfat bicàlcic) i els residus. Concretament per l'urani, determinen que el 75% aproximadament passa a formar part del producte. Segons els autors el ió uranil pot precipitar en forma de UO₂HPO₄ a pH 1 – 2, que és el pH en el que precipita el fosfat bicàlcic. Proposen la coprecipitació del UO₂HPO₄ amb el producte. La resta d'urani es trobaria al residu sòlid.

6.1.1.3. *Impacte ambiental*

L'abocament incontrolat dels residus procedents de la indústria del fosfat de Flix ha resultat en unes 200.000-360.000 tones de fangs dipositats dins l'embassament de Flix. Aquests sediments mostren un impacte radiològic ambiental evident a causa de procés de concentració d'actínids/lantànids naturals durant l'elaboració del fosfat bicàlcic. S'hi troben quantitats importants de ^{210}Pb , ^{238}U i ^{226}Ra , arribant a nivells de radioactivitat de 3500, 12000 i 9400 $\text{Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$, respectivament. Les activitats de referència de la zona són de l'ordre de 20 $\text{Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$ per aquests elements. Cal tenir en compte que aquests residus NORM es troben a 95 km de la desembocadura del Delta de l'Ebre. El sistema fluvial de la zona és molt dinàmic i per tant aquests fangs són susceptibles a ser mobilitzats i transferits a ecosistemes sensibles o a la cadena alimentària i afectar finalment a la població.

S'ha avaluat el risc radioactiu d'aquests sediments sobre l'ecosistema (De Pablo et al., 2008). Tot i així, no s'ha realitzat cap estudi sobre l'especiació de l'urani en els sediments i com pot afectar la seva mobilització/migració.

6.1.2. Especiació d'urani en sediments

Conèixer com està enllaçat l'urani en els sòls i sediments és necessari per preveure la seva distribució, mobilitat, disponibilitat i toxicitat, i per tant avaluar el seu impacte sobre l'ecosistema i el medi.

L'urani es pot trobar present en sòls contaminats formant diferents espècies químiques: soluble en aigua, intercanviable, associat a carbonats, associat a òxids de ferro/manganès, lligat a matèria orgànica i en estructures minerals. Les associacions de l'urani amb les diferents fases es produeix a través de diferents mecanismes (Zheng, 2005): i) sorció en minerals de ferro (Sherman et al., 2008); precipitació o co-precipitació amb òxids, carbonats i silicats (Reeder et al., 2000); associació amb compostos orgànics; oclusió, incorporació en estructures cristal·lines (Read et al., 1993); adsorbit a col·loides i agregats de precipitació (Zänker et al., 2003).

Excepte el que té estructura mineral, la resta d'U(VI) es pot extreure selectivament amb compostos químics que no dissolen els minerals dels sòls. Tradicionalment la caracterització de sediments i sòls contaminats s'ha realitzat a partir de diversos mètodes químics, com l'extracció seqüencial o selectiva, i les digestions totals (Blanco et al., 2004; Howe et al., 1999; Mester et al., 1998; Schultz et al., 1998). Aquestes tècniques generen informació molt útil i fàcil d'interpretar sobre les fases a les quals està enllaçat l'urani. Tot i així, les tècniques espectroscòpiques (EXAFS, XPS, XRD, TRLFS) proporcionen informació complementària i permeten identificar les espècies.

La combinació dels mètodes d'extracció seqüencial i les tècniques espectroscòpiques ha de permetre una interpretació més robusta sobre l'especiació de l'urani en els sediments de Flix.

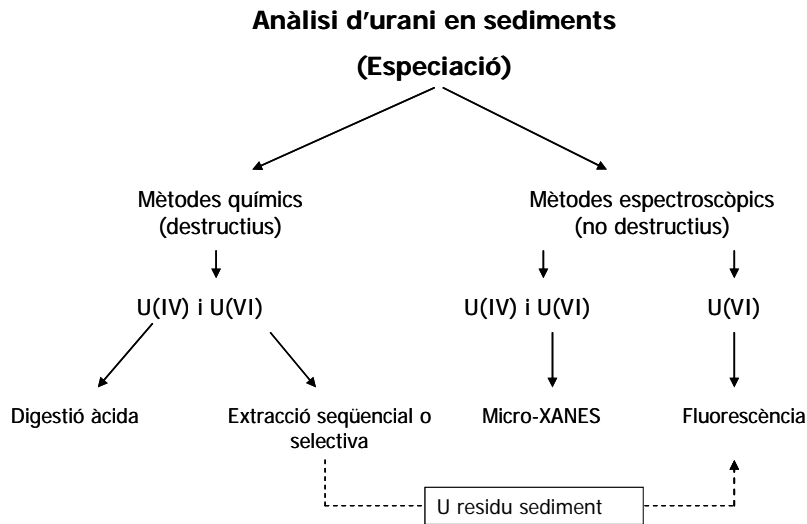


Figura 6.3. Esquema dels diferents mètodes i tècniques analítiques per caracteritzar les espècies d'urani en sediments (Duff et al., 2000).

6.1.2.1. Fraccionament químic: Mètodes d'Extracció Seqüencial.

Tal com s'ha comentat els processos d'extracció química selectiva permeten identificar amb quines fases del sediment està associat l'urani. Les fraccions i els reactius extractants utilitzats amb major freqüència són els següents (Hlavay et al., 2004):

Fracció soluble: Conté les espècies solubles en aigua. Fonamentalment ions lliures o complexats per la matèria orgànica soluble i altres constituents. L'extracció d'aquesta fracció comporta l'alliberació de la majoria d'espècies presents en les aigües intersticials o adherides a la superfície del substrat. La fàcil lixiviació d'aquesta fracció, fa que el contingut s'estimi com el més mòbil i potencialment disponible. Una extracció amb aigua podria assimilar-se al contingut de la solució del sediment.

Fracció bescanviable: La fase bescanviable inclouria l'urani adsorbit o retingut en la superfície del sòl o sediment per interaccions electrostàtiques dèbils o urani alliberable per processos d'intercanvi iònic. Canvis en la composició iònica i reaccions d'adsorció-desorció poden provocar

l'alliberament de l'urani d'aquesta fase. Les dissolucions extractants normalment es preparen a partir de sals neutres com el $MgCl_2$ i el $NaNO_3$.

Fracció associada a carbonats: El 'urani present en aquesta fracció es troba coprecipitat amb carbonats. Aquesta fracció és sensible als canvis de pH, alliberant l'urani en el procés de dissolució dels carbonats a pH inferiors a 5. Normalment s'utilitza àcid acètic o un tampó àcid acètic/acetat de sodi per dur a terme aquesta extracció.

Fracció associada als òxids de ferro i manganès (reduïble): Els òxids de Fe i Mn, tot i no estar present als sediments en quantitats abundants, juguen un paper molt important en la mobilitat de l'urani. La seva gran àrea superficial i reactivitat fan que controlin processos com la sorció o el comportament redox. Precisament canvis en el pH i les condicions d'oxidació-reducció són els que poden mobilitzar l'urani present en aquestes fases. Per avaluar aquesta fracció s'utilitzen agents reductors amb un lligand capaç de complexar l'urani alliberat. Un dels reactius més utilitzats és el clorur d'hidroxilamina en medi HNO_3 .

Fracció associada a matèria orgànica (oxidable): L'urani també pot trobar-se lligats a diverses formes de la matèria orgànica, com els àcids húmics i fúlvics. La degradació de la matèria orgànica es fa mitjançant un oxidant com el peròxid d'hidrogen.

Fracció residual: Les formes de l'urani que no s'inclouen en cap de les fraccions anteriors formen la fracció residual. Està constituïda principalment per minerals primaris i secundaris, que contenen l'urani en la seva estructura cristal·lina. L'urani present en aquesta fracció es caracteritza per ser poc disponible, ja que la seva mobilització només es produeix en condicions extremes. La quantificació d'aquesta fracció es fa mitjançant digestions àcides a elevada temperatura, o per diferència entre el contingut total de la mostra menys la quantitat total extreta mitjançant les altres etapes.

Un dels primers mètodes d'extracció seqüencial va ser el proposat per Tessier i col·laboradors (1979), que consistia en les cinc etapes (totes les fraccions comentades excepte la soluble) i el va aplicar també a l'especiació de metalls traça en sediments. Schultz i col·laboradors (1998) van proposar una modificació del mètode de Tessier, canviant l'ordre de les etapes d'extracció, i el va aplicar a la determinació d'actínids en sòls i sediments. Blanco i col·laboradors (2004) comparen els dos mètodes d'extracció seqüencial i estudien l'especiació de radionúclids (U, Th, Ra) en sòls provinents de zones granítiques properes a una mina d'urani. Altres mètodes diferents s'han aplicat l'estudi de la distribució d'urani en residus procedents de la indústria de producció d'àcid fosfòric, com els de les factories situades a Huelva (Aguado et al., 2003; Martínez-Aguirre et al., 2000) o a Whitehaven Harbour (Howe et al., 1999). Aquests sediments, al igual que els de Flix, estan enriquits en urani a causa de la utilització de minerals de fòsfat com a matèria primera.

Per evitar les dificultats que sorgeixen a l'hora de comparar resultats obtinguts per diferents mètodes d'extracció seqüencial, la "European Communities Bureau of Reference (BCR)" va proposar un protocol d'extracció seqüencial que consisteix en tres etapes i del qual s'han realitzat comparacions interlaboratori (Ure et al., 1993). Aquest mètode s'ha utilitzat per certificar materials de referència (Rauret et al., 1999). Marin i col·laboradors (1997) avaluen la reproduïbilitat d'aquest mètode, aplicant-lo a materials de referència. Determinen diversos elements, entre ells tori i urani, en sediments marins.

Aquest mètode, degut a que és un estàndard força estès, és el que s'aplicarà en aquesta tesi. El mètode està dissenyat per avaluar la mobilitat/disponibilitat d'elements presents en sòls i sediments. A la Taula 6.1 es mostra un resum de les etapes principals del mètode BCR.

Taula 6.1. Mètode BCR.

Etapa	Reactiu	Fracció
primera	CH ₃ COOH (0.11 mol·dm ⁻³)	Intercanviable, aigua i soluble en àcid
segona	NH ₂ OH-HCl (0.1 mol·dm ⁻³) a pH 2	Reduïble
tercera	H ₂ O ₂ (8.8 mol·dm ⁻³) seguit de CH ₃ COONH ₄ (1 mol·dm ⁻³) a pH 2	Oxidable

6.1.2.2. Tècniques espectroscòpiques

Tal com s'ha comentat, les tècniques espectroscòpiques poden proporcionar informació complementària a la dels mètodes d'extracció seqüencial (per exemple l'estat d'oxidació de l'urani o la seva coordinació). Entre les diverses tècniques utilitzades en la caracterització d'urani en sòls i sediments, l'EXAFS i el TRLFS són dues de les tècniques més utilitzades. Junt amb tècniques complementàries (XPS, ATR-FTIR, RMN) contribuiran en nous coneixements sobre el comportament de l'urani en el medi.

El TRLFS és una tècnica específica per alguns actínids, entre ells l'urani(VI). Aquesta tècnica proporciona informació sobre el temps de vida i l'espectre de les espècies adsorbides.

S'ha aplicat EXAFS per caracteritzar l'estructura de l'urani en l'apatita (Rakovan *et al.*, 2002); calcita (Wang et al., 2005b), carbonats d'uranil (Amayri et al., 2005). El TRLFS s'ha utilitzat en l'estudi de sorció d'U(VI), com per exemple en gibbsita (Baumann et al., 2005; Chang et al., 2006) i en Kaolinita (Krepelova et al., 2007). També s'han combinat ambdues tècniques (TRLFS i EXAFS) per estudiar la sorció d'urani en silicats (Walter et al., 2005). Mitjançant les tècniques espectroscòpiques també s'han identificat les fases presents en sòls i sediments. Així per exemple, s'ha estudiat l'especiació de sediments de la zona de Hanford contaminats amb urani aplicant espectroscòpia EXAFS i tècniques de difracció (Catalano et al., 2004). La utilització

d'aquestes tècniques va permetre identificar que l'urani es trobava en aquests sediments en forma d'un silicat d'uranil (boltwoodite). Aquests mateixos sediments també s'han caracteritzat per TRLFS (Wang et al., 2005a), identificant silicats d'uranil. Aquesta tècnica s'ha aplicat a baixa temperatura en els sediments, trobant urani coprecipitat amb calcita i l'aragonita (Wang et al., 2005b; Wang et al., 2004).

6.1.3. Objectius

Degut a elevada concentració d'urani present en els sediments de Flix, és necessari estudiar-ne la disponibilitat i mobilitat. Per això cal conèixer l'especiació de l'urani en aquests sediments.

Per veure com l'urani pot estar enllaçat amb les fases que componen aquests sediments s'utilitzaran mètodes químics i una tècnica espectroscòpica, concretament l'espectroscòpia de fluorescència làser resolta en el temps (TRLFS). Els objectius principals d'aquest capítol són:

1. Determinar la concentració total d'urani en els sediments de Flix, i correlacionar-lo amb altres elements com el fòsfor.
2. Aplicar el mètode d'extracció seqüencial BCR als sediments de Flix per veure amb quin tipus de fases es troba enllaçat l'urani.
3. Estudiar l'especiació d'U(VI) mitjançant TRLFS per veure quantes espècies d'urani poden estar presents als sediments i si és possible, quin tipus d'espècies.

6.2. Sediments de Flix

El Consell Superior de Investigacions Científiques (CSIC) i la Universitat Autònoma de Barcelona (UAB), per encàrrec de l'Agència Catalana de l'Aigua (ACA) i del Departament de Medi Ambient i Habitatge amb el suport de la Comissió Interdepartamental de Recerca i Tecnologia (CIRIT) van realitzar el "Estudi de la dinàmica dels compostos organoclorats persistents i altres contaminants aquàtics continentals", referent a l'àmbit geogràfic de l'embassament de Flix i el tram del riu Ebre fins la seva desembocadura (www.mediambient.gencat.net).

Per dur a terme aquest estudi, l'any 2001, es va realitzar el mostreig dels sediments. S'agafaren cinc testimonis dins de l'embassament de Flix (Figura 6.4). Aquests testimonis estan situats al llarg del costat dret de l'embassament on s'acumulen els materials abocats davant de la fàbrica d'ERCROS (Figures 5.4). Els testimonis agafats són prou representatius de les activitats dutes a terme a la fàbrica ja que cobreixen la zona d'influència dels abocaments realitzats al llarg del territori on es desplega aquesta. En cada testimoni es van prendre mostres a diferents profunditats.

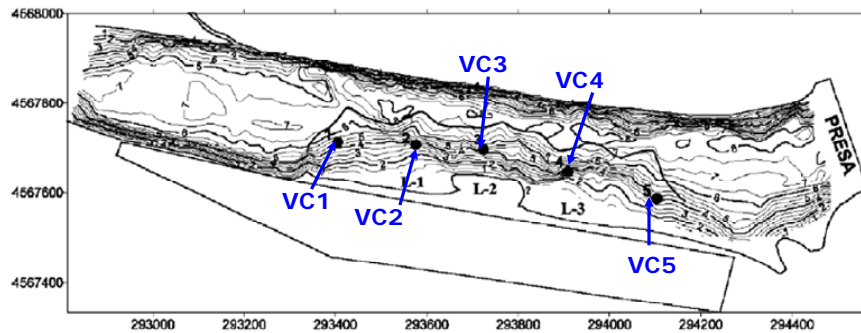


Figura 6.4. Localització dels llocs de mostreig de testimonis a l'embassament de Flix.

De totes aquestes mostres es va determinar la seva composició pel que fa elements majoritaris, es va mesurar la radioactivitat per diversos elements (Costa, 2004), i es va determinar la concentració de metalls pesants i compostos organoclorats.

En l'estudi realitzat pel CSIC i la UAB, es van caracteritzar els sediments pel que fa la seva composició. Els elements majoritaris, l'alumini, ferro, potassi, sodi, magnesi i silici presenten valors similars o més baixos que els típics de sediments fluvials naturals. No obstant, el calci i el fòsfor tenen valors notablement més alts, i el sofre també presenta valors alts (Taula 6.2).

Taula 6.2. Rangs de concentració de Ca, P, S i matèria orgànica en cada testimoni.

Testimoni	% Ca	%P	%S	% Matèria orgànica
VC1	12-32	0.04-1	0.01-1.4	0.78-19
VC2	28-46	0.01-1.7	0.2-1.1	4.9-27
VC3	31-39	0.01-3.1	0.3-1.0	0.16-4.8
VC4	25-35	0.04-1.1	0.2-1.2	0.23-9.2
VC5	14-32	0.09-2.6	0.1-0.7	0.18-0.79

En sediments fluvials no contaminats les concentracions de calci poden ser entre 2 i 4% i si són de zones calcàries poden arribar fins 12-14%, pel que fa les de fòsfor naturals són del 0.03-0.15%. Així, en tots els testimonis, els nivells màxims de calci i fòsfor són molt més elevats que en els sediments fluvials. Aquests nivells anòmals de fòsfor i calci es deuen fonamentalment a les aportacions dels residus del mineral de fosfat utilitzat en la fabricació del fosfat bicàlcic.

Pel cas del sofre, els nivells també són més alts que en fangs no contaminats, en els que les concentracions de sofre són de l'ordre de 0.1- 0.3% (Palanques et al., 1999). En tots els testimonis, els nivells màxims de sofre són entre dos i cinc vegades més elevats que els nivells naturals en sediments fins. Els perfils verticals d'aquest element mostren una distribució molt semblant a la del fòsfor que fa pensar que la seva anomalia es deu fonamentalment a algun compost que es diposita al mateix temps que els fosfats.

De totes les mostres recollides en aquests mostreig, es van escollir quatre mostres d'un dels testimonis (VC3) per veure les diferències en la profunditat. A més es va escollir una mostra dels testimoni VC5 i una del VC2 per estudiar les diferències entre els diferents testimonis. Quatre de les 6 mostres (VC3005, VC3017, VC3023 i VC5020) són altament radioactives comparat amb els nivells de fons; la mostra VC2008 té un contingut mig i la VC3113 té una activitat pròxima a l'activitat de fons.

A la Taula 6.3 es mostren les propietats d'aquestes mostres pel que fa a l'activitat. Les mostres s'han anomenat VCXyyy, on X és el testimoni i yyy la profunditat en cm:

Taula 6.3. Concentració dels radionúclids en els sediments (Bq kg⁻¹) (Costa, 2004).

sediment	²³⁸ U	²¹⁰ Pb	¹³⁷ Cs	²²⁶ Ra	²³² Th
VC3005	11723±198	1330±61	<15	9361±181	219±13
VC3017	3870±46	890±28	<11	1457±26	163±10
VC3023	4755±78		<11	22554±40	127±46
VC3113	166±37	20.4±1.0	<19	110±20	20±15
VC2008	860±30	280±14	<15	450±16	28±6
VC5020	3530±322	1180±34	<18	1760±34	49±7

6.3. Especiació d'urani mitjançant mètodes químics

6.3.1. Materials i reactius

Tots els reactius utilitzats eren de qualitat per anàlisi. Alguns van estar subministrats per Merck (H₂O₂ (30%), Na₂CO₃, i altres per Scharlau (l'àcid bòric, NaHCO₃, Àcid acètic, el clorur d'hidroxilamina i l'acetat d'amoni).

L'HNO₃ (65%), per anàlisi de traces, va ser subministrat per Scharlau i el HF Suprapur era de la marca Merck.

Les extraccions es van realitzar en tubs de 30ml de polipropilè.

Per filtrar les mostres es van utilitzar filtres de xeringa d'acetat de cel·lulosa i 0.45µm de porus (Scharlab).

6.3.2. Procediments

6.3.2.1. Lixiviació amb aigua

Es va posar en contacte 1g de mostra amb 25ml d'aigua milli-Q. Es va agitar durant 24 hores en un agitador OVAN. Passat aquest temps es van centrifugar (centrifuga CENCO INSTRUMENTEN MID.N.V.) els tubs a 3000 rpm durant 30 minuts i es va separar la fase aquosa de la sòlida.

Es va mirar el pH i la conductivitat de la fase aquosa, i es va mesurar l'urani extret.

Pel sediment VC5020, no es va fer aquesta extracció ja que es disposava de molt poca mostra.

6.3.2.2. Pèrdua de pes

La quantitat d'aigua es va mesurar per gravimetria mitjançant assecatge a 105 °C. Es va posar 1g de mostra i es va assecar a 105 °C fins a pes constant en un pesasubstàncies, prèviament tarat. El percentatge d'humitat al sòl es va determinar per diferència del pes del pesasubstàncies amb el sòl abans i després d'assecar referit a la quantitat total de sediment sec.

6.3.2.3. Digestió àcida mitjançant microones

L'anàlisi elemental de sòls i sediments es porta a terme, normalment, mitjançant la dissolució de la mostra ja sigui per digestió àcida o mitjançant agents de fusió. La dissolució àcida per microones representa un mètode senzill i ràpid per a la descomposició de sòls.

Es va considerar que el mètode 3052 de la US-EPA (United States Environmental Protection Agency) complia els requisits necessaris. 0.1g de sediment es van posar en contacte amb 9 cm³ d'HNO₃ i 3 cm³ de HF dins els reactors de digestió (tub de PTFE). Els tubs es van escalfar a 180 °C durant 10 minuts en l'aparell de microones (CEM Mars5) i es van deixar refredar fins a temperatura ambient. Un cop freds, es van afegir 6 cm³ d'àcid bòric al 4% per complexar el F⁻ i protegir la torxa de quars de l'ICP-MS. Seguidament es van filtrar les solucions amb filtres d'acetat de cel·lulosa de 0.45µm i es van enrasar les solucions en un matràs a 25 cm³ amb aigua de qualitat Milli-Q. Els reactors de digestió es netejaven seguint el mateix procediment de digestió sense mostra i posterior esbandit amb aigua Milli-Q.

Les mostres es van guardar a 4 °C fins a l'anàlisi per ICP-MS. Es van mesurar els següents elements: Cs, Th, Pb, U, P. Com a patró intern es va utilitzar el Rh.

Degut a la poca quantitat de mostra disponible, es van realitzar dues digestions per cada sediment.

6.3.2.4. Urani extraïble amb carbonat

Es van utilitzar tres dissolucions diferents Taula 6.4. Les dissolucions tenien un contingut de carbonat i de pH típic d'aigües naturals, ja que es volia veure com podien lixiviar els sediments en contactar amb l'aigua de l'embassament (Kohler et al., 2004).

Taula 6.4. Composició de les dissolucions lixiviantes.

	$[\text{HCO}_3^-]$ ($\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$)	$[\text{CO}_3^{2-}]$ ($\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$)	pH
Dissolució A	1×10^{-3}	-	8.21
Dissolució B	1×10^{-4}	-	7.67
Dissolució C	1.44×10^{-2}	2.8×10^{-3}	9.57

L'assaig es va dur a terme amb els sediments VC3005 i VC3017, ja que són els sediments que contenen més urani.

Es va posar en contacte 1g del sediment amb 20 cm^3 ($50\text{ g}\cdot\text{dm}^{-3}$) de la dissolució corresponent. Es va posar a agitar en un agitador orbital (OVAN) a 25°C en una cambra de temperatura controlada. Després d'un mes de posar en contacte el sediment i la dissolució lixiviant es va centrifugar en una centrífuga (CENCO INSTRUMENTENT MID.N.V.) a 3000rpm durant 15 minuts, es va mesurar el pH i es va extreure mostra. Les mostres es van filtrar amb filtres de acetat de cel·lulosa de $0.45\mu\text{m}$ de porus, es van acidificar amb HNO_3 i es van guardar a 4°C fins a la seva anàlisi.

6.3.2.5. Extracció seqüencial segons el mètode BCR

En cada etapa, la mostra i el reactiu es posen en contacte amb agitació durant un temps determinat. Després se separen la fase sòlida de la aquosa per centrifugació i/o filtració. El sediment residual es guarda per a la següent etapa. Per cada sediment es van realitzar tres BCR.

A continuació es descriuen els detalls analítics relacionats amb cada etapa del mètode:

ETAPA I: Fracció soluble en àcid. Lligada a carbonats

A 0.5 g de sediment s'hi afegiren 20 cm^3 d'àcid acètic $0.11\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ en tubs de centrífuga de polipropilè i es deixa agitar durant 16h a 25°C en un agitador orbital (OVAN). Després es va centrifugar en una centrífuga (CENCO INSTRUMENTENT MID.N.V.) a 3000rpm durant 15 minuts,

es va separar l'extracte del residu sòlid i es rentà el residu sòlid amb 10 cm³ d'aigua desionitzada.

L'extracte es va filtrar a 0.45 µm acetat de cel·lulosa i s'enrasà a 25 cm³ amb aigua qualitat Milli-Q.

ETAPA II: Fracció lligada òxids de ferro i manganès

Al residu de l'etapa I s'hi van afegir 20 cm³ de clorur d'hidroxilamina (NH₂OH·HCl) 0.1 mol·dm⁻³ a pH 2, ajustat amb HNO₃, i es va deixar agitant durant 16h a 25 °C en un agitador orbital.

Després es va centrifugar en una centrífuga (CENCO INSTRUMENTENT MID.N.V.) a 3000rpm durant 15 minuts, es va separar l'extracte del residu sòlid i es rentà el residu sòlid amb 10 cm³ d'aigua desionitzada.

L'extracte es va filtrar a 0.45µm acetat de cel·lulosa i s'enrasà a 25 cm³ amb aigua qualitat Milli-Q.

ETAPA III: Lligada a la matèria orgànica

Al residu de l'etapa II s'hi afegien 5 cm³ d'H₂O₂ 8.8 mol·dm⁻³. Inicialment es deixava reaccionar el sòlid amb el peròxid d'hidrogen durant 1h a temperatura ambient i després s'escalfava a 85°C amb un bany d'aigua durant 1 hora amb agitació discontinua. Es va deixar evaporar fins a sequedat i es va repetir el procés una segona vegada.

Després de refredar s'afegien 25 cm³ d'acetat d'amoni (CH₃COONH₄) 1 mol·dm⁻³ a pH 2 (ajustat amb HNO₃) i deixar agitant durant 16h a 25°C.

Després es va centrifugar en una centrífuga (CENCO INSTRUMENTENT MID.N.V.) a 3000rpm durant 15 minuts i es va separar l'extracte del residu sòlid.

L'extracte es va filtrar a 0.45 µm acetat de cel·lulosa i s'enrasà a 25 cm³ amb aigua qualitat Milli-Q.

A la Taula 6.5 es resumeixen les condicions experimentals utilitzades en l'extracció seqüencial.

Taula 6.5. Resum de les condicions experimentals utilitzades en l'extracció seqüencial BCR.

ETAPA	Fracció	Reactius	mol·dm ⁻³	S/L	Temps	Obs.
1	Soluble en àcids	HAcO	0.11	1:40	16 h a 25°C	
2	Reduïble	NH ₂ OH·HCl/HNO ₃	0.1	1:40	16 h a 25°C	pH 2
3	Oxidable	H ₂ O ₂	8.8	1:10	1 h a t.a.	Digerir i
		H ₂ O ₂	8.8	1:10	1 h a 85°C	evaporar
		NH ₄ OAc	1	1:50	16 h a 25°C	

Anàlisi per ICP-MS

L'anàlisi de les fraccions extretes es va realitzar per ICP-MS. Per tal d'evitar els possibles efectes de matriu es va utilitzar un calibratge diferent pels extractes obtinguts en cada etapa, fent servir la mateixa matriu en els patrons que la que tenien els extractes (acètic, hidroxilamina, acetat d'amoni). A més es van comparar diferents patrons interns.

Es va analitzar urani, tori, cesi i fòsfor. Com a patró intern es va comparar el rodi (^{132}Rh), el tal·li (^{205}Tl) i el Indi (^{115}In). Pel fòsfor es va escollir l'escandi (^{45}Sc).

6.3.3. Resultats i discussió

Es van caracteritzar els sediments estudiats en aquesta tesi mitjançant Difracció de raigs-X i Microscòpia electrònica de escaneig (SEM).

A la Figura 6.5 es mostra l'espectre de XRD del sediment VC3017.

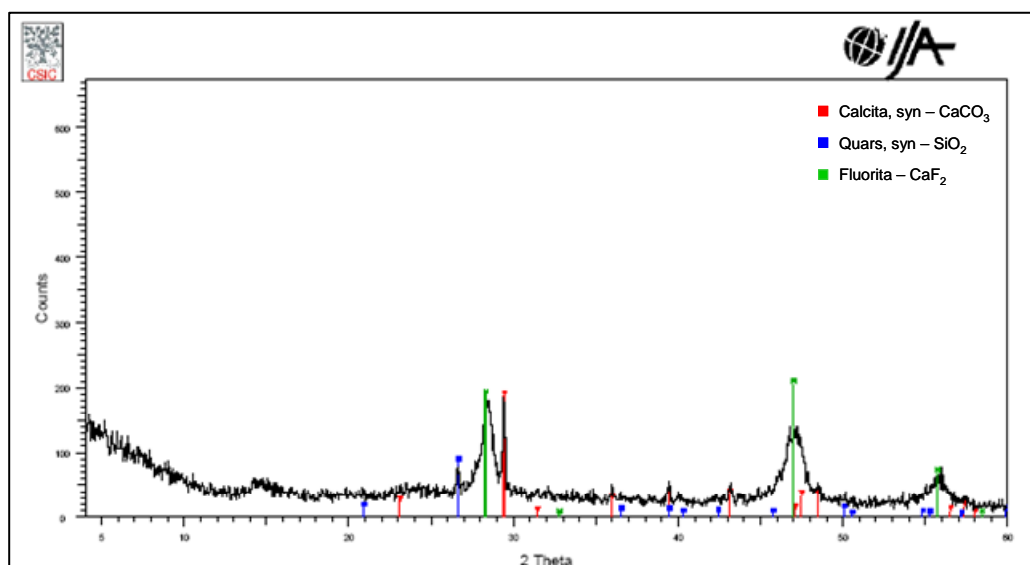


Figura 6.5. Espectre de difracció de raigs-X pel sediment VC3017.

Els components principals identificats en aquest sediment són quars, calcita i fluorita. Tal com s'ha comentat en la introducció, els fangs residuals generats en la fabricació del fosfat de calci contenen components de la fosforita que no s'han dissolt en l'HCl. El SiO₂ i el CaF₂, són alguns dels compostos que queden en el residu.

Es van examinar 3 dels sediments (VC3005, VC3023 i VC3017) mitjançant SEM i anàlisi elemental. L'urani no es va poder observar degut a la gran quantitat de calci, el pic del qual se

solapa amb el l'urani. Els elements més abundants són Ca, Si, P, S i F, en grans quantitats. També s'observa una gran quantitat de matèria orgànica i carbonats. Aquest anàlisi concorda amb la composició ja coneguda dels sediments.

6.3.3.1. Caracterització físico-química dels sediments

A partir dels lixiviats en aigua es va mesurar el pH i la conductivitat. Els resultats es troben a la Taula 6.6, junt amb el contingut d'aigua.

Taula 6.6. pH, conductivitat i contingut d'aigua en 5 dels 6 sediments.

sediment	pH	Conductivitat ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	Pèrdua de pes a 105°C
VC3005	7.96	538	3.89
VC3017	7.92	544	5.58
VC3023	8.06	515	5.25
VC3113	12.36	3780	No determinat
VC2008	8.53	511	1.61

El pH és característic de sols calcaris (7.6-8.3), excepte per la mostra VC3113. Aquestes propietats fan que els carbonats probablement juguin un paper molt important en el control de la mobilitat de l'urani en aquests sediments. La baixa conductivitat indica que es tracta de sediments amb baixa salinitat.

El pH de la mostra VC3113 és extremadament elevat i a més té una conductivitat també més alta. Aquesta mostra és la menys radioactiva. Tenint en compte la profunditat a la que estava (113 cm), probablement els sediments no estan contaminats pels residus de la indústria del fosfat. Cal tenir en compte que ERCROS ha treballat des dels seus inicis en diverses línies de producció. En molts dels processos s'utilitzen hidròxids que podrien ser els causants del pH tant elevat.

6.3.3.2. Digestió total

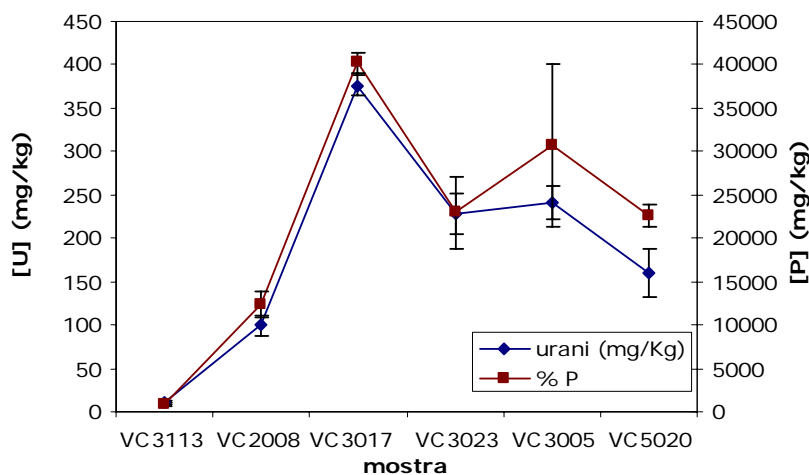
A continuació (Taula 6.7) es mostren la concentració total d'urani, plom i fòsfor determinat a partir de la digestió àcida dels sediments. L'error correspon a la desviació estàndard dels dos replicats que es van realitzar. També es va mesurar Cs i Th, però en tots els casos les seves concentracions es troben per sota del límit de detecció, tenint en compte la dilució de la mostra ($< 10 \mu\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$).

Taula 6.7. Resultats obtinguts en la digestió àcida dels sediments.

Sediment	[U] mg·kg ⁻¹	[Pb] mg·kg ⁻¹	[P] mg·kg ⁻¹
VC3005	241 ± 19	10 ± 2	30721 ± 9404
VC3017	376 ± 11	13 ± 2	40213 ± 1231
VC3023	228 ± 24	9.3 ± 0.3	22927 ± 4097
VC3113	11 ± 1	33 ± 3	773 ± 114
VC2008	100 ± 11	20 ± 2	12431 ± 1466
VC5020	159 ± 28	5.6 ± 0.4	22647 ± 1267

Les concentracions d'urani en aquests sediments són molt elevades comparat amb els nivells de fons del sòls a Catalunya, que contenen 2 mg·kg⁻¹ d'urani (Martínez-Lladó, 2008). Pel que fa el ²⁰⁸Pb, les concentracions són en general inferiors als nivells de fons (21.7 mg·kg⁻¹). De fet, els nivells de radioactivitat provinents del Pb corresponen al ²¹⁰Pb. Aquest isòtop no s'ha mesurat per ICP-MS.

Si es compara la concentració d'urani amb la de fòsfor (Figura 6.6 i Figura 6.7) es pot veure que hi ha una bona correlació entre els dos elements, cosa que indica que provenen del mateix origen i han seguit el mateix procés.


Figura 6.6. Concentracions d'urani i fòsfor en els sediments de Flix.

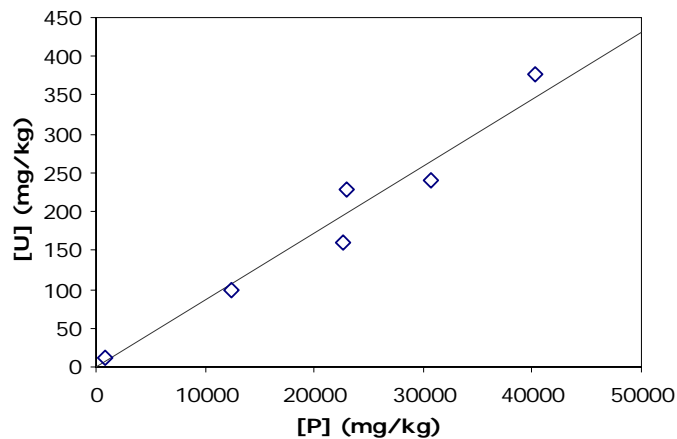


Figura 6.7. Correlació entre la concentració d'urani i de fòsfor en els sediments de Flix.

6.3.3.3. Urani extraïble amb carbonat

L'objectiu de les extraccions amb bicarbonat era desadsorbir el U(VI) de la superfície del sediment mitjançant la complexació entre l'urani i el carbonat amb una mínima dissolució de la matriu cristal·lina (Kohler et al., 2004). L'urani extret i el pH al final de l'extracció es mostren a la Taula 6.8.

Taula 6.8. pH i [U] després de lixiviar dos sediments durant 1 mes amb tres dissolucions diferents.

Mostra	dissolució	pH	[U] ($\mu\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$)	[U] ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)
VC3005	A	7.79	0.700	0.014
	B	7.68	0.624	0.012
	C	7.89	3.478	0.069
VC3017	A	7.78	1.120	0.022
	B	7.53	1.037	0.021
	C	7.89	6.180	0.124

Es pot observar que la dissolució C és la que ha estat capaç d'extreure una quantitat major d'urani. Representa una molt petita porció de l'urani total determinat per digestió àcida (<0.1%). L'urani que es lixiviarà del sediment en aigües d'aquest tipus seria molt poc, portant a concentracions per sota de $10 \mu\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$. Les concentracions d'urani en les aigües naturals es troben en el rang $0.1 - 10 \mu\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$ i la EPA estableix una concentració màxima d'urani en aigua per beure de $30 \mu\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$. Per tant, la lixiviació a causa de carbonats no genera concentracions en l'aigua superiors als límits permesos.

Aquests resultats indiquen que l'urani està present probablement en fases minerals com poden ser coprecipitats amb carbonat de calci, sillicats o fosfats minerals d'urani.

Pel que fa el pH, en tots els casos el pH ha disminuït fins a pH proper al del propi sediment (7.9), indicant el fort efecte tampó de les fases presents en el sediment.

6.3.3.4. Extracció seqüencial

Les formes químiques l'urani en els sediments s'han estimat basant-se en els mètodes d'extracció seqüencial. Aquests resultats no donen una informació precisa de a quines fases està unit exactament l'urani, però proporcionen informació sobre el potencial de mobilitat de l'urani contingut en el sediment.

A la Figura 6.8 s'ha representat la concentració d'urani extret en cada etapa del BCR. La concentració d'urani que queda en el residu, s'ha calculat restant l'urani extret en cada etapa al urani total determinat per digestió àcida.

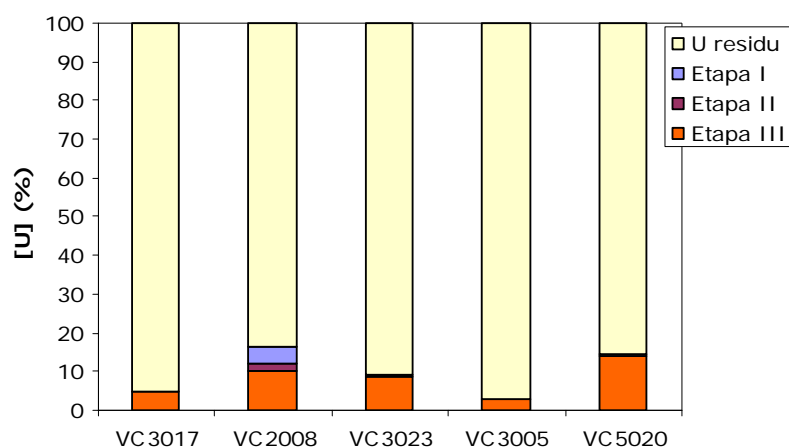


Figura 6.8. % d'urani en cadascun de l'extracte obtingut en les diferents etapes respecte l'urani total determinat per digestió àcida. (patró intern Tal-II)

Més d'un 85% d'urani està en el residu, és a dir no s'ha extret en cap de les etapes. La resta de l'urani, s'ha extret en l'etapa III, que és la que extreu la fracció lligada a matèria orgànica. L'urani té una gran afinitat per la matèria orgànica present en sòls i sediments (T. Dhoum et al., 1998; Takeda et al., 2006).

Aquests sediments probablement tenen un baix contingut en òxids ja que són residus provinents d'un procés industrial. El residu conté restes de materials de fosfat i sillicats, que no es dissolen en cap de les etapes. Això vol dir que l'urani probablement estarà lligat a aquestes fases. Es podria esperar que estigués lligat a carbonat però no s'ha extret pràcticament urani en l'etapa I,

excepte en un dels sediments (VC2008). Aquests resultats indiquen que hi ha poques possibilitats de que l'urani es mobilitzi.

També s'ha mesurat la concentració de fòsfor extret en les diferents etapes, per veure si l'urani i el fòsfor estan relacionats (Figura 6.9). La seva distribució és molt similar a la de l'urani.

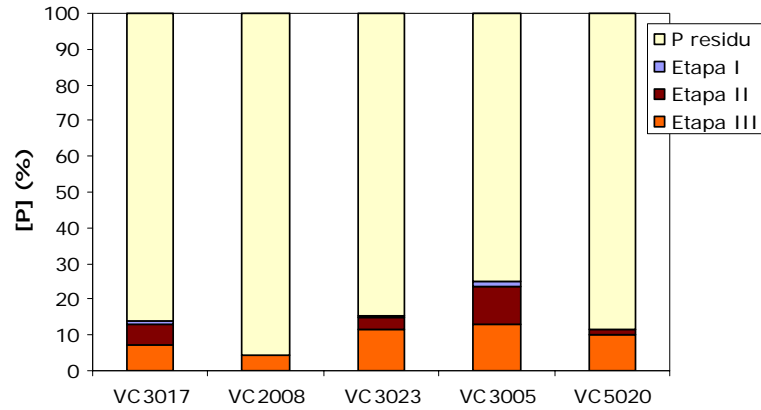


Figura 6.9. % de fòsfor en cadascun de l'extracte obtingut en les diferents etapes respecte el fòsfor total determinat per digestió àcida. (patró intern escandi)

A la Taula 6.9 es troben els resultats obtinguts en l'extracció seqüencial.

Taula 6.9. Mitja de les concentracions de fòsfor i urani ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$; incertesa = desviació estàndard). S'ha realitzat 3 replicats per cada mostra.

mostra		<i>Etapa I</i>	<i>Etapa II</i>	<i>Etapa III</i>	<i>Total</i>
VC3005	U	< 0.1*	< 0.1*	7.1 ± 0.2	241 ± 19
	P	540 ± 16	3162 ± 63	4015 ± 118	37021 ± 9404
VC3017	U	< 0.1*	< 0.1*	17 ± 4	376 ± 11
	P	395 ± 30	2162 ± 187	2973 ± 381	40213 ± 1231
VC3023	U	< 0.1*	< 0.1*	20 ± 1	228 ± 24
	P	58 ± 4	769 ± 22	2679 ± 198	22927 ± 4097
VC2008	U	4 ± 1	1.8 ± 0.4	10.2 ± 0.02	100 ± 11
	P	< 1*	< 11*	548 ± 18	12431 ± 1466
VC5020	U	0.25 ± 0.03	< 0.1*	22.6 ± 0.3	159 ± 28
	P	7.7 ± 0.1	294 ± 5	2296 ± 10	22647 ± 1267

*Límit de detecció ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) calculat a partir de les diferents rectes i tenint en compte les dilucions realitzades en.

La desviació estàndard relativa en cada etapa pels 3 replicats realitzats per cada sediment oscil·la entre un 3 i 25% per l'urani i un 1 i 25% pel P.

6.3.4. Conclusions

Mitjançant mètodes químics s'ha fet una estimació de la distribució de l'urani en els sediments de Flix.

S'ha observat una correlació entre la concentració de fòsfor i d'urani. Això indica que ambdós elements tenen el mateix origen.

Menys d'un 0.1% de l'urani present en els sediments és extret mitjançant dissolucions de carbonat.

L'extracció seqüencial indica que la majoria de l'urani (més d'un 85%) es troba lligat a les fases minerals, probablement silicats i fosfats. La resta es troba retingut per la matèria orgànica.

Aquests resultats indiquen que la mobilitat/disponibilitat de l'urani present als sediments de Flix és molt baixa.

6.4. Especiació mitjançant espectroscòpia TRLFS

Tal com s'ha comentat en la introducció, les tècniques espectroscòpiques permeten obtenir informació sobre l'especiació d'urani en sòls i sediments. En aquesta tesi s'ha utilitzat la Fluorescència Làser Resolta en el Temps (TRLFS), com a tècnica complementària a l'extracció seqüencial. Aquesta tècnica permet caracteritzar tant minerals d'U(VI) com espècies d'UO₂²⁺ adsorbit en sòlids.

En general, les mesures TRLFS en fases sòlides d'urani(VI) generen informació característica pel que fa les bandes d'emissió de fluorescència així com el temps de vida. Les bandes d'emissió són la principal característica dels espectres TRLFS, ja que el temps de vida pot variar depenent del nombre de molècules d'aigua que envolten l'àtom d'U(VI). Les longituds d'ona màximes de les bandes d'emissió en els espectres són com una empremta dactilar de l'espècie (Amayri et al., 2004).

6.4.1. Metodologia experimental

La instrumentació utilitzada s'ha descrit al capítol 3. Les mesures s'han realitzat a partir del sòlid sec. En aquest cas, per recollir la Fluorescència a 90° és necessari col·locar la cubeta a 45° respecte com està col·locada quan es mesuren solucions aquoses (Figura 6.10).

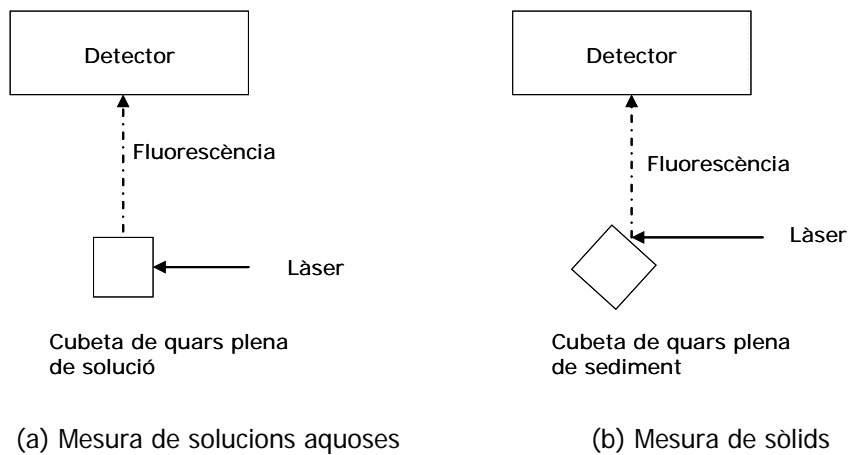


Figura 6.10. Col·locació de la cubeta depenent de l'estat físic de la mostra a mesurar.

Es van mesurar, per una banda, els espectres de fluorescència de cada sediment i per l'altra la fluorescència resolta en el temps. En ambdós casos, es van ajustar els paràmetres de detecció per obtenir una intensitat de fluorescència adequada. Els espectres es van mesurar segons les següents condicions:

Taula 6.10. Paràmetres de detecció per obtenir els espectres.

Temps de retard (μs)	0.2
Amplada de finestra (μs)	5
Slit (μm)	1000
Acumulacions	500

Es va utilitzar un temps de retard de $0.2 \mu\text{s}$ per adquirir la fluorescència sense que hi hagi cap senyal del làser. L'amplada de finestra i el slit es van ajustar per obtenir una bona senyal, i es van acumular 500 espectres.

Els paràmetres de detecció utilitzats per obtenir els TRLFS es mostren a la Taula 6.11. Es van dissenyar tres experiments seguint el procediment utilitzat en l'especiació d'urani-fosfat (apartat tècniques espectroscòpiques) per tal de distingir entre les espècies de temps de vida curt i les de temps de vida llarg.

Taula 6.11. Paràmetres de detecció (100 acumulacions per espectre).

Experiment	t_{inicial} (μs)	t_{final} (μs)	Increment de retard (DI) (μs)	Amplada de finestra (ΔT) (μs)	Slit (μm)
A	0.2	33.6	1	5	1000
B	0.2	178.2	5	5	1000
C	103.6	603.6	15	10	1000

Mitjançant l'experiment A es pretén determinar els temps de vida curts. Amb el B només es determinen temps de vida curts i una mica llargs. Degut a la presència d'una espècie de temps de vida molt llarg, es va realitzar un tercer experiment C per determinar aquesta espècie. En l'experiment C, es va utilitzar un amplada de finestra més gran ja que en els temps de retard grans la intensitat de fluorescència és baixa. Per cada temps de retard s'han acumulat 100 espectres.

La corba de decaïment obtinguda pels espectres TRLFS es va ajustar mitjançant el software OriginPro7 (OriginLab Corp.) a la funció de decaïment exponencial:

$$\text{Eq. 6.1.} \quad A(t) = A_0 + \sum A_i \exp\left(-\frac{t}{\tau_i}\right)$$

On A és la fluorescència integrada per tot l'espectre, A_i és la intensitat per l'espècie i a temps 0 i τ_i és el temps de vida de l'espècie i . Amb aquest ajust es determinarà el nombre d'espècies presents així com els seus corresponents A_i i τ_i .

6.4.2. Resultats i discussió

Els espectres de fluorescència obtinguts amb els paràmetres d'adquisició de la Taula 6.10 es mostren a la Figura 6.11. En general, s'observa una elevada intensitat de fluorescència. Es pot veure que els espectres de les mostres del testimoni VC3 són molt similars, excepte la VC3113. Aquesta mostra, és la que conté menys urani i a més és més diferents a les altres pel que fa la composició, ja que el seu pH és 12.36. Pel testimoni VC5, l'espectre és similar als del VC3 però la zona al voltant de 525 nm és diferent. L'espectre del testimoni VC2 és més diferents i els màxims són superiors. En tots els casos, els espectres presenten una baixa resolució dels pics. Això pot ser degut a la presència de diverses fases d'urani, estructures o composicions (Wang et al., 2004).

Aquests espectres són la suma dels espectres de totes les espècies que emeten fluorescència, per tant si els espectres de les diferents espècies són diferents l'espectre total és una barreja dels individuals de cada espècie.

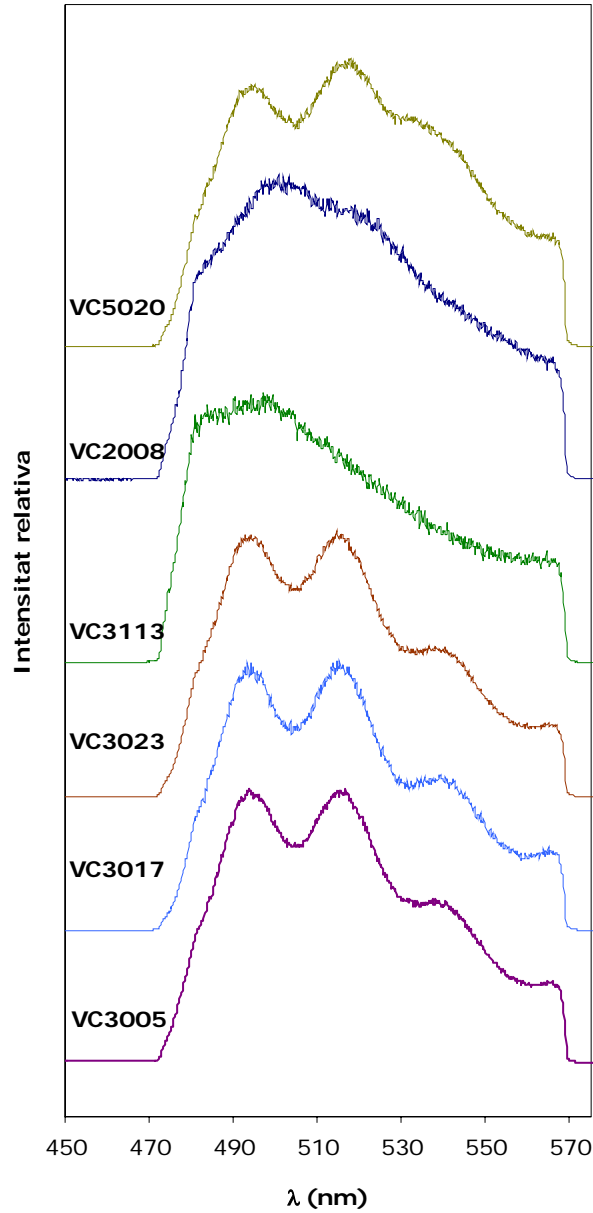


Figura 6.11. Espectres de fluorescència pels sediments de Flix.

A partir d'aquests espectres s'ha determinat la intensitat de fluorescència i s'ha intentat relacionar amb la concentració d'urani (Figura 6.12).

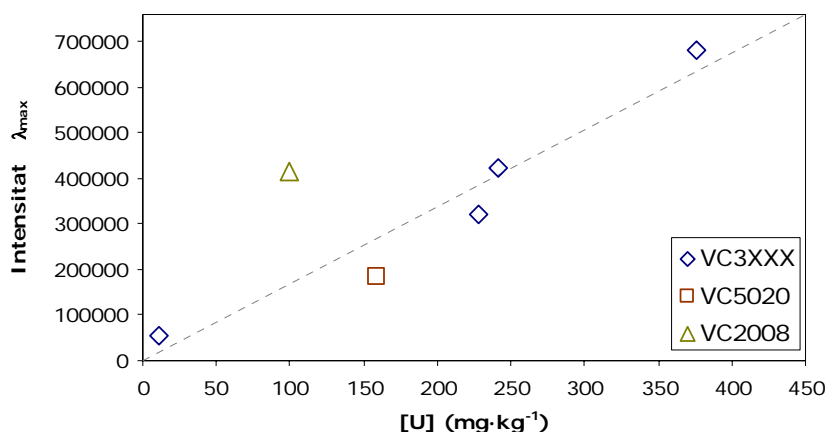


Figura 6.12. Representació de la intensitat de fluorescència corresponent a les λ_{\max} en funció de la concentració d'urani en els sediments.

Es pot observar que pels sediments del testimoni VC3 la intensitat de fluorescència és lineal amb la concentració d'urani. Això indica que probablement l'especiació d'urani és la mateixa en aquests sediments. Pel sediment VC2008 la fluorescència és molt elevada tot i contenir només $100 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$. En canvi, pel sediment VC5020, que té un espectre similar als del testimoni VC3 la fluorescència és del mateix ordre de magnitud. Així, exceptuant el sediment VC2008, s'observa una relació lineal entre la fluorescència i la concentració de urani.

Es van obtenir tres espectres TRLFS (experiments A, B i C) per cada mostra. A la Figura 6.13 es mostren dos espectres TRLFS, que corresponen a l'experiment A de dues de les mostres, la VC3017 i la VC2008; i a la Figura 6.14 es mostren les corbes de decaïment obtingudes per aquestes mostres.

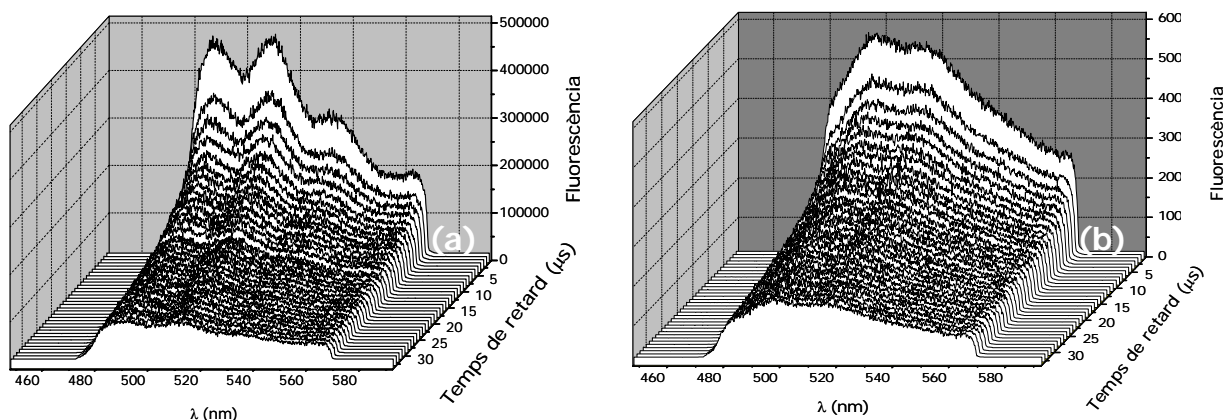


Figura 6.13. Espectres TRLFS obtinguts en l'experiment A per les mostres VC3017 (a) i VC2008 (b).

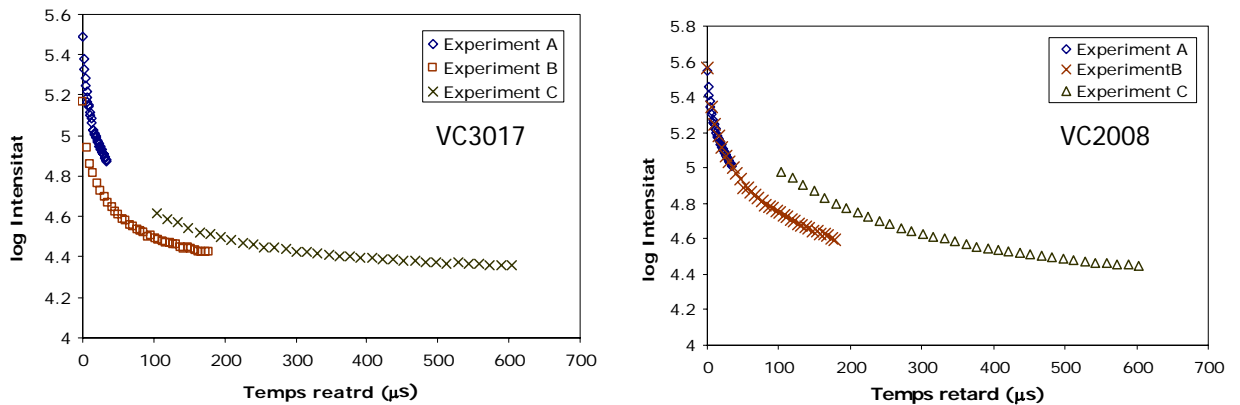


Figura 6.14. Corbes de decaïment pels tres experiments de les mostres VC3017 i VC2008.

Aquestes corbes s'han ajustat a una funció exponencial de decaïment. S'ha buscat el millor ajust utilitzant una funció monoexponencial, biexponencial o triexponencial. Els millors ajustos obtinguts es mostren a la Taula 6.12.

S'han obtingut uns resultats similars per tots els sediments del testimoni VC3, excepte pel VC3113, que tal com s'ha vist té un espectre molt diferent. L'experiment A s'ha ajustat a una funció biexponencial en tots els casos. Per aquest experiment s'ha obtingut una A_0 molt més elevada que el soroll de fons (~ 20000). Això indica que aquesta A_0 conté la contribució d'alguna altra espècie fluorescent. Amb l'experiment B, va ser possible fer un ajust triexponencial ja que es van mesurar temps més llargs. En aquest cas, l' A_0 era molt més propera al soroll de fons. Els dos temps de vida obtinguts en l'experiment A ($\sim 1\mu\text{s}$ i $\sim 12\mu\text{s}$) són molt similars a dos dels temps obtinguts en el B, concretament amb els més curts ($\sim 2\mu\text{s}$ i $\sim 13\mu\text{s}$). En l'experiment B, el tercer temps de vida, que és bastant més gran ($\sim 60\mu\text{s}$) és el de l'espècie que no s'ha pogut determinar en l'experiment A, però que en canvi contribuïa en la fluorescència. Finalment, en l'experiment C s'ha obtingut un temps de vida molt llarg ($>100\mu\text{s}$) mitjançant l'ajust a una funció monoexponencial. Així doncs, en general, s'han obtingut quatre temps de vida per cada mostra, excepte la mostra VC3023, que no es va detectar l'espècie de temps de vida llarg. Per la mostra VC3113 s'han obtingut dos temps de vida.

Taula 6.12. Resultats obtinguts en l'ajust de totes les corbes de decaïment obtingudes en tots els experiments i en tots els sediments.

mostra	Exp	A ₀	A ₁	τ ₁ (μs)	A ₂	τ ₂ (μs)	A ₃	τ ₃ (μs)	A ₄	τ ₄ (μs)	R ²
VC3005	A	70383±1471	52614±4144	1.0 ± 0.2	174308±3015	10.4 ± 0.4					0.9986
	B	26046±687	83329±2595	2.2 ± 0.1	81130±3678	16 ± 1	69365±4772	62 ± 4			0.9999
	C	20729±72							29419±396	147 ± 3	0.9988
VC3017	A	69626±1621	102571±4200	1.1 ± 0.1	152908±3117	11.1 ± 0.5					0.9988
	B	24698±402	51990±2481	2.0 ± 0.2	39703±1937	13 ± 1	36020±2450	59 ± 5			0.9998
	C	22801±119							40338±976	128 ± 3	0.997
VC3023	A	28772±534	22975±994	1.1 ± 0.1	36500 ± 623	12.8 ± 0.7					0.9985
	B	21963±110	88856±529	1.5 ± 0.1	17755±645	13 ± 1	15459±873	54 ± 3			0.9999
VC3113	A	24216±1676	1137±737	1.2 ± 0.2	23731± 122	25 ± 4					0.9952
VC2008	A	87761±3230	114098±4702	1.5 ± 0.1	164984± 2788	15 ± 1					0.9989
	B	25278±646	143045±7042	2.7 ± 0.2	134447± 7546	18 ± 2	78255±5815	105±30			0.9998
	C	23286±1186					136992±8219	73± 8	61811±13539	232 ± 40	0.9938
VC5020	A	24781±214	16347±511	0.95± 0.07	12338±341	11.3 ± 0.8					0.9977
	B	21014±70	14788±414	1.1± 0.5	6755±645	9 ± 1	7962±312	56 ± 3			0.9999
	C	20439±16							3420±96	147 ± 5	0.9949

En el sediment VC2008 també s'han obtingut quatre espècies, amb temps de vida lleugerament superiors als dels sediments VC3. En aquest cas, en l'experiment B s'ha obtingut un temps de vida de 105 μ s. Tot i així, amb l'experiment C, s'han obtingut dos temps de vida un de 73 μ s i un altre de 232 μ s. Això indica que probablement en l'experiment B, hauria estat necessari un ajust a quatre espècies, però el software no permet aquest ajust.

Pel sediment VC5020 els resultats són molt similars als obtinguts pels sediments VC3.

Per totes les mostres (excepte per la VC3017 i la VC3113) s'han obtingut quatre temps de vida, que a més són molt semblants, cosa que podria indicar la presència d'una fase comú d'U(VI) en tots els sediments. No cal oblidar, però, que la característica principal de les espècies és l'espectre, ja que els temps de vida poden estar influenciats per la pròpia matriu del sediment. Per tant, cal centrar l'atenció en els màxims d'emissió del espectres.

A la Figura 6.15 es mostren els espectres per tres de les mostres obtinguts a diferents temps de retard per veure com evolucionen els espectres al llarg del temps. Pel testimoni VC3 s'ha escollit un dels sediments, ja que en tots s'observen els mateixos espectres.

Es pot observar que pel sediment VC3005 l'espectre pràcticament no varia a mesura que va desapareixent la fluorescència. Això indica que les espècies de temps de vida més llarg i que són les detectades a temps de retard 203.4 μ s tenen un espectre molt similar a les espècies de temps de vida curt. Aquest fet no s'observa a les altres mostres. A la mostra VC5020 (Figura 6.15b) l'espectre en el temps de retard 203.4 μ s sí que és diferent al obtingut al inici (0.2 μ s). En aquest cas s'observa que el tercer màxim en l'espectre obtingut a 0.2 μ s (~530nm) correspon a l'espècie de temps de vida llarg.

Per la mostra VC2008 (Figura 6.15a) l'espectre obtingut en el temps de retard més llarg també és diferent al inicial, indicant que aquest últim és una mescla de espectres d'espècies diferents.

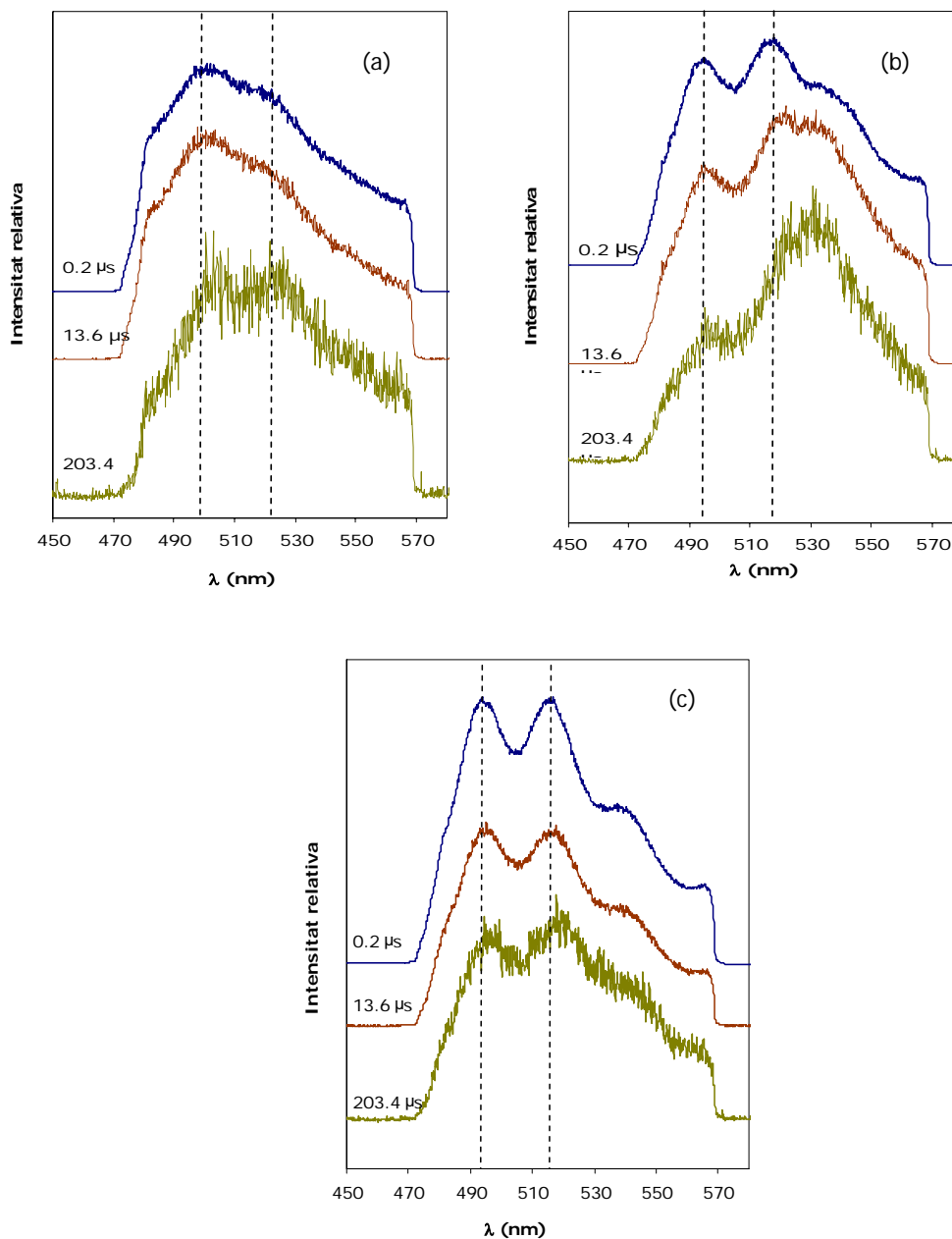


Figura 6.15. Evolució del espectre del sediment VC2008 (a), VC5020 (b) i VC3005 (c).

El fet que no s'observin canvis en l'espectre a mesura que desapareix la fluorescència indica que les espècies són molt similars. S'ha reportat (Geipel et al., 2000) que espècies amb el mateix espectre però amb diferent temps de vida pot indicar la presència de diferent nombre d'aigües de coordinació, ja que les molècules d'aigua produeixen *quenching*. Per tant, els quatre temps de vida obtinguts en les mostres VC3005, VC3017 i VC3023 podrien ser deguts a diferents entorns pel que fa molècules d'aigua per una mateixa espècie. Aquest efecte s'ha observat en minerals naturals. Baumann i col·laboradors (2006) van mesurar el temps de vida de dos minerals de

fosfat d'uranil, la meta-autunita ($\text{Ca}(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_8$) i l'autunita ($\text{Ca}(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_{10}$). Pel primer mineral estudiat, van obtenir 2 temps de vida corresponents a una sola espècie. Comenten que el temps de vida més curt és el resultat de inhomogeneïtats i distorsions en la xarxa cristal·lina. Això s'atribueix a la presència de *quenchers*, en particular aigua. Krepelova i col·laboradors (2007), en els seus estudis de sorció d'urani en Kaolinite ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$), identifiquen dues espècies d'urani adsorbides amb diferent temps de vida però amb el mateix espectre i atribueixen el temps de vida curt a la presència de més molècules d'aigua en l'entorn de coordinació de l'espècie adsorbida. D'aquesta manera conclouen que l'urani s'adsorbeix formant dues espècies que només es difereixen en el nombre de molècules d'aigua presents en el seu entorn de coordinació.

Pel que fa els sediments VC2008 i VC5020 la variació de l'espectre a mesura que desapareix la fluorescència indica que les espècies són diferents.

La mostra VC3113 no varia amb el temps. Tot i així aquesta mostra sembla tenir una composició més diferent a la resta i no s'ha estudiat amb profunditat.

La identificació de les espècies d'urani presents es du a terme comparant amb fases pures d'urani. Els minerals sòlids es caracteritzen principalment per la seva longitud d'ona de les bandes d'emissió.

Degut a la mala resolució dels espectres només s'han determinat dues longituds d'ona màximes, que són les que s'utilitzaran per intentar establir quin tipus d'espècies forma l'urani. A la Taula 6.13 es mostren les longituds d'ona per les diferents mostres. Per cada mostra s'han indicat els màxims corresponents als espectres obtinguts en els diferents temps de retard per veure quin és el desplaçament en els màxims dels espectres a mesura que desapareix la fluorescència.

El sediment VC2008 presenta màxims superiors als de la resta de sediments, indicant la presència d'espècies d'urani diferents.

Pel que fa l'evolució dels espectres, la variació en els màxims és molt petita, excepte pel sediment VC5020 en que el segon pic es desplaça de forma considerable cap a la dreta.

Taula 6.13. Longituds d'ona corresponents a les diferents mostres per tres temps de retard diferents.

mostra	temps retard (μ s)	λ_1 (nm)	λ_2 (nm)
VC3005	0.2	493	515
	13.6	493	515
	203.6	496	518
VC3017	0.2	493	515
	13.6	493	515
	203.6	495	517
VC3023	0.2	493	515
	13.6	493	515
	203.6	495	518
VC2008	0.2	500	520
	13.6	500	520
	203.6	505	525
VC5020	0.2	494	516
	13.6	498	522
	203.6	499	526

Per intentar identificar les espècies, s'han recollit a la Taula 6.14 les dades pel que fa màxims d'emissió i temps de vida de diverses fases sòlides d'uranil per poder comparar els resultats obtinguts. S'han escollit fases que segons la composició dels sediments podrien estar presents. Així per exemple, la correlació entre l'urani i el fòsfor observada a l'apartat 6.3 indica que és molt probable que l'uranil es trobi enllaçat al fosfat. Per tant, s'han buscat dades sobre espècies d'uranil que continguin fosfat. Els sediments també contenen quars, i alts continguts de calci. Tot i que els resultats de l'extracció seqüencial indiquen que l'urani no està lligat a carbonats, aquestes fases també s'han considerat.

També s'han escollit algunes dades d'espècies adsorbides d'urani.

Taula 6.14. Recull de dades espectroscòpiques de diverses fases sòlides d'uranil. $(\text{Na,Ca})_{0,33}(\text{Al,Mg})_2(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

mineral		λ_1	λ_2	λ_3	λ_4	λ_5	Temps vida (μs)	Referència
Boltwoodita sin	$\text{K}(\text{UO}_2)(\text{SiO}_3\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_{1,5}$	485.1	501.5	521.2	543.0	567.4	0.382/2.13	(Arnold et al., 2009)
Compreignacita sin	$\text{K}_2[(\text{UO}_2)_3\text{O}_2(\text{OH})_3]_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$		500.7	516.1	532.1	554.3	0.202/0.914	(Arnold et al., 2009)
Sorció U(VI)/alúmina pH>5	$=\text{Al}(\text{OH})_2\text{UO}_2^{2+}$		497	518	540		45 i 120	(Kowal-Fouchard et al., 2004)
Sorció U(VI)/sílice pH>5	$=\text{SiO}_2\text{UO}_2$		506	528	550		180 i 400	(Kowal-Fouchard et al., 2004)
Metaautunita	$\text{Ca}(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_8$	491.3	501.0	522.0	546.0	573.0	0.043/0.74	(Baumann et al., 2006)
Autunita	$\text{Ca}(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_{10}$	488.6	504.0	524.2	548.0	573.9	5.150	(Baumann et al., 2006)
Fosfat d'uranil sintètic	$(\text{UO}_2)_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$		498.1	520.2	544.8	571.9	14.5	(Wang et al., 2008b)
Fosfat d'uranil	$\text{UO}_2\text{HPO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$		502	523.5	548	574		(Wang et al., 2008a)
Apatita sedimentària		486	505	526	547		200-350	(Panczer et al., 1998)
U(VI) adsorbit en $\text{Zr}_2\text{O}(\text{PO}_4)_2$			497	518	541		20-80	
	$\text{CaMg}[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3](\text{H}_2\text{O})_{12}$	472.3	488.9	509.2	531.0	554.7	59.4	(Amayri et al., 2005)
Liebigita	$\text{Ca}_2[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3](\text{H}_2\text{O})_{10}$	466.9	482.9	502.7	524.5	545.4	145	(Amayri et al., 2005)
Uranil en calcita (estimat)			500	522	548	570	114	(Reeder et al., 2000)
U(VI) - Fluorita	$\text{UO}_2^{2+}\text{-CaF}_2$		~500	~521				(Johnston et al., 1981b)
uranil	UO_2^{2+}		487	511	537		1.5	Aquesta tesi

Per tal de determinar quines espècies pot formar l'urani en els sediments de Flix, és necessari considerar la composició dels sediments. Ja s'ha comentat, que es podria esperar que l'urani estigués enllaçat al fosfat. Tot i així els residus obtinguts en la fabricació del fosfat bicàlcic també contenen quars i fluorita. A més, una de les fases que conté el mineral utilitzat com a matèria primera (fosforita) és la francolita ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{CO}_3)_x(\text{F,OH})_{2+x}$). Durant el procés de fabricació del fosfat no es pot saber com es pot transformar aquesta fase i com el urani es redistribuirà en el residu.

En primer lloc s'ha suposat que l'urani es pot trobar enllaçat amb el fosfat. Els màxims d'emissió obtinguts pels sediments de Flix, però, són inferiors als corresponents a diversos minerals de fosfats. Una excepció és el sediment VC2008 que presenta uns màxims des 500 i 520 nm a temps de retard curts i 505 i 526 a temps llargs. Aquests màxims són similars als dels minerals de fosfat com el fosfat d'uranil o els tipus autunita. També són similars als corresponents a apatites sedimentàries. Panczer i col·laboradors (1998) van estudiar la luminescència per TRFS de diverses mostres d'apatites sedimentàries. L'espectre d'aquestes mostres presenta les bandes d'emissió 484, 504, 526 i 546 i tenen temps de vida llargs. Després de sotmetre els minerals a un tractament tèrmic observen que l'espectre canvia dràsticament passant a tenir una sola banda molt intensa a 527 nm, i el temps de vida és al voltant de 110 μs . Quan les mostres s'escalfen, l'espectre d'emissió és menys estructurat, més intens i amb temps de vida més curts. L'uranil és una molècula triatòmica lineal que forma complexes amb lligand en el pla equatorial. Quan s'enllaça a grups OH o F l'enllaç és feble i en aquest cas s'observen espectres ben resolts. En canvi, els espectres perden resolució quan l'uranil s'uneix a lligands més fortament. Comenten que al escalfar l'evaporació d'aigües podria fer que l'urani s'enllacés més fortament al fosfat obtenint espectres de baixa resolució. Tot i així, observen que els paràmetres d'aquest espectre són molt similars als del U(VI) en fluorita després de patir un tractament tèrmic.

S'han reportat les propietats fluorescents de la fluorita (CaF_2) a causa de les impureses que conté en la seva xarxa cristal·lina, com poden ser Eu^{2+} , Ce^{3+} i el mateix U^{+6} . Això és degut a que aquests elements poden substituir el calci en la xarxa cristal·lina del CaF_2 (Johnston et al., 1981a). L'espectre de fluorescència de UO_2^{2+} coprecipitat amb CaF_2 té una baixa resolució i el seu màxim característic es troba a 521 nm aproximadament. En els espectres obtinguts pels sediments estudiats és difícil distingir la presència d'aquesta espècie, tot i que en el sediment VC2008, pel temps de retard més llarg sí que sembla que hi ha un pic a 525 nm molt ample.

S'han considerat altres possibilitats com la interacció amb silicats o carbonats, ja que la francolita, que és una de les principals fases de la fosforita utilitzada per fabricar el fosfat de calci, conté carbonats en la seva estructura i en l'extracció seqüencial s'ha vist que la majoria de l'urani es troba a la fase residual, en la que hi ha silicats. Wang i col·laboradors (Wang et al., 2005a) estudien els silicats d'uranil i els sediments de la zona de Hanford. Els espectres de fluorescència

dels silicats d'uranil presenten una gran varietat a temperatura ambient. Després d'analitzar diversos minerals de silicats d'uranil a temperatura ambient, conclouen els espectres dels silicats depenen de la composició de la mostra. Els silicats d'uranil presenten temps de vida curts a temperatura ambient comparat amb els fosfats i els carbonats. En general les bandes d'emissió són força similars a les dels fosfats.

Pel que fa els carbonats d'uranil sintètics, a diferència de les espècies aquoses, presenten unes bandes de intensa fluorescència. Amayri i col·laboradors (2005) van estudiar les propietats fluorescents de diversos carbonats d'uranil sintètics. Els temps de vida varien des de 16 a 145 μ s i les seves longituds d'ona màximes d'emissió són similars per tots els carbonats i es mostren a la taula 6.14. En general, els màxims dels carbonats són inferiors als obtinguts pels sediments estudiats.

Molts d'aquests minerals s'han estudiat per TRLFS a baixa temperatura. Wang i col·laboradors (Wang et al., 2008b) recentment han estudiat les propietats espectroscòpiques de fosfats, carbonats i oxihidròxids d'uranil a baixa temperatura. Els oxihidròxids d'uranil (com la schoepita) a temperatura ambient presenten espectres amb baixa resolució i les posicions dels màxims d'emissió són majors que pels fosfats. Per tots els grups de minerals estudiats observen un increment de la fluorescència i una molt bona resolució espectral. Les dades espectroscòpiques d'aquest treball no s'han inclòs a la taula 6.14, ja que en aquesta tesi les mesures s'han realitzat a temperatura ambient.

Recentment, s'ha estudiat la sorció d'urani(VI) en oxofosfat de zirconi (Almazan-Torres et al., 2008). En aquest treball, els autors determinen que es formen dues espècies de temps de vida 20 i 80 μ s i amb el mateix espectre. Comenten que les dues espècies formades són degudes a la complexació de l'urani amb àtoms d'oxigen de dos tipus de llocs de sorció (=ZrO i =PO). Els màxims d'emissió són 497, 518, 541 i 568. Aquests màxims són inferiors als corresponents a minerals de fosfat, però són molt similars als obtinguts pels sediments de Flix.

Kowal-Fouchard i col·laboradors (Kowal-Fouchard et al., 2004) estudien la sorció d'U(VI) en Na-montmorillonita, en alúmina i en sílice a diferents pH. En tots tres materials observen diferents espècies formades en condicions diferents de pH. L'espectre del U(VI)/Na-montmorillonita presenta una baixa resolució. Els màxims d'emissió depenen de la força iònica i del pH i varien entre 500-505 i 520-526. Això indica que variant les condicions les espècies adsorbides són diferents. Pel U(VI)/sílice s'observa un comportament similar. Els espectres d'U(VI)/alúmina els màxims d'emissió pràcticament no varien. Finalment conclouen que l'urani està adsorbit en la Na-montmorillonita per dos tipus de llocs d'adsorció, els de l'alúmina i els de la sílice, formant diverses espècies. Aquest treball indica la necessitat de l'estudi de fases més pures per identificar espècies d'urani en minerals formats per diverses fases i en els que l'urani pot interaccionar mitjançant diversos mecanismes.

Si es considera el fet de que el UO_2^{2+} té una gran afinitat pels lligands que contenen oxigen, i que els sediments de Flix contenen fosfats, carbonats i silicats, és complicat assignar els quatre temps de vida obtinguts a unes espècies determinades. A més tal com s'ha vist amb l'extracció seqüencial, entre un 10 - 20% de l'urani està enllaçat a la matèria orgànica. Els màxims d'emissió obtinguts pels sediments de Flix, en la majoria de casos són inferiors als dels minerals de fosfat. Tot i així, s'ha vist que el U(VI) adsorbit en un lloc d'adsorció =PO genera un espectre semblant als dels sediments. Si es considerant les espècies aquoses U(VI)- PO_4^{3-} , també estudiades en aquesta tesi en el capítol 3, els seus màxims d'emissió també són similars. Tot això fa que no es descarti que l'urani està lligat als fosfats tot i que és necessari l'aplicació d'altres tècniques, com l'EXAFS, per aprofundir en els coneixement de les espècies d'urani en els sediments de Flix.

6.5. Conclusions

S'han utilitzat mètodes d'extracció selectiva per estudiar l'especiació d'urani en els sediments de Flix. La informació obtinguda s'ha intentat complementar aplicant l'Espectroscòpia de Fluorescència Làser Resolta en el Temps (TRLFS).

S'ha determinat la concentració total de urani i fòsfor en els sediments mitjançant una digestió àcida. Les concentracions obtingudes per l'urani es troben entre 11 i 376 $mg \cdot kg^{-1}$ i les de fòsfor entre 773 i 40213 $mg \cdot kg^{-1}$. S'ha observat una relació lineal entre l'urani i el fòsfor, indicant que tots dos tenen la mateixa procedència i que s'han distribuït d'igual manera durant el procés d'obtenció del fosfat bicàlcic.

Menys d'un 0.1% d'urani s'ha extret mitjançant dissolucions de carbonat indiquen que l'urani. Això indica que l'urani present en els sediments de Flix no s'allibera fàcilment.

Els resultats de l'extracció seqüencial indiquen que més d'un 85% de l'urani es troba en la fase residual. Aquesta fase conté minerals com silicats o fosfats. Segons aquest resultat l'urani es troba present en fases estables, probablement en estructures cristal·lines de les fases minerals del sediment. La resta d'urani es troba majoritàriament enllaçat a matèria orgànica. Només en un dels sediments, el VC2008, s'ha mesurat urani lligat a carbonats.

Els fòsfor es troba distribuït de forma similar que l'urani, tot i que en la majoria dels sediments hi ha una part lligat a la fase reduïble.

S'ha aplicat el TRLFS per intentar determinar el tipus d'espècies d'urani hi ha en els sediments. Totes les mostres, excepte el VC2008 i el VC3113, tenen espectres molt similars, cosa que indica una mateixa especiació en tots els sediments.

S'han obtingut, en general, quatre temps de vida. La poca variació dels espectres a mesura que desapareix la fluorescència indica que totes les espècies són molt similars. És possible que la diferència entre elles sigui el nombre de molècules d'aigua en l'entorn de coordinació de l'urani.

Les longituds d'ona màximes dels espectres són inferiors a les característiques dels minerals de fosfat i silicats, i superiors a les dels carbonats. Tot i així són molt semblants al espectre del U(VI) adsorbit en un oxofosfat. L'excepció, és el sediment VC2008 que té uns màxims d'emissió molt semblants als del fosfat d'uranil (temps de retard curts) i als de l'autunita (temps de retard llarg). L'urani també podria estar present en la xarxa cristal·lina de la CaF_2 , que és un component important en els sediments de Flix.

6.6. Referències

Aguado, J.L. ; Bolívar, J.P. and San-Miguel, E.G. (2003). A sequential extraction procedure to determine Ra and U isotopes by alpha-particle spectrometry in selective leachates. *Czechoslovak Journal of Physics* **53**(Suppl.A), A533-A538.

Almazan-Torres, M.G. ; Drot, R. ; Mercier-Bion, F. ; Catalette, H. ; Den Auwer, C. and Simoni, E. (2008). Surface complexation modeling of uranium (VI) sorbed onto zirconium oxophosphate versus temperature: Thermodynamic and structural approaches. *Journal of Colloid and Interface Science* **323**, 42-51.

Amayri, S. ; Arnold, T. ; Reich, T. ; Foerstendorf, H. ; Geipel, G. ; Bernhard, G. and Massanek, A. (2004). Spectroscopic Characterization of the Uranium Carbonate Andersonite $\text{Na}_2\text{Ca}[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. *Environmental Science & Technology* **38**(22), 6032-6036.

Amayri, S. ; Reich, T. ; Arnold, T. ; Geipel, G. and Bernhard, G. (2005). Spectroscopic characterization of alkaline earth uranyl carbonates. *Journal of Solid State Chemistry* **178**(2 SPEC. ISS.), 567-577.

Arnold, T. and Baumann, N. (2009). Boltwoodite $[\text{K}(\text{UO}_2)(\text{SiO}_3\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_{1.5}]$ and compreignacite $\text{K}_2[(\text{UO}_2)_3\text{O}_2(\text{OH})_3]_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ characterized by laser fluorescence spectroscopy. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* **71**(5), 1964-1968.

Baumann, N. ; Arnold, T. ; Geipel, G. ; Trueman, E.R. ; Black, S. and Read, D. (2006). Detection of U(VI) on the surface of altered depleted uranium by time-resolved laser-induced fluorescence spectroscopy (TRLFS). *Science of the Total Environment* **366**(2-3), 905-909.

- Baumann, N. ; Brendler, V. ; Arnold, T. ; Geipel, G. and Bernhard, G. (2005). Uranyl sorption onto gibbsite studied by time-resolved laser-induced fluorescence spectroscopy (TRLFS). *Journal of Colloid and Interface Science* **290**(2), 318-324.
- Blanco, P. ; Vera Tomé, F. and Lozano, J.C. (2004). Sequential extraction for radionuclide fractionation in soil samples: a comparative study. *Applied Radiation and Isotopes* **61**, 345-350.
- Catalano, J.G. ; Heald, S.M. ; Zachara, J.M. and Brown, G.E. (2004). Spectroscopic and Diffraction Study of Uranium Speciation in Contaminated Vadose Zone Sediments from the Hanford Site, Washington State. *Environmental Science & Technology* **38**(10), 2822-2828.
- Chang, H.S. ; Korshin, G.V. ; Wang, Z. and Zachara, J.M. (2006). Adsorption of uranyl on gibbsite: A time-resolved laser-induced fluorescence spectroscopy study. *Environmental Science and Technology* **40**(4), 1244-1249.
- Costa, E. (2004). Processos de sedimentació i distribució de radioactivitat natural i artificial en sistemes aquàtics continentals a Catalunya (Embassament de Flix i tram català del riu Ebre, Camarassa i llacs Pirinencs). Universitat Autònoma de Barcelona.
- De Pablo, J. ; Jiménez, J. ; Martí, V. ; Casacuberta, N. ; Masqué, P. and García-Orellana, J. Preliminary ecological risk assessment of chemicals and radionuclides from polluted sediments in the Flix water reservoir (Ebro river, Spain). *RIVERPOL, Industrial Pollution in rivers. Effects on water quality, biota and agriculture*Tarragona, Espanya· (2008).
- Duff, M.C. ; Morris, D.E. ; Hunter, D.B. and Bertsch, P.M. (2000). Spectroscopic characterization of uranium in evaporation basin sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **64**(9), 1535-1550.
- EPA (2007). Technologically Enhanced Naturally Occurring Radioactive Materials from Uranium Mining. Volume 1: Mining and Reclamation Background. . Environmental Protection Agency 402-R-05-007.
- FEDNA. (2003). Tablas FEDNA de composición y valor nutritivo de alimentos para la formulación de piensos compuestos (2ª ed.). C. de Blas, G.G. Mateos y P.Gª. Rebollar (eds.). Fundación Española para el Desarrollo de la Nutrición Animal. Madrid, España. (2ª ed.).

- Gäfvert, T. ; Holm, E. and Roos, P. (2001). Radionuclide fluxes at a plant manufacturing dicalcium phosphate for domestic animals. *Journal of Environmental Radioactivity* **54**(1), 61-73.
- Geipel, G. ; Bernhard, G. ; Rutsch, M. ; Brendler, V. and Nitsche, H. (2000). Spectroscopic properties of uranium (VI) minerals studied by time-resolved laser-induced spectroscopy (TRLFS). *Radiochimica Acta* **88**(9-11), 757-762.
- Hlavay, J. ; Prohaska, T. ; Weisz, M. ; Wenzel, W.W. and G.J., S. (2004). Determination of trace elements bound to soils and sediment fractions (IUPAC Technical Report). *Pure Applied Chemistry* **76**(2), 415-442.
- Howe, S.E. ; Davison, C.M. and McCartney, M. (1999). Operational speciation of uranium in intertidal sediments from the vicinity of a phosphoric acid plant by means of de BCR sequential extraction on procedure and ICP-MS. *Journal of analytical atomic spectrometry* **14**, 163-168.
- Johnston, M.V. and Wright, J.C. (1981a). Defect processes involving oxygen-compensated sites in calcium fluoride precipitates doped with lanthanides and actinides. *The Journal of Physical Chemistry* **85**(21), 3064-3072.
- Johnston, M.V. and Wright, J.C. (1981b). Determination of ultratrace levels of uranium by selective laser excitation of precipitates. *Anal. Chem.* **53**(7), 1050-1054.
- Kohler, M. ; Curtis, G.P. ; Meece, D.E. and Davis, J.A. (2004). Methods for Estimating Adsorbed Uranium(VI) and Distribution Coefficients of Contaminated Sediments. *Environmental Science & Technology* **38**(1), 240-247.
- Kowal-Fouchard, A. ; Drot, R. ; Simoni, E. and Ehrhardt, J.J. (2004). Use of Spectroscopic Techniques for Uranium(VI)/Montmorillonite Interaction Modeling. *Environmental Science & Technology* **38**(5), 1399-1407.
- Krepelova, A. ; Brendler, V. ; Sachs, S. ; Baumann, N. and Bernhard, G. (2007). U(VI)-Kaolinite surface complexation in absence and presence of humic acid studied by TRLFS. *Environmental Science & Technology* **41**, 6142-6147.
- Marin, B. ; Valladon, M. ; Polve, M. and Monaco, A. (1997). Reproducibility testing of a sequential extraction scheme for the determination of trace metal speciation in a marine reference sediment by inductively coupled plasma-mass spectrometry. *Analitica Chimica Acta* **342**, 91-112.

- Martínez-Aguirre, A. and Periañez, R. (2000). Sedimentary speciation of U and Th isotops en a marsh area at the southwest of Spain. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* **247**(1), 45-52.
- Martínez-Lladó, X. (2008). Presència, mobilitat i risc d'elements traça en sòls naturals. Els mecanismes de sorció com a reguladors de l'equilibri sòl-aigua., (Universitat Politècnica de Catalunya).
- Mester, Z. ; Cremisini, C. ; Ghiara, E. and Morabito, R. (1998). Comparasion of two sequential extraction procedures for metal fractionation in sediment samples. *Analytica Chimica Acta* **359**, 133-142.
- Palanques, A. ; Puig, P. ; Guillén, J. ; Querol, X. and Alastuey, A. (1999). Zinc contamination in the bottom and suspended sediments of the Guadalquivir estuary after the Aznalcollar spill (south-western Spain). Control of hydrodynamic processes. *The Science of The Total Environment* **242**(1-3), 211-220.
- Panczer, G. ; Gaft, M. ; Reinfeld, R. ; Shoval, S. ; Boulon, G. and Champagnon, B. (1998). Luminescence of uranium in natural apatites. *Journal of Alloys and Compounds* **275-277**, 269-272.
- Rakovan, J. ; Reeder, R.J. ; Elzinga, E.J. ; Cherniak, D.J. ; Tait, C.D. and Morris, D.E. (2002). Structural characterization of U(VI) in apatite by x-ray absorption spectroscopy. *Environmental Science and Technology* **36**(14), 3114-3117.
- Rauret, G. ; López-Sánchez, J.F. ; Sahuquillo, A. ; Rubio, R. ; Davidsson, C. ; Ure, A. and Quevauviller, P. (1999). Improvement of the BCR three step sequential extraction procedure prior to the certification of new sediment and soil reference materials. *J. Environ. Monit.* **1**, 57-61.
- Read, D. ; Bennett, D.G. ; Hooker, P.J. ; Ivanovich, M. ; Longworth, G. ; Milodowski, A.E. and Noy, D.J. (1993). The migration of uranium into peat-rich soils at Broubster, Caithness, Scotland, U.K. *Journal of Contaminant Hydrology* **13**(1-4), 291-308.
- Reeder, R.J. ; Nugent, M. ; Lambie, G.M. ; Tait, C.D. and Morris, D.E. (2000). Uranyl incorporation into calcite and aragonite: XAFS and luminescence studies. *Environmental Science and Technology* **34**(4), 638-644.

- Rutherford, P.M. ; Dudas, M.J. and Samek, R.A. (1994). Environmental impacts of phosphogypsum. *The Science of The Total Environment* **149**(1-2), 1-38.
- Schultz, M.K. ; Burnett, W.C. and Inn, K. (1998). Evaluation of a sequential extraction method for determining actinide fractionation in soils and sediments. *J. Environmental radioactivity* **40**(2), 155-174.
- Sherman, D.M. ; Peacock, C.L. and Hubbard, C.G. (2008). Surface complexation of U(VI) on goethite (α -FeOOH). *Geochimica et Cosmochimica Acta* **72**(2), 298-310.
- Soudry, D. ; Ehrlich, S. ; Yoffe, O. and Nathan, Y. (2002). Uranium oxidation state and related variations in geochemistry of phosphorites from the Negev (southern Israel). *Chemical Geology* **189**(3-4), 213-230.
- T. Dhomm, R. and J. Evans, G. (1998). Evaluation of uranium and arsenic retention by soil from a low level radioactive waste management site using sequential extraction. *Applied Geochemistry* **13**(4), 415-420.
- Takeda, A. ; Tsukada, H. ; Takaku, Y. ; Hisamatsu, S.i. and Nanzyo, M. (2006). Accumulation of uranium derived from long-term fertilizer applications in a cultivated Andisol. *Science of The Total Environment* **367**(2-3), 924-931.
- Tessier, A. ; Campbell, P.G.C. and Bisson, M. (1979). Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Analytical Chemistry* **51**(7), 844-851.
- Ure, A.M. ; Quevauviller, P. ; Muntau, H. and Griepink, B. (1993). Speciation of Heavy Metals in Soils and Sediments. An Account of the Improvement and Harmonization of Extraction Techniques Undertaken Under the Auspices of the BCR of the Commission of the European Communities. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry* **51**(1), 135 - 151.
- US-EPA. (2000). Evaluation of EPA's Guidelines for Technologically Enhanced Naturally Occurring Radioactive Materials (TENORM). Report to Congress.
- Walter, M. ; Arnold, T. ; Geipel, G. ; Scheinost, A. and Bernhard, G. (2005). An EXAFS and TRLS investigation on uranium(VI) sorption to pristine and leached albite surfaces. *Journal of Colloid and Interface Science* **282**, 293-305.

- Wang, G. ; Su, Y. and Monts, D.L. (2008a). Parametric Investigation of Laser-Induced Fluorescence of Solid-State Uranyl Compounds. *The Journal of Physical Chemistry A* **112**(42), 10502-10508.
- Wang, Z. ; Zachara, J.M. ; Gassman, P.L. ; Liu, C. ; Qafoku, O. ; Yantasee, W. and Catalano, J.G. (2005a). Fluorescence spectroscopy of U(VI)-silicates and U(VI)-contaminated Hanford sediment. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **69**(6), 1391-1403.
- Wang, Z. ; Zachara, J.M. ; Liu, C. ; Gassman, P.L. ; Felmy, A.R. and Clark, S.B. (2008b). A cryogenic fluorescence spectroscopic study of uranyl carboante, phosphate and oxyhydroxide minerals. *Radiochimica Acta* **96**, 591-598.
- Wang, Z. ; Zachara, J.M. ; McKinley, J.P. and Smith, S.C. (2005b). Cryogenic Laser Induced U(VI) Fluorescence Studies of a U(VI) Substituted Natural Calcite: Implications to U(VI) Speciation in Contaminated Hanford Sediments. *Environmental Science & Technology* **39**(8), 2651-2659.
- Wang, Z. ; Zachara, J.M. ; Yantasee, W. ; Gassman, P.L. ; Liu, C. and Joly, A.G. (2004). Cryogenic Laser Induced Fluorescence Characterization of U(VI) in Hanford Vadose Zone Pore Waters *Environmental Science & Technology* **38**(21), 5591-5597.
- Zänker, H. ; Richter, W. and Hüttig, G. (2003). Scavenging and immobilization of trace contaminants by colloids in the waters of abandoned ore mines. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **217**(1-3), 21-31.
- Zheng, Z., Wan, J. (2005). Release of contaminant U(VI) from soils. *Radiochimica Acta* **93**, 211-217.

7. Conclusions Generals

7. Conclusions Generals

1. Mitjançant experiments en estàtic, s'ha estudiat la dissolució oxidativa del UO_2 a en presència de peròxid d'hidrogen i a pH hiperalcalins. S'ha observat que a aquests pH i a una $[\text{H}_2\text{O}_2] = 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ la velocitat d'oxidació del UO_2 disminueix en augmentar el pH. Aquesta disminució pot estar relacionada amb les propietats àcid-base del peròxid d'hidrogen ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{HO}_2^-$). Pel que fa la velocitat de dissolució, a pH 11 és inferior que a pH 12 i 13. L'anàlisi per XPS mostra que a pH 11 la superfície del UO_2 es troba parcialment oxidada mentre que a pH 12 i 13 pràcticament no hi ha U(VI) a la superfície. Això indica que a pH 11 l'etapa limitant de la dissolució oxidativa és el procés de dissolució, mentre que a $\text{pH} > 12$ és el procés d'oxidació. També s'ha observat la precipitació d'una fase d'urani. Les dades indiquen que es podria tractar d'uranat de sodi ($\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7$).
2. Mitjançant experiments en dinàmic s'ha estudiat la influència de la concentració de peròxid d'hidrogen i del pH en la velocitat de dissolució del UO_2 . A pH 11, la velocitat de dissolució augmenta al augmentar la concentració de peròxid. A $\text{pH} > 12$ s'observa un canvi de comportament. A pH 13 la velocitat de dissolució disminueix en augmentar la concentració de peròxid, tot i que la variació de les velocitats és molt petita. Aquests resultats es poden relacionar amb l'equilibri àcid-base del peròxid, atribuint que l'espècie responsable de l'oxidació és el H_2O_2 . En base a aquests resultats s'ha proposat una equació de velocitat experimental en el que la velocitat de dissolució es relaciona amb el H_2O_2 , i no amb el peròxid d'hidrogen total:

$$\log R_{\text{diss}} = -9.6(\pm 0.76) + 0.32(\pm 0.14)\log[\text{H}_2\text{O}_2]$$

3. A pH 12, s'ha observat que la presència de peròxid d'hidrogen augmenta la solubilitat de l'uranat de sodi a causa de la complexació del U(VI) amb el H_2O_2 . A més, a elevades concentracions de peròxid s'ha format una nova fase sòlida que no ha pogut ser identificada.
4. Mitjançant ESI-MS s'ha identificat el complex $\text{UO}_2(\text{OH})_3^-$ en una solució d'U(VI) a pH 12. També s'han trobat evidències de la complexació del U(VI) amb el peròxid d'hidrogen a aquest pH, identificant la formació de diversos complexos de diferents estequiometries.
5. S'ha observat la formació de complexos entre el U(VI) i el H_2O_2 mitjançant Fluorescència i espectroscòpia UV-visible. A partir d'aquestes dues tècniques s'ha estimat la constant de formació pel complex:



A partir dels experiments de Fluorescència s'ha obtingut un $\log K^0 = 27.8 \pm 0.4$ i a partir de les mesures per UV-visible un $\log K^0 = 25.4 \pm 0.4$. Aquestes dues constants són molt similars. La formació d'aquest complex explicaria l'augment de la solubilitat de l'uranat de sodi a

baixes concentracions de peròxid ($<10^{-4}$ mol·dm⁻³). A concentracions superiors, però, els resultats del UV-visible indiquen que es forma una nova espècie.

6. S'ha determinat una concentració d'U(VI) de 10^{-6} mol·dm⁻³ en aigües equilibrades amb materials de ciment. Aquesta concentració concorda amb la solubilitat del CaU₂O₇. Mitjançant experiments de sobresaturació s'ha obtingut una fase sòlida que s'ha caracteritzat per XRD i ATR-IR. Els resultats indiquen que la fase està formada per algun tipus d'uranat de calci, sodi o potassi.
7. Els estudis cinètics de sorció d'urani en materials de ciment indiquen una sorció ràpida, i que assoliria el seu màxim en aproximadament tres dies. Els valors de Rd obtinguts en els experiments de sorció són de entre 5 i 50 m³·kg⁻¹, i semblen ser independents del material utilitzat (ciment, formigó o morter), fet que suggereix que els agregats i additius del formigó i el morter no juguen un paper clau en el procés de retenció de l'urani sota les condicions estudiades en aquesta tesi.
8. S'ha proposat un model de complexació superficial per la immobilització d'urani en ciment degradat capaç de predir els valors de Rd pels experiments realitzats amb aquest material. Aquest model suggereix que l'urani es complexa als grups silanol del ciment, però també considera la precipitació del CaU₂O₇ quan la concentració final d'urani és superior a 2×10^{-7} mol·dm⁻³, que és la solubilitat de l'uranat de calci en l'aigua de por de ciment (pH 12.5). Amb aquest model es vol predir els valors de Rd, no descriure amb exactitud el complex superficial format responsable de la immobilització del U(VI) en ciment.
9. S'ha determinat la concentració total d'urani i fòsfor en els sediments de Flix mitjançant una digestió àcida. Les concentracions obtingudes per l'urani es troben entre 11 i 376 mg·kg⁻¹ i les de fòsfor entre 773 i 40213 mg·kg⁻¹. S'ha observat una relació lineal entre l'urani i el fòsfor, indicant que tots dos tenen la mateixa procedència i que s'han distribuït d'igual manera durant el procés d'obtenció del fosfat bicàlcic.
10. S'ha aplicat l'extracció seqüencial BCR per estudiar l'especiació d'urani en els sediments de Flix. Els resultats obtinguts indiquen que més d'un 85% de l'urani es troba en fases minerals, cosa que indica una baixa mobilitat de l'urani.
11. S'ha utilitzat l'Espectroscòpia de Fluorescència Làser Resolta en el temps per identificar les espècies d'urani presents en els sediments. S'han obtingut 4 temps de vida per la majoria dels sediments estudiats. Els espectres indiquen que totes les espècies són molt similars. Per comparació amb els espectres de diversos minerals, sembla que l'urani podria trobar-se enllaçat al grup fosfat, tot i que no ha estat possible identificar les espècies. L'urani també podria estar present a la xarxa cristal·lina de la CaF₂, que és un dels compostos presents en els sediments de Flix.

ANNEX: Publicacions

Contribucions a congressos

V. Martí, **S. Meca**, M. Rovira, F. Seco, J. L. Cortina, J. De Pablo, A. Farran. *Uranyl species characterization in aqueous solution by time-resolved laser fluorescence spectrometry (TRLFS)*. 11^{as} Jornadas de Análisis Instrumental (2005)

S. Meca, V. Martí, J. de Pablo, J. Giménez, I. Casas. *UO₂ dissolution in the presence of hydrogen peroxide at pH>11*. 11th International Conference on the Chemistry and Migration Behaviour of Actinides and Fission Products in the Geosphere (2007)

S. Meca, E. Colas, I. Rojo, X. Gaona, M. Grivé, L. Duro, M. Rovira, V. Martí, J. De Pablo. *Uranium(VI) interaction with cement-based-materials*. 2nd internacional workshop: Mechanisms and modelling of waste/cement interactions (2008)

Articles en revistes indexades

Isabelle Bonhoure, **Sandra Meca**, Vicenç Martí, Joan De Pablo, Jose-Luis Cortina. (2007) A new time-resolved laser-induced fluorescence spectrometry (TRLFS) data acquisition design applied to the uranyl-phosphate system. *Radiochimica Acta*, **95**, 165-172

S. Meca, V. Martí, J. de Pablo, J. Giménez, I. Casas (2008). UO₂ dissolution in the presence of hydrogen peroxide at pH>11. *Radiochimica Acta*, **96**, 535-539

S. Meca, E. Colas, I. Rojo, X. Gaona, M. Grivé, L. Duro, M. Rovira, V. Martí, J. De Pablo. Uranium(VI) interaction with cement-based-materials. *Cement and concrete research* (Enviat 2008)