

CAPÍTULO 4. DETERMINACIÓN DE LA DENSIDAD DE PUNTOS DE COORDINACIÓN DE LOS ÓXIDOS DE URANIO: UO_2 Y U_3O_8.

4.1. Introducción	77
Área superficial	77
Carga superficial de los óxidos	78
Adsorción	80
Teoría de la complejación superficial	80
Modelos de complejación superficial	80
4.2. Experimental	84
4.2.1. Materiales	84
4.2.2. Metodología experimental	86
4.3. Resultados	87
4.3.2. Modelización	88
4.4. Discusión y conclusiones	94
4.5. Referencias	96

4.1. Introducción

Uno de los factores clave que controla tanto los procesos de disolución/ precipitación como los de adsorción en la superficie de un sólido es su densidad de puntos de coordinación. Este será, por tanto, un parámetro imprescindible a introducir en los modelos de predicción de la alteración de la matriz del combustible nuclear gastado.

En la bibliografía se hallan descritos diversos métodos para determinar los puntos de coordinación, como son el intercambio con tritio, el análisis termogravimétrico, las isotermas de adsorción, la adsorción de vapor o las reacciones con agentes lábiles. Cómo exponen Davis y Kent (1990), a pesar que los mejores resultados se obtienen mediante el intercambio con tritio, las valoraciones potenciométricas, que se incluyen dentro de las isotermas de adsorción, son la metodología más usualmente empleada debido, principalmente, a la relativa sencillez del método y a los importantes requerimientos derivados de la utilización de tritio.

Para calcular la densidad de puntos de coordinación de un sólido mediante el método de las valoraciones potenciométricas se determina la carga superficial que se transforma en densidad de puntos de coordinación disponiendo del valor del área superficial reactiva, tal como se describe a continuación con mayor detalle. [Stumm, 1992]

La metodología de las valoraciones potenciométricas ácido base de una suspensión para la determinación de la densidad de puntos de coordinación está basada en el hecho que los grupos hidroxilo adsorbidos en la superficie del sólido presentan unas propiedades similares a los solutos en disolución. Por ello, existe una fuerte dependencia de la carga superficial del sólido como resultado de las reacciones de protonación/desprotonación en función del pH.

En este trabajo la carga superficial se ha determinado mediante valoraciones potenciométricas ácido-base de una suspensión de sólido en medio perclorato de sodio a tres fuerzas iónicas distintas, tal y como está descrito por otros autores para otras fases [Christl y Kretzschamr, 1999; Huertas et al., 1998; Liger et al., 1999; Lu y Smith, 1996]. El área reactiva se ha medido mediante el método BET [Brunover et al., 1938], mediante la adsorción de N_2 de una mezcla N_2 -He en un equipo Flowsorb II 2300 de Micromeritics, siguiendo el proceso descrito en Torrero. [Torrero et al., 1995]

Área superficial

El área superficial específica es la cantidad de área reactiva disponible para la adsorción de moléculas por unidad de peso del material. Esta medida permite la normalización de los resultados obtenidos y es necesaria para poder aplicar los modelos de doble capa eléctrica.

Para determinar el área superficial, el método más usualmente aplicado es la adsorción de gas, normalmente N_2 o Kr, mediante el método de BET. No obstante, hay que tener en cuenta que

las hipótesis de esta metodología dejan de ser válidas si el material presenta una elevada microporosidad.

Este método permite determinar el área superficial externa, pero si se requiere conocer el área superficial total (interna y externa) normalmente se utiliza entonces la adsorción de EGME (Etilenglicol Monoetil Éter).

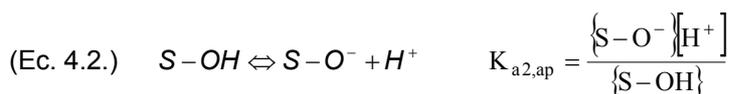
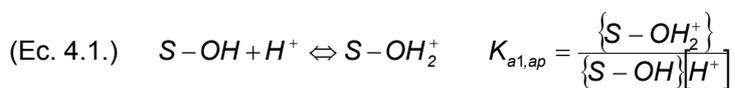
Finalmente, para ciertos sistemas en que no es posible una determinación experimental del área superficial, ésta se estima a partir de medidas del área geométrica multiplicada por un factor que tiene en consideración la rugosidad y la porosidad del sólido. Por ejemplo, es el caso del combustible nuclear gastado.

Carga superficial de los óxidos

Los óxidos metálicos pueden presentar dos tipos de carga, una carga permanente o constante, y/o bien una carga variable en función del pH. La primera proviene de los defectos o de las sustituciones isomórficas en la red cristalina del material, mientras que la segunda es debida a la ionización de grupos funcionales que contenga o que estén adsorbidos en su superficie y es la de interés en el presente trabajo.

En el presente trabajo interesa estudiar la carga variable en función del pH, debida a la ionización de los grupos hidroxilo presentes en la superficie.

Concretamente, al entrar en contacto con una solución acuosa, la superficie de un óxido metálico se comporta como un ácido de Lewis ya que el número de coordinación del metal en la superficie del sólido es menor que la del metal en la matriz del mismo. Esto facilita la adsorción de moléculas de agua, que posteriormente se disociarán creando una superficie hidroxilada a través de la formación de un enlace químico entre los grupos hidroxilo y el catión del óxido, como se puede observar en la Figura 4.1. Para la mayoría de óxidos, esta quimisorción disociativa parece ser el proceso energéticamente favorecido. Esta superficie hidroxilada presentará un comportamiento ácido-base según las ecuaciones 4.1 y 4.2.



Dónde $[]$ y $\{ \}$ hacen referencia a la concentración de especies en fase acuosa en $\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ y a la concentración de especies en la superficie del sólido en $\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$, respectivamente.

En la definición de la constante se ha utilizado la concentración del protón en lugar de la actividad porque está justificado considerar al coeficiente de actividad como 1 al trabajar

siempre a una fuerza iónica constante y cuando las concentraciones de los solutos sean menores que las del electrolito [Stumm, 1992].

Estas constantes son aparentes porque incluyen los efectos de la carga superficial y por ello dependen del grado de ionización superficial. Dicho de otro modo, la superficie se comporta como un poliacido y en consecuencia estas constantes se ven afectadas por la pérdida o ganancia de un protón de los grupos hidroxilo vecinos.

Las constantes intrínsecas que corresponderían a las constantes suponiendo un entorno hipotético sin carga, se pueden relacionar con estas constantes aparentes mediante la ecuación 4.3.

$$(Ec. 4.3.) \quad K_{ap} = K_{int} \cdot \exp\left(-\frac{\Delta Z F \psi}{RT}\right)$$

Donde F es la constante de Faraday, ψ es el potencial superficial, ΔZ es el cambio en la carga de las especies superficiales, R la constante del gas ideal, T la temperatura y K_{int} y K_{ap} las constantes intrínseca y aparente respectivamente.

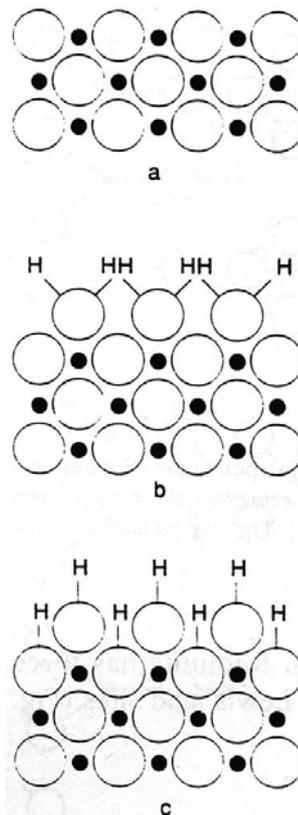


Figura 4.1. Creación de la superficie hidroxilada de un óxido. Reproducido de Stumm, 1992.

Adsorción

La adsorción es un fenómeno físico que se define como la acumulación de una sustancia o material en la interfase entre la superficie de un sólido y la solución que lo rodea.

Ésta adsorción depende fuertemente de las condiciones de la solución, como son el pH, la fuerza iónica o de la presencia de iones que puedan competir por los puntos de coordinación.

Para tratar los datos experimentales obtenidos en experimentos basados en la adsorción se pueden utilizar o bien métodos empíricos, entre los que destacan los coeficientes de partición y las isotermas de adsorción; o bien, mediante la teoría de complejación superficial. Los primeros presentan el inconveniente que son altamente dependientes de la composición de la solución, mientras que en los segundos la adsorción se describe en términos de las reacciones químicas en equilibrio entre los grupos funcionales superficiales y las especies en disolución y por tanto permiten describir estos sistemas con una aplicación más general.

Teoría de la complejación superficial

La creación de una interfase entre el mineral y la fase líquida crea una asimetría en el entorno molecular de esa región. Aunque la carga en la totalidad de esta interfase es neutra, existe una distribución de cargas que normalmente se describe según la teoría de doble capa eléctrica (EDL, del inglés Electric Double Layer theory) desarrollada inicialmente por Gouy y Chapman en los inicios del siglo XX y modificada posteriormente por Stern. [Davis y Kent, 1990]

Inicialmente, Gouy y Chapman describieron la distribución de los contraiones como un enjambre difuso formado por una doble capa plana, la distribución de potencial de la cual se basa en las ecuaciones de Poisson-Boltzmann. Posteriormente Stern separó la interfase en dos capas. La primera consiste en una capa compacta de iones adsorbidos en la superficie (capa de Stern), mientras que la segunda consiste en una doble capa difusa. La separación de cargas induce a la creación de un potencial eléctrico a través de la interfase partícula-agua.

Modelos de complejación superficial

Los modelos de complejación superficial, del inglés Surface Complexation Modeling (SCM), son modelos químicos que se basan en descripciones moleculares de la interfase sólido/líquido utilizando valores derivados del equilibrio de experimentos de adsorción. A continuación se describirán las características comunes así como los modelos más habituales.

Las energías libres de las reacciones de complejación superficial ecuaciones 4.4 y 4.5 pueden ser divididas en una contribución intrínseca o química y en una contribución electrostática. Este factor electrostático es un coeficiente de actividad para los efectos eléctricos de largo alcance de los grupos superficiales cargados.

$$(Ec. 4.4.) \quad \Delta G_{tot} = \Delta G_{int}^0 + \Delta G_{coul}^0$$

$$(Ec. 4.5.) \quad \Delta G_{coul}^0 = \Delta ZF\psi$$

donde ΔZ es la variación en la carga superficial debido a las reacciones de absorción. Y como $\Delta G^0 = -RT \ln K$, entonces se llega a la ecuación 4.3.

Los distintos SCM difieren en cómo se separa la contribución del término químico del electrostático, pero tienen en común las siguientes consideraciones:

- La superficie del sólido está formada por grupos funcionales específicos que reaccionan con solutos disueltos para formar complejos superficiales.
- El equilibrio de las reacciones de complejación y de ionización puede ser descrito por ecuaciones de balance de masa con correcciones debidas al término electrostático derivadas de la EDL.
- La carga superficial y el potencial eléctrico son tratados como consecuencias necesarias de las reacciones químicas de los grupos funcionales superficiales.
- Todos los SCM se reducen a un conjunto de ecuaciones que pueden ser resueltas numéricamente.

A continuación, se describen brevemente los modelos de complejación superficial más relevantes:

- Modelo de Doble Capa Difusa (DDLDM): en este modelo, los iones adsorbidos forman complejos con la superficie, exceptuando aquellos que están presentes en la capa difusa y que sirven para tener en consideración el efecto de la fuerza iónica. Sólo requiere dos parámetros ajustables: las dos constantes aparentes de equilibrio de las reacciones de complejación, que son válidas en un pequeño rango de fuerzas iónicas siempre que éstas sean inferiores a $0.1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$.
- Modelo de Capacitancia Constante (CCM): es un caso particular del DDLDM, válido sólo para sistemas con una elevada y constante fuerza iónica. Considera que la EDL puede aproximarse a un condensador plano. Este modelo requiere tres parámetros ajustables: la capacitancia de la interfase y las dos constantes aparentes de equilibrio de los grupos hidroxilo.
- Modelo de Triple Capa (TLM): se introdujo este modelo para poder distinguir entre los iones fuertemente y débilmente adsorbidos y así superar una de las limitaciones del CCM y del DDLDM. La región interfacial se divide en tres partes: un plano superficial para la complejación de los iones fuertemente adsorbidos, entre los que se incluyen el H^+ y el OH^- ,

un segundo plano, cercano a la superficie, donde se localizan los iones débilmente adsorbidos y, finalmente, una capa difusa. Excepto protones e hidroxilos, considera que todos los complejos son de esfera externa. Respecto a los modelos previos presenta la ventaja que las constantes obtenidas son válidas en un amplio rango de fuerzas iónicas. Requiere cinco parámetros ajustables.

- Modelo de Cuadruple Capa (Four Layer Model -FLM): está basado en consideraciones empíricas más que en ecuaciones de balance de masa. Incluye una cuarta capa para explicar que los cationes de esfera externa pueden estar más cerca de la superficie que los aniones de esfera externa. Es un híbrido entre el CCM y el TLM, también denominado modelo VSC-VSP.

En la Figura 4.2. se muestra el esquema del potencial de la interfase correspondiente para cada uno de los modelos electrostáticos.

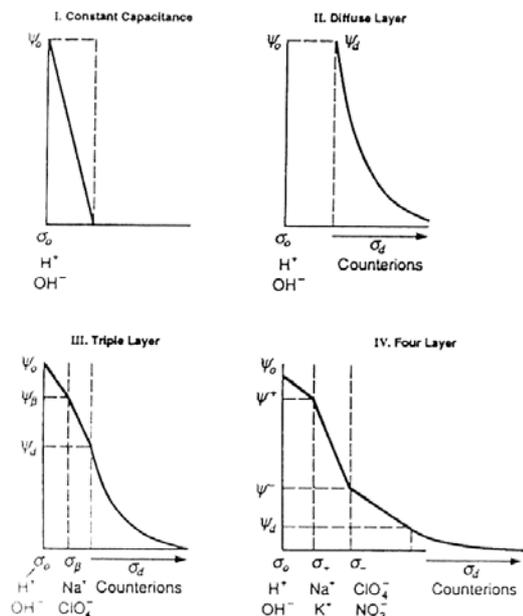


Figura 4.2. Caída del potencial con la distancia para los distintos SCM. Reproducido de Davis y Kent, 1990 (página 216)

- Modelo No Electrostático (NEM): es el modelo más simple. Ignora la doble capa eléctrica excluyendo el término electrostático de las ecuaciones de balance de masa y considerando únicamente la contribución química. Por esta razón, los grupos funcionales superficiales son considerados "computacionalmente" de la misma manera como si fueran ligandos en solución. Esto viene justificado porque para iones moderada o fuertemente adsorbidos la contribución química a la energía libre de adsorción predomina sobre las contribuciones electrostáticas.

Una de las deficiencias que se pone de manifiesto al comparar el ajuste de los datos experimentales mediante los distintos SCM es que, debido al elevado número de parámetros

ajustables, la mayoría de los modelos son capaces de ajustarse correctamente a los datos experimentales.

En consecuencia, en minerales bien caracterizados y experimentos de laboratorio, con todos los modelos se obtienen buenos resultados, mientras que en muestras naturales surgen más complicaciones a la hora de interpretar los resultados obtenidos.

Por esto, Davis y Kent (1990) comentan que la aplicación del Modelo No Electrostático (NEM) en sistemas naturales ha sufrido un auge en los últimos años. Sin embargo, manifiestan que cuando es más válido aplicarlo es en sistemas en que los iones estén coordinados fuertemente, como es el caso de los protones y de los hidroxilos.

No obstante, al utilizar el NEM se ha observado que las simulaciones presentan, habitualmente, una ligera menor dependencia con el pH que las medidas experimentales de adsorción.

Por otro lado, se ha observado que en muchos casos es posible el ajuste independientemente del valor de densidad de puntos de coordinación considerado. Esto se explica porque en la mayoría de sistemas existe un exceso de puntos de coordinación respecto el adsorbato y, por ello, normalmente el valor de la densidad de puntos de coordinación se considera como otro parámetro ajustable.

Además, hay que tener en consideración que los valores obtenidos son dependientes del modelo utilizado para ajustar los datos experimentales, porque estos parámetros vienen limitados por la covarianza del método y porque, en muchas ocasiones, no existe una solución única y, por tanto, ésta dependerá del valor inicial escogido.

Para el caso del combustible nuclear gastado, si nos centramos en la matriz, el principal sólido de interés es el UO_2 . Sin embargo, si tenemos en consideración que durante la alteración oxidativa del CG podrán formarse otros óxidos de uranio con un mayor grado de oxidación en la superficie del mismo, se deduce que será necesario determinar la densidad de puntos de coordinación para otros óxidos de uranio.

En consecuencia, considerando la ausencia de valores científicamente justificables que se hayan podido encontrar en la bibliografía para estos óxidos, en la presente tesis se han determinado la densidad de puntos de coordinación para el UO_2 y para el U_3O_8 , por ser éste último una de las fases secundarias observadas en la superficie del combustible mediante un proceso de alteración oxidativa. [Yucca, 2000].

En realidad, sólo se han podido encontrar en la bibliografía dos trabajos que estudien la carga superficial del UO_2 . El trabajo de Forsgreen, (1988) y el de Olsson et al., (2002).

A partir de los datos experimentales del trabajo de Forsgreen, se puede calcular la densidad de puntos de coordinación para un UO_2 pulverizado, obteniéndose un valor de 1770 puntos de coordinación $\cdot \text{nm}^{-2}$. Este valor se encuentra actualmente implementado en el modelo conceptual del comportamiento del residuo. [Cera et al. 2000].

Por el contrario, no se puede determinar la densidad de puntos de coordinación a partir del trabajo de Olsson porque, cómo se ha comentado anteriormente, la carga no presenta una saturación respecto al pH, lo que implica que el valor calculado difiere del valor real, concretamente se infraestima el número de puntos de coordinación porque no todos los puntos de coordinación estarán protonados.

4.2. Experimental

4.2.1. Materiales

Se han utilizado las siguientes fases sólidas:

- UO_2 : se partió de pastillas sinterizadas de este óxido suministradas por ENUSA (Empresa Nacional del Uranio, S.A.). Se molieron y tamizaron las partículas a un tamaño entre 10 y 40 μm . El área superficial de dichas partículas, determinada por el método BET, fue de $0.15 \pm 0.01 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$.
- U_3O_8 preparado a partir de $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ comercial, de la casa Fluka. Se sometió a un proceso de tostación durante una noche en una mufla a 800°C [Petit, G.S. y Kienberger, C.A., 1961]. El sólido negro obtenido también fue molturado y tamizado entre 10 y 40 μm . El área superficial específica determinada por el método BET fue de $0.77 \pm 0.02 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Mediante DRX se corroboró que la fase formada fuera U_3O_8 , Figura 4.3.

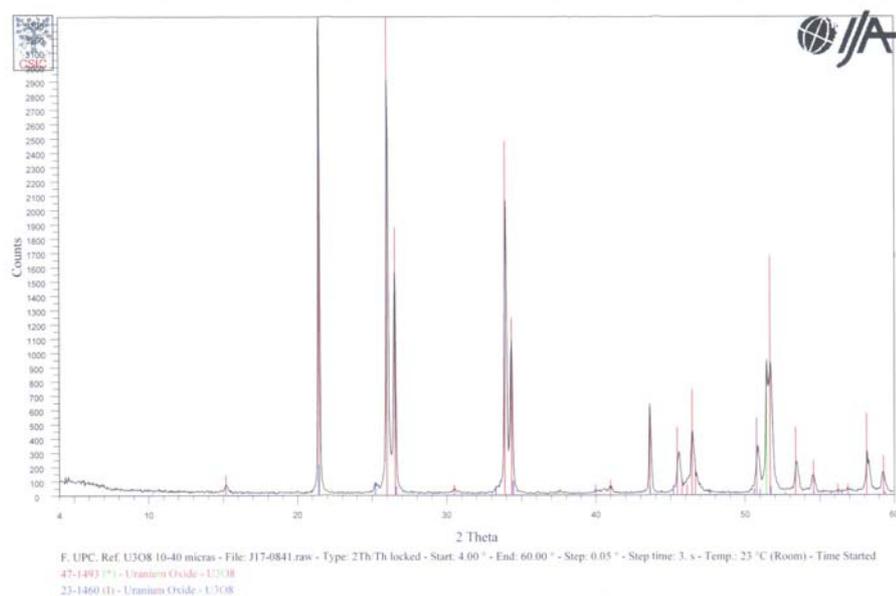


Figura 4.3. DRX correspondiente al U_3O_8 sintetizado. (Fichas 47-1493, 23-1460)

El tamaño de partícula también ha sido determinado mediante microscopía electrónica de rastreo (SEM) mediante un equipo Jeol JSM 6400. Las imágenes obtenidas, mostradas en la Figura 4.4., indican que el UO_2 está formado realmente por partículas entre 10 y 40 micrones, mientras que el U_3O_8 está formado por partículas de aproximadamente 1 micra, soldadas entre sí para formar agregados del tamaño del tamiz.

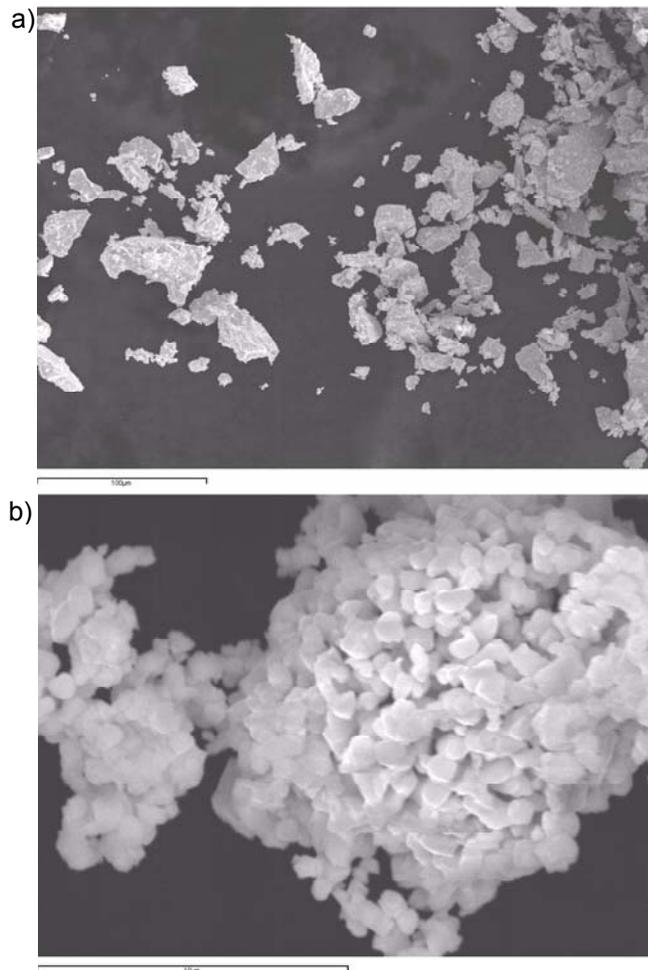


Figura 4.4. SEM de los óxidos iniciales. a) UO_2 b) U_3O_8 . La escala en la figura a) corresponde a 100 micras por 10 micras en la figura b).

Como reactivos se han utilizado: NaClO_4 para preparar el medio iónico. HClO_4 y NaOH como valorantes. Se ha utilizado el patrón primario Tris(hidroximetilo)-aminometano (TRIS) para estandarizar la solución ácida. Todos los reactivos, calidad P.A: "Para Análisis", han sido suministrados por la casa Merck.

Las disoluciones diluidas de NaOH , libres de carbonatos, se han preparado según el método descrito en el Some Laboratory Methods [Estocolmo, 1969].

Se ha seleccionado el perclorato de sodio como medio iónico porque debido a su pequeña relación carga / radio iónico presenta una atracción débil por la superficie del sólido y,

consecuentemente, se asume que no interferirá en la determinación de la densidad de puntos de coordinación. [Rossoti, 1978]

4.2.2. Metodología experimental

El dispositivo experimental para la realización de las valoraciones potenciométricas se muestra en la Figura 4.5. Consiste en una celda encamisada de 100 ml termostatzada a 25.0 ± 0.1 °C mediante recirculación de agua a la que se le han acoplado los siguientes elementos: Una sonda comercial de temperatura (Crison Pt-1000), un electrodo de vidrio (Crison, modelo 52-50) y un electrodo de referencia (Orion, referencia 900200), conectados a un pH-metro Crison, modelo GLP-22. Hay conectadas también una entrada y salida de nitrógeno. Y, finalmente, las dos entradas para la adición de cada uno de los valorantes.

Para mantener el sólido en suspensión se ha utilizado agitación mecánica, asistida por el flujo de nitrógeno en el interior de la celda. El sistema se completa con dos buretas automáticas, una marca Methron modelo Dosimat 725 para la adición de la solución básica, controlada manualmente y otra de la casa Hamilton, que opera controlada por un ordenador [Sánchez, 1999], utilizada para la adición del ácido.

El suministro eléctrico en todo el dispositivo experimental se ha realizado a través de un estabilizador de corriente, Salicru PLC-2, con el objetivo de mejorar la precisión y estabilidad en las medidas de potencial.

Tal y como se puede observar en el esquema, también se hacía burbujear un flujo de nitrógeno a través de los depósitos que alimentan a las dos buretas con la finalidad de conseguir unas condiciones lo más anóxicas posibles.

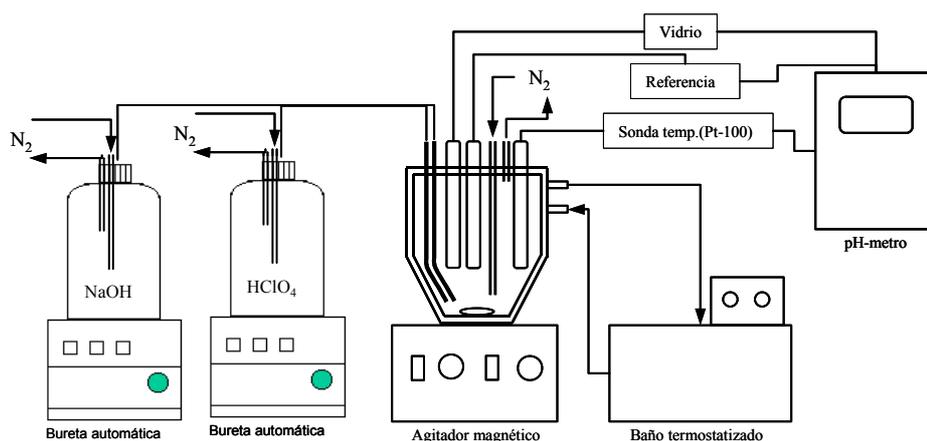


Figura 4.5. Esquema del dispositivo experimental utilizado para la determinación del número de puntos de coordinación.

El nitrógeno, calidad N₂-1 suministrado por Air Liquide, se purificaba previamente a su entrada en el sistema. Primeramente se hacía pasar a través de un frasco lavador de gases que

contenía una solución de HClO_4 al 10 %, a continuación a través de uno que contenía una amalgama de Hg-Zn en contacto con una solución ácida de cromo (II), posteriormente a través de una solución de NaOH al 10 % y, finalmente, a través del mismo medio iónico en el que se desarrollaba el experimento. Estos lavados se realizaron para eliminar las impurezas básicas, las trazas de oxígeno y las impurezas ácidas, respectivamente.

La metodología utilizada para la realización de las determinaciones consiste en la valoración del medio iónico por un lado y posteriormente la valoración de una suspensión de sólido en las mismas condiciones.

La primera valoración, sirve para calibrar el sistema, determinando tanto el potencial estándar de los electrodos como la acidez libre del medio mediante el método de Gran [Gran 1950; Gran 1952]. El criterio de estabilidad seleccionado durante la calibración fue que la oscilación en la lectura de potencial fuera menor que 0.1 mV en 60 segundos.

El procedimiento experimental para realizar tanto la calibración como la valoración del sólido es similar. A un volumen conocido de medio iónico se le añade otro volumen conocido de ácido, previamente estandarizado y preparado a la misma fuerza iónica, para tener un pH inicial cercano a 3.5. Cuando el potencial es estable (± 0.1 mV) se inicia la valoración por retroceso con NaOH, también preparado a la misma fuerza iónica, hasta llegar a un pH de 9.5-10.

En el caso del sólido, la suspensión se añade una vez está estabilizada la solución a pH ácido. A continuación el sistema se deja estabilizar de nuevo, aproximadamente durante una hora. Seguidamente se realiza la valoración con NaOH. Una vez se llega a pH básico se realiza una valoración por retroceso con HClO_4 para estudiar la reversibilidad del sistema.

Para minimizar la disolución del óxido, que es uno de los principales inconvenientes en este tipo de determinaciones, la valoración se realizó lo más rápidamente posible, utilizando el factor 0.3 mV en 20 segundos o un máximo de 5 minutos como criterio de estabilización.

De todos modos se determinó la concentración de uranio en solución, para poder corregir el efecto debido al uranio disuelto en el cálculo tanto del pH_{PZC} como en la densidad de puntos de coordinación.

4.3. Resultados

En la Figura 4.6 se muestra una curva de valoración representativa de los resultados obtenidos en este trabajo. En ella se observa que el salto de potencial durante la calibración, sólo con el medio iónico, presenta una pendiente mayor que el obtenido en la valoración del sólido, debido al tamponamiento del pH producido por las reacciones superficiales [Lu y Smith, 1996]. También se puede observar que sólo se encontró una ligera histéresis en la zona a pH neutro al realizar la valoración de la suspensión por retroceso mediante el HClO_4 .

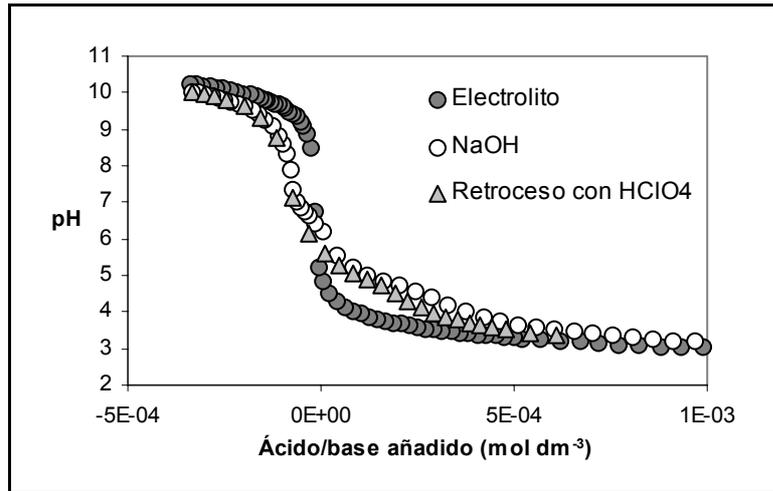


Figura 4.6. Curva de valoración para un medio de $0.1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ en NaClO_4 . La curvas correspondientes al NaOH y al HClO_4 son para una suspensión de U_3O_8 en el mismo electrolito.

4.3.2. Modelización

Para tratar los datos experimentales obtenidos en las valoraciones potenciométricas y poder determinar la densidad de puntos de coordinación para los dos sólidos se han utilizado las dos metodologías que se describen a continuación.

Mediante la primera metodología se ha calculado tanto la densidad de puntos de coordinación como las dos constantes de hidrólisis de los grupos funcionales superficiales siguiendo el procedimiento descrito en Stumm y que se describe brevemente a continuación. [Stumm, 1992]

En realidad esta metodología se basa en sustraer la curva de valoración conteniendo el sólido a la de la valoración del medio iónico.

Si están excluidos del sistema tanto el $\text{CO}_2(\text{g})$ como otros ácidos y bases que no sean H^+ y OH^- el exceso neto de protones (q), que corresponde a aquellos protones coordinados en la superficie del sólido, se puede calcular mediante la expresión:

$$(Ec. 4.6.) \quad q = \frac{C_b \times (V_e - v)}{V_0 + v} - h + [\text{OH}^-] \Rightarrow [\text{M}]$$

$$(Ec. 4.7.) \quad q' = \frac{V_0 + v}{V_0} \times q \Rightarrow [\text{M}]$$

$$(Ec. 4.8.) \quad Q = \frac{q'}{a} \Rightarrow [\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}]$$

$$(Ec. 4.9.) \quad a = \frac{A}{V_0} \Rightarrow [\text{g}\cdot\text{l}^{-1}]$$

Donde A es el peso de sólido en gramos, V_e es el volumen de equivalencia de la valoración del medio iónico, V_0 es el volumen inicial, v es el volumen de valorante añadido, C_b es la concentración analítica de base añadida y h y OH^- son la concentración de protones y hidroxilos medidas durante la valoración del sólido.

Representando este exceso de ácido (Q) respecto al pH se obtiene una curva que es función de la concentración del medio iónico. El punto donde se cruzan las distintas curvas corresponde al pH_{pzc} o pH de punto de carga cero. En realidad, existen distintas definiciones del pH_{pzc} , y esta determinación permite obtener el pH_{PZSE} o pH "Point of Zero Salt Effect".

Para calcular las constantes de acidez, y el número de puntos de coordinación ($\{>U-OH\}_t$), se ha utilizado la hipótesis que a pH suficientemente ácido, prácticamente todos los grupos hidroxilo estarán protonados. De acuerdo con lo expuesto por Kristl y Kremar (1996) esta hipótesis es válida sólo cuando la carga presenta una saturación respecto al pH, o sea que a partir de un pH suficientemente ácido o básico, la carga se mantenga constante al variar el pH.

Entonces:

$$(Ec. 4.10.) \quad Ka_1^s = \frac{\{>U-OH\}[H^+]}{\{>U-OH_2^+\}}$$

$$(Ec. 4.11.) \quad Ka_2^s = \frac{\{>U-O^-\}[H^+]}{\{>U-OH\}}$$

$$(Ec. 4.12.) \quad \{>U-OH\}_t = \{>U-OH\} + \{>U-OH_2^+\} + \{>U-O^-\}$$

1. En el punto a pH más ácido se considera: $\{>U-OH\}_t = Q$
2. Se calcula K_{a1} en el siguiente punto de la curva de valoración:

$$(Ec. 4.13.) \quad Ka_1 = \frac{\{>U-OH\}_t - Q}{Q} [H^+]$$

3. Se recalculan los puntos de coordinación $\{>U-OH\}_t$ en el primer punto de la valoración con éste valor de K_{a1} .

Otra limitación inherente a esta metodología es debida a que no tiene en consideración la disolución del mineral y, por tanto, sólo será aplicable cuando la disolución sea despreciable. Como las medidas de uranio en solución al finalizar cada experimento no son despreciables, como se pone de manifiesto en la Figura 4.7., los valores obtenidos con esta metodología solo se han utilizado como valor inicial para el ajuste mediante el siguiente modelo.

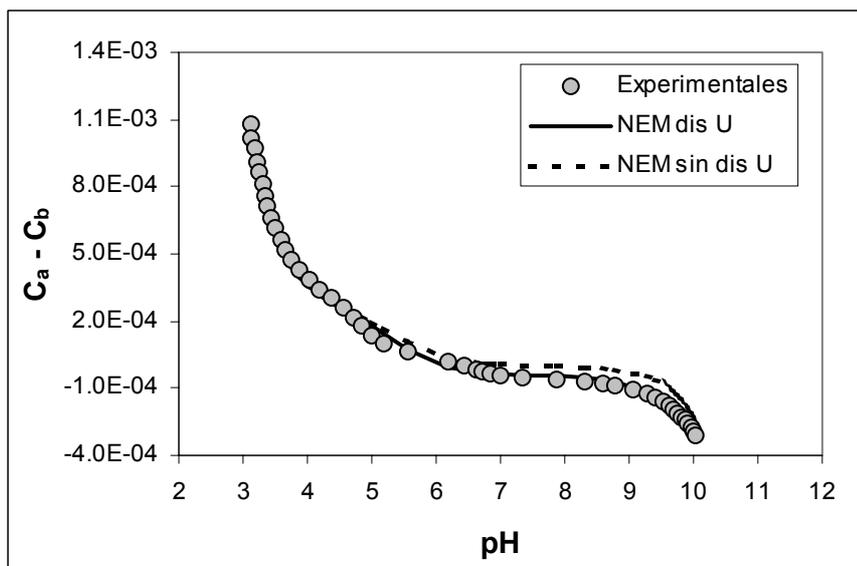


Figura 4.7. Influencia de la concentración de uranio en solución en la modelización de los datos de UO_2 correspondientes a una fuerza iónica de $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$. C_a y C_b corresponden a la concentración analítica de ácido y base añadidos.

La segunda metodología ha sido el empleo de un modelo de complejación superficial (SCM) para modelizar toda la curva de valoración. Concretamente se ha escogido el modelo no electrostático (NEM), implementado dentro del programa FITEQL [Herbelin y Westall, 1996], considerando la formación de un complejo entre un punto de coordinación del sólido y una molécula de agua. Este modelo nos permite ajustar la densidad de puntos de coordinación, el pK_{a1} y el pK_{a2} , utilizándose como valores iniciales para la modelización los valores encontrados mediante la primera metodología.

A pesar de que la consideración del término electrostático es una aproximación más realista, se ha escogido el NEM porque debido al limitado número de puntos de coordinación existentes en nuestro sólido, ha sido imposible utilizar otros modelos que contemplen las interacciones electrostáticas. En concreto se probaron otros dos métodos, el CCM y el DDLM, y a pesar de los intentos realizados, no se pudo conseguir la convergencia utilizando los valores habituales descritos en la bibliografía.

Como se ha comentado anteriormente, a favor de la utilización del Modelo No Electrostático tenemos que Davis y Kent (1990) recomendaban su uso en sistemas complejos y para iones fuertemente adsorbidos y también se han encontrado estudios [Huertas et al., 1998; Lu y Smith, 1996], donde concluyen que, a pesar de obtener un mejor ajuste con los otros modelos, el NEM también es capaz de modelizar sus resultados, sin obtener resultados significativamente distintos en cuanto a la densidad de puntos de coordinación y al punto de carga cero.

El bajo número de puntos de coordinación es consecuencia directa del área superficial determinada, las cuales son entre uno y tres órdenes de magnitud inferiores a las áreas superficiales descritas en otros trabajos donde se ha usado la misma metodología, Tabla 4.1.

Tabla 4.1. Comparación del área superficial determinada por el método de BET para otros sólidos en que se determinó la densidad de puntos de coordinación mediante valoraciones potenciométricas ácido-base.

Fase sólida	Area superficial ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	Referencia
Kaolinite	8	Huertas et al. 1998
Glauconite	49	Lu y Simth, 1996
Rutile	17	Ridley et al. 1999
Dolomite	3	Pokrovsky et al. 1999
Hematite	28	Christl y Kretzschmar, 1999
Hematite	109	Liger et al., 1999
Marblehead Illite	60	Sinitsyn et al., 2000
Na-Montmorillonite	32	Wanner et al., 1994
UO ₂	0.15	Este trabajo
U ₃ O ₈	0.77	Este trabajo

Para evitar este problema se pensó en un principio en aumentar la relación masa/volumen de la suspensión, pero se tuvo que reconsiderar esta posibilidad a causa de la formación de fases secundarias observadas en estudios previos a los presentados y que hubieran interferido en la determinación del número de puntos de coordinación. En la figura 4.8 se muestra una de estas curvas, donde el doble salto se atribuye a la existencia de dos fases sólidas distintas en la superficie.

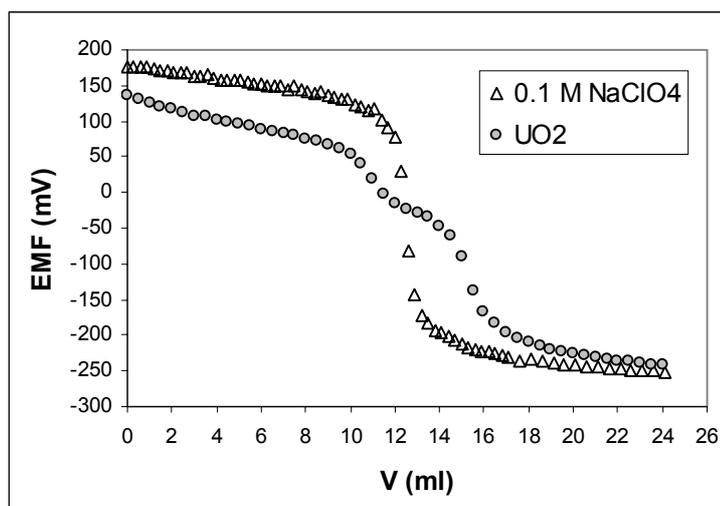


Figura 4.8. Curva de valoración de UO₂ a 0.1 mol·dm⁻³ en NaClO₄ correspondiente a una elevada relación masa/ volumen. (13.1 g·l⁻¹)

Otro inconveniente que se plantea al estudiar el UO_2 es que la superficie del mismo es fácilmente oxidable a consecuencia de las trazas de oxígeno presentes. Considerando que la suspensión se mantiene una hora a pH ácido, con lo que se asume que se habrá disuelto cualquier capa oxidada, y que la valoración se realiza lo más rápidamente posible, en la modelización se asume que toda la superficie corresponde a un uranio con estado de oxidación IV, a pesar de que este hecho no ha podido ser comprobado experimentalmente.

Al finalizar cada experimento se determinó la concentración de uranio en disolución mediante ICP-MS. Tal y como se pone de manifiesto en la Figura 4.7., la consideración de la presencia de uranio en solución se traduce en una mejora del ajuste del modelo. Por ello, en el modelo también se han tenido en cuenta las reacciones de hidrólisis del U(VI), por ser el estado de oxidación del uranio presente en solución. Las reacciones incluidas en el Modelo No Electrostático se recogen en la Tabla 4.2.

Tabla 4.2. Conjunto de reacciones incluidas en el modelo.

Reacción	Log K^*
(1) $\text{>UOH}_2^+ \Leftrightarrow \text{>UOH} + \text{H}^+$	$K_{a1,app}$
(2) $\text{>UOH} \Leftrightarrow \text{>UO}^- + \text{H}^+$	$K_{a2,app}$
(3) $\text{UO}_2^{2+} \Leftrightarrow \text{UO}_2(\text{OH})^+ + \text{H}^+$	-5.20
(4) $\text{UO}_2^{2+} \Leftrightarrow \text{UO}_2(\text{OH})_{2(aq)} + 2\text{H}^+$	-12.125
(5) $\text{UO}_2^{2+} \Leftrightarrow \text{UO}_2(\text{OH})_3^- + 3\text{H}^+$	-20.25
(6) $2\text{UO}_2^{2+} \Leftrightarrow (\text{UO}_2)_2(\text{OH})_2^{2+} + 2\text{H}^+$	-5.62
(7) $3\text{UO}_2^{2+} \Leftrightarrow (\text{UO}_2)_3(\text{OH})_5^+ + 5\text{H}^+$	-15.55
(8) $3\text{UO}_2^{2+} \Leftrightarrow (\text{UO}_2)_3(\text{OH})_7^- + 7\text{H}^+$	-32.87
(9) $4\text{UO}_2^{2+} \Leftrightarrow (\text{UO}_2)_4(\text{OH})_7^+ + 7\text{H}^+$	-21.9

Las reacciones 1 y 2 de la Tabla 4.2 corresponden a las reacciones de desprotonación que describen la química ácido-base de la superficie hidroxilada del mineral y que, junto a la densidad de puntos de coordinación, son los parámetros que se han ajustado mediante el modelo.

Las reacciones 3 a 9 describen la hidrólisis del ión uranilo en solución. Los valores para estas constantes han sido tomados de la base de datos de la NEA recogida en [Grenthe et al., 1992, Guillaumont, 2003]

En la tabla 4.3 se recogen los resultados obtenidos a partir el ajuste con el código FITEQL. En las figuras 4.9 y 4.10 se muestran las curvas, σ (carga superficial en $\text{C}\cdot\text{m}^{-2}$) vs. pH obtenidas para el UO_2 y el U_3O_8 respectivamente a las distintas fuerzas iónicas estudiadas, una vez corregida la concentración de uranio en solución.

Tabla 4.3. Resultados obtenidos a partir del ajuste de datos con el NEM implementado en el código FITELQL.

Fuerza iónica	UO ₂			U ₃ O ₈		
	pK _{a1}	pK _{a2}	Puntos de coordinación ·nm ⁻²	pK _{a1}	pK _{a2}	Puntos de coordinación ·nm ⁻²
0.001	4.74±0.05	-9.85±0.06	40±1	4.78±0.02	-10.11±0.03	48±1
0.01	5.17±0.05	-10.63±0.06	172±2	5.47±0.05	-10.98±0.05	50±1
0.1	5.38±0.03	-10.41±0.05	158±2	5.43±0.04	-10.08±0.07	45±1

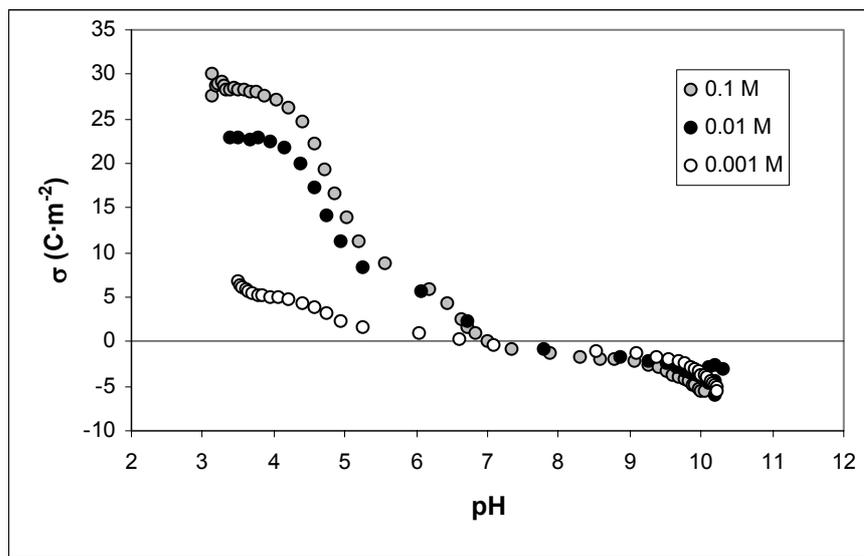


Figura 4.9. Carga en función del pH para el UO₂.

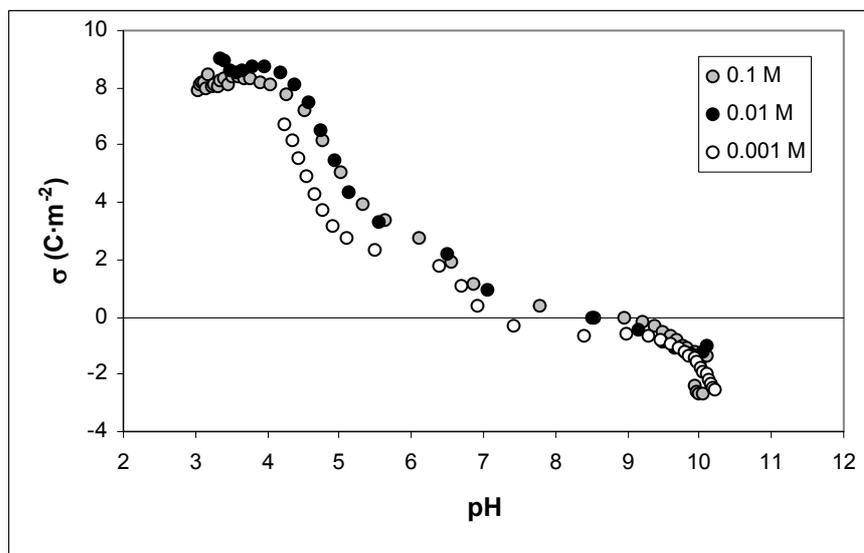


Figura 4.10. Carga en función del pH para el U₃O₈.

4.4. Discusión y conclusiones

En todos los casos, al realizar la valoración por retroceso con ácido, sólo se ha podido observar una ligera histéresis, despreciable, en la zona a pH neutro de la curva, indicando la reversibilidad del sistema.

La existencia de esta pequeña histéresis es razonable, ya que en la zona neutra el sistema tarda más tiempo en alcanzar el equilibrio, superando el tiempo del criterio de estabilización seleccionado y, por tanto, puede no representar el punto de equilibrio en esas condiciones.

Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 4.4.

Tabla 4.4. Densidad de puntos de coordinación y pH del punto de carga cero para el UO_2 y para el U_3O_8 .

	Densidad de puntos de coordinación (puntos coordinación·nm ⁻²)	pH _{zpc}
UO_2	165±10	7.7±0.4
U_3O_8	48±3	7.8±0.5

Sólo se ha podido encontrar un valor de densidad de puntos de coordinación en la bibliografía, calculado a partir de los datos presentados por Forsgreen [Forsgreen, 1988], y es de 1770 puntos de coordinación·nm⁻² para el UO_2 . Este valor es muy elevado comparado con los valores habitualmente determinados para otros óxidos metálicos, comprendidos entre 2 y 20 puntos de coordinación·nm⁻², tal y como se expone en Davis y Kent (1990) y en Stumm (1992)

En el modelo conceptual del comportamiento de la matriz para un entorno granítico [Bruno et al., 1999] se estudia la validez de estos valores aplicados a la velocidad de oxidación del UO_2 por oxígeno, determinadas a partir de medidas experimentales de XPS según el trabajo reportado en Casas et al., (1994).

Concluyen que con el valor más bajo, 2 puntos de coordinación·nm⁻², no existen suficientes puntos de coordinación como para poder explicar estas velocidades de oxidación medidas. El valor de 20 puntos de coordinación·nm⁻² indicaría que la velocidad de oxidación es el proceso que controla la velocidad global de disolución, pero aún es incapaz de explicar las velocidades de oxidación más rápidas determinadas experimentalmente. Finalmente, utilizando el valor determinado a partir de los valores de Forsgreen encuentran que el proceso que controlaría la disolución global de la matriz es la disolución de la capa oxidada y no la formación de la misma.

Teniendo en consideración el mecanismo de disolución de la matriz para el caso del oxígeno como oxidante propuesto por de Pablo y colaboradores [de Pablo et al., 1999], donde concluyen que el paso limitante es la formación de la capa oxidada y no la disolución de la misma, parece razonable suponer que el valor real de densidad de puntos de coordinación para el UO_2 ha de estar comprendido entre 20 y 1770 puntos de coordinación·nm⁻².

Por todo esto, a pesar que la densidad de puntos de coordinación obtenida en este trabajo es superior a la determinada para otros óxidos o también si consideramos el valor máximo teórico a partir de medidas cristalográficas, que difícilmente superará los 40 puntos de coordinación·nm⁻², estos valores determinados suponen una mejora para el modelo de alteración de la matriz existente, puesto que el valor utilizado hasta ahora, el de Forsgreen, es difícilmente justificable científicamente, y un valor ligeramente superior al real supone una aproximación conservadora para la disolución de la matriz.

Considerando que la disolución de uranio ha sido incluida en el modelo, una hipótesis que permitiría justificar este elevado valor obtenido es que esta densidad viniera causada por la baja área superficial determinada y que, en ese caso, no sería representativa del área real del sólido.

No se ha podido encontrar ningún trabajo con U₃O₈ para poder comparar el valor obtenido.

Finalmente hay que señalar que sería interesante el uso de otras metodologías para refinar los resultados obtenidos.

El objetivo de este capítulo era determinar la densidad de puntos de coordinación, pero como también se han calculado los pK_{as} y, por tanto, el pH de punto de carga cero, se comentarán brevemente los resultados obtenidos.

El pH de punto de carga zero (pH_{pzc}), calculado a partir de la semisuma de los pK_{as} obtenidos en la modelización, es 7.7±0.4 para el UO₂ y 7.8±0.3 para el U₃O₈.

En el caso del UO₂ no se ha considerado el valor obtenido a una fuerza iónica de 0.001 mol·dm⁻³ porque el experimento se inició a un pH superior y probablemente, no todos los puntos de coordinación estarán protonados tal y como se ha expuesto anteriormente.

En la bibliografía están descritos dos modelos teóricos para predecir el pH del punto de carga cero de un sólido, el modelo de Parks [Parks, 1962] y el propuesto por Sverjensky. [Sverjensky, 1996]

El modelo propuesto por Parks está basado en consideraciones electrostáticas. Utilizando este modelo con los valores correspondientes para el Th(IV) como análogo al U(IV), Forsgreen calculó un valor de pH_{pzc} de 9.1 y de 5.3 para el UO₂ y el U₃O₈ respectivamente.

En su mismo artículo, Sverjensky presenta el valor de pH_{pzc} para el UO₂, siendo éste 9.1. Este valor, idéntico al obtenido utilizando el modelo de Parks, es superior al determinado en este trabajo.

No obstante, hay que señalar que el valor teórico y el determinado experimentalmente no son directamente comparables puesto que el modelo presentado por Sverjensky es válido

considerando una densidad de 10 puntos de coordinación·nm⁻². No se ha podido aplicar el modelo al U₃O₈ por no disponer de los valores necesarios en la literatura científica.

Resumiendo, a partir de consideraciones teóricas, a medida que aumenta el grado de oxidación sería esperable una disminución en el pH_{pzc}. Esto hecho no se ha podido observar en este trabajo, probablemente debido al elevado número de incertidumbres asociadas a la metodología y a las características de los sólidos utilizados.

Por el contrario, el valor obtenido para el UO₂ es superior a los obtenidos por Forsgreen y por Olsson y colaboradores, pH_{pzc} = 6.7±0.4 y pH_{pzc} = 5-5.5 respectivamente para la misma fase.

No obstante, hay que mencionar que en el segundo trabajo el punto de carga cero se ha calculado a partir del punto de corte de la gráfica carga vs. pH, y no como el punto donde se cruzan las distintas curvas, por no ser único, o mediante el cálculo de las constantes de protonación como se recomienda en Stumm (1992).

Finalmente, en ninguno de estos dos trabajos ha sido corregida la disolución de uranio, y es un parámetro que afecta al valor de pH_{pzc} calculado, cómo se ha demostrado en este trabajo, y que posiblemente, haría que los tres valores calculados fueran similares.

En consecuencia, la comparación de los resultados obtenidos en estos trabajos no hace sino demostrar que para validar los resultados obtenidos en el presente trabajo sería necesario el empleo de otra metodología distinta a las valoraciones potenciométricas.

4.5. Referencias

Brunauer, S., Emmett, P. H., Teller, E. "Adsorption of Gases in Multimolecular Layers." Journal of American Chemical Society. Vol 60, 1938, pp 309-319.

Bruno, J., Cera, E., Grivé, M., Eklund, U-B., Eriksen, T. "Experimental determination and chemical modelling of radiolytic processes at the spent fuel/water interface." SKB Technical Report SKB TR-99-26, 1999, pp. 55.

Casas, I., Giménez, J., Martí, V., Torrero, M.E., de Pablo, J. "Kinetic studies of unirradiated UO₂ dissolution under oxidizing conditions in batch and flow experiments". Radiochimica Acta. Vol. 66/67, 1994, pp. 23-27.

Cera E., Merino, J., Bruno, J. "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, 2000, pp. 110.

Christl, I., Kretschmar, R. "Competitive sorption of copper and lead at the oxide-water interface: Implications for surface site density." Geochimica et Cosmochimica Acta. Vol. 63 (19/20), 1999, pp. 2929-2938.

Davis, J.A., Kent, D.B. "Surface complexation modeling in aqueous geochemistry". In Review in Mineralogy: Mineral Water Interface Geochemistry, Ed. Hochella Jr, M.F., White, A.F. Mineralogical Society of America, Vol. 23 (5), 1990, pp. 177-260.

de Pablo, J., Casas, I., Jiménez, J., Molera, M., Rovira, M. "The oxidative dissolution mechanism of uranium dioxide. I. The effect of temperature in hydrogen carbonate medium" *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 63(19/20), 1999, pp 3097-3103.

Estocolmo. "Some Laboratory Methods". Royal Institute of Technology, Department of Inorganic Chemistry, 1969.

Forsgren, G. "Development of a method for identification of the oxidation state of uranium oxide surfaces in aqueous media". Examensarbete TRITA-OKK-1022, 1988.

Gran, G. "Determination of the equivalence point in potentiometric titrations. Part II." International Congress on Analytical Chemistry, Vol. 77, 1952, pp 661-671.

Gran, G. "Determination of the equivalent point in potentiometric titrations" *Acta Chemica Scandinavica*, Vol. 4, 1950, pp. 559-577.

Grenthe, I., Fuger, J., Konings, R.J.M., Lemire, R.J., Muller, A.B., Nguyen-Trung, C., Wanner H. "Chemical Thermodynamics Vol.1. Chemical Thermodynamics of Uranium". Eds. Wanner, H. and Forest, I. OECD-NEA. Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam, 1992, pp. 715.

Guillaumont, R., Fanghänel, T., Neck, V., Fuger, J., Palmer, D.A., Grenthe, I., Rand, M.H. "Update on the Chemical Thermodynamics of Uranium, Neptunium, Plutonium, Americium and Technetium." Eds. Mompean, F.J., Illemassene, M., Doménech-Orti, C., Ben Said, K. OECD-NEA. Elsevier B.V., Amsterdam, 2003, pp. 919.

Herbelin, A.L., Westall, J.C. "FITEQL: a program for the determination of chemical equilibrium constants from experimental data". Report 96-01, Oregon State University, 1996.

Huertas, F.J., Chou, L., Wollast, R. "Mechanism of Kaolinite dissolution at room temperature and pressure: Part 1. Surface speciation." *Geochimica et Cosmochimica Acta* Vol. 62, 1998, pp. 417-431.

Liger, E., Charlet, L., Van Cappellen, P. "Surface catalysis of uranium (VI) reduction by iron (II)." *Geochimica et Cosmochimica Acta*. Vol. 63 (19/20), 1999, pp. 2939-2955.

Lu, W., Smith, E.H. "Modeling potentiometric titration behaviour of glauconite." *Geochimica et Cosmochimica Acta*. Vol. 60, 1996, pp. 3363-3373.

Olsson, M., Jakobsson, A.M., Albinsson, Y. "Surface charge densities of two actinide(IV) oxides: UO_2 and ThO_2 ." *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 256, 2002, pp. 256-261.

Parks, G.A. "The isoelectric points of solid oxides, solid hydroxides, and aqueous hydroxo complex systems" *Chemical Reviews*, Vol. 65, 1965, pp. 177-198.

Petit, G.S., Kienberger, C.A. "Preparation of stoichiometric U_3O_8 ." *Analytica Chimica Acta*. Vol. 25 (1), 1961, pp. 579-586.

Pokrovsky, O.S., Schott, J., Thomas, F. "Dolomite surface speciation and reactivity in aquatic systems." *Geochimica et Cosmochimica Acta*. Vol. 63 (19/20), 1999, pp. 3133-3143.

Ridley, M.K., Machesky, M.L., Wesolowski, D.J., Palmer, D.A. "Calcium adsorption at the rutile-water interface: A potentiometric study in NaCl media to 250 °C." *Geochimica et Cosmochimica Acta*. Vol. 63(19/20), 1999, pp. 3087-3096.

Rossoti, H. "The study of ionic equilibria: an introduction". Longman Group Limited, 1978. pp 194. London.

Sánchez, F.J. "Diseño y construcción de un sistema automatizado de análisis electroquímico potenciométrico-culombimétrico en entorno Labview". Proyecto fin de carrera. 1999. ETSEIB-UPC.

Sinitsyn, V.A., Aja, S.U., Kulik, D.A., Wood S.A. "Acid-base surface chemistry and sorption of some lanthanides on K^+ -saturated Marblehead illite:l. Results of an experimental investigation." *Geochimica et Cosmochimica Acta*. Vol. 64, 2000, pp. 185-194.

Stumm, W. "Chemistry of the Solid-Water Interface: processes at the mineral-water and particle-water interface in natural systems". Wiley. 1992. pp.428. New York.

Sverjensky, A., Sahai, N. "Theoretical prediction of single-site surface-protonation equilibrium constants for oxides and silicates in water." *Geochimica et Cosmochimica Acta*. Vol. 60, 1996, pp. 3773-2797.

Torrero, M.E., Baraj, E., de Pablo, J., Jiménez, J., Casas, I. "Kinetics of corrosion and dissolution of uranium dioxide as a function of pH" *International Journal of Chemical Kinetics*, Vol. 29, 1997, pp 261-267.

Wanner, H., Albinsson, Y., Karnland, O., Wieland, E., Wersin, P., Charlet, L. "The acid/base chemistry of montmorillonite" *Radiochimica Acta*. Vol. 66/67, 1994, pp. 157-162.

Yucca Mountain Project "Waste Form Degradation Process Model Report". TDR-WIS-MD-000001, Rev. 00-ICN.01, 2000.