

CAPÍTULO 5. EFECTO DEL OXÍGENO EN MEDIO CARBONATO EN LA DISOLUCIÓN OXIDATIVA DEL UO₂

5.1. Introducción	101
Efecto de la presión de oxígeno	102
Efecto del pH	102
Efecto de los carbonatos	104
Efecto de la temperatura	106
Efecto de la oxidación inicial del sólido	106
Mecanismo de alteración oxidativa por acción del oxígeno	107
5.2. Estudios cinéticos de la disolución oxidativa del UO₂ en medio carbonato.	109
5.2.1. Materiales	110
5.2.2. Metodología experimental	110
5.2.3. Resultados	112
Funcionamiento del sensor de oxígeno tipo clark	113
Determinación del consumo de oxígeno por parte del electrodo	114
Cinética de disolución del UO ₂ no irradiado	115
Efecto de la concentración de bicarbonato	117
Efecto de la presión parcial de oxígeno a una concentración de 10 ⁻² mol·dm ⁻³ en bicarbonato	119
5.3. Evolución de la superficie de UO₂ mediante Microscopía de Fuerza (SFM).	121
5.3.1. Materiales	122
5.3.2. Metodología experimental	123
5.3.3. Resultados y discusión	124
Análisis de la disolución	124
Análisis mediante SFM	125
Análisis de la rugosidad	126
Análisis de la sección o perfil topográfico	128
5.4. Conclusiones	130
5.5. Referencias	131

5.1. Introducción

En la introducción de esta tesis se ha comentado que la radiólisis producida en el agua subterránea, de carácter reductor, conllevará la aparición de condiciones oxidantes en la superficie del combustible gastado. Las principales especies moleculares responsables de esta alteración oxidativa son el peróxido de hidrógeno y el oxígeno, siendo éste último el factor estudiado en el presente capítulo.

Mientras que los estudios realizados con peróxido de hidrógeno son escasos, los estudios realizados con oxígeno como oxidante son bastante numerosos, habiéndose realizado bajo estas condiciones estudios de lixiviación o de disolución de CG así como de UO₂ no irradiado, de uraninitas (UO_{2+x}) y de SIMFUEL.

Estos estudios se han realizado tanto en reactores estáticos como dinámicos. Aunque en ambos sistemas se estudia la evolución frente al tiempo, ésta sólo es importante en los reactores estáticos, porque en los experimentos realizados con reactores dinámicos se determina la velocidad a partir de la concentración del estado estacionario.

La principal ventaja de estos reactores dinámicos para la determinación de velocidades es debida a que las fases más solubles se eliminan durante las primeras horas de experimentación, y si se ha seleccionado correctamente el caudal, se evita la precipitación de fases secundarias, por lo que la velocidad determinada corresponde a la fase de estudio. [Casas et al., 1994]

De los experimentos realizados mediante un reactor operando en estático cabe destacar los estudios de Barner et al., (1986), de Wilson, (1990), de Forsyth y Werme, (1992) y el de Serrano et al., (1997) realizados con CG. Con UO₂ no irradiado encontramos los estudios de Ollila, (1997 y 1999); Quiñones et al., (1998), Shoesmith et al., (1992); Casas et al., (1994) y Giménez et al., (2003).

Los estudios realizados mediante reactores en dinámico son más escasos. Los principales estudios a destacar son los de Gray y Wilson (1992, 1995) realizados con CG, y los de Bruno et al., (1991), Torrero et al., 1997, dePablo et al. (1999) y el de Casas et al., (1994), realizados con UO₂ no irradiado.

En estos trabajos los principales parámetros estudiados han sido el efecto de la presión parcial de oxígeno, el efecto del pH, el efecto de la temperatura y la presencia de agentes complejantes, principalmente carbonatos y cloruros en la velocidad de disolución o de alteración de las distintas fases sólidas (CG, UO₂, uraninitas o SIMFUEL).

A continuación se resumirán las principales conclusiones para cada uno de estos parámetros en los estudios en que se ha utilizado el oxígeno como agente oxidante.

Efecto de la presión de oxígeno

Según las predicciones realizadas para los modelos de alteración de la matriz comentados anteriormente, la concentración de oxígeno generada por la radiólisis del agua en el seno del repositorio se situará en torno a los 10^{-7} mol dm^{-3} . [Christensen et al., 1994; Quiñones et al., 2000; Cera et al., 2000]. No obstante, debido a la posible intrusión de oxígeno durante la fase de construcción del repositorio esta concentración podría ser más elevada.

Los principales trabajos en que se ha estudiado el efecto de la presión de oxígeno en la velocidad de disolución son los trabajos de Gray y Wilson, (1995), Torrero et al., (1997), Grandstaff, (1976), Shoesmith y Sunder, (1991), Casas et al., (1993), Casas et al., (1994), Hocking et al., (1994).

Todos estos trabajos coinciden en que el orden parcial de la reacción de oxidación del uranio por parte del oxígeno respecto a la presión parcial de oxígeno varía entre 0.3 y 1 según la concentración de oxígeno utilizada, siendo más próxima a 1 a medida que esta concentración es más pequeña.

Esta variación del orden de reacción con la concentración de oxígeno puede ser debida a que a bajas concentraciones el proceso que controla la velocidad de oxidación es la adsorción de la molécula de oxígeno a la superficie y en ese caso la dependencia es lineal. [Stumm, 1981] Por otro lado, a partir de una cierta concentración, la superficie se encuentra completamente saturada en oxígeno y por tanto la velocidad no depende linealmente de la concentración de oxígeno. En este caso el proceso pasa a estar controlado por un mecanismo de reacción superficial. [Shoesmith, 2000]

Según las estimaciones realizadas mediante métodos electroquímicos, Shoesmith et al. (1992) proponen que la disolución del CG deja de ser oxidativa y pasa a estar controlada por la solubilidad de la matriz a concentraciones de oxígeno inferiores a 10^{-8} mol· dm^{-3} .

Efecto del pH

El pH influye en el mecanismo de disolución del óxido de uranio. Así, a un pH suficientemente ácido, la formación de complejos entre el U(VI) y los protones induce la disolución de la capa oxidada, produciéndose un aumento de la velocidad de disolución al disminuir el pH, mientras que a pH básicos la disolución de la capa oxidada vendrá promovida por los hidróxidos o los carbonatos presentes en el sistema.

Entre los trabajos en los que se estudia el efecto del pH combinado con la presión parcial de oxígeno es de destacar el de Torrero et al, 1997, cuyos resultados se muestran en la Figura 5.1.

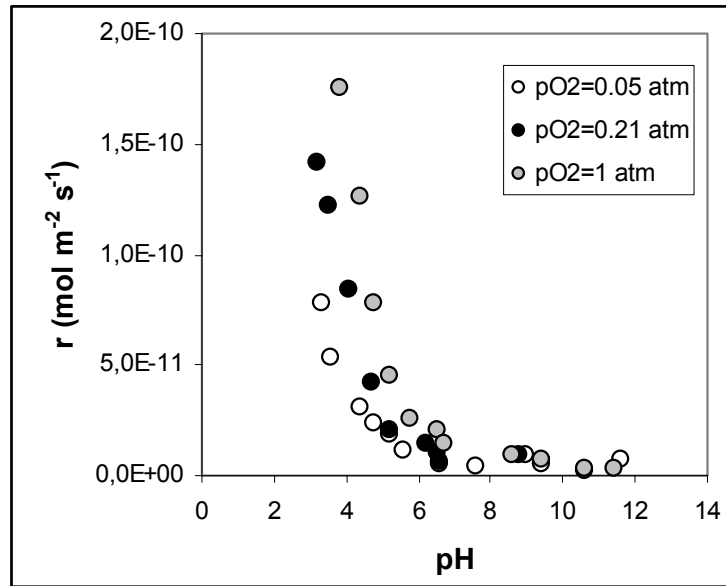


Figura 5.1. Velocidades de disolución del UO₂ no irradiado en función del pH. Reproducido de Torrero et al, 1997.

En la Figura 5.1 se observa que a partir de pH ~ 6 la velocidad de disolución aumenta al disminuir el pH, mientras que la velocidad pasa a ser mucho menos dependiente tanto del pH como de la presión parcial de oxígeno a pH superiores a 6. Basándose en estos resultados, los autores proponen la siguiente ecuación empírica de velocidad, válida en el intervalo de pH 3-6.7. Ecuación 5.1.

$$(Ec. 5.1.) \quad r(\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}) = 3.5(\pm 0.8) \cdot 10^{-8} \times [\text{H}^+]^{0.37 \pm 0.01} \times [\text{O}_2]^{0.31 \pm 0.02}$$

En el mismo trabajo se observó mediante XPS que la superficie al final de los experimentos realizados a pH ácido correspondía a una estequiometría de UO_{2.0}, mientras que en los experimentos a pH básico esta superficie era cercana a UO_{2.25}. Este comportamiento se explicó asumiendo que los protones impiden la formación de una capa oxidada, donde todo el uranio que se oxida pasa inmediatamente a la disolución.

En la Figura 5.2 se muestran algunos de las velocidades de disolución resultados publicados en la bibliografía en función del pH en ausencia de carbonatos obtenidos a una presión parcial de oxígeno de 0.2 atmósferas, en que se observa un comportamiento similar al reportado en el trabajo de Torrero et al. (1997). El trabajo de Shoemith et al. está realizado con combustible del tipo CANDU, el de Eriksen con CG y el resto con UO₂.

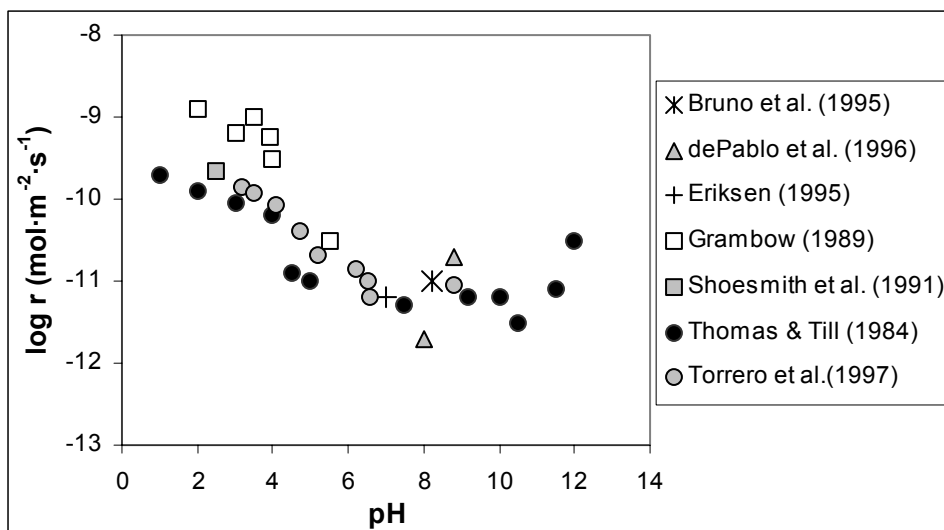


Figura 5.2. Velocidades de disolución en función del pH en ausencia de carbonatos obtenidos a una P_{O_2} de 0.2 atm.

Efecto de los carbonatos

El ión carbonato es el principal agente complejante presente en las aguas subterráneas de un entorno granítico, y consecuentemente, su efecto en la lixiviación ha sido un factor muy estudiado en la bibliografía. En los trabajos recopilados se ha estudiado tanto el efecto de la concentración total de carbonatos como la relación hidrogenocarbonato/carbonato. Hay que señalar que los resultados obtenidos no siempre han sido congruentes.

Así, mientras que Schortman y DeSea, (1958) encuentran que la velocidad de disolución depende de la concentración total de carbonatos, pero no de la relación HCO_3^-/CO_3^{2-} , Thomas y Till, (1984) encuentran que la especie que realmente favorece la disolución del uranio es el bicarbonato y consecuentemente esta relación sí que influye en la velocidad de disolución. Esta influencia del bicarbonato también ha sido observada en el trabajo de Hiskey, (1980), en que utilizó peróxido de hidrógeno como oxidante.

Al igual que ocurre con los protones, la formación de complejos estables entre el U(VI) y los carbonatos favorece la disolución del uranio. No obstante, según Thomas y Till, (1984), el efecto de los carbonatos desaparece al trabajar con concentraciones inferiores a $10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ en bicarbonato.

Según la concentración de carbonatos presente en el sistema, Shoesmith, (2000) propone distintos mecanismos de alteración, así:

- En ausencia de carbonato. Se pueden formar fases secundarias que bloquearían el proceso de disolución.

- Bajas concentraciones ($\leq 10^{-3}$ mol·dm⁻³). En este rango el carbonato es capaz de aumentar la solubilidad del UO₂²⁺, previniendo la formación de fases secundarias.
- Concentraciones intermedias (entre 10^{-3} y 10^{-1} mol·dm⁻³). El carbonato está implicado cinéticamente, a través de la formación de intermedios superficiales que aumentan la velocidad de disolución.
- Concentraciones elevadas. La formación de carbonatos de uranio precipitados en la superficie del UO₂ puede hacer disminuir la velocidad de disolución.

En el mismo artículo se concluye que, en base a los datos electroquímicos, el carbonato no está implicado en la oxidación inicial del UO₂ hasta UO_{2.33}. Esta observación concuerda con el trabajo de Posey-Dowty et al., (1987), donde no observaron un efecto cinético del carbonato, sino que éste solamente influye en el valor de la concentración de saturación del uranio.

En la Figura 5.3 se muestran las velocidades publicadas en la bibliografía en función de la concentración de carbonatos. A excepción del trabajo de García-Serrano obtenido a P_{O₂} = 0.1 atm, los otros resultados están obtenidos a una P_{O₂} = 0.2 atm. Estos experimentos están realizados utilizando como fase sólida uraninita en el trabajo de Grandstaff, SIMFUEL, en el de Bruno et al. y el de García-Serrano et al., con combustible gastado en los de Gray y colaboradores, el de Röllin et al., y el de Shoemsmith et al., con combustible del tipo CANDU, y finalmente con UO₂ el de dePablo et al. y los de Grambow y colaboradores.

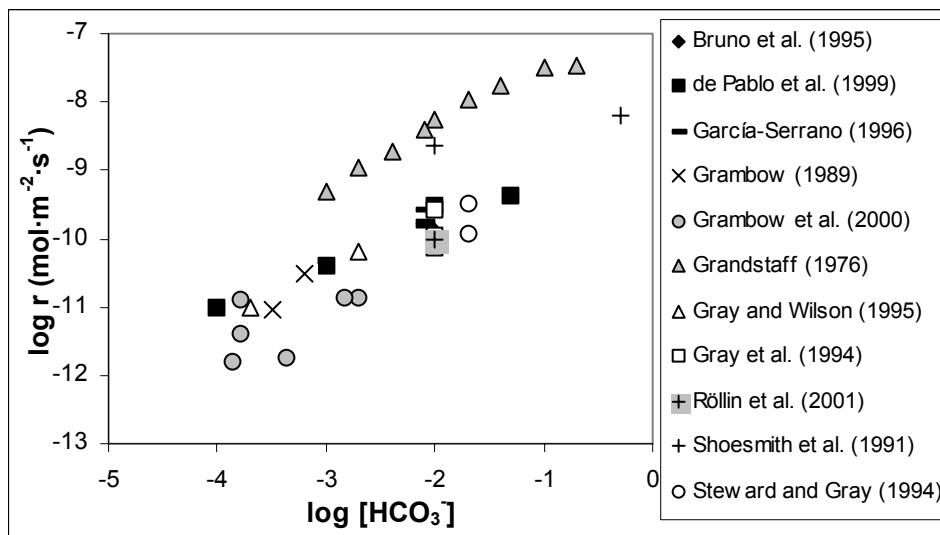


Figura 5.3. Velocidades de disolución en función de la concentración de carbonatos a una concentración de oxígeno de 0.2 atm (García-Serrano a 0.1 atm de oxígeno).

Como se ha comentado anteriormente, todos los resultados muestran un aumento en la velocidad de disolución al aumentar la concentración de carbonatos, con un orden parcial de reacción respecto la concentración de bicarbonatos entre 0.5 y 1.

Se observa que las velocidades encontradas en el trabajo de Grandstaff son aproximadamente un orden de magnitud más elevadas que en los otros trabajos. Este hecho está atribuido al elevado grado de oxidación de las uraninitas utilizadas en ese trabajo.

Efecto de la temperatura

En todas las publicaciones se ha calculado la energía de activación suponiendo un comportamiento tipo Arrhenius, y, a excepción del trabajo de Thomas y Till, (1984), realizado entre 30 y 90 °C, un aumento de la temperatura se traduce en un aumento de la disolución.

Thomas y Till, (1984) encuentran que al trabajar en medio granítico la velocidad disminuye al aumentar la temperatura. Según ellos esto es debido a la precipitación de fases como el NaUO_3 o el $\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7$, cuya formación se ve favorecida a elevada temperatura y alcalinidad.

En la revisión de los datos de la bibliografía, Shoesmith, (2000), agrupa los resultados en dos bloques, dependiendo de si en el sistema se encuentra presente algún agente complejante o no.

Así, en presencia de una concentración suficiente de agente complejante, ya sean protones o carbonatos, la E_a se sitúa en el rango de 40-70 $\text{KJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ mientras que, en soluciones sin éstos agentes, la E_a es más baja, del rango de 29-34 $\text{KJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, probablemente debido a que la precipitación de alguna fase secundaria inhibe el proceso de disolución.

Efecto de la oxidación inicial del sólido

Considerando que la solubilidad de los óxidos de uranio (VI) es mucho más elevada que los de uranio (IV), la presencia de fases oxidadas en la superficie debería conllevar un aumento en la velocidad de disolución, tal como se observa en los trabajos de Ollila, (1998) y de Johnson, (1988).

Estos resultados también han sido observado por Serrano, (2000) al estudiar liberación de uranio en combustible gastado del tipo LWR y del tipo MOX en función del grado de preoxidación inicial por efecto de la temperatura, a 250 °C. Encontró que se producía un aumento en la liberación de uranio en solución al aumentar el grado de oxidación inicial del espécimen a estudio.

En cambio, Gray, (1998) no observó diferencia alguna al estudiar la cinética de disolución de tres especímenes de CG que habían sido preoxidados de forma distinta.

Igualmente, Grandstaff tampoco observó ningún efecto al utilizar uraninitas con distinto grado de oxidación inicial. Posiblemente en este caso, el elevado grado de oxidación de todas las muestras enmascare el resultado, ya que si observamos el trabajo de Serrano, no observa prácticamente ninguna diferencia entre las dos muestras más oxidadas.

Más recientemente Shoesmith [Shoesmith, 2000], en una amplia revisión acerca de los procesos de corrosión del combustible en condiciones del repositorio, concluye que la existencia de una fase inicial oxidada no comporta un aumento en la velocidad intrínseca de disolución del combustible. No obstante, la existencia de una cierta oxidación inicial sí que puede provocar un aumento del área superficial disponible y por tanto, producirá un aumento en la velocidad de disolución del uranio.

En base a todos estos resultados, se hallan descritos en la bibliografía distintos mecanismos que intentan explicar el proceso de disolución oxidativa por parte del oxígeno.

Mecanismo de alteración oxidativa por acción del oxígeno

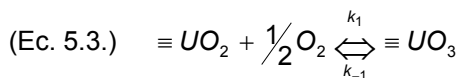
A partir de los distintos resultados experimentales, se ha podido encontrar en la bibliografía una ecuación experimental que relaciona la velocidad de disolución con el pH, la presión parcial de oxígeno y con la concentración de bicarbonatos. Ecuación 5.2, reproducida de Casas et al., (1998).

$$(Ec. 5.2.) \quad r \text{ (mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}\text{)} = 3.5 \cdot 10^{-8} [\text{H}^+]^{0.37} [\text{O}_{2(\text{ac})}]^{0.31} + 6.0 \cdot 10^{-9} [\text{HCO}_3^-]^{0.58} [\text{O}_{2(\text{ac})}]^{0.31}$$

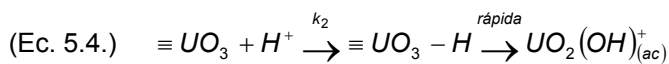
Posteriormente, el grupo de dePablo y colaboradores ha propuesto mecanismos de disolución oxidativa para el dióxido de uranio no irradiado en ausencia y en presencia de carbonatos.

El mecanismo propuesto en ausencia de carbonatos se puede dividir en tres pasos: [dePablo et al., 2003]

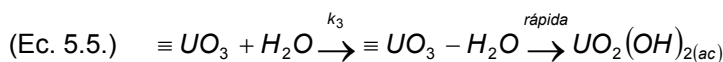
Paso 1: Oxidación inicial de la superficie del sólido. (Ecuación 5.3.)



Paso 2a: A pH ácido, coordinación superficial con el H⁺ y posterior disolución del complejo en el paso 3. (Ecuación 5.4.)



Paso 2b: A pH neutro, coordinación superficial con el H₂O y posterior disolución del complejo en el paso 3. (Ecuación 5.5.)



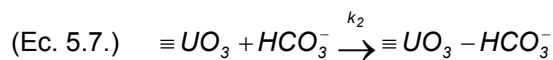
Basándose en este mecanismo y aplicando el principio del estado de transición, los autores dedujeron la siguiente ecuación de velocidad. (Ecuación 5.6.)

$$(Ec. 5.6.) \quad r = \frac{k_1 \times [O_2] \times [> UO_2]_{tot} \times (k_3 + k_2 \times [H^+])}{k_{-1} + k_3 + k_2 \times [H^+] + k_1 \times [O_2]}$$

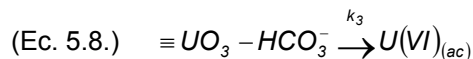
Ecuación 5.6. Velocidad de disolución del UO_2 en función del pH y de la presión de oxígeno. [de Pablo et al., 2003]

En el segundo caso, cuando se considera la presencia de carbonatos, de Pablo et al., (1999) suponen que el mecanismo de oxidación será parecido, por lo que mantienen la oxidación inicial de la superficie del primer paso y cambian los otros dos pasos por:

Paso 2: Coordinación superficial al ión bicarbonato (Ecuación 5.7.)



Paso 3: Disolución del complejo superficial (Ecuación 5.8.)



Este mecanismo conduce a la siguiente ecuación general de velocidad. (Ecuación 5.9.)

$$(Ec. 5.9.) \quad r = \frac{k_1 \times k_2 \times [> UO_2]_{tot} \times [O_2] \times [HCO_3^-]}{k_{-1} + k_2 \times [HCO_3^-] + k_1 \times [O_2]}$$

En la ecuación 5.9. se muestra la ley de velocidad de disolución del UO_2 sin irradiar en función de la presión parcial de oxígeno y de la concentración de carbonatos. Reproducido de de Pablo et al., (1999).

Estos dos mecanismos permiten explicar una buena parte de los resultados publicados ya que, dependiendo de las condiciones, el orden de reacción tanto para la concentración de bicarbonatos como para la de oxígeno puede variar desde cero hasta la unidad.

En la Figura 5.4 se muestra el ajuste del modelo junto con los resultados encontrados en la bibliografía en medio carbonato mostrados en la Figura 5.3. No se han incluido los resultados obtenidos por Grandstaff, por las discrepancias comentadas anteriormente.

En base a todos estos resultados podemos concluir que el mecanismo de disolución oxidativa del CG debido al oxígeno está bien comprendido y cuantificado, incluyendo su interrelación con la presencia de carbonatos.

No obstante, hay que señalar que estos modelos comentados están desarrollados para el proceso de disolución de la matriz de UO_2 , pero de cara a la implementación en los modelos de

alteración de la matriz del CG es necesario determinar experimentalmente las velocidades de oxidación y de disolución por separado, que son el principal objetivo de este capítulo.

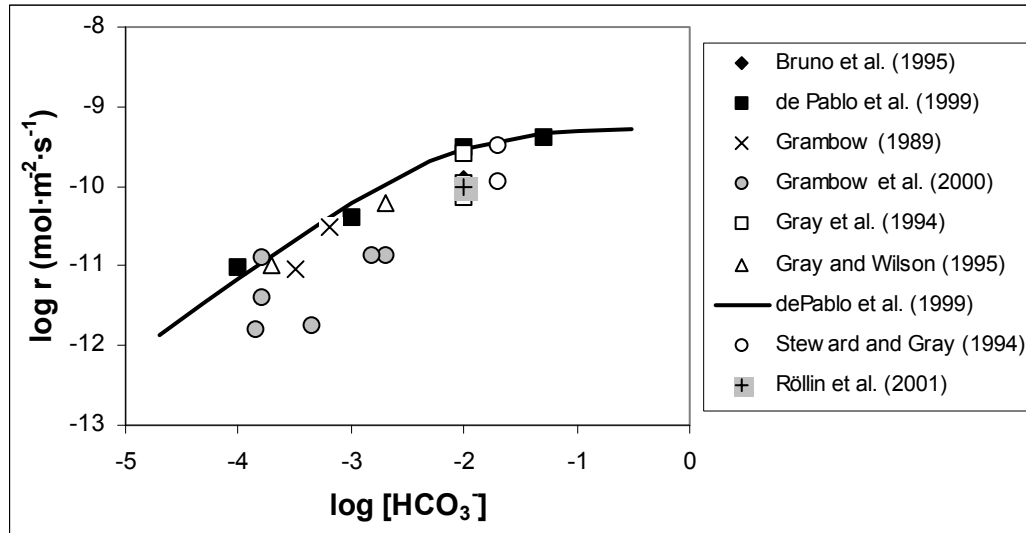


Figura 5.4. Comparación del modelo con los resultados obtenidos en la bibliografía a presión parcial de oxígeno de 0.2 atmósferas en función de la concentración de bicarbonatos.

En la actualidad las constantes para el proceso de oxidación implementadas en el modelo de alteración, Cera et al., (2000), están obtenidas a partir del modelo de disolución del UO₂ en medio oxígeno en presencia de carbonatos propuesto en el trabajo de de Pablo et al., (1999) en que el ajuste está realizado a partir de velocidades de disolución, sin que se haya medido experimentalmente la velocidad del proceso de oxidación.

Además, tal como se recoge en la revisión realizada por Shoosmith, (2000) se considera que en medio ácido o en presencia de carbonatos la velocidad de disolución es muy superior a la de oxidación y por tanto, se asume que en esas condiciones las velocidades de disolución determinadas a partir de las medidas de U(VI) en solución equivalen a las velocidades de oxidación del UO₂ o del CG, pero sin que se hayan determinado experimentalmente las velocidades correspondientes a ambos procesos por separado.

Por todo esto, en el presente trabajo se estudiará la alteración oxidativa del UO₂ en medio carbonato siguiendo la evolución de la concentración tanto del uranio como del oxígeno en solución. El primero como indicativo del proceso de disolución, mientras que el segundo permitirá calcular la velocidad del proceso de oxidación.

5.2. Estudios cinéticos de la disolución oxidativa del UO₂ en medio carbonato.

El principal objetivo de estos experimentos ha sido determinar la velocidad de oxidación y de disolución del UO₂ no irradiado por separado, estudiando tanto el efecto de la concentración de carbonatos (entre 10^{-4} y $5 \cdot 10^{-2}$ mol·dm⁻³) como la influencia de la presión parcial de oxígeno (al 1.8 %, 10 % y al 21 %).

5.2.1. Materiales

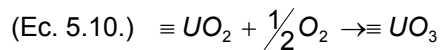
Se han utilizado 2.6 gramos de un UO₂ no irradiado, suministrado por Enusa, molturado y tamizado entre 10 y 50 micras, con un área superficial específica de $0.098 \pm 0.006 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ determinada mediante el método de BET.

En todos los experimentos la fuerza iónica se ajustó a $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ mediante la preparación de disoluciones, mezclas de NaClO₄ y NaHCO₃, variando la concentración de bicarbonato entre 10^{-4} y $5 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$.

El efecto de la concentración de oxígeno se ha estudiado a tres presiones parciales de oxígeno, 1.8 %, 10 % y 21 %, saturando la solución lixivante con las correspondientes mezclas de oxígeno en nitrógeno suministradas por Air Liquide. Para minimizar las interferencias causadas por el oxígeno atmosférico, las series al 1.8 y al 10 % se han realizado en el interior de una cámara de guantes bajo atmósfera saturada en las mismas condiciones que el experimento.

5.2.2. Metodología experimental

Se ha utilizado un reactor en estático con el objetivo de poder seguir en función del tiempo de reacción tanto la evolución de la concentración de uranio como la de oxígeno en solución. La velocidad de disolución se ha determinado a partir de la concentración de uranio frente al tiempo, mientras que la velocidad de oxidación se ha determinado a partir de la evolución de la concentración de oxígeno considerando la siguiente reacción global, ecuación 5.10.



La velocidad de oxidación del uranio a partir de la evolución de la concentración de oxígeno calculada de esta manera será correcta siempre que no existan reacciones paralelas que consuman oxígeno. Como se discutirá en el apartado de resultados, esto ha implicado la necesidad de corregir el consumo de oxígeno causado por el sensor de oxígeno.

La velocidad se ha determinado a partir de la pendiente correspondiente a los primeros puntos de la curva concentración frente al tiempo según la ecuación 5.11.

$$\text{(Ec. 5.11.) } r(\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}) = \frac{\Delta C / \Delta t (\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}) \times V (\text{dm}^{-3})}{A_T (\text{m}^{-2})}$$

donde V es el volumen del reactor y A_T el área superficial total del UO₂.

Los experimentos se realizaron en un reactor de forma cilíndrica construido en metacrilato. Este reactor, mostrado en la Figura 5.5, fue diseñado específicamente para estos experimentos

con la particularidad que evita, incluso durante la toma de muestra, la presencia de fase gas, gracias a que es posible el ajuste del volumen.

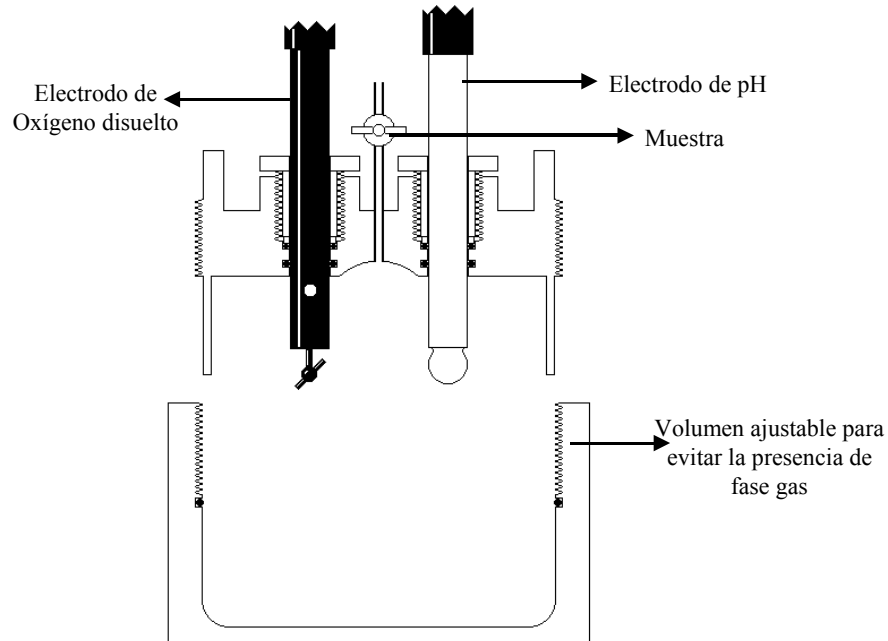


Figura 5.5. Reactor utilizado.

El sistema experimental, mostrado en la Figura 5.6, estaba formado por el reactor, conteniendo inicialmente 350 cm³ de solución, que estaba sumergido en un baño termostatzado a 25 ± 0.2 °C y los electrodos de medida del pH, la temperatura y la concentración de oxígeno. La solución se ha mantenido homogénea mediante el agitador del electrodo de oxígeno que, al estar suspendido, evita la interacción del sólido con el sistema de agitación. Para minimizar las interferencias en las medidas de los electrodos a consecuencia de las oscilaciones en el suministro eléctrico, todo el conjunto se conectó a través de un estabilizador de corriente de la casa Salicru, modelo PLC-2.

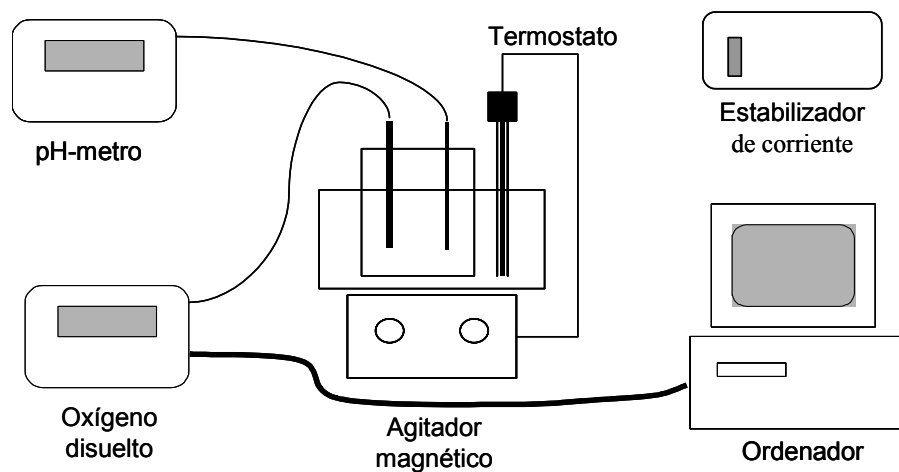


Figura 5.6. Esquema del dispositivo experimental.



Figura 5.7. Fotografía del dispositivo experimental.

En las dos series correspondientes a las mayores concentraciones de oxígeno ($P_{O_2} = 10\%$ y 21%), se monitorizaba continuamente el pH, la temperatura y la concentración de oxígeno disuelto en el interior del reactor mediante un pH-metro (Crison modelo Digital 517) y un detector de oxígeno disuelto (Orion modelo 850), que disponía de un electrodo polarimétrico del tipo Clark (Orion, referencia: 081010) que suministraba a su vez las medidas de temperatura en el interior del reactor.

En la serie realizada al 1.8% en oxígeno se ha monitorizado el pH en continuo pero, para minimizar el consumo de oxígeno por parte del electrodo, sólo se han realizado medidas puntuales de oxígeno.

Periódicamente se tomaban muestras para la determinación del U(VI) en solución mediante ICP-MS (Perkin-Elmer ELAN 6000).

En algunos de los experimentos se ha determinado la composición final de la superficie del sólido mediante Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos X (XPS) con un equipo VG Scientific Microlab MK II.

Antes de iniciar cada experimento se han eliminado las posibles fases oxidadas existentes mediante un lavado en medio ácido, con una solución de $HClO_4$ ajustada a $pH = 3$.

5.2.3. Resultados

En primer lugar se muestran los resultados obtenidos en ausencia de fase sólida para determinar el consumo de oxígeno por parte del electrodo en el sistema.

Funcionamiento del sensor de oxígeno tipo Clark

Para entender a qué es debido el consumo de oxígeno por parte del electrodo, a continuación se describe brevemente el funcionamiento del mismo.

Los electrodos polarimétricos del tipo Clark, mostrado en la Figura 5.8, están formados por una membrana orgánica que cubre un pequeño volumen de electrolito y dos electrodos metálicos. El oxígeno difunde a través de la membrana y es electroquímicamente reducido en el cátodo. El potencial existente entre el cátodo y el ánodo está ajustado a – 800 mV para que sólo se pueda reducir el oxígeno según la reacción mostrada en la ecuación 5.12.

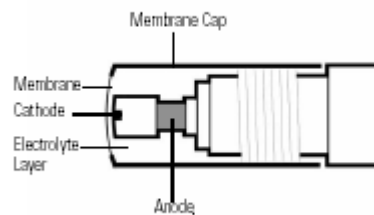
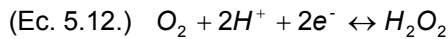


Figura 5.8. Detalle del electrodo tipo Clark para la determinación de oxígeno. [Orion, 2003]

El detector de oxígeno calcula la concentración de oxígeno disuelto a partir del potencial y la temperatura, medidos por el electrodo, y de la presión atmosférica y la salinidad, datos que se introducen manualmente en el equipo.

Otro aspecto que se tuvo en consideración es que el consumo de oxígeno alrededor de la membrana del electrodo provoca un déficit local en oxígeno respecto al resto de la solución. Este fenómeno ha de ser compensado por una velocidad de agitación lo suficientemente elevada, es decir, aquella en la que un aumento en la velocidad de agitación no se traduce en un aumento en la concentración determinada. Una vez escogida, se ha utilizado la misma velocidad de agitación en todos los experimentos. En estas condiciones, la concentración de oxígeno determinada en cada momento es representativa del valor real en solución.

Otra fuente de error es debida a la deriva del electrodo, por lo que ha sido estrictamente necesario realizar calibraciones frecuentemente. Esta calibración se realiza midiendo la concentración de oxígeno en el aire en una solución saturada con vapor de agua, que para nuestro electrodo corresponde al 101.7 % de saturación. En caso que se necesite medir concentraciones inferiores a 2 ppm, es necesario utilizar un segundo punto de calibración correspondiente al cero del equipo, que se realiza midiendo la concentración en una disolución con un agente lábil por el oxígeno. En nuestro caso se utilizó una solución al 20 % en tiosulfito de sodio.

Como ejemplo de la evolución de la concentración de oxígeno y de U(VI) en solución en nuestro sistema en la Figura 5.9 se muestra el perfil obtenido en el experimento realizado a una concentración de bicarbonato de $10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ y a una presión parcial de oxígeno del 10.4 %, calculada a partir de la ley de Henry.

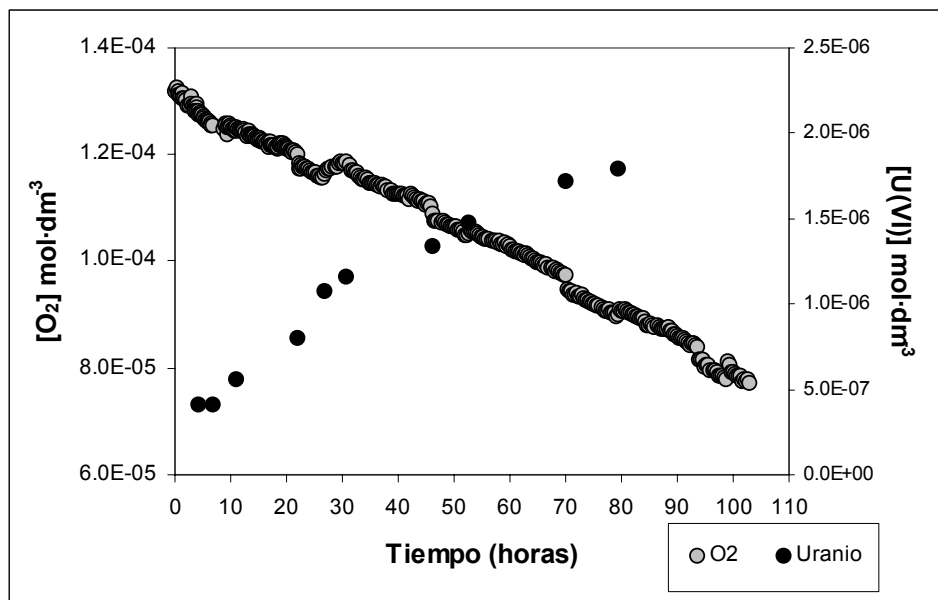


Figura 5.9. Evolución típica de la concentración de oxígeno y la temperatura respecto al tiempo. Valores correspondientes a $[\text{HCO}_3^-] = 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ y $P_{\text{O}_2} = 10 \%$.

Determinación del consumo de oxígeno por parte del electrodo

Se ha estudiado el consumo de oxígeno por parte del electrodo a las dos concentraciones de oxígeno en que se ha seguido la evolución de forma continua (10 y 21 %) y a distintas concentraciones de bicarbonato.

El fabricante no especifica esta característica para el modelo utilizado en el presente trabajo. No obstante, indican que uno de los parámetros críticos en el consumo de oxígeno es el tamaño del cátodo y que está relacionado con la velocidad mínima de agitación, que sí viene indicada en las especificaciones técnicas del electrodo.

Como el mismo fabricante sí que suministra ambas características para otros modelos, se puede estimar que el consumo de oxígeno por parte del electrodo utilizado ha de ser superior a los $0.06 \mu\text{g}\cdot\text{h}^{-1} (\text{mg}\cdot\text{l}^{-1})^{-1}$ del electrodo con referencia 083150A, pero netamente inferior a los $100 \mu\text{g}\cdot\text{h}^{-1} (\text{mg}\cdot\text{l}^{-1})^{-1}$ del electrodo con referencia 97-08, que es un electrodo polarimétrico pero que funciona conectado a un pH-metro y no a un medidor de oxígeno disuelto. [Orion, 2003]

En la Tabla 5.1 se detallan las condiciones experimentales y los resultados obtenidos, en los que se observa que la concentración inicial de oxígeno es más importante en el consumo por parte del electrodo que la concentración de bicarbonatos o el pH de la solución.

Tabla 5.1. Condiciones experimentales Consumo de oxígeno por parte del electrodo.

P _{O₂}	[HCO ₃ ⁻]	Consumo de oxígeno (μg·h ⁻¹) (mg·l ⁻¹) ⁻¹
10 %	10 ⁻⁴	1.37
10 %	10 ⁻²	1.45
21 %	10 ⁻³ pH = 8	0.82
aire	pH = 4	0.82

Para calcular la velocidad de oxidación se ha sustraído al valor de la pendiente calculada en los primeros puntos el valor de $5.6 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{h}^{-1}$ y de $4.7 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{h}^{-1}$ en los experimentos realizados al 21% y al 10 % en oxígeno respectivamente, valores correspondientes a las pendientes iniciales promedio de estos experimentos realizados sin fase sólida.

Estos valores están dentro del amplio intervalo comprendido entre el consumo de los modelos 97-08 y 08150A comentados anteriormente.

Cinética de disolución del UO₂ no irradiado

En la Tabla 5.2 se detallan las condiciones en las que se han realizado los diversos experimentos, así como si se realizaron o no medidas de XPS en el sólido al finalizar dichos experimentos.

Tabla 5.2. Condiciones experimentales de los experimentos realizados.

P _{O₂}	[HCO ₃ ⁻]	UO ₂ (g ⁻¹)	pH _{final}	XPS
1.8%	1.0E-04	2.68	5.7	si
1.8%	1.0E-03	2.64	8.2	
1.8%	5.0E-03	2.64	7.16	si
1.8%	1.0E-02	2.64	8.3	
1.8%	5.0E-02	2.64	8.7	
10%	1.0E-04	2.65	6.98	
10%	1.0E-03	2.65	7.42	si
10%	1.0E-02	2.56	7.93	si
21%	1.0E-04	2.68	6.56	si
21%	1.0E-03	2.68	7.29	
21%	1.0E-02	2.68	7.85	si
21%	5.0E-02	2.65	8.35	

Las velocidades determinadas tanto para el procesos de oxidación como para el de disolución se detallan en la Tabla 5.3. La presión parcial de oxígeno está calculada a partir de la medida experimental de la concentración de oxígeno en solución y la ley de Henry, ecuación 5.13.

$$(Ec. 5.13.) \quad [O_2] = P_{O_2} \times K_{H(O_2)}$$

donde $K_{H(O_2)} = 1.23 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{atm}^{-1} \cdot \text{dm}^{-3}$.

Tabla 5.3. Velocidades determinadas correspondientes al proceso de oxidación y al de disolución.

$[O_2]_{ac} \text{ (mol} \cdot \text{dm}^{-3})$ inicial	$\log [HCO_3^-]$	$\log r_{\text{oxidación}}$	$\log r_{\text{disolución}}$
$2.3 \cdot 10^{-5}$	-4.0	-9.69	
	-3.0	-9.44	
	-2.3	-9.55	-11.53
	-2.0	-9.42	-11.08
	-1.3	-9.42	-11.24
$1.3 \cdot 10^{-4}$	-4.0	-9.99	-11.51
	-3.0	-9.94	-11.10
	-2.0	-9.73	-10.29
$2.6 \cdot 10^{-4}$	-4.0	-9.68	-11.62
	-3.0	-9.60	-10.57
	-2.0	-9.36	-10.04
	-1.3	-9.18	-9.74

Para estudiar la coherencia de los resultados obtenidos, en la Figura 5.10 se comparan las velocidades de disolución determinadas a una presión parcial de oxígeno de 0.21 atmósferas con respecto a los publicados en la bibliografía, en función de la concentración de bicarbonatos.

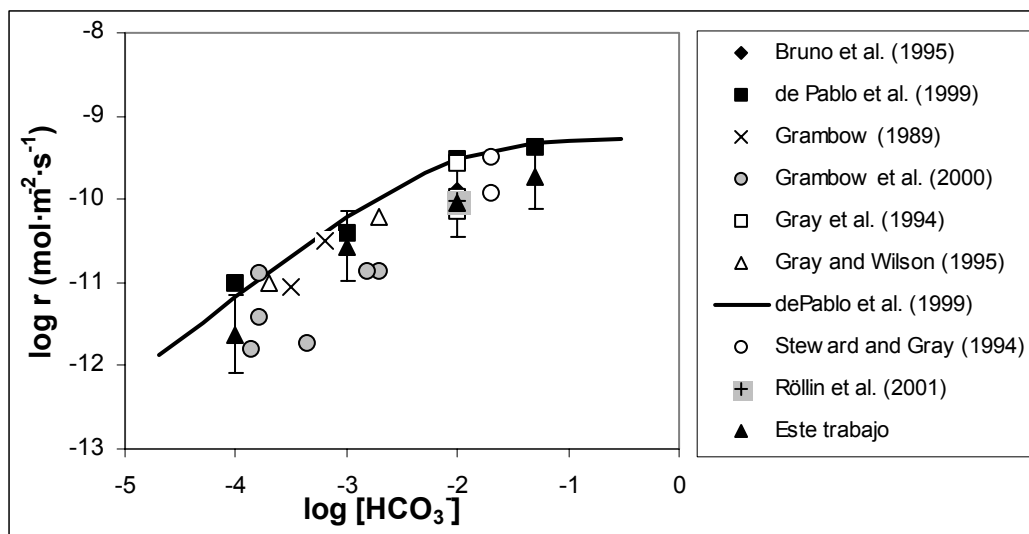


Figura 5.10. Comparación de las velocidades al 21 % de oxígeno con los datos publicados en la bibliografía en función de la concentración de bicarbonatos.

Como se puede observar en la Figura 5.10, las velocidades determinadas en este trabajo se encuentran dentro del rango de velocidades publicadas en la bibliografía, con lo que queda comprobado el buen comportamiento del sistema.

Efecto de la concentración de bicarbonato

De la Figura 5.11 a la Figura 5.13, se comparan las velocidades del proceso de oxidación con el de disolución en función de la concentración de bicarbonatos para una presión parcial de oxígeno del 1.8, 10 y del 21 % respectivamente.

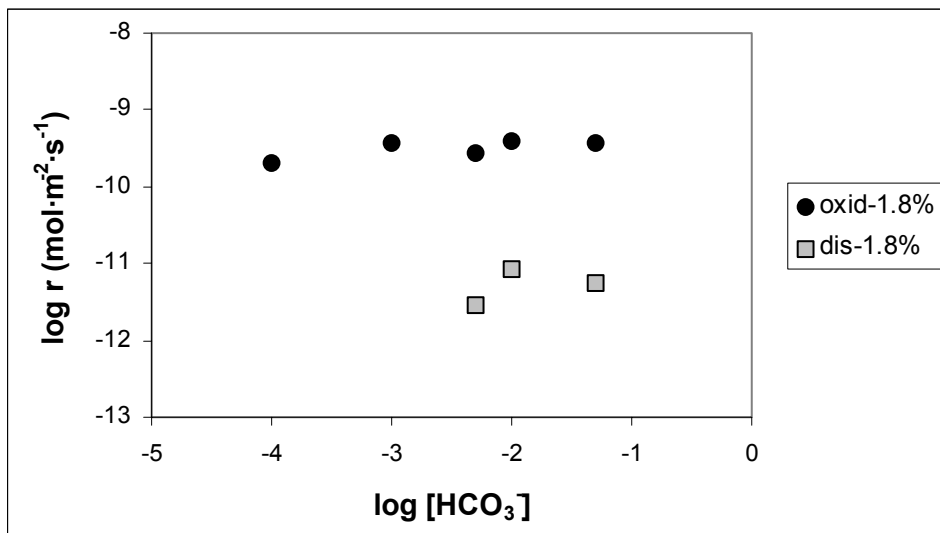


Figura 5.11. Comparación de las velocidades del proceso de oxidación y del de disolución obtenidas a una P_{O₂} del 1.8 %.

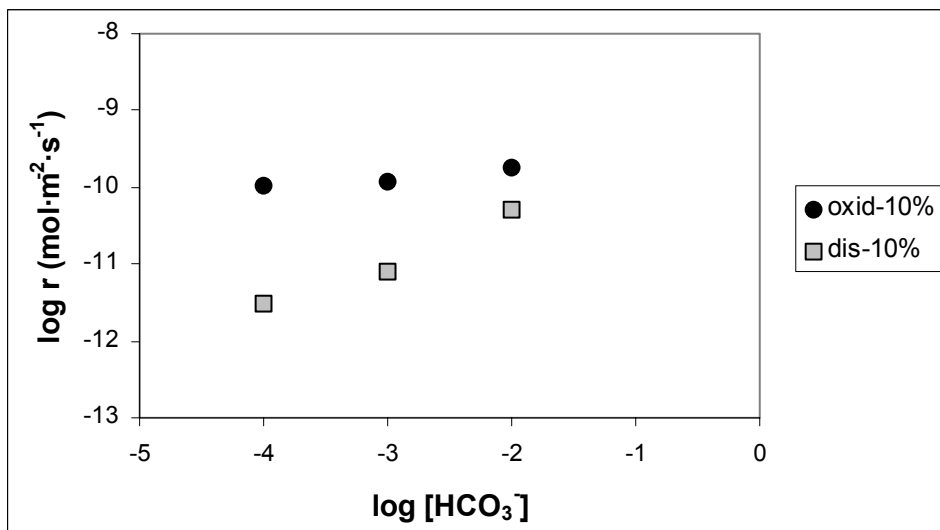


Figura 5.12. Comparación de las velocidades del proceso de oxidación y del de disolución obtenidas a una P_{O₂} del 10 %.

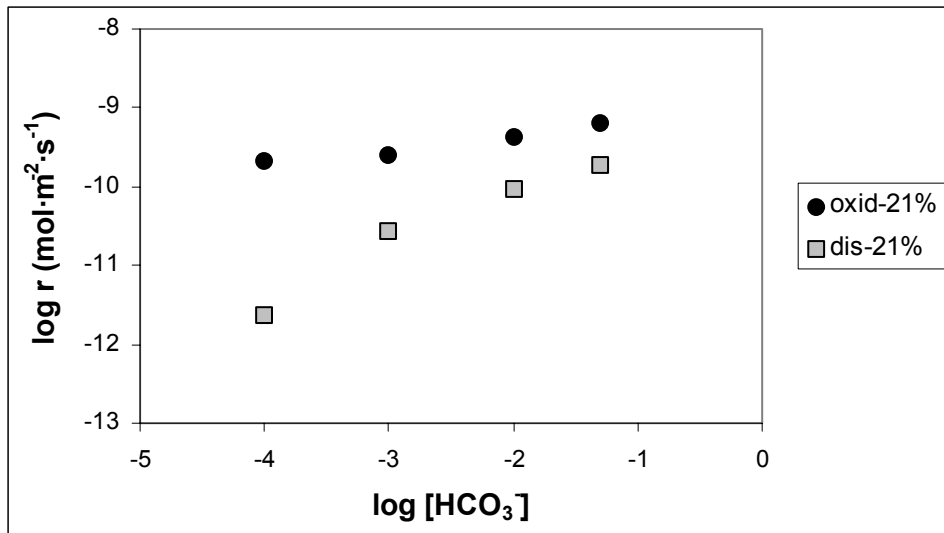


Figura 5.13. Comparación de las velocidades del proceso de oxidación y del de disolución obtenidas a una P_{O₂} del 21 %.

A partir de estos resultados se han obtenido las siguientes ecuaciones empíricas de velocidad, para el proceso de disolución, ecuaciones 5.14 y 5.15 y para el proceso de oxidación del UO₂, ecuaciones 5.16 y 5.17.

$$(Ec. 5.14.) \quad \log r_{disolución} (mol \cdot m^{-2} \cdot s^{-1}) = -(9.1 \pm 0.4) + (0.6 \pm 0.1) \times \log [HCO_3^-] \quad (P_{O_2} = 10\%)$$

$$(Ec. 5.15.) \quad \log r_{disolución} (mol \cdot m^{-2} \cdot s^{-1}) = -(8.7 \pm 0.3) + (0.7 \pm 0.1) \times \log [HCO_3^-] \quad (P_{O_2} = 21\%)$$

$$(Ec. 5.16.) \quad \log r_{oxidación} (mol \cdot m^{-2} \cdot s^{-1}) = -(9.5 \pm 0.1) + (0.12 \pm 0.04) \times \log [HCO_3^-] \quad (P_{O_2} = 10\%)$$

$$(Ec. 5.17.) \quad \log r_{oxidación} (mol \cdot m^{-2} \cdot s^{-1}) = -(9.0 \pm 0.1) + (0.19 \pm 0.03) \times \log [HCO_3^-] \quad (P_{O_2} = 21\%)$$

Los resultados mostrados en estas figuras indican que las velocidades de oxidación son prácticamente independientes de la concentración de bicarbonato. De hecho, como se observa en las ecuaciones 5.16 y 5.17, el orden parcial de la reacción de oxidación del UO₂ respecto a los bicarbonatos es de 0.1 y de 0.2 al 10 y al 21 % en oxígeno respectivamente.

Por el contrario, las velocidades de disolución aumentan tanto al aumentar la concentración de carbonato, donde el orden de reacción respecto los carbonatos es de 0.6 y 0.7 para la serie al 10 y al 21 % en oxígeno respectivamente, como al aumentar la concentración de oxígeno a una concentración de bicarbonato constante.

Efecto de la presión parcial de oxígeno a una concentración de $10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ en bicarbonato

En la Figura 5.14 se puede observar que para la concentración de $10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ en bicarbonato, la dependencia de la velocidad de disolución del UO₂ respecto a la concentración de oxígeno es prácticamente la unidad, según la ecuación 5.18.

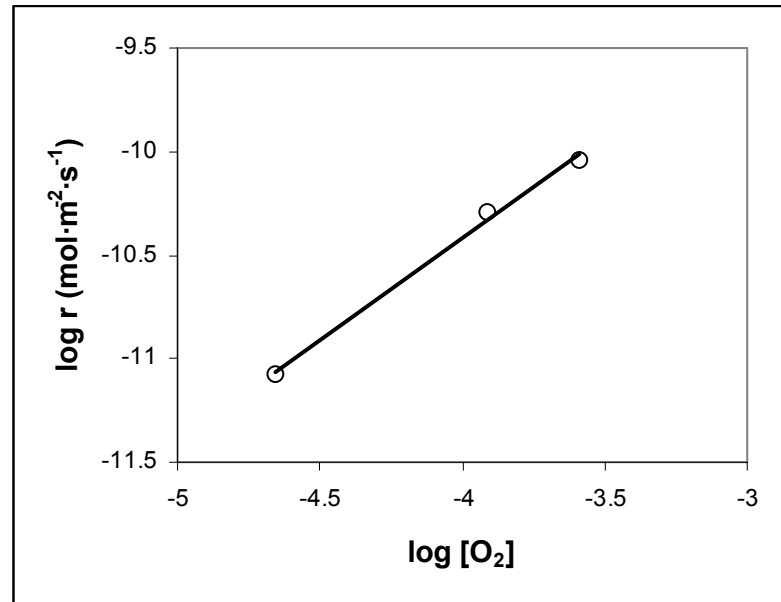


Figura 5.14. Velocidades de disolución en función de la presión parcial de oxígeno para la serie a $10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ en bicarbonato.

$$\text{(Ec. 5.18.) } \log r_{\text{dis}} (\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}) = -(6.5 \pm 0.3) + (0.98 \pm 0.07) \times \log [\text{O}_2] \text{ a } [\text{HCO}_3^-] = 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$$

Una dependencia lineal con el oxígeno es un indicativo de que el proceso que controla la velocidad de disolución es la oxidación inicial del UO₂, mientras que un orden fraccionario respecto al bicarbonato es indicativo, según la revisión de datos realizada por Grambow, 1989, de que la difusión del bicarbonato desde la solución a la superficie controla la velocidad. Sin embargo, este orden fraccionario según el modelo realizado por dePablo y colaboradores [de Pablo et al., 1999] indicaría simplemente que ambos procesos controlan simultáneamente la velocidad de disolución.

Este comportamiento concuerda con los resultados obtenidos por la mayoría de autores, en los que, como se ha indicado anteriormente, no se atribuye ningún efecto a los carbonatos en la oxidación inicial de la superficie del UO₂ a UO_{2,33} mientras que las dependencias respecto a la presión de oxígeno o la concentración de carbonatos varían entre 0 y 1.

Para estudiar si las diferencias encontradas entre la velocidad de oxidación y de disolución a bajas concentraciones de bicarbonato son debidas a que parte del U(IV) oxidado a U(VI) en la superficie permanece en ese estado sin ser transferido a la disolución, se ha realizado un

estudio de la composición superficial mediante Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos-X (XPS).

En la Figura 5.15 se muestran los espectros de XPS correspondientes al pico del U_{4f7/2}, mientras que en la Tabla 5.4 se muestra la proporción de U(IV) presente en la superficie calculado a partir de la deconvolución del pico según el procedimiento descrito en el capítulo 3 de la presente tesis.

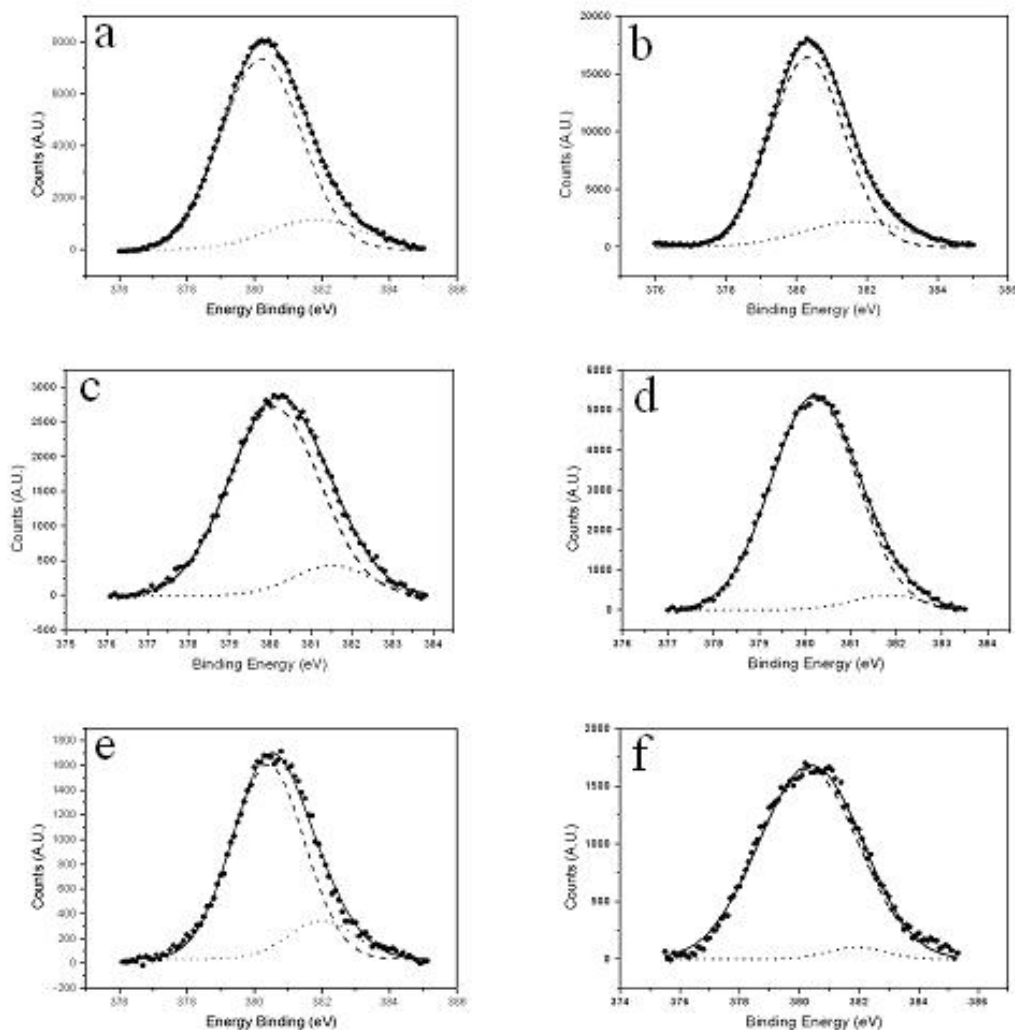


Figura 5.15. Deconvolución del pico U_{4f7/2} del espectro XPS a) 1.8 % y $[\text{HCO}_3^-] = 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ b) 1.8 % y $[\text{HCO}_3^-] = 5\cdot 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ c) 10 % y $[\text{HCO}_3^-] = 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ d) 10 % y $[\text{HCO}_3^-] = 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ e) 21 % y $[\text{HCO}_3^-] = 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ f) 21 % y $[\text{HCO}_3^-] = 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$. La línea punteada corresponde al pico de U(VI) mientras que la línea con guiones corresponde al U(IV).

Tabla 5.4. Porcentaje de U(IV) determinado a partir de la deconvolución del pico correspondiente al U_{4f7/2} del espectro de XPS.

P _{O₂}	[HCO ₃ ⁻]	% U(IV)
1.8%	1.0E-04	84 %
1.8%	5.0E-03	89 %
10%	1.0E-03	93 %
10%	1.0E-02	95 %
21%	1.0E-04	84 %
21%	1.0E-02	97 %

Estos resultados concuerdan con las velocidades determinadas a partir de las medidas del U(VI) en solución, puesto que, tal y como se observa, la proporción de U(VI) en la superficie va disminuyendo al aumentar la concentración de bicarbonatos a las tres concentraciones de oxígeno estudiadas.

Así, parece probable que a bajas concentraciones de bicarbonato la superficie se encuentra parcialmente oxidada, y por ello la velocidad de disolución es menor que la de oxidación, mientras que a elevadas concentraciones de bicarbonato prácticamente todo el uranio que se oxida es transferido a la disolución, y en consecuencia las dos velocidades son comparables.

Otra hipótesis que explicaría la existencia de esta capa oxidada podría ser que fuera debida a la precipitación de alguna fase secundaria de uranio.

Aunque el perfil de la concentración de uranio frente al tiempo parece indicar que la precipitación de fases secundarias es un proceso poco probable, para descartarlo completamente, se ha realizado un estudio mediante microscopía de fuerza (SFM) a una concentración de bicarbonatos de 10^{-4} mol·dm⁻³, tal y como se detalla en el siguiente apartado.

5.3. Evolución de la superficie de UO₂ mediante Microscopía de Fuerza (SFM).

Como se describe en el capítulo 3, la técnica del SFM es adecuada para estudiar los procesos que ocurren en la superficie de un material con una resolución en altura a escala nanométrica.

Concretamente, se ha estudiado la evolución de la superficie de un disco de UO₂ no irradiado en un sistema abierto a la atmósfera, con una concentración de oxígeno constante e igual a $2.5 \cdot 10^{-4}$ mol·dm⁻³ y con una concentración inicial de bicarbonato ajustada a 10^{-4} mol·dm⁻³. El principal objetivo es determinar si la diferencia entre la velocidad de oxidación y de disolución observada en los experimentos realizados a baja concentración de bicarbonato puede ser debida a la formación de alguna fase secundaria.

Como la técnica del SFM sólo proporciona información sobre la topografía de la superficie y no de la composición de la misma, se ha completado este estudio mediante DRX. Asimismo también se ha utilizado el SEM como soporte a este estudio.

5.3.1. Materiales

Se ha utilizado un disco de UO₂ proveniente de una pastilla cilíndrica de UO₂ sinterizado suministrada por ENUSA (Empresa Nacional del Uranio, S.A.), de 10mm de diámetro por 14 mm de altura, que fue laminada en secciones de aproximadamente 1 mm de espesor en el servicio de lámina fina de la Facultad de Geología de la Universidad de Barcelona. Una cara fue pulida mecánicamente con discos abrasivos de polvo de alúmina con un tamaño de partícula de 1 µm.

A continuación, en la superficie pulida del disco se depositaron tres máscaras de carbono mediante la función "spot" de un microscopio electrónico de rastreo (SEM), marca Jeol modelo JSM-840. Este material depositado proviene del vapor del aceite de las bombas de vacío del equipo, creando una deposición de carbono amorfo en la superficie con un tamaño directamente proporcional al tiempo de exposición y al potencial aplicados. En el presente trabajo cada una de las máscaras se depositó trabajando con una de intensidad de 1 nA a 15 KV durante 15 minutos.

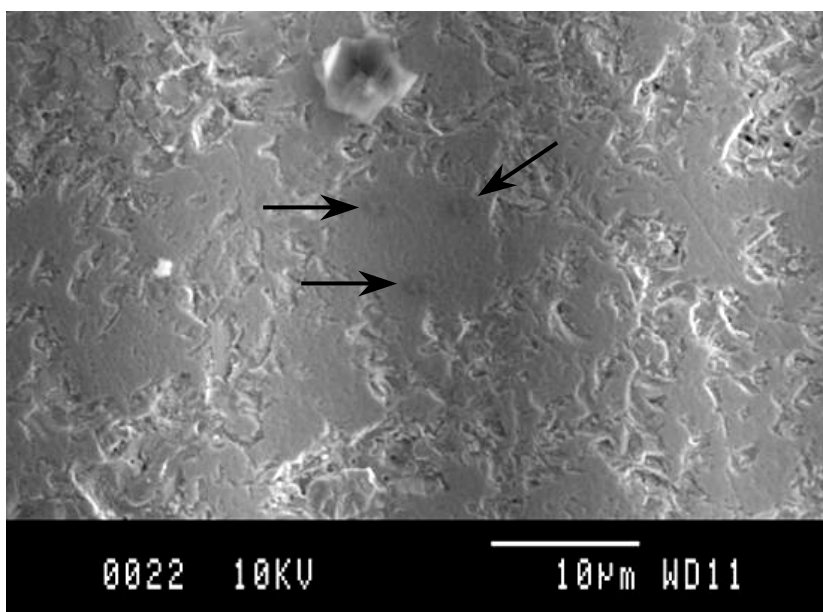


Figura 5.16. Imagen SEM mostrando las máscaras de carbono (señaladas mediante flechas).

La deposición de carbono ha sido seleccionadas como referencia en esta tesis después de haber probado otros tipos de máscaras, como la deposición de una lámina delgada de oro, y después de haber comprobado que mantenían su integridad en un ensayo previo utilizando una concentración de peróxido de hidrógeno elevada, concretamente de 10^{-4} mol·dm⁻³.

Tal como se comprobó durante el estudio con SFM, estas máscaras presentan una forma volcánica, muy probablemente debida a que el centro del foco del haz de electrones del SEM, de tipo cónico, estaba por debajo del plano de la superficie del disco.

Esta deposición de carbono se encuentra descrita en la bibliografía [Plaschke et al., 1998] con una doble finalidad, por un lado aumentar la precisión de las medidas a partir de los perfiles de alturas y por otro poder corregir la deriva de la imagen en las tres direcciones del espacio.

Debido a la pequeña área superficial del disco de UO₂, no se ha podido determinar experimentalmente esta área mediante el método de BET. Por ello, se ha estimado su valor a partir del área BET determinada para una pastilla entera proveniente del mismo lote [Torrero, 1997], considerando la relación superficie / volumen en ambas geometrías.

En la Tabla 5.5. se muestran las características físicas del disco de UO₂ utilizado.

Tabla 5.5. Parámetros físicos del disco de UO₂ utilizado.

Peso (g)	Diámetro (mm)	Espesor (mm)	Área superficial (m ² ·g ⁻¹)
0.31	10	0.08	1.81·10 ⁻³

Para preparar el medio de reacción se ha utilizado bicarbonato de sodio y perclorato de sodio, ambos suministrados por la casa Merck y calidad P.A.

Se han utilizado puntas de silicio monocristalino, modelo NCH nanosensors de la casa Pointprobes. Estas puntas son de forma piramidal, tienen un radio de curvatura de 10 nm, con una constante de fuerza de 35 N·m⁻¹ y una constante de resonancia alrededor de los 300 KHz.

5.3.2. Metodología experimental

El experimento se realizó en un reactor estático construido en metacrilato, de forma cilíndrica, con un diámetro interno de 6 cm y una altura de 8 cm, conteniendo 200 ml de solución saturada con el oxígeno atmosférico, con una concentración en bicarbonatos de 10⁻⁴ mol·dm⁻³ y a una fuerza iónica ajustada a 0.1 mol·dm⁻³ mediante NaClO₄.

Una vez depositadas las máscaras de carbono y antes de iniciar el experimento se lixivió la superficie del disco utilizando una solución de HClO₄ a pH 3 para eliminar las posibles capas superficiales oxidadas.

Periódicamente se tomaban alícuotas para determinar la concentración de U(VI) en solución y se retiraba el disco del reactor para adquirir las imágenes de SFM, trabajando en modo Tapping mediante un cabezal Extended Multimode SFM Head controlado por un equipo Nanoscope IIIa electric controller, ambos de Digital Instruments Veeco Metrology Group. Hay que señalar que previo a la colocación del disco en el cabezal del microscopio, se limpiaba la

superficie con agua y etanol para eliminar posibles partículas que no formaran parte de la superficie. Las medidas de SFM se realizaron al aire.

5.3.3. Resultados y discusión

Análisis de la disolución

El pH de la solución se ha mantenido prácticamente constante, 6.8 ± 0.2 , a lo largo de todo el experimento.

En la Figura 5.17 se muestra la evolución de la concentración de uranio en solución en función del tiempo. En ella se observa que a lo largo de los primeros 65 días la concentración de uranio va aumentando, para permanecer prácticamente constante a partir de ese momento.

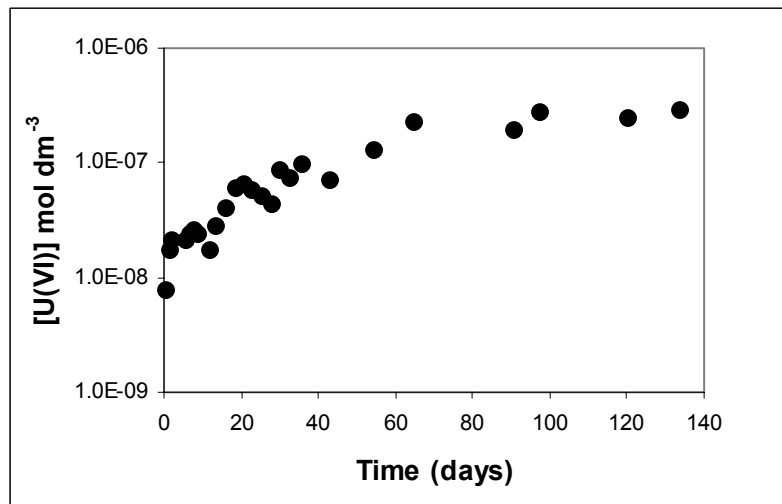


Figura 5.17. Evolución de la concentración frente al tiempo.

A partir de la pendiente observada durante estos primeros 65 días se ha determinado que la velocidad de disolución de uranio es de $1.12 \cdot 10^{-11} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$. Este valor se ha comparado con los obtenidos en la presente tesis, así como con los valores disponibles en la bibliografía.

El valor determinado en el apartado 2.2 de la presente tesis con UO₂ molturado correspondiente a una presión parcial de oxígeno del 21 % y una concentración de bicarbonato de $10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ha sido de $2.4 \cdot 10^{-12} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$. Considerando la incertidumbre asociada a la determinación del área superficial del disco de UO₂ ambas velocidades son comparables.

Además, las velocidades reportadas en el trabajo de de Pablo et al., (1999), realizados en un sistema en continuo con una solución saturada con el aire atmosférico a la misma concentración de carbonatos que en el presente trabajo, se encuentran dentro del mismo rango, entre $9 \cdot 10^{-12}$ y $1 \cdot 10^{-11} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$. De hecho, utilizando el modelo propuesto se obtiene una velocidad de $1.04 \cdot 10^{-11} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$, valor que coincide plenamente con el determinado.

Análisis mediante SFM

En la Figura 5.18 se muestra la evolución de la topografía superficial en función del tiempo, mientras que en la Figura 5.19 se muestra una ampliación de las imágenes tomadas al inicio y al final del experimento.

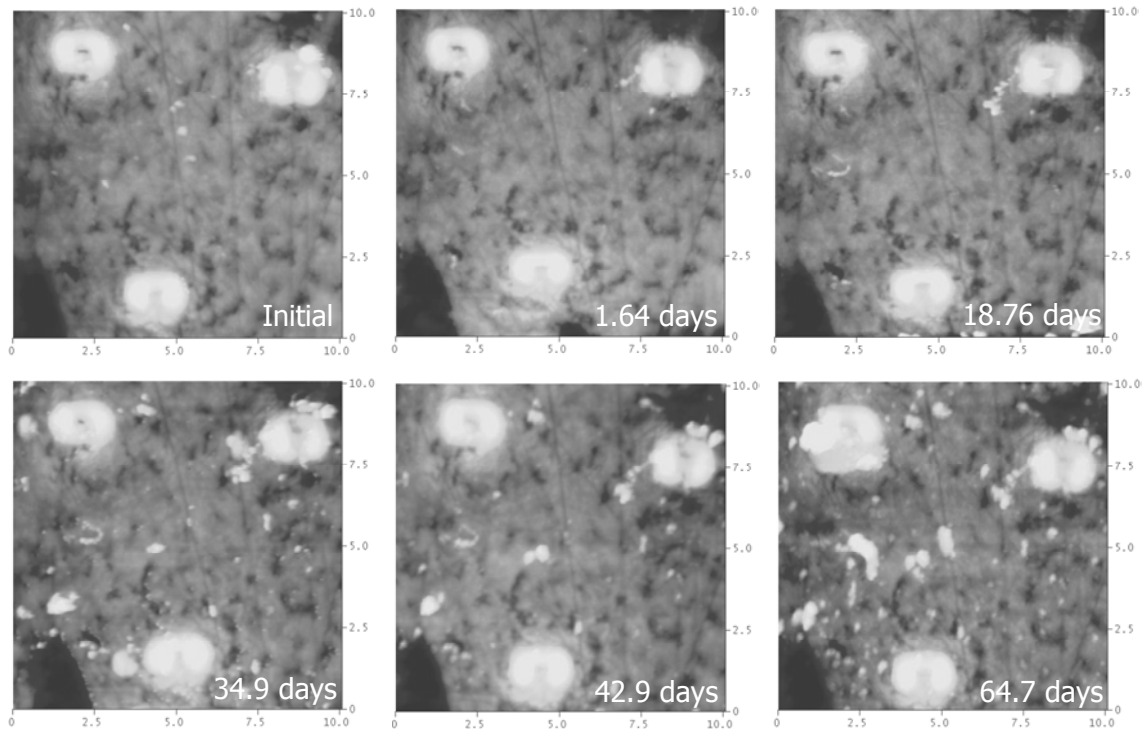


Figura 5.18. Evolución de la topografía mediante SFM

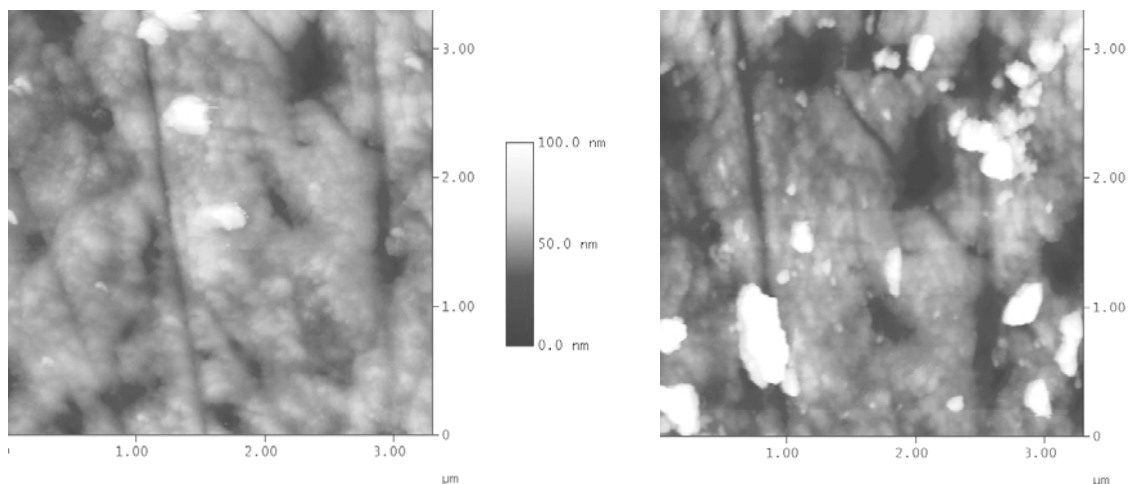


Figura 5.19. Detalle de la topografía de la superficie inicial y después de 98 días.

Si nos centramos en la evolución de toda la serie, como consecuencia de la lenta velocidad de disolución, a simple vista las distintas imágenes no aportan demasiada información. No obstante, si ampliamos las imágenes tomadas al inicio del experimento y transcurridos 98 días se observan claramente los efectos de la disolución, un ensanchamiento tanto de las líneas de pulido como de las cavidades superficiales.

Análisis de la rugosidad

El primer análisis que se ha realizado en estas imágenes es el análisis de la rugosidad superficial. Este valor, calculado mediante un algoritmo basado en el promedio de alturas en una caja de la superficie, sirven como medida cualitativa para observar cambios en la morfología de la superficie. En la Tabla 5.6 se muestran las medidas de rugosidad utilizando una caja de 5 μm^2 en función del tiempo de reacción.

Tabla 5.6. Análisis de la rugosidad superficial.

Tiempo (días)	Ra (nm)
0.0	8.7
1.6	9.1
4.7	8.8
18.8	9.8
34.9	9.7
42.9	0.0
64.7	17.1
97.7	14.1

El análisis de la rugosidad nos muestra que durante los primeros 43 días la microestructura superficial permanece sin alteraciones. Posteriormente se produce un ligero aumento debido a la deposición de material en la superficie del disco.

Esta deposición fue creciendo hasta imposibilitar la captura de imágenes a partir de los 120 días, ya que como se observa en la Figura 5.20, la posición de las máscaras quedó totalmente enmascarada por esta capa y no se pudo encontrar la zona de estudio.

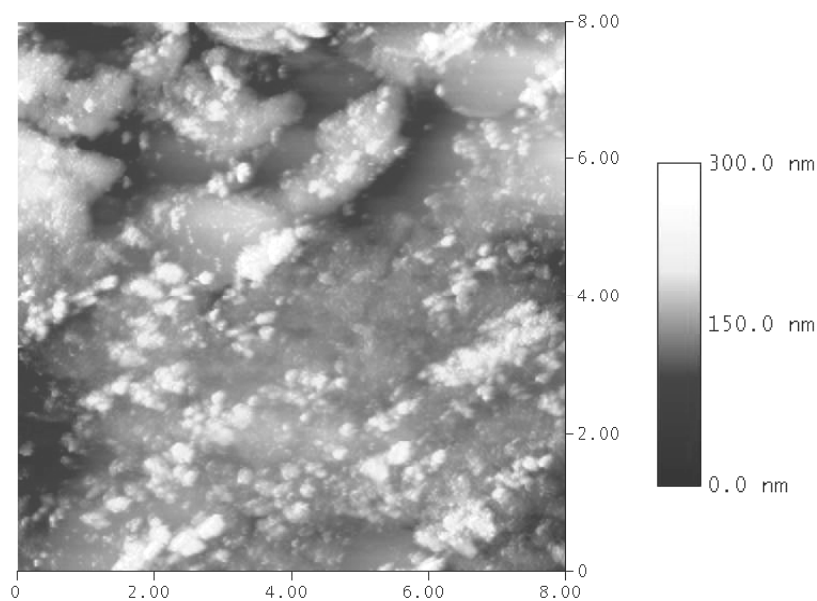


Figura 5.20. Imagen de SFM transcurridos 120 días de experimentación.

En consecuencia se detuvo el experimento y se analizó la superficie del disco mediante DRX y SEM, cuyos resultados se recogen respectivamente en la Figura 5.21 y en la Figura 5.22.

La apariencia de la deposición en la superficie del UO₂ en el microscopio de rastreo, correspondiente a las zonas blancas en la Figura 5.22, indicaba que estaban constituidos por materia orgánica y que, por tanto, no correspondían a ninguna fase secundaria de uranio. Este hecho concuerda con el resultado obtenido mediante difracción de rayos X, en que sólo se han podido encontrar los picos correspondientes al UO₂.

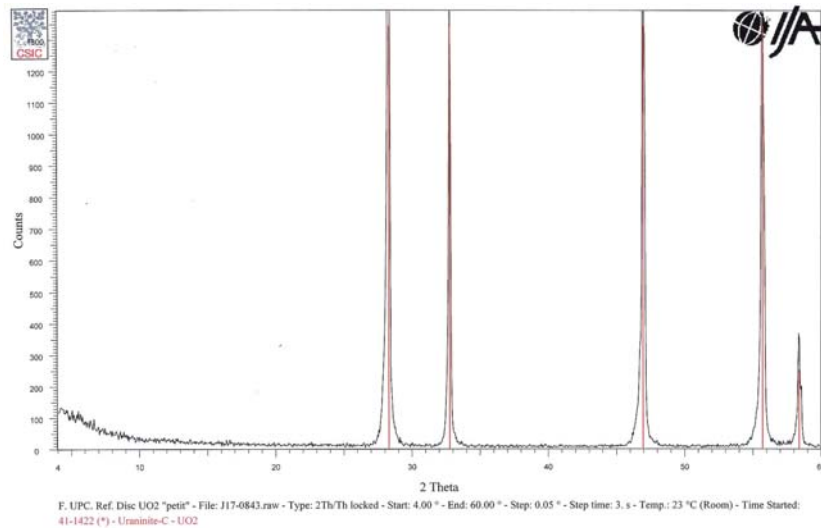


Figura 5.21. DRX correspondiente al disco de UO₂ finalizado el experimento. Todos los picos corresponden a UO₂. (41-1422)

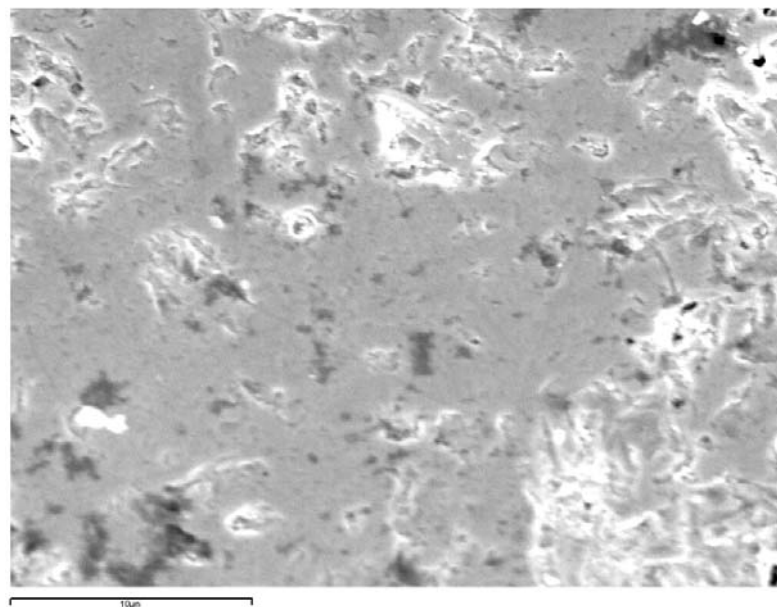


Figura 5.22. Imagen obtenida mediante microscopía de rastreo al final del experimento. La escala corresponde a 10 micras.

Análisis de la sección o perfil topográfico

Como se ha comentado en el capítulo 3, es necesario realizar un tratamiento previo de las imágenes obtenidas en el estudio, que incluye una selección de los puntos a medir. Para mejorar la calidad de las medidas se han utilizado como referencia tanto las máscaras de carbono como las líneas de pulido.

A pesar de que se había estudiado la integridad de las máscaras de carbono en un medio agresivo de H₂O₂, se ha vuelto a realizar dicho estudio en cada una de las máscaras utilizadas como referencia antes de ser utilizadas en la determinación de la velocidad de disolución para garantizar la bondad de las medidas.

A partir de la variación en la altura se ha estimado la velocidad de disolución del UO₂ mediante la ecuación 5.19.

$$(Ec. 5.19.) \quad r_{dis} = \Delta h / \Delta t \text{ (m} \cdot \text{d}^{-1}) * \delta \text{ (Kg} \cdot \text{m}^{-3}) * (0.238 \text{ Kg} \cdot \text{mol}^{-1})^{-1} * (24 * 3600 \text{ s})^{-1}$$

donde la densidad del UO₂ es 10960 Kg·m⁻³.

En la Figura 5.23 se muestra la imagen de SFM de la zona estudiada. Las áreas más amarillas corresponden al carbono depositado.

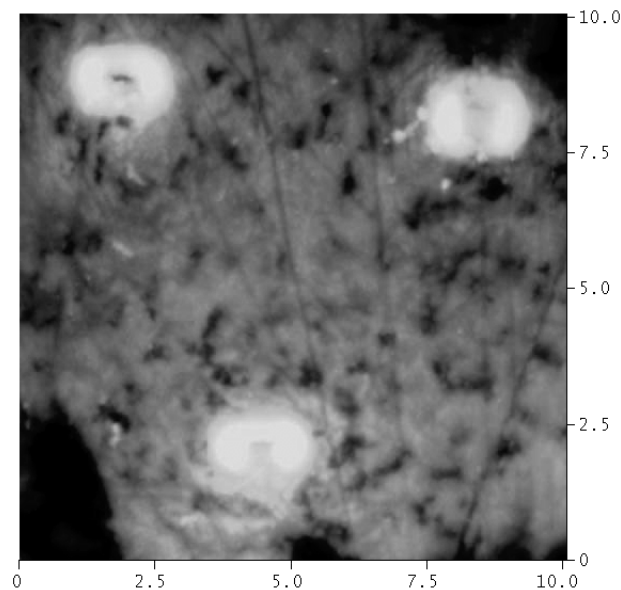


Figura 5.23. Dominio estudiado mediante SFM correspondiente a 1.64 días.

En la Figura 5.24, se muestra como ejemplo uno de los perfiles estudiados, en que también se ha utilizado como referencia una de las marcas de pulido de forma complementaria a la máscara de carbono, obteniéndose la variación en la altura respecto al carbono de referencia frente al tiempo mostrada en la Figura 5.25 en tres puntos seleccionados.

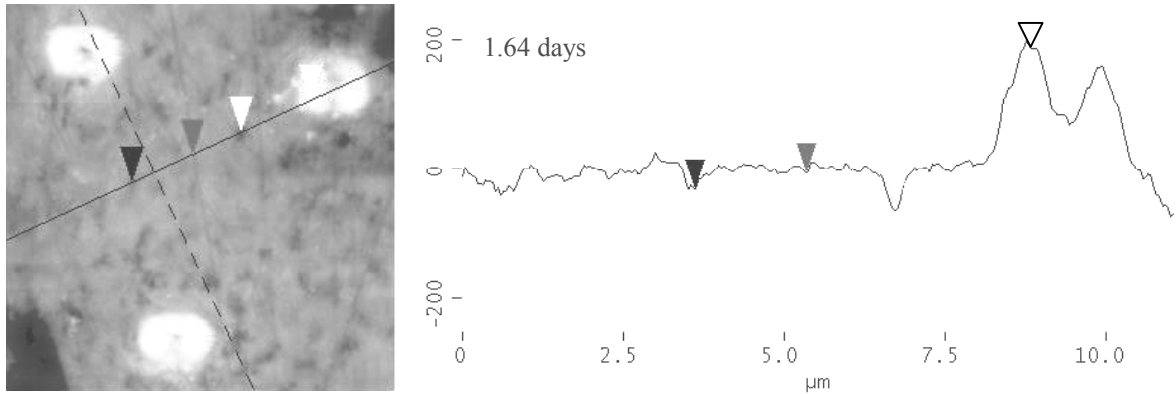


Figura 5.24. Análisis de la sección utilizado para calcular la velocidad de disolución a escala nanométrica. La imagen corresponde a 1.64 días de experimentación.

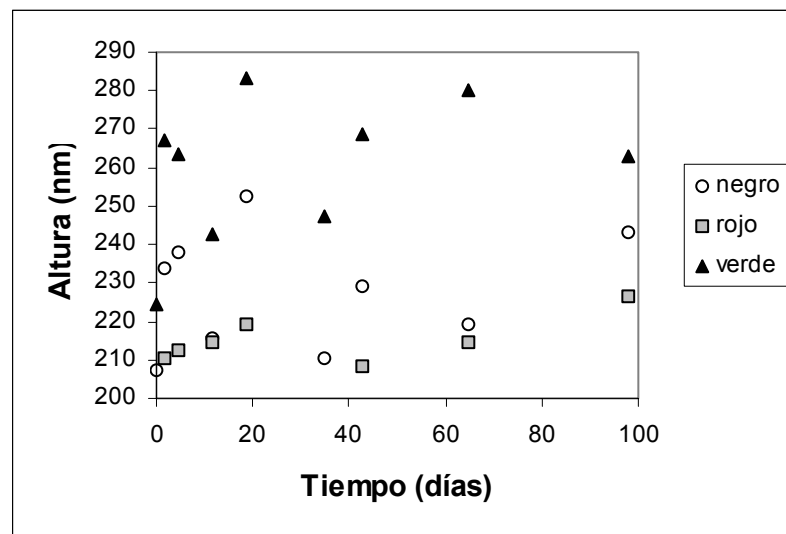


Figura 5.25. Estimación de la variación de las alturas en los tres puntos seleccionados en la Figura 5.24 a partir del análisis de la sección mediante SFM. (negro a 2.7 μm , rojo a 5.3 μm y verde a 6.8 μm)

En la Figura 5.25 se puede observar que la variación máxima en la altura es de pocos nm al día. En las medidas correspondientes a los puntos verdes no es posible sacar ninguna conclusión porque la dispersión de las medidas es muy elevada.

Debido a la incertidumbre asociada al análisis de una única sección se han realizado medidas en distintas secciones, variando también el carbono utilizado como referencia, y así se ha podido estimar que la velocidad determinada a partir del cambio en la altura a escala nanométrica es de $4 \text{ a } 10 \cdot 10^{-10} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$.

Esta velocidad es superior a la determinada a partir de las medidas de uranio en solución, debido a que, como se ha comentado anteriormente y como se recoge en el trabajo de Plaschke et al., (1998), el valor de velocidad obtenido mediante este proceso corresponde a la

velocidad de puntos altamente reactivos de la superficie y, por tanto, no es representativa de la velocidad global de disolución.

Según el estudio realizado mediante SFM, no se ha observado la formación de ningún precipitado a concentraciones bajas de carbonato, por lo que es de esperar que la diferencia entre la velocidad de oxidación y de disolución en los experimentos realizados con UO_2 molido sea debida a la oxidación superficial del uranio oxidado y no a la precipitación de ninguna fase secundaria.

5.4. Conclusiones

Se ha desarrollado un sistema experimental estático con el que se ha podido determinar simultáneamente la variación de la concentración de uranio y de oxígeno en solución con el tiempo.

Se han determinado las velocidades del proceso de oxidación y de disolución del UO_2 no irradiado por separado, a partir de las medidas de concentración de oxígeno y de uranio en disolución, respectivamente.

Se ha determinado el consumo de oxígeno por parte del electrodo en las condiciones experimentales utilizadas. Este valor ha sido utilizado para corregir la velocidad del proceso de oxidación.

La velocidad del proceso de oxidación es prácticamente independiente tanto de la concentración de bicarbonatos como de la presión parcial de oxígeno.

$$\text{(Ec. 5.16.) } \log r_{\text{oxidación}} \left(\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \right) = -(9.5 \pm 0.1) + (0.12 \pm 0.04) \times \log [\text{HCO}_3^-] \quad (P_{\text{O}_2} = 10\%)$$

$$\text{(Ec. 5.17.) } \log r_{\text{oxidación}} \left(\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \right) = -(9.0 \pm 0.1) + (0.19 \pm 0.03) \times \log [\text{HCO}_3^-] \quad (P_{\text{O}_2} = 21\%)$$

La velocidad de disolución del uranio aumenta linealmente con la presión parcial de oxígeno a una concentración de bicarbonatos constante. Orden parcial de reacción de 0.98 respecto a la concentración de oxígeno, entre 1.8 y el 21 %, a una concentración de bicarbonatos de $10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$.

$$\text{(Ec. 5.18.) } \log r_{\text{disolución}} \left(\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \right) = -(6.5 \pm 0.3) + (0.98 \pm 0.07) \times \log [\text{O}_2]$$

Para cada concentración inicial de oxígeno la velocidad de disolución del uranio aumenta linealmente con la concentración de bicarbonatos. A una presión parcial de oxígeno del 10 y del 21 %, la dependencia del orden parcial de reacción respecto a la concentración de bicarbonatos es de 0.6 y de 0.7, respectivamente.

$$\text{(Ec. 5.14.) } \log r_{\text{disolución}} \left(\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \right) = -(9.1 \pm 0.4) + (0.6 \pm 0.1) \times \log [\text{HCO}_3^-] \quad (P_{\text{O}_2} = 10\%)$$

$$\text{(Ec. 5.15.) } \log r_{\text{disolución}} \left(\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \right) = -(8.7 \pm 0.3) + (0.7 \pm 0.1) \times \log [\text{HCO}_3^-] \quad (P_{\text{O}_2} = 21\%)$$

Las velocidades de disolución determinadas a una presión parcial de oxígeno de 0.2 atm son comparables al resto de valores publicados en la bibliografía.

La velocidad del proceso de oxidación es superior a la del proceso de disolución del UO₂. Esta diferencia es más acusada a medida que la concentración de bicarbonatos es más pequeña.

Las medidas de XPS indican que sólo a elevadas concentraciones de bicarbonato, superiores a 10⁻² mol·dm⁻³, la superficie del UO₂ está libre de fases oxidadas.

Las velocidades de disolución obtenidas a bajas concentraciones de bicarbonato, inferiores a 10⁻² mol·dm⁻³ en HCO₃⁻, no son representativas del grado de alteración real de la superficie del UO₂.

La velocidad de oxidación ha de ser considerada como el límite superior de la alteración del sólido.

La velocidad de disolución del disco de UO₂ determinada a partir de las medidas de uranio en solución es comparable con los datos de la bibliografía, mientras que la velocidad determinada a partir de las imágenes obtenidas mediante SFM es más elevada, porque sólo se ha podido determinar en puntos altamente reactivos y que por tanto no son representativos del proceso de disolución global.

Mediante el estudio por SFM, no se ha observado la formación de ninguna fase secundaria de uranio, por lo que es de esperar que la diferencia observada entre el proceso de oxidación y el de disolución en los experimentos estáticos de disolución de UO₂ en polvo, sea debida a que parte del sólido queda superficialmente oxidado.

5.5. Referencias

Barner, J.O., Gray, W.J., McVay, G.L., Shade, J.W. "Interactive leach test of UO₂ and spent fuel with waste package components in salt brine". Report PNL-4898-SRP, 1986.

Bruno, J., Casas, I., Puigdomènech, I. "The kinetics of dissolution of UO₂ under reducing conditions and the influence of an oxidized surface layer (UO_{2+x}): Application of a continuous flow-through reactor". *Geochimica et Cosmochimica Acta*. Vol. 55, 1991, pp. 647-658.

Bruno, J.; Casas, I.; Cera, E.; de Pablo, J.; Giménez, J. and Torrero, M.E. "Uranium (IV) dioxide and SIMFUEL as chemical analogues of nuclear spent fuel matrix dissolution. A comparison of dissolution results in a standard NaCl/NaHCO₃ solution". In *Scientific Basis for Nuclear Waste Management XVIII*. Eds. Murakawi, T., Ewing, R.C. Materials Research Society Symposium Procedures. Vol 353, 1995, pp. 601-608.

- Casas, I., de Pablo, J., Rovira, R. "Disolución del $\text{UO}_2(\text{s})$ en condiciones reductoras y Oxidantes" Report interno UPC, 1998, pp. 71.
- Casas, I., Giménez, J., de Pablo, J., Torrero, M.E. "Dissolution of $\text{UO}_2(\text{s})$ in MgCl_2 brines under different redox conditions". Materials Research Society Symposium Procedures. Vol.294, 1993 pp. 67-72.
- Casas, I., Giménez, J., Martí, V., Torrero, M.E., de Pablo, J. "Kinetic studies of unirradiated UO_2 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.
- Christensen, H., Sunder, S., Shoesmith, D. "Oxidation of nuclear fuel (UO_2) by the products of water radiolysis: development of a kinetic model". Journal of Alloys and Compounds. Vol. 213/214, 1994, pp. 93-99.
- de Pablo, J., Casas, I., Giménez, J., Clarens, F., Duro L., Bruno J. "The Oxidative Dissolution Mechanism of Uranium Dioxide. The Effect of Ph and Oxygen Partial Pressure". In Scientific Basis for Nuclear Waste Management XXVII, edited by Oversby V.M. and Werme L.O. Materials Research Society Symposia Proceedings. Vol. 807, Kalmar, Sweden 2004, pp. 83-88.
- 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.
- Forsyth, R.S., Werme, L.O. "Spent fuel corrosion and dissolution". Journal of Nuclear Materials, Vol.190, 1992 , pp. 3-19.
- García-Serrano, J., Serrano, J.A., Díaz-Arocas, P., Quiñones, J., Almazan, J.L.R. "Simfuel leaching studies in granitic groundwater under oxidizing condition." In Scientific Basis for Nuclear Waste Management. Materials Research Society Symposia Proceedings. Edited by Murphy, W.M., Knecht, D.A. Vol. 412, 1996, pp. 83-90.
- Grambow, B. "Spent Fuel, Dissolution and Oxidation. An Evaluation of Literature Data". SKB Technical Report 89-13, Sweden, 1989, pp.42.
- Grambow, B., Loida, A., Martínez-Esparza, A., Díaz-Arocas, P, de Pablo, J., Paul, J., Marx, G., Glatz, J.P., Lemmens, K., Ollila, K., Christensen, H. "Source term for performance of assessment of spent fuel as a waste for". European Commission Report EUR 19140, 2000.

Grandstaff, D.E. "A Kinetic study of the dissolution of uraninite". *Economic Geology*. Vol. 8, 1976, pp 1493-1506.

Gray, W. J. "Spent fuel dissolution rates as a function of burn-up and water chemistry". Report PNL-11895, UC-802, Pacific Northwest National Laboratory, 1998.

Gray, W., Steward, S.A., Tait, J.C., Shoesmith, D.W. "Interlaboratory comparison of UO₂ dissolution rates". High level radioactive waste management. V Annual International Conference, Las Vegas, USA, 1994.

Gray, W.J., Leider, H.R., and Steward, S.A.: "Parametric study of LWR spent fuel dissolution kinetics" *Journal of Nuclear Materials*. Vol 190, 1992, pp. 46.

Gray, W.J., Wilson, C.N. "Spent Fuel Dissolution Studies: FY 1991 to 1994". Report PNL-10540, UC-802, Pacific Northwest National Laboratory, USA, 1995.

Hiskey, J.B. "Hydrogen peroxide leaching of uranium in carbonate solutions". *Trans. Instn. Min. Metall. /Sect C: Mineral Process Extr. Metall*). Vol. 89, 1980, pp. 145-171.

Hocking, W.H., Betteridge, J.S., Shoesmith, D.W. "The cathodic reduction of oxygen on uranium dioxide in dilute alkaline aqueous solution". *Journal of Electroanalytical Chemistry*, Vol. 379, 1994, pp. 339-351.

Johnson, L.H., Shoesmith, D.W. "Spent fuel". In book *Radiactive waste forms for the future*. Eds. Lutzke, W., Ewing, R.C. Elsevier Science Publishers, Chapter 11, Amsterdam, 1988, pp. 635-698.

Ollila, K. "Dissolution of unirradiated UO₂ fuel in synthetic groundwater. Final report (1996-1998)". Posiva Report 99-24, Helsinki, Finland, 1999, pp. 44.

Ollila, K. "Dissolution of unirradiated UO₂ fuel in synthetic saline groundwater. Experimental methods and preliminary results". Posiva Report 97-09, Helsinki, Finland, 1997, pp. 28.

Orion, 2003. www.orionres.com, 8-2-2002.

Plaschke, M., Römer J., Kim J.I. "Alignment of in situ AFM images using microstructured reference points". *Ultramicroscopy*, Vol. 75, 1998, pp. 77-83.

Posey-Dowty, J., Axtmann, E., Crerar, D., Borcsik, M., Ronk, A., Woods, W. "Dissolution rate of uraninite and uranium roll-front ores". *Economic Geology*, Vol. 82, 1987, pp. 184-194.

Quiñones, J., García-Serrano, J., Serrano, J. A., Díaz-Arocas, P., Almazan, J. L. R. "SIMFUEL and UO₂ solubility and leaching behaviour under anoxic conditions". In *Scientific Basis for Nuclear Waste Management. Materials Research Society Symposium Procedures*. Vol. 506, 1998, pp. 247-252.

- Quiñones, J., Serrano, J., Díaz Arocas, P., Rodríguez Almazán, J.L., Bruno, J., Cera, E., Merino, J., Esteban, J.A., Martínez Esparza, A. "Cálculo de la generación de productos radiolíticos en agua por radiación alfa. Determinación de la velocidad de alteración de la matriz del combustible gastado". ENRESA Publicación Técnica 2/2000, 2000, pp. 43.
- Röllin, S., Spahiu, K., Eklund, U.B. "Determination of dissolution rates of spent fuel in carbonate solutions under different redox conditions with a flow-through experiment". *Journal of Nuclear Materials*, Vol.297, 2001, pp. 231-243.
- Schortmann, W.E., DeSea, M.A. "Kinetics of the dissolution of uranium dioxide in carbonate-bicarbonate solutions". *Second United Nations International Conference on the Peaceful Uses of Atomic Energy proceedings*, Vol. 3, 1958, pp. 333-341.
- Serrano, J.A. "Caracterización y Lixiviación de Combustibles Nucleares Irradiados y de sus Análogos Químicos". Tesis Doctoral, 2000, Universidad Complutense de Madrid, pp. 300.
- Serrano, J.A., Rondinella, V., Glatz, J.P., Toscano, E.H., Quiñones, J., Díaz Arocas, P., García-Serrano, J. "SIMFUEL and UO₂ solubility and leaching behaviour under anoxic conditions". *Migration Conference*. Vol. 506, Sendai, Japón, 1997, pp. 247-252.
- Shoesmith, D.W. "Fuel corrosion processes under waste disposal conditions". *Journal of Nuclear Materials*, Vol. 282, 2000, pp. 1-31.
- Shoesmith, D.W., Sunder S. "The prediction of nuclear fuel (UO₂) dissolution rates under waste disposal conditions". *Journal of Nuclear Materials*, Vol.190, 1992, pp. 20-35.
- Shoesmith, D.W., Sunder, S. "An electrochemistry -based model for the dissolution of UO₂". *Atomic Energy of Canada Limited Report AECL-10488*, 1991, pp. 97.
- Steward, S.A., Gray, W.J. "Comparison of uranium dissolution rates from spent fuel and uranium dioxide". *High level Radioactive Waste Management. V Annual International Conference*, Las Vegas, 1994, pp. 2602-2608.
- Stumm, W., Morgan, J.J. "Aquatic Chemistry. An introduction Emphasizing Chemical Equilibria in Natural Waters". 2nd edition, John Wiley and Sons, Vol.10, 1981, pp. 625-640.
- Thomas, G. F., Till, G. "The dissolution of unirradiated UO₂ pellets under simulated disposal conditions". *Nuclear and Chemical Waste Management*. Vol 5, 1984, pp. 141-147.
- Torrero, M.E., Baraj, E., De Pablo, J., Gimenez, J., Casas, I. et al. "Kinetics of corrosion and Dissolution of Uranium Dioxide as a Function of pH". *International Journal of Kinetics*. Vol.29, 1997, pp. 261-267.
- Wilson, C. N. "Results from NNWSI Series 3 Spent Fuel Dissolution Tests". Report PNL-7170. Pacific Northest National Laboratory, Washington, USA, 1990.