

CAPÍTULO 6. EFECTO DEL PERÓXIDO DE HIDRÓGENO EN LA ALTERACIÓN OXIDATIVA DEL UO₂.

| | |
|--|------------|
| 6.1. Introducción | 137 |
| 6.1.1. Generación de peróxido de hidrógeno en el seno del repositorio | 137 |
| 6.1.2. Características generales del peróxido de hidrógeno | 138 |
| Mecanismo de degradación por peróxido de hidrógeno en los AOP | 139 |
| Efecto de la presencia de carbonatos | 141 |
| Efecto del pH | 142 |
| Competencia con el oxígeno presente en el sistema | 143 |
| Evidencias de la presencia de radicales | 144 |
| 6.1.3. Estudios de la alteración oxidativa del dióxido de uranio por efecto del peróxido de hidrógeno | 146 |
| Precipitación de studtita | 151 |
| 6.2. Experimentos realizados en estático | 153 |
| 6.2.1. Materiales | 153 |
| 6.2.2. Metodología experimental | 153 |
| 6.2.3. Resultados | 154 |
| Modelización precipitación schoepita | 160 |
| 6.2.4. Conclusiones parciales de los estudios realizados en estático | 163 |
| 6.3. Experimentos realizados mediante un sistema dinámico | 164 |
| 6.3.1. Materiales | 164 |
| 6.3.2. Metodología experimental | 164 |
| 6.3.3. Resultados | 168 |
| Efecto de la concentración de peróxido de hidrógeno en ausencia de carbonatos | 168 |
| Efecto de la concentración de peróxido de hidrógeno a una concentración constante de $2 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ en bicarbonato | 169 |
| Efecto de la concentración de carbonatos en un medio $10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ en peróxido de hidrógeno | 170 |
| Efecto del pH a dos concentraciones de peróxido (10^{-5} y $10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$) en ausencia de carbonatos | 173 |

| | |
|--|------------|
| 6.4. Implicación del radical hidroxilo en la reacción entre el UO₂ y el H₂O₂ | 179 |
| 6.4.1. Introducción | 179 |
| 6.4.2. Materiales | 181 |
| 6.4.3. Metodología experimental | 181 |
| 6.4.4. Resultados | 182 |
| I. Serie en función de la concentración de t-BuOH | 183 |
| II. Serie en función del pH | 184 |
| III. Serie en presencia de bicarbonato | 185 |
| 6.4.5. Discusión de los resultados | 186 |
| 6.5. Estudios realizados mediante SFM | 188 |
| 6.5.1. Materiales | 189 |
| 6.5.2. Metodología experimental | 189 |
| 6.5.3. Resultados | 190 |
| Experimento A. Realizado a una concentración de H ₂ O ₂ de 5·10 ⁻⁴ mol·dm ⁻³ | 190 |
| Experimento B. Realizado a una concentración de H ₂ O ₂ de 5·10 ⁻⁶ mol·dm ⁻³ | 196 |
| 6.6. Efecto de la presión y la temperatura en la alteración del UO₂ por el H₂O₂ | 201 |
| 6.6.1. Materiales | 201 |
| 6.6.2. Metodología experimental | 201 |
| 6.6.3. Resultados y discusión | 203 |
| Efecto de la temperatura en la velocidad de disolución | 205 |
| Efecto de la presión en la velocidad de disolución | 206 |
| Análisis de la superficie del UO ₂ al final de la serie mediante SEM | 207 |
| 6.6.4. Conclusiones | 208 |
| 6.7. Mecanismo de alteración del UO₂ por efecto del peróxido de hidrógeno | 209 |
| 6.8. Conclusiones | 213 |
| 6.9. Referencias | 214 |

6.1. Introducción

El peróxido de hidrógeno es la principal especie molecular responsable de la alteración oxidativa del CG en el seno del repositorio debido a la α -radiólisis del agua subterránea [Shoesmith, 2000].

No obstante, los estudios centrados en el efecto de este oxidante en la alteración oxidativa del CG o en alguno de sus análogos son escasos y en general, están realizados a unas concentraciones de peróxido de hidrógeno más elevadas que las esperadas en el seno del repositorio, que son del orden de 10^{-6} mol·dm⁻³ según el trabajo de Quiñones et al., (1999).

Los principales trabajos a destacar son el de Shoesmith y Sunder, (1992) y el de Goldick et al., (2004) realizados utilizando electrodos de UO₂ y de SIMFUEL respectivamente, el de Hiskey, (1980) realizado en medio carbonato, el de Eary y Cathles, (1983) realizado a pH ácidos; el de Giménez et al., (1996) realizado en medio altamente salino a pH 4.7, el de Díaz-Arocas et al., (1995) donde estudian el efecto del peróxido de hidrógeno en la alteración del UO₂ a distintas relaciones S/V, el de Jonson et al., (2003) y Ekeroth y Jonson, (2003) donde estudian la oxidación del UO₂ en función de distintos oxidantes radiolíticos siendo uno de los principales objetivos estudiar el mecanismo de alteración del UO₂ por el peróxido de hidrógeno; y el de Amme, 2002, realizado sobre pastillas de UO₂ tanto en agua desionizada como en agua subterránea. En los casos en que la fase sólida no se ha indicado se ha utilizado un UO₂ en polvo.

En esta introducción, en primer lugar, se comentarán los cálculos realizados para estimar la concentración de peróxido de hidrógeno debida a la generación radiolítica en el seno del repositorio. A continuación, dado que los estudios en que se ha estudiado el comportamiento del peróxido en la alteración oxidativa del uranio son escasos, se comentan aspectos generales del peróxido, reactivo muy utilizado en procesos de remediación in-situ de la contaminación de suelos por compuestos orgánicos, y en los que se estudia la cinética de oxidación/descomposición del peróxido en presencia de distintos elementos metálicos que actúan como catalizadores. Finalmente se comentan los principales trabajos realizados en presencia de fases de uranio y peróxido de hidrógeno.

6.1.1. Generación de peróxido de hidrógeno en el seno del repositorio

Según el trabajo de Quiñones et al. (1999), la concentración de peróxido de hidrógeno generado en el seno del repositorio se situará alrededor de los 10^{-6} moles dm⁻³. Este valor se ha determinado mediante el código de cálculo Maksima utilizando la tasa de dosis α de referencia a los 1000 años del modelo de alteración de la matriz desarrollado para ENRESA (Empresa Nacional de Residuos Radioactivos S.A.), que es de 0.035 Gy/s.

En el mismo estudio se comenta que la presencia de cloruros hacen aumentar la presencia de especies oxidantes, concretamente en 4 órdenes de magnitud para el oxígeno y 1 para el peróxido de hidrógeno, mientras que la generación de hidrógeno, especie reductora, disminuye en tres órdenes de magnitud.

La presencia de hidrógeno, especie fuertemente reductora, tiene una elevada influencia en la generación de peróxido de hidrógeno, ya que si se considera la ecuación 6.1.



La concentración de peróxido de hidrógeno generado disminuye en tres ordenes de magnitud, y hay que tener en consideración que a parte del hidrógeno generado radiolíticamente también se generará hidrógeno a partir de la degradación del hierro de la cápsula de almacenamiento.

Bruno et al., (1999) estudian el peróxido de hidrógeno generado a partir de 2g de combustible del tipo PWR, con un grado de quemado de 40 MWd/Kg U en 30 ml de una disolución que contiene 10 mM en bicarbonato, llegando a las siguientes conclusiones:

- La cantidad de peróxido de hidrógeno generado en el estado estacionario es de $1.5 \times 10^{-7} \text{ mols} \cdot \text{dm}^{-3}$.
- La presencia de carbonatos hace disminuir la cantidad de peróxido de hidrógeno generado, seguramente a causa de la recombinación de radicales.

6.1.2. Características generales del peróxido de hidrógeno

Dependiendo de las condiciones del sistema, el peróxido de hidrógeno puede actuar como ácido, base, nucleófilo, electrófilo, oxidante o como reductor. Pero una de las características comunes es que en todos los casos es necesario que pase a través de intermedios más reactivos y concretamente, la oxidación se produce a partir de la formación de radicales con un elevado potencial de oxidación. [Edwards et al., 1992]

Como se ha comentado, el peróxido de hidrógeno es un reactivo muy utilizado en la degradación de compuestos orgánicos dentro de los denominados procesos AOP (del inglés Procesos de Oxidación Avanzada). En estos trabajos se concluye que el proceso de oxidación del peróxido de hidrógeno esta ligado al proceso de su descomposición, porque los intermedios responsables de la oxidación de estos compuestos se generan dentro del mecanismo de descomposición del peróxido de hidrógeno. [Miller y Valentine, 1999]

Concretamente, los AOP que son de interés en nuestro caso, se basan en que cualquier metal de la primera fila de transición que tenga dos estados de oxidación estables separados por un electrón es capaz de catalizar la descomposición del peróxido de hidrógeno. [Drago et al., 1992].

Además, este metal puede estar tanto en forma de óxido metálico, como ser un ión del metal en solución o bien como un metal soportado en la superficie de un sólido. [Tennese, 1991] Este aspecto puede ser muy importante en el repositorio, especialmente, si se consideran los productos de corrosión del hierro existente en las cápsulas.

Uno de los principales inconvenientes de estos procesos es la autodescomposición del peróxido de hidrógeno en agua y oxígeno, que implica la pérdida de un reactivo caro. No obstante, Abbot y Brown, (1990) aunque indican que la autodescomposición no catalizada del peróxido de hidrógeno es de orden dos respecto la concentración de peróxido de hidrógeno y aumenta considerablemente al aumentar el pH de la solución por encima de 9, manifiestan que este proceso es muy lento comparado con los procesos en que interviene un catalizador metálico. Experimentalmente observan que a pH 9 la autodescomposición del peróxido de hidrógeno es prácticamente nula.

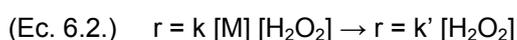
También hay que considerar el efecto de la temperatura, porque en el trabajo de Edwards et al., (1992) indican que el proceso de la descomposición del peróxido de hidrógeno a oxígeno y agua aumenta un factor 2.2 al aumentar la temperatura 10 °C en el rango entre 20 y 110 °C.

Mecanismo de degradación por peróxido de hidrógeno en los AOP

En los trabajos consultados se concluye que el proceso de degradación de los compuestos orgánicos es una consecuencia de la descomposición del peróxido de hidrógeno e indican que la especie que inicia la cadena de reacciones de descomposición del peróxido de hidrógeno es su base conjugada, el HO₂⁻. [Miller y Valentine, (1999)]

En general estos trabajos consideran que la transferencia electrónica con la superficie del catalizador es el paso limitante de la reacción. Hasan et al., (1999) consideran que el mecanismo se puede dividir en dos partes: en la primera se daría la reacción redox con la superficie del catalizador, generando radicales libres, mientras que la segunda parte implicaría una cadena de reacciones que finalizarían con la formación de oxígeno y agua.

En la mayoría de los trabajos, las ecuaciones experimentales de velocidad para el proceso de descomposición del peróxido o para la degradación del contaminante orgánico son de tipo bimolecular, de orden uno respecto al metal que cataliza la reacción de descomposición del peróxido de hidrógeno y de orden uno para la concentración de peróxido de hidrógeno. Por ello, los datos experimentales, suponiendo que la concentración de metal es constante, porque lo consideran como un catalizador, son tratados como si el proceso corresponde a una cinética de pseudo-orden uno respecto a la concentración de peróxido de hidrógeno. Así,



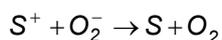
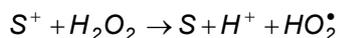
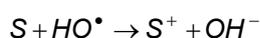
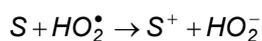
Esta dependencia lineal con la concentración de peróxido de hidrógeno la observan a bajas concentraciones de peróxido de hidrógeno, porque a medida que aumentan la concentración

de peróxido de hidrógeno esta dependencia disminuye. Llegando a observar en algunos casos que la velocidad del proceso disminuye al aumentar la concentración de peróxido de hidrógeno, aunque siempre a concentraciones de peróxido de hidrógeno ($>10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$) muy elevadas respecto a las concentraciones de interés en el repositorio. Esta disminución está justificada en base a un modelo de "limitación por sustrato" o por la formación de un peroxo-intermedio poco reactivo, en los trabajos de Chou y Huang, (1999) y de Salem et al., (2000) respectivamente.

Cuando en estos trabajos indican un mecanismo de reacción para el proceso de oxidación/descomposición del peróxido de hidrógeno se utilizan pequeñas variantes del mecanismo inicialmente descrito por Haber-Weiss. En la Tabla 6.1 se muestra el esquema de reacciones propuesto en el trabajo de Miller y Valentine, (1999) en el que intervienen tanto reacciones homogéneas como heterogéneas. La primera reacción equivale a la reacción de Fenton, que es la base de estos procesos.

Tabla 6.1. Reacciones del modelo conceptual de Miller y Valentine, (1999).

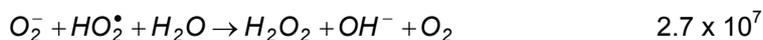
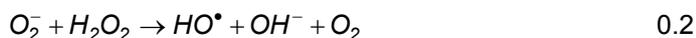
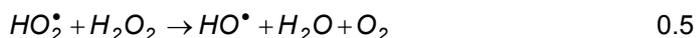
Reacciones heterogéneas:

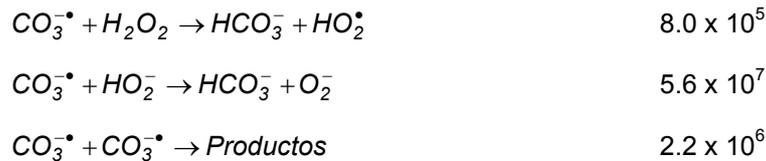


Donde S es la superficie del catalizador

Reacciones homogéneas:

Constante de velocidad ($M^{-1}\cdot s^{-1}$)





A partir de esta cadena de reacciones obtienen la siguiente ecuación de velocidad, del tipo Langmuir-Hinshelwood, para el proceso de desaparición de peróxido de hidrógeno.

$$\text{(Ec. 6.3.)} \quad \frac{-d[\text{H}_2\text{O}_2]}{dt} = \frac{A \times [\text{H}_2\text{O}_2]_0}{B + C \times [\text{H}_2\text{O}_2]_0}$$

Donde A, B y C son términos que dependen del mecanismo considerado en cada caso.

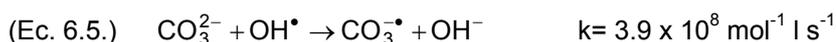
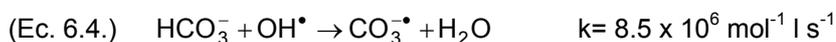
La ecuación 6.3 permite explicar los distintos resultados encontrados en la bibliografía, así a bajas concentraciones de peróxido, el término $C \times [\text{H}_2\text{O}_2]_0$ será pequeño y por tanto, el orden parcial de la reacción respecto a la concentración de peróxido de hidrógeno será uno. Mientras que para concentraciones suficientemente elevadas de peróxido de hidrógeno, el proceso se vuelve independiente de esa concentración.

Efecto de la presencia de carbonatos

Existen estudios que implican a los carbonatos tanto en la generación radiolítica del peróxido de hidrógeno como en el mecanismo de oxidación por el peróxido de hidrógeno.

Así, Cai et al. 2001, al estudiar la radiolisis y de una disolución mediante una fuente externa de Co-60, observaron que la presencia de bicarbonato en sistemas libres de oxígeno se traduce en un aumento de la generación radiolítica de peróxido de hidrógeno.

Dentro del mecanismo de oxidación por efecto del peróxido de hidrógeno, si se consideran que los radicales hidroxilo están implicados en el proceso de oxidación por el peróxido de hidrógeno, entonces los carbonatos pueden actuar como agentes enmascaradores de esos radicales, mediante las reacciones descritas a continuación [Buxton et al., 2003]:



Considerando que el radical $\text{CO}_3^{\bullet-}$ con un E_0 de 1.59 V, es menos oxidante que el radical hidroxilo, que tiene un E_0 de 1.9 y de 2.8 V para la reducción a hidroxilo y a agua, respectivamente [Buxton et al., 2003, Ekeroth y Jonson, 2003], la eficiencia en la oxidación mediante el peróxido de hidrógeno se podrá ver reducida en presencia de carbonatos.

En cambio, en el trabajo de Richardson et al., (2000) al estudiar la oxidación de sulfuros por el peróxido de hidrógeno, observan que los radicales no están implicados en el proceso y sugieren que esto es debido a que el ión bicarbonato puede actuar como un activador del peróxido de hidrógeno en la oxidación de sulfuros mediante la ecuación 6.6.

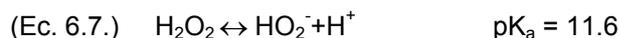


Esta activación sería debida a la cinética del proceso y no a un efecto termodinámico, ya que el potencial de oxidación de esta especie es de 1.8 V, muy similar a los 1.77 V del peróxido de hidrógeno.

Efecto del pH

Según los trabajos consultados el pH interviene en el mecanismo de oxidación/descomposición del peróxido de hidrógeno a causa de dos procesos independientes.

Por un lado, como se ha indicado, interviene en el proceso de descomposición del peróxido de hidrógeno que es un paso previo a las reacciones de oxidación. Así, considerando el equilibrio ácido base del peróxido de hidrógeno, ecuación 6.7.



Al desplazarnos hacia pH más básicos la descomposición del peróxido de hidrógeno aumentará, y con ello su capacidad oxidativa, porque la mayoría de los estudios consultados concluyen que el HO_2^- es la especie que inicia la cadena de reacciones de descomposición del peróxido de hidrógeno. [Abbot et al., 1990, Tachiev et al., 1999, Nosaka et al., 1997]

Por otro lado, en estudios realizados con catalizadores heterogéneos, el pH modifica la superficie del sólido y en consecuencia su reactividad frente al peróxido.

Como se ha descrito en el capítulo 4, las superficies hidroxiladas de los óxidos tienen un carácter ácido-base similar al de los acuocomplejos metálicos, y por tanto pueden tener la superficie con carga positiva, neutra o negativa según sea el valor del pH de la solución que los rodea. [Stumm y Morgan, 1981]

Considerando que el peróxido de hidrógeno forma complejos más estables con puntos de coordinación que sean débilmente básicos como los debidos a la presencia de carga negativa en la superficie del sólido, en función del pH de punto de carga cero (pH_{ZPC}) del sólido de interés, el pH tendrá un marcado efecto en la capacidad oxidativa del peróxido de hidrógeno.

Así, por analogía con el trabajo de Chou y Huang, (1999), la constante de velocidad de disolución será más grande para el $>UO^-$ que para el $>UOH$, y este que para el $>UOH_2^+$.

Tabla 6.2. Constante de velocidad de la reacción con el peróxido de hidrógeno en presencia de hierro en fase sólida. [Chou y Huang, 1999]

| Especie | K (mol ⁻¹ l s ⁻¹) |
|--|--|
| Fe ^{III} OH ₂ ⁺ | 8.67 x 10 ⁻⁵ |
| Fe ^{III} OH | 6.75 x 10 ⁻³ |
| Fe ^{III} O ⁻ | 0.109 |

En la Tabla 6.3 se resumen los valores del pH del punto de carga cero para el UO₂. El valor de Forsgreen al igual que el valor determinado en la presente tesis que se detalla en el capítulo 4, está determinado a partir de valoraciones potenciométricas ácido base de suspensiones de UO₂. Mientras que el valor de Sverjensky y Sahai, 1996 corresponde al valor teórico calculado según su modelo.

Tabla 6.3. pH_{PZC} para el UO₂.

| pH _{PZC} | Publicación |
|-------------------|--------------------------|
| 7.9 | Esta tesis |
| 6.7 | Fosgreen, 1988 |
| 8.9 | Sverjensky y Sahai, 1996 |

Este comportamiento concuerda con lo observado en el trabajo de Watts et al., (1999) donde indican que el efecto de los fosfatos utilizados como estabilizantes del peróxido de hidrógeno es debido a que afectan a la carga superficial de los componentes de la arena utilizada como catalizador de la reacción. Aunque también indican que la estabilización del peróxido de hidrógeno podría ser debida a una alteración del potencial redox de la solución.

Competencia con el oxígeno presente en el sistema

La mayoría de los trabajos no consideran que el oxígeno pueda competir con el peróxido de hidrógeno en los procesos de oxidación cuando el peróxido de hidrógeno está presente. [Millero et al. 1989; Hiskey et al. 1980; Chou et al, 1999 y Ilisz et al. 1998]. Esto es debido a que la oxidación mediante el oxígeno implica un proceso de 4 electrones, muy lento comparado con el proceso de 2 electrones para la oxidación por el peróxido de hidrógeno.

Aunque cinéticamente el oxígeno no pueda competir con el peróxido de hidrógeno, algunos autores indican que la presencia de oxígeno absorbido en la superficie del sólido limita el acceso de las moléculas de peróxido de hidrógeno, causando una disminución de la velocidad de oxidación del sólido. [Millero et al. 1989; Hiskey et al. 1980 y Hassan et al. 1999]

Shoesmith y colaboradores, en base a sus trabajos realizados mediante métodos electroquímicos, asignan más importancia a la presencia de oxígeno e indican que el oxígeno presente en la superficie del UO_2 generado por la descomposición del peróxido de hidrógeno es el que controla la velocidad de oxidación del UO_2 . [Shoesmith y Sunder, 1992, Goldik et al., 2004]

No obstante, estos resultados son difíciles de justificar considerando que observan experimentalmente que la velocidad de corrosión del UO_2 es unas 190 veces más rápida por el peróxido de hidrógeno que por el oxígeno, y si además consideramos que el oxígeno es el paso final del proceso de oxidación-descomposición del peróxido de hidrógeno, este oxígeno estaría adsorbido a un punto de coordinación oxidado.

En estos trabajos se indica que la descomposición del peróxido de hidrógeno está catalizada por la superficie del disco de UO_2 porque la estequiometría de la superficie corresponde a UO_{2+x} , con x entre 0 y 0.33, lo que implica la existencia de óxidos mixtos de U(IV) y U(VI) que catalizarían la descomposición del peróxido de hidrógeno.

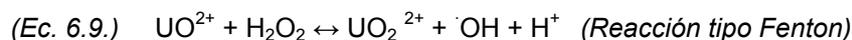
También observan la aparición de burbujas en la superficie, asignadas a la formación de oxígeno.

Evidencias de la presencia de radicales

Para estudiar si los radicales intervienen en el proceso de oxidación por el peróxido de hidrógeno se han utilizado dos técnicas distintas. Bien el estudio mediante la técnica del inglés Spin Trapping (EPR), donde se estabilizan los radicales para aumentar su tiempo de vida y poder caracterizar-los, o bien mediante el uso de agentes enmascarantes y observar si se produce algún efecto en la degradación del compuesto orgánico utilizado.

Mediante la técnica del EPR, Hamilton et al., (1997), observan que en medio muy ácido, a un pH de 0.6, los radicales hidroxilo están implicados en el mecanismo de oxidación del ión de uranio (IV) por peróxido de hidrógeno porque observan un aducto entre el DMPO (5,5-dimetil-4,5-dihidro-3H-pirrol N-óxido) y los radicales OH.

Parten de una solución de U(VI) $10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ que al estar a pH muy ácido (0.6) se equilibra con UO^{2+} (U(IV)) según la ecuación 6.8 y lo hacen reaccionar con una concentración de H_2O_2 $5\cdot 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ según la ecuación 6.9.



Según el trabajo de Miller y Valentine, (1999), el butanol es el mejor agente enmascarante de los radicales hidroxilo, que es la principal especie oxidante generada durante el mecanismo de

oxidación/descomposición del peróxido de hidrógeno, porque es el más eficiente y el que es menos susceptible a reacciones secundarias.

En el trabajo de Andreozzi et al. (1999) se reportan las constantes cinéticas de la reacción entre el butanol y el radical hidroxilo, ver Tabla 6.4:

Tabla 6.4. Constantes de velocidad de la reacción del butanol con el radical OH.

| | |
|----------------|---|
| n-butanol + OH | $k = 4.6 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ |
| t-butanol + OH | $k = 0.4 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ |

Utilizando un óxido de zirconio, Salem et al., (2000) observan una disminución significativa de la velocidad del proceso al añadir un 20 % de terc-butanol en el sistema, lo que indica que los radicales hidroxilo están implicados en el mecanismo de reacción.

El estudio más detallado realizado con agentes enmascarantes es el trabajo de Miller y Valentine, (1999), en el cual observan la implicación del radical hidroxilo y del anión superóxido en el mecanismo de reacciones del peróxido de hidrógeno mediante el estudio con t-butanol y con la superóxido dismutasa (SOD), respectivamente.

Concretamente, la presencia de terc-butanol, a una concentración de $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, hace disminuir la degradación de fenol por el peróxido de hidrógeno, utilizando como catalizador los metales presentes en una arena, aunque sólo estudian el contenido de hierro y de manganeso, en presencia de una concentración de $5 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ en bicarbonato, a pH 7.6-7.8. Mientras que indican que el anión superóxido interviene en la formación del radical hidroxilo, porque en presencia de SOD la velocidad de degradación del fenol también disminuye, pero no observan reacción directa entre el fenol y el anión superóxido.

Watts et al., (1999) que estudian la degradación de distintos compuestos orgánicos por efecto de los metales presentes en la arena utilizada como catalizador, indican que un aspecto a tener en consideración es que las soluciones comerciales estabilizadas de peróxido de hidrógeno suelen presentar una mayor generación de radicales hidroxilo que las soluciones no estabilizadas, aún presentando un menor desaparición de peróxido de hidrógeno. En su estudio la concentración de radicales determinada llega a ser tóxica para los microorganismos lo que la hace un método no adecuado para la remediación de suelos.

Asimismo, observan que tanto la producción de radicales hidroxilo, como la velocidad de descomposición del peróxido de hidrógeno y como la concentración de oxígeno en solución determinadas experimentalmente aumenta al aumentar el pH. Estas observaciones experimentales son consecuentes con el hecho que el HO_2^- sea el iniciador del mecanismo de descomposición del peróxido de hidrógeno, como se ha comentado anteriormente.

En cambio, como se ha comentado anteriormente, en el trabajo de Richardson et al., (2000) observan que los radicales no están implicados en el mecanismo a partir del uso de ácido dietileno-triaminopentaacético (DTPA) como enmascarador de los radicales, sino que sugieren que el responsable de la oxidación de los sulfuros es el HCO_4^- (peroxymonocarbonate), debido a efectos cinéticos.

6.1.3. Estudios de la alteración oxidativa del dióxido de uranio por efecto del peróxido de hidrógeno

Baker y Newton, (1961) estudiaron la cinética de la reacción entre el U(IV) en solución con el peróxido en medio ácido HClO_4 indicando que el mecanismo principal es una cadena de reacciones del proceso de oxidación, en la que están implicados tanto el HO_2^\bullet como especies de U(V), y que viene acompañada por una pequeña proporción de descomposición del peróxido de hidrógeno.

Trabajando a una concentración de U(IV) de $1.5 \cdot 3 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ a distintas relaciones iniciales entre el peróxido de hidrógeno y el uranio observando que la relación entre los moles oxidados de uranio y los consumidos de peróxido de hidrógeno es de 1, esto estaría indicando que el uranio en solución no cataliza la descomposición del peróxido de hidrógeno en medio ácido.

Como se puede observar en la Tabla 6.5, si en el sistema está presente el oxígeno la constante de velocidad observada aumenta con la concentración de oxígeno. Este aumento es debido, según ellos, a que el oxígeno interviene en el mecanismo de oxidación por peróxido de hidrógeno, pero no a la oxidación de uranio por parte del oxígeno, porque la reacción del U(IV) con el oxígeno es lenta.

Tabla 6.5. Constantes de oxidación del U(IV) por el peróxido de hidrógeno en medio ácido en función de la concentración de oxígeno (Baker y Newton, 1961)

| % O ₂ | k (mol ⁻¹ ·dm ³ ·min ⁻¹) |
|------------------|--|
| 0 % | 38-44 |
| 21 % | 53-54 |
| 100 % | 56-61 |

En los trabajos de Bhattacharyya y colaboradores (1981, 1982) estudian la reacción del U(IV) en solución por el peróxido de hidrógeno a pH ácidos, en medio clorhídrico o sulfúrico encontrando resultados similares a los del trabajo de Baker y Newton.

Al igual que en el trabajo de Baker y Newton, observan que la relación entre el peróxido de hidrógeno consumido y el uranio oxidado es próxima a uno, e indican que la reacción transcurre a través de un mecanismo que incluye el U(V) y los radicales hidroxilo.

Dependiendo de la acidez del medio, la energía de activación del proceso (E_a) varía entre 55 y 75 $\text{KJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

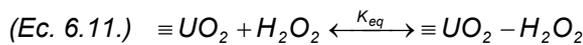
Hiskey, (1980) estudia la velocidad de disolución del UO₂ en función del pH, de la concentración de peróxido de hidrógeno y de la concentración de carbonatos en medio carbonato, observando que la especie que realmente influye en la velocidad de disolución del UO₂ es el bicarbonato y no el carbonato.

Observa que el efecto del pH es despreciable en la zona de pH 9-11 y a partir de los resultados experimentales propone la siguiente ecuación experimental de velocidad:

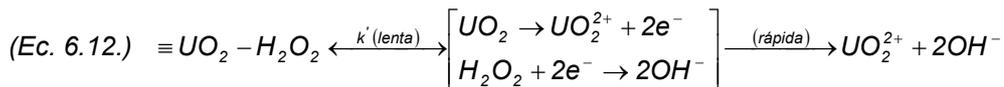
$$(Ec. 6.10.) \quad r (\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}) = k \times [\text{H}_2\text{O}_2]^{0.5} \times [\text{HCO}_3^-]^{0.5} \quad (k = 6.8 \cdot 10^{-5})$$

Eary y Cathles, (1983) estudiaron la cinética de disolución del UO₂ en medio ácido sulfúrico, en función del pH y de la concentración de peróxido de hidrógeno entre 10^{-6} y 10^{-2} $\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$, encontrando que a pH 1.5, el orden parcial de reacción de disolución es de orden uno respecto al peróxido de hidrógeno, que dependiendo de las condiciones les precipita un peróxido de uranio y proponen el siguiente mecanismo para la alteración oxidativa del UO₂ por efecto del peróxido de hidrógeno.

Paso 1: Adsorción del H₂O₂ en la superficie del UO₂. Ecuación 6.11.



Paso 2: Oxidación del UO₂ mediante un mecanismo electroquímico en la superficie y posterior liberación, rápida del uranio oxidado a la disolución. Ecuación 6.12.



Christensen, (1991) al estudiar la disolución de UO₂ observa que la relación entre el peróxido consumido y el uranio disuelto es muy elevada, superior a 1000, y que esta diferencia no puede venir justificada por el ligero aumento del U(VI) presente en la superficie determinado mediante SIMS. Hay que señalar que en 6 días, en ausencia del UO₂ un 20 % del peróxido de hidrógeno se había descompuesto, por lo que la relación entre el peróxido de hidrógeno y el uranio puede estar sobredimensionada.

En algunos de los experimentos llega a observar la formación de burbujas sobre la superficie, asignadas al oxígeno formado por la descomposición del peróxido de hidrógeno, mientras que en un experimento realizado con una concentración de peróxido de hidrógeno de $5 \cdot 10^{-2}$ $\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ a pH 8 observan la formación de una capa de studtita (UO₄·4H₂O).

En el mismo trabajo utilizan el terc-butanol como agente enmascarador de los radicales hidroxilo generados por radiación γ externa para poder estudiar el efecto de los radicales O_2^- .

Mediante métodos electroquímicos, Shoosmith et al. (1992) estudian la alteración de un disco de combustible tipo CANDU en medio perclorato a pH 9.5 en presencia y ausencia de carbonatos.

A partir de estos resultados indican que el orden parcial de la reacción de corrosión del UO_2 varía en función de la concentración de peróxido de hidrógeno. Así:

- A $[H_2O_2] < 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$, el potencial de corrosión depende linealmente de la concentración de peróxido de hidrógeno.
- A $10^{-4} < [H_2O_2] < 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$. La superficie de UO_2 se encuentra tamponada por la descomposición de peróxido de hidrógeno.
- A $[H_2O_2] > 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$. Los depósitos de U(VI) en la superficie del disco bloquean el proceso de descomposición del peróxido de hidrógeno. En presencia de carbonato no se forman estos precipitados y la descomposición de peróxido de hidrógeno continua incluso a elevadas concentraciones de peróxido de hidrógeno.

En el conjunto de sus trabajos concluyen que la superficie parcialmente oxidada de uranio, (UO_{2+x}) es capaz de catalizar la descomposición del peróxido de hidrógeno en oxígeno más agua, y que este oxígeno es el que controla el proceso de corrosión del material en la zona donde es independiente de la concentración de peróxido de hidrógeno.

Observan una disminución en la relación entre el U(VI)/U(IV) a pH superiores a 12. Para explicar este comportamiento plantean como hipótesis que en esas condiciones la descomposición del H_2O_2 es tan rápida que el potencial redox que se consigue en la superficie del disco es menor y que por ello se oxida menos la superficie.

Al igual que lo observado por Shoosmith y colaboradores, Goldik et al., (2004) observan mediante métodos electroquímicos a pH 9.8 utilizando SIMFUEL como fase sólida que la superficie parcialmente oxidada es capaz de catalizar la descomposición del peróxido de hidrógeno. Esta descomposición del peróxido de hidrógeno viene controlada por la desorción o la reducción del oxígeno (que proviene de la descomposición del peróxido de hidrógeno) absorbido.

Los experimentos realizados por Giménez et al., (1996) están realizados con un UO_2 no irradiado en un medio altamente salino, $5 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ en NaCl. Considerando que esta especie entrará en la cadena de reacciones de los radicales formados durante la reacción con el peróxido de hidrógeno, puede ser que el mecanismo de reacción sea ligeramente distinto y por

tanto que los resultados no sean directamente comparables. Encuentran la siguiente ecuación empírica para el proceso de disolución.

$$(Ec. 6.13.) \log r (\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}) = -8.1(\pm 0.2) + 0.99(\pm 0.07) \times \log [\text{H}_2\text{O}_2]$$

En el trabajo de Bruno et al., 1998, calculan o reportan ecuaciones de velocidad para el proceso de disolución del UO₂ por el peróxido de hidrógeno de los trabajos publicados en la bibliografía hasta ese momento, al final obtienen la siguiente ecuación de disolución del UO₂, válida para una concentración de peróxido de hidrógeno superior a $5 \cdot 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$.

$$(Ec. 6.14.) \log r (\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}) = -7.7(\pm 0.2) + \log [\text{H}_2\text{O}_2]$$

En su tesis doctoral, Lucchini, (2001) estudia la cinética de disolución de un disco de UO₂ en función de la radiólisis de la disolución por efecto de un flujo de iones de He provenientes de un ciclotrón, reportando velocidades de disolución del UO₂ en función de la concentración de peróxido de hidrógeno presente en el sistema a pH entre 3.2 y 4.7.

En la Figura 6.1. se muestran las velocidades de disolución del UO₂ en medio peróxido de hidrógeno en los trabajos citados anteriormente.

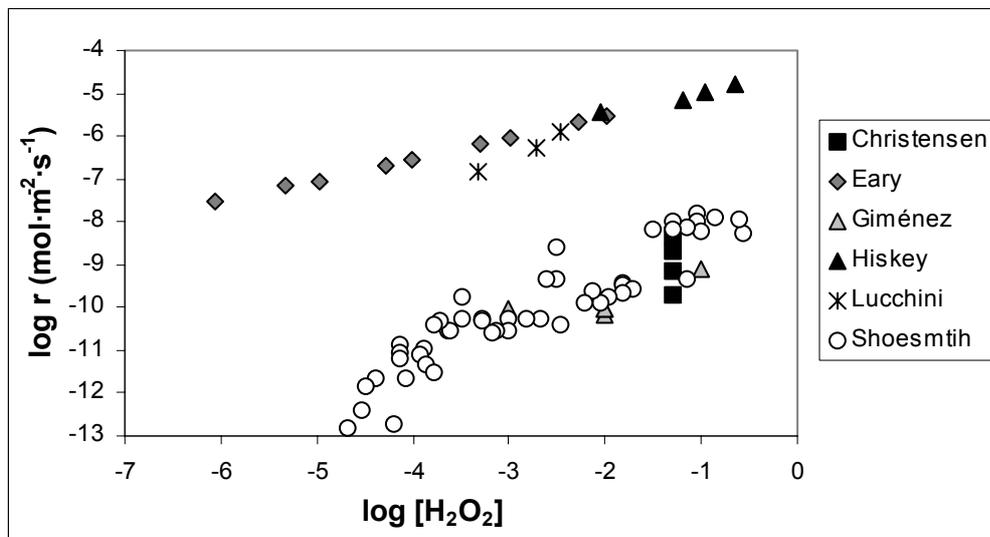


Figura 6.1. Velocidades de corrosión del UO₂ en función de la [H₂O₂] obtenidas en la bibliografía. Christensen con UO₂ dopado a pH=8, Eary y Cathles a pH 1.5, Giménez et al. con UO₂ no irradiado a pH=8, Hiskey a pH 9.8 con una concentración de carbonatos de $0.5 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$, Lucchini con irradiación externa a pH 3.8, 4.2 y 4.7 y Shoesmith y Sunders con combustible tipo CANDU a pH=9.5.

En la Figura 6.1 se observan dos zonas claramente diferentes. Por un lado observamos las velocidades de disolución obtenidas a pH básico en ausencia de carbonatos en los trabajos de Christensen, Giménez y Shoesmith, y por otro lado las velocidades obtenidas en presencia de

un agente complejante, ya sean los protones en el caso de Eary y Cathles o los carbonatos en el caso de Hiskey, y que como en el caso del oxígeno, son más elevadas que las primeras.

También se observa que en presencia de agentes complejantes la linealidad de la velocidad de disolución en función de la concentración de peróxido de hidrógeno se mantiene en todo el rango de concentraciones de peróxido de hidrógeno estudiado, mientras que en ausencia de estos agentes se ha propuesto un cambio en el comportamiento a concentraciones de peróxido de hidrógeno cercanas a 10^{-4} mol·dm⁻³.

Un caso aparte es el trabajo de Lucchini, ya que considerando el procedimiento experimental, donde se irradia el UO₂ con una fuente externa de iones He, y la composición de la solución lixivante, parece razonable pensar que la velocidad determinada no depende solamente del peróxido de hidrógeno generado, sino que habrán otras especies generadas radiolíticamente como los radicales, que hacen aumentar la velocidad de disolución.

En el trabajo de Ekeroth y Jonson, (2003) estudian la alteración de un UO₂ en polvo, en función de la concentración de peróxido de hidrógeno entre 3 y $9 \cdot 10^{-3}$ mol·dm⁻³ a tres concentraciones de bicarbonato distintas, 1, 10 y 100 mmol·dm⁻³.

Los resultados obtenidos indican que en ausencia de bicarbonatos el paso limitante es la disolución del U(VI) oxidado en la superficie del UO₂ y no la oxidación del mismo.

Consideran que la reacción de oxidación del UO₂ por el peróxido de hidrógeno es de pseudo-orden uno, encontrando un exceso de peróxido en el balance de masas entre el peróxido de hidrógeno y el UO₂, lo que podría ser un indicativo de que en esas condiciones experimentales existe descomposición del peróxido de hidrógeno a agua y oxígeno.

Explican que el peróxido de hidrógeno puede actuar como un oxidante que aporta o bien un electrón o bien dos electrones en el mismo paso, así dependiendo de cómo actúe, la reacción entre el H₂O₂ y el UO₂ propuesta será:

(Ec. 6.15.) Oxidante de un electrón (reacción tipo Fenton):



(Ec. 6.16.) Oxidante de dos electrones: $H_2O_2 + UO_{2(s)} \rightarrow UO_2^{2+} + 2 OH^-$

Independientemente de cual sea el proceso que suceda en realidad, que esté actuando como un oxidante de uno o de dos electrones, indican que el paso limitante de la reacción es la transferencia electrónica de un solo electrón.

Precipitación de studtita

En el trabajo de Eary y Cathles, (1983), como se ha comentado estudiaron la disolución de UO₂ por efecto del peróxido de hidrógeno. Una de las observaciones es que la velocidad de disolución del UO₂ aumenta al disminuir el pH hasta llegar a un pH límite, distinto en función de la concentración de peróxido de hidrógeno en que se produce una disminución en la velocidad al disminuir el pH. Esto es debido a la formación de un peróxido de uranio que precipita y que por tanto retira uranio de la solución.

Esta fase secundaria, también ha sido observada en otros estudios de laboratorio [Christensen, 1991, Wang et al., 1981, Díaz-Arocas, 1995, Sattonay et al., 2001, Amme, 2002, McNamara et al., 2003], en las lavas formadas después del accidente de Chernobyl [Anderson, et al., 1993, Burakov et al., 1997] y en los yacimientos naturales de Shinkolobwe, en el Zaire [Delinees, et al., 1983] y en el de Menzenschwand, en Alemania [Walenta, 1974]

Christensen, (1991) observan la formación de UO₄·2H₂O en la superficie de un disco de UO₂ después de oxidar durante 6 días la superficie con una concentración inicial de $5 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ con un pH tamponado mediante borax a 8.

Wang et al., (1981) observaron mezclas de schoepita-studtita sobre un monocristal de UO₂.

En el trabajo de Díaz-Arocas, (1995) estudian el efecto de la concentración de H₂O₂ en la disolución del UO₂ a distintas relaciones S/V (100, 500, 1000 m⁻¹) observando la formación de una capa de studtita en la superficie del UO₂ al trabajar con concentraciones de peróxido de hidrógeno superiores a $10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$. Después de 11 días ha desaparecido entre un 35 y un 50 % del H₂O₂ inicial, e indican que se observan burbujas en la superficie del UO₂ asignadas a la formación de oxígeno como producto final de la descomposición del peróxido de hidrógeno.

En el trabajo de Sattonay et al., (2001) que corresponde a una parte del trabajo de Lucchini, donde el peróxido de hidrógeno proviene de la radiólisis alfa a través de la irradiación de un disco con UO₂ con un flujo de partículas de He proveniente de un ciclotrón observan que la formación de el peróxido de uranio limita la velocidad de oxidación del UO₂ por parte del peróxido de hidrógeno. No obstante a concentraciones de peróxido de hidrógeno inferiores a $10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, se considera que la fase secundaria que precipita es la schoepita y no la studtita. También observaron que al aumentar el flujo de radiación, el pH de la solución disminuye y aumenta la generación de H₂O₂.

Amme, (2002) estudia la formación de fases secundarias en un pastilla de UO₂ no irradiado en medio de peróxido de hidrógeno, entre 10^{-5} y $10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ encontrando la formación de studtita a $[\text{H}_2\text{O}_2] > 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$.

McNamara et al., (2003) han observado la formación de studtita y de metastudtita en la superficie del CG al dejar durante 2 años 1 gramo de unas partículas, entre 50 y 250 μm , de CG de 30.2 MWd·Kg U^{-1} en contacto con 8 ml de agua desionizada.

En base al estado del conocimiento actual no se puede establecer un mecanismo de alteración oxidativa del UO_2 por efecto del peróxido de hidrógeno. Por ello, de la misma forma que los experimentos planteados en oxígeno como oxidante, es necesario realizar estudios en estático en los que se pueden seguir tanto la evolución de la concentración de peróxido de hidrógeno como la de uranio en solución para determinar la cinética tanto del proceso de oxidación como del de disolución.

No obstante, tanto los resultados encontrados con esta metodología como en los trabajos consultados en la bibliografía indican que uno de los inconvenientes de esta metodología en las condiciones experimentales de interés, es que se pueden formar fases secundarias de uranio. En consecuencia también se han realizado estudios mediante reactores dinámicos con la finalidad de evitar la formación de estas fases y poder determinar más adecuadamente la velocidad de disolución del UO_2 en función de distintos factores, como el pH, la concentración de peróxido de hidrógeno o la concentración de carbonatos.

Los resultados encontrados en medio bicarbonato mediante ambas metodologías sugerían que los radicales hidroxilo están implicados en el mecanismo de alteración del UO_2 por el peróxido de hidrógeno en esas condiciones, por ello, se han realizado estudios en estático para estudiar la implicación de estos radicales mediante el uso de terc-butanol como agente enmascarante, de acuerdo a la metodología consultada en la bibliografía.

Asimismo, con objeto de estudiar la cinética de precipitación de fases secundarias en la superficie de dióxido de uranio se ha utilizado la técnica de la microscopía de fuerza, (SFM).

Finalmente, se conoce que la temperatura influye en el mecanismo de oxidación por el peróxido de hidrógeno, y además, las condiciones de presión y temperatura serán importantes en el repositorio, por ello se han realizado estudios en función de la temperatura y de la presión.

En base a todos estos datos se han realizado los siguientes estudios, con la finalidad de poder establecer un mecanismo de alteración del UO_2 por efecto del peróxido de hidrógeno como oxidante.

- Efecto de la concentración de peróxido de hidrógeno, entre 10^{-5} y 10^{-3} $\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$, en la velocidad de oxidación y de disolución del UO_2 mediante un reactor estático.
- Variación de la velocidad de disolución del UO_2 mediante un reactor dinámico en función de la concentración de peróxido de hidrógeno, entre 10^{-6} y $5\cdot 10^{-4}$ $\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$, con ($2\cdot 10^{-3}$ $\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$) y sin bicarbonatos, en función de la concentración de bicarbonatos, entre 10^{-4} y

10^{-2} mol·dm⁻³ a una concentración constante de peróxido de 10^{-4} mol·dm⁻³, y en función del pH, en el rango 3.5- 10.5 a dos concentraciones de peróxidos distintas, a 10^{-5} y 10^{-3} mol·dm⁻³.

- Experimentos realizados mediante reactores en estático en los que se ha estudiado la implicación del radical hidroxilo en el proceso de alteración del UO₂ por el peróxido de hidrógeno mediante el uso de terc-butanol como agente enmascarante de esos radicales.
- Estudio del proceso de disolución y de precipitación sobre la superficie de un disco de UO₂ mediante la técnica de la microscopía de fuerza (SFM) a escala nanométrica a dos concentraciones de peróxido distintas, $5 \cdot 10^{-6}$ y $5 \cdot 10^{-4}$ mol·dm⁻³.
- Efecto de la presión, entre 1 y 32 atmósferas, y de la temperatura, entre 20 y 50 °C, en la velocidad de disolución del UO₂ mediante un reactor dinámico a una concentración fija de peróxido de hidrógeno de 10^{-4} mol·dm⁻³.

6.2. Experimentos realizados en estático

En estos experimentos se ha estudiado el efecto de la concentración de peróxido de hidrógeno, variando la concentración entre 10^{-5} y 10^{-3} mol·dm⁻³, en la velocidad tanto de oxidación como de disolución del UO₂ a pH 6 en un medio 0.1 mol·dm⁻³ en NaClO₄. Asimismo se han realizado dos experimentos en presencia de 10^{-3} mol·dm⁻³ en bicarbonato a dos concentraciones de H₂O₂, 10^{-4} y $5 \cdot 10^{-4}$ mol·dm⁻³.

6.2.1. Materiales

Se han utilizado 2.3 g de UO₂ no irradiado, suministrado por Enusa (Empresa Nacional del Uranio, S.A.), molturado y tamizado entre 10 y 50 micras, con un área superficial específica de 0.27 ± 0.02 m² g⁻¹ determinada mediante el método de BET.

Como agente oxidante se ha utilizado el H₂O₂, preparada a partir de una solución comercial de H₂O₂ estabilizado, con una concentración del 30 %.

Para preparar el medio iónico se ha utilizado NaClO₄ y NaHCO₃, mientras que el pH se ha ajustado mediante la adición de HClO₄ o de NaOH.

A excepción del hidróxido de sodio que ha sido suministrado por la casa Panreac, los otros reactivos han sido suministrados por la casa Merck. Todos ellos de calidad para análisis.

6.2.2. Metodología experimental

Los experimentos se han realizado en un reactor estático de forma cilíndrica construido en metacrilato, con un diámetro interno de 6 cm por 8 cm de altura, con un volumen de 200 ml de solución lixivante.

Para prevenir la fotodescomposición del H_2O_2 en el reactor se ha evitado la incidencia de la luz sobre el mismo cubriéndolo con una lámina de aluminio. En estas condiciones se ha comprobado mediante la realización de un blanco que la solución de peróxido es estable durante un mínimo de 125 horas.

Antes de iniciar cada experimento se lavó el sólido utilizando una solución de HClO_4 diluida hasta pH 3 para eliminar las posibles fases oxidadas presentes en la superficie del sólido.

Tanto durante el proceso de lavado del sólido como durante los experimentos se ha mantenido un flujo constante de nitrógeno, al que se le habían eliminado las trazas de oxígeno mediante un lavado con una amalgama de Hg-Zn en medio ácido. Este flujo de nitrógeno también ha sido utilizado como sistema de agitación para mantener la solución homogénea.

Los experimentos se han realizado a temperatura ambiente manteniendo la fuerza iónica constante a $0.1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ mediante la adición de NaClO_4 o mezclas $\text{NaClO}_4/\text{NaHCO}_3$ variando la concentración de H_2O_2 entre 10^{-5} y $10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$.

Para estudiar el efecto combinado entre el H_2O_2 y los carbonatos se han realizado dos experimentos con una concentración de $10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ en HCO_3^- y a 10^{-4} y $5\cdot 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ en H_2O_2 .

Periódicamente se tomaban muestras para el análisis de la concentración de uranio y de la de peróxido que se filtraban inmediatamente con un filtro de un tamaño de poro de $0.2 \mu\text{m}$. A continuación se determinaba la concentración de peróxido mediante el método de la quimioluminiscencia (CL) y se acidificaba el resto de la muestra para el análisis del uranio mediante el análisis por fluorescencia láser.

El pH se ha determinado mediante un electrodo combinado de pH conectado a un pH-metro modelo micropH de la casas Hamilton y Crison respectivamente.

La composición de la superficie del sólido se ha analizado mediante la deconvolución del pico $\text{U}_{4f(7/2)}$ obtenido mediante Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos-X (XPS) en un equipo PHI-Perkin Elmer ESCA System Multianalyzer 5500.

6.2.3. Resultados

En las Figura 6.2 y Figura 6.3 se muestran, respectivamente, la evolución de la concentración de uranio y la de peróxido de hidrógeno en solución para los experimentos realizados sin carbonatos, mientras que en las Figura 6.4 y Figura 6.5 se compara la evolución de la concentración de uranio en solución en ausencia y en presencia de una concentración de $10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ en bicarbonatos a una $[\text{H}_2\text{O}_2] = 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$.

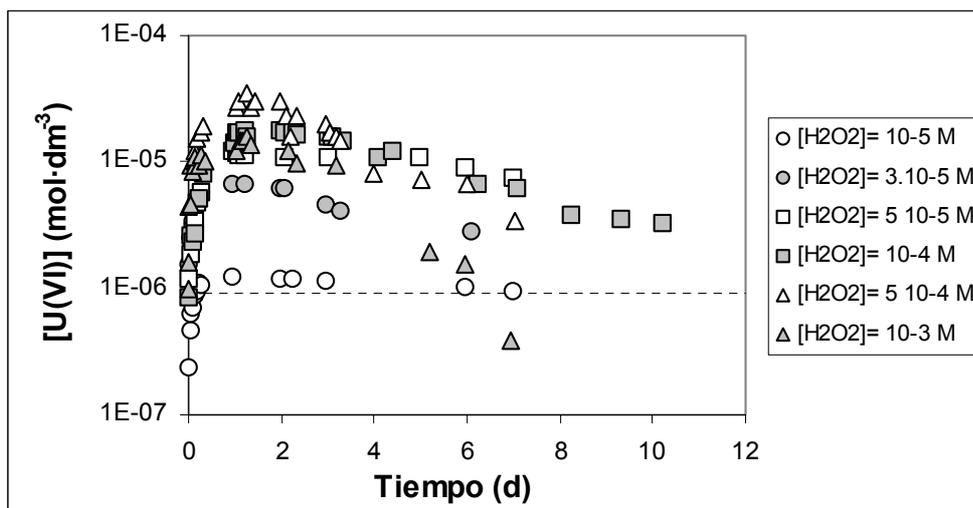


Figura 6.2. Evolución de la concentración de U(VI) en función del tiempo. La línea punteada corresponde a la solubilidad de la schoepita a pH 6.

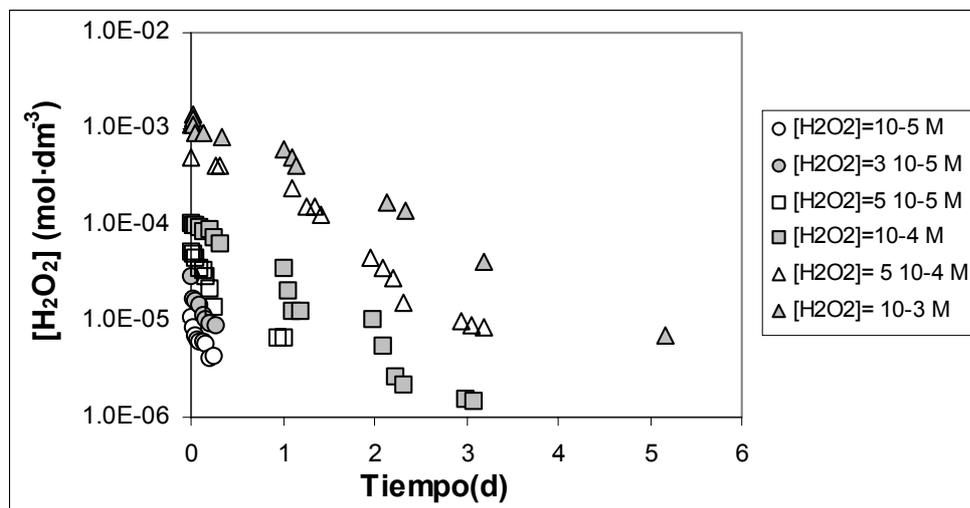


Figura 6.3. Evolución de la concentración de H₂O₂ en función del tiempo.

El perfil de la concentración de uranio en solución es similar en todos los experimentos. Al inicio se produce un rápido aumento de dicha concentración hasta llegar a un máximo al cabo de uno o dos días dependiendo de la concentración de peróxido utilizada. Posteriormente la concentración va disminuyendo ligeramente con el tiempo, y que ha sido interpretada como debida a la precipitación de una fase secundaria.

Como según los datos disponibles en la bibliografía en estas condiciones la fase secundaria más probable que precipite es la schoepita, un hidróxido de uranilo, en la misma figura se ha representado la solubilidad de esta fase calculada a partir de la base de datos termodinámica de la NEA [Grente et al., (1992), Guillaumont et al., (2003)]. Se puede observar que la schoepita se encuentra sobresaturada en todos los experimentos.

No se ha considerado la precipitación de ningún peróxido de uranio porque en el momento que empieza la disminución en la concentración de uranio, asignado al momento en que empieza la precipitación, la concentración de peróxido es muy baja, con lo que no se sobrepasa el límite de solubilidad de estos peróxidos.

En todos estos experimentos el pH se ha manteniendo prácticamente constante e igual a 5.9 ± 0.2 .

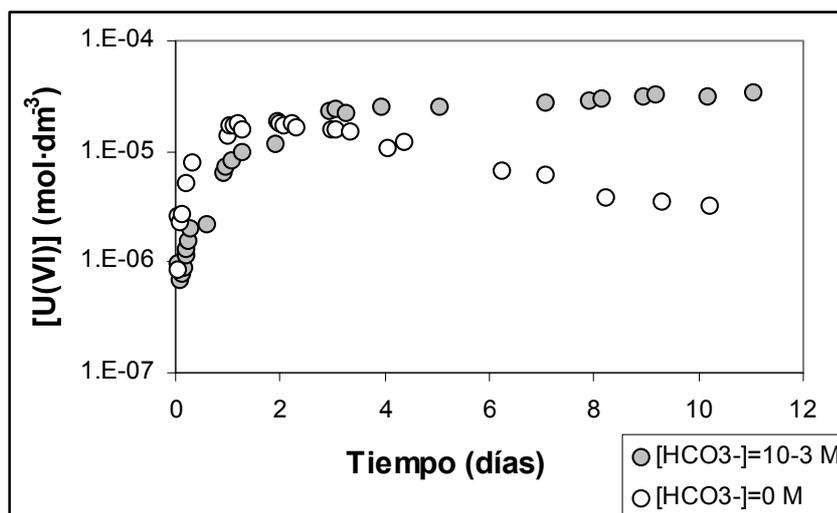


Figura 6.4. Evolución de la concentración de U(VI) en función del tiempo a una $[H_2O_2] = 10^{-4}$ mol·dm⁻³ con y sin carbonatos.

La Figura 6.4 nos muestra dos hechos relevantes. Por un lado en presencia de carbonato posterior a la liberación inicial, no se observa ninguna disminución en la concentración de uranio, debido a la formación de complejos estables entre el U(VI) y los carbonatos. Por otro lado, y al contrario que lo observado al utilizar el oxígeno como oxidante, la velocidad inicial de disolución del uranio es más rápida en ausencia de carbonatos.

Una posible explicación al cambio del comportamiento en las velocidades comparando las dos especies oxidantes, oxígeno y peróxido de hidrógeno, es que los radicales estén presentes en el mecanismo de reacción por el peróxido de hidrógeno, y que según la recombinación radicalaria entre el carbonato y el radical hidroxilo, según la ecuación 6.4, la presencia de bicarbonato se traduce en una disminución de la velocidad de disolución del UO_2 .

A pesar de que la liberación inicial de uranio es más lenta, la desaparición de peróxido es más rápida en presencia de carbonatos. Nuevamente, se atribuye este efecto a la recombinación radicalaria del bicarbonato con los radicales hidroxilo.

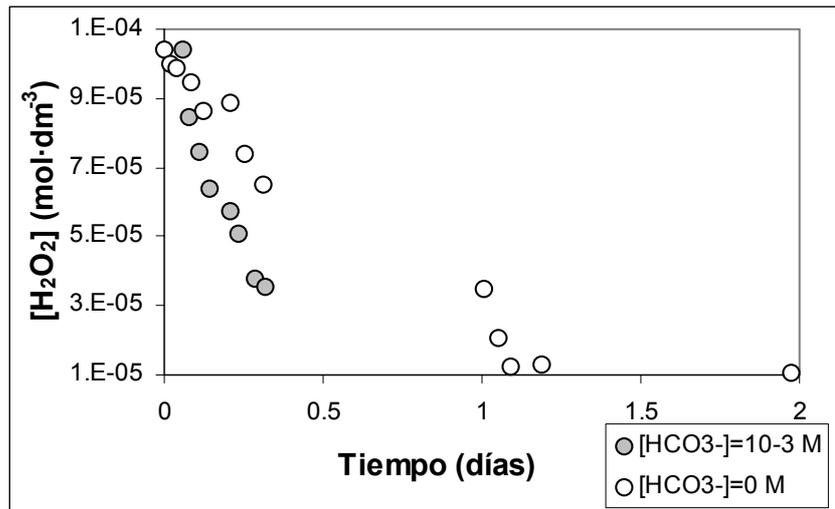


Figura 6.5. Evolución de la concentración de H₂O₂ en función del tiempo a una [H₂O₂] = 10⁻⁴ mol·dm⁻³ en ausencia y en presencia de bicarbonatos (10⁻³ mol·dm⁻³).

A partir de la pendiente correspondiente a la evolución inicial de la concentración frente al tiempo se ha calculado la velocidad de oxidación y de disolución del UO₂ según la ecuación 6.17.

$$(Ec. 6.17.) \quad r(\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}) = \frac{\text{pendiente}(\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}\cdot\text{s}^{-1}) \times V(\text{dm}^3)}{A_{\text{Sup,Total}}(\text{m}^2)}$$

donde V es el volumen del sistema (200 ml) y A el área superficial total (0.62 m²).

La velocidad de oxidación del UO₂ se ha estimado a partir de la evolución de la concentración de peróxido, mientras que la pendiente de la concentración de uranio ha sido utilizada para calcular la velocidad del proceso de disolución del UO₂.

Las velocidades determinadas para ambos procesos se muestran en la Tabla 6.6, mientras que en la Figura 6.7 se muestran las velocidades de disolución del UO₂ en función de la [H₂O₂].

Tabla 6.6. Velocidades en medio H₂O₂ y reactor estático.

| [H ₂ O ₂] (mol dm ⁻³) | log r _{diss} (mol m ⁻² s ⁻¹) | log r _{ox} (mol m ⁻² s ⁻¹) |
|---|---|---|
| 10 ⁻⁵ | -10.4±0.1 | -9.6±0.1 |
| 3·10 ⁻⁵ | -10.0±0.1 | -9.3±0.1 |
| 5·10 ⁻⁵ | -9.8±0.1 | -9.1±0.1 |
| 10 ⁻⁴ | -9.6±0.1 | -9.3±0.1 |
| 5·10 ⁻⁴ | -9.4±0.1 | -9.0±0.1 |
| 10 ⁻³ | -9.4±0.1 | -8.9±0.1 |
| 10 ⁻⁴ (HCO ₃ ⁻ 10 ⁻³ M) | -10.6±0.1 | -8.7±0.1 |
| 5·10 ⁻⁴ (HCO ₃ ⁻ 10 ⁻³ M) | -10.7±0.1 | -8.4±0.1 |

Las velocidades de oxidación determinadas son más elevadas que las correspondientes al proceso de disolución. Esta observación también ha sido observada en otros trabajos consultados, así la relación entre el uranio liberado y el peróxido de hidrógeno consumido no supera el 80 % en los trabajo de Jonsson et al., (2003). Según Sunder et al., (2004) esto es un indicativo de que existe descomposición del peróxido de hidrógeno sobre la superficie del UO_2 .

No obstante, este hecho puede ser debido a dos factores, bien que sea consecuencia de la descomposición del peróxido de hidrógeno como propone Shoesmith o bien, al igual que ocurría en los estudios con oxígeno, que parte del uranio oxidado permanece en la superficie. Considerando que no se ha observado descomposición del peróxido en los experimentos realizados como blanco, sin fase sólida, parece probable considerar que el segundo proceso sea el más importante, aunque no se puede descartar que la superficie del UO_2 actúe como catalizador del proceso de descomposición del peróxido de hidrógeno a agua y oxígeno.

Por ello se ha estudiado la composición de la superficie mediante XPS, obteniéndose a partir de la deconvolución del pico mostrado en la Figura 6.6, que la composición de la superficie es $\text{UO}_{2.36\pm 0.03}$, muy próxima a U_3O_7 , que como se ha indicado en el capítulo 1, corresponde a la estequiometría observada en los experimentos realizados en aire. Este hecho indicaría que el proceso de oxidación del UO_2 en medio oxígeno y en medio peróxido de hidrógeno ha de ser parecido. La muestra corresponde a el estado del sólido a las 10 horas de lixiviación, después de la liberación inicial, pero antes de que se considere que se haya iniciado la precipitación de una fase secundaria, por tanto queda demostrado que parte del uranio oxidado permanece en la superficie, sin pasar a la disolución, contribuyendo a la diferencia entre las velocidades determinadas para ambos procesos.

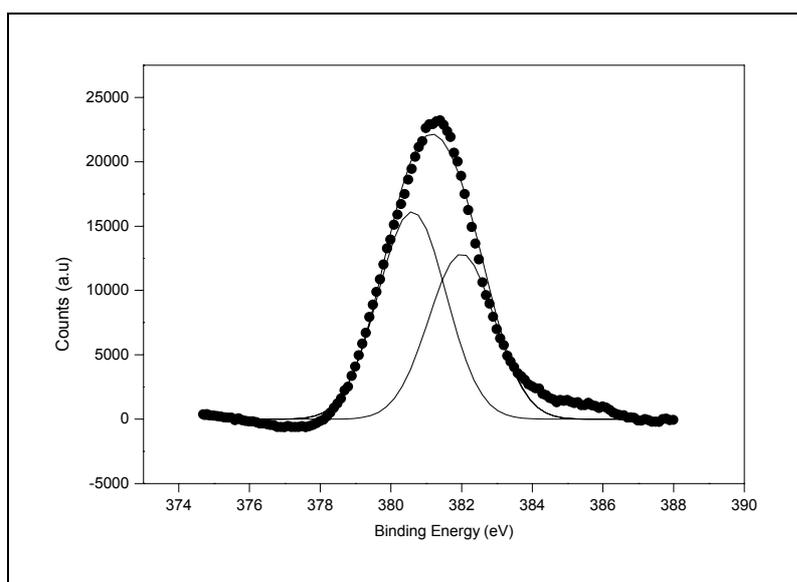


Figura 6.6. Deconvolución del pico $\text{U}_{4f7/2}$ correspondiente a la superficie del UO_2 al finalizar el experimento realizado a una concentración de peróxido de hidrógeno de $10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ a pH 6.

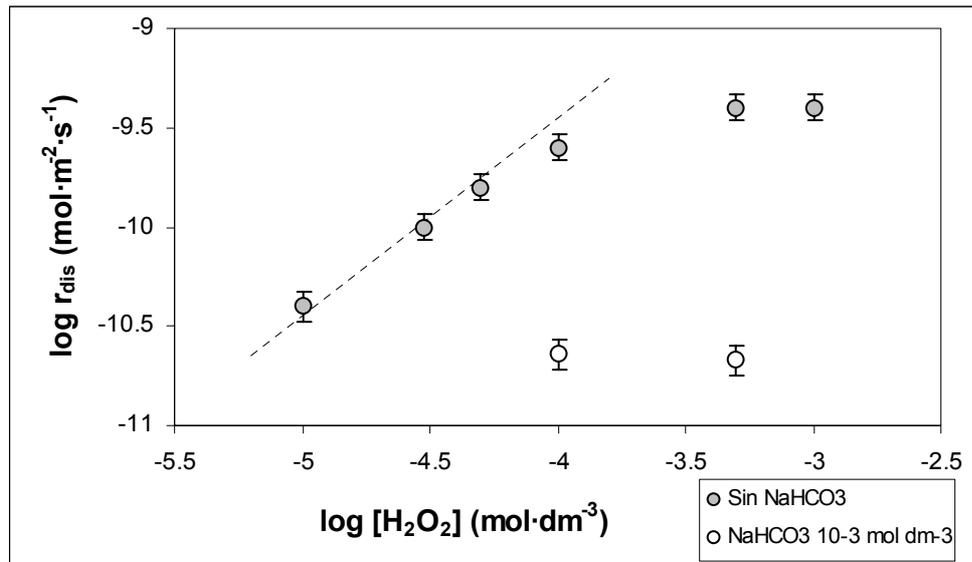


Figura 6.7. Velocidades en medio H₂O₂ y reactor estático. La línea punteada corresponde a una pendiente igual a uno.

En la Figura 6.7 se pueden apreciar que se produce un cambio en el comportamiento en función del rango de concentración de peróxido de hidrógeno considerado. Así, para concentraciones de peróxido de hidrógeno inferiores a 10⁻⁴ mol·dm⁻³, la velocidad de disolución del UO₂ depende linealmente de esa concentración, mientras que a concentraciones más elevadas la velocidad de disolución del UO₂ es independiente de la concentración inicial de peróxido utilizada.

Así, válida para concentraciones de H₂O₂ entre 10⁻⁵ y 10⁻⁴ mol·dm⁻³ a pH 6 se ha obtenido la siguiente ecuación empírica de la velocidad de disolución del UO₂:

$$(Ec. 6.18.) \quad \log r(\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}) = -5.8(\pm 0.2) + 0.93(\pm 0.04) \times \log[\text{H}_2\text{O}_2]$$

Estos resultados son muy similares a la interpretación que realizó Shoemith y colaboradores de sus resultados, en que observaban un cambio de comportamiento según el rango de concentración de peróxido de hidrógeno utilizado. Así, en la presente tesis se ha observado un cambio en el orden parcial de reacción respecto a la concentración de peróxido de hidrógeno, a concentraciones de peróxido de hidrógeno inferiores a 10⁻⁴ mol·dm⁻³ el orden parcial de reacción es muy próximo a la unidad, mientras que a concentraciones más elevadas el orden es prácticamente cero.

En la Figura 6.8 se comparan las velocidades obtenidas en este apartado con los resultados publicados en la bibliografía en ausencia de bicarbonatos a un pH entre 8 y 9.5. Se han comparado a pesar de que el pH es diferente, porque la dependencia de la velocidad de disolución del UO₂ en función del pH en medio peróxido de hidrógeno, en este rango de pH, 6 a

9.5 es prácticamente nula, como se discutirá en los estudios en función del pH mediante un sistema dinámico.

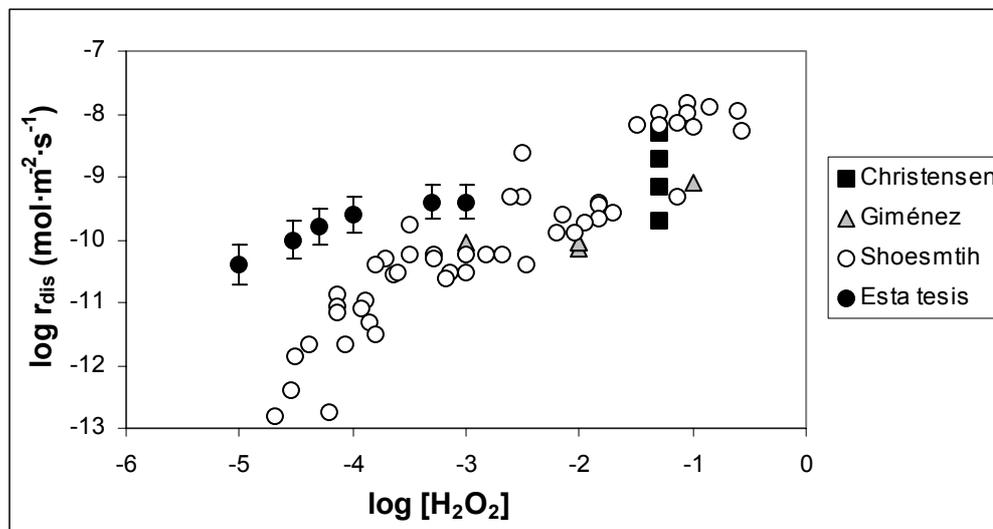


Figura 6.8. Comparación de las velocidades obtenidas en función de la concentración de peróxido de hidrógeno con las velocidades publicadas en ausencia de carbonatos.

A pesar de que el comportamiento es muy similar, la constante de velocidad es cerca de dos órdenes de magnitud más elevada que en los trabajos con los que se han comparado los resultados. Esta diferencia, aunque las ecuaciones están obtenidas a distinto pH, es debida principalmente a que las ecuaciones son válidas para rangos de concentraciones de peróxido de hidrógeno distintos, y se ha observado experimentalmente que el proceso depende del rango de concentración de peróxido de hidrógeno.

Modelización precipitación schoepita

Partiendo de la hipótesis que la schoepita es la fase secundaria formada en los experimentos sin carbonato, se ha intentado modelizar la disminución observada en la concentración de uranio en solución a partir de la constante de solubilidad recogida en la base de datos de la NEA (Grente et al., 1992, Guillaumont et al., 2003), ecuación 6.19, considerando la cinética del proceso de precipitación de esta fase.



Como se ha indicado anteriormente, se ha considerado que la fase que precipita es la schoepita, un hidróxido y no un peróxido como la studtita porque en las condiciones experimentales utilizadas, de acuerdo con los otros trabajos publicados, (Amme, 2002; Satonnay, 2001; McNamara, 2003; Díaz-Arocas, 1995), no es de esperar la precipitación de la studtita y porque la concentración de peróxido en el momento en que se inicia la disminución en la concentración de uranio en solución es prácticamente nula en todos los casos.

Según Lasaga y colaboradores la mejor aproximación que se puede realizar para estudiar una cinética de precipitación de una fase está basada en el hecho que esta precipitación no empieza hasta que existe un cierto grado de sobresaturación (Lasaga et al., 1994). Este comportamiento ha sido observado en estos experimentos, porque tal como se muestra en la Figura 6.9, la velocidad inicial de precipitación está altamente influenciada por el grado de saturación respecto a la schoepita.

La velocidad de precipitación está calculada a partir de la pendiente de la concentración de uranio frente al tiempo, considerando como tiempo cero, cuando se inicia la precipitación, el tiempo correspondiente a la medida de concentración de uranio en solución más elevada.

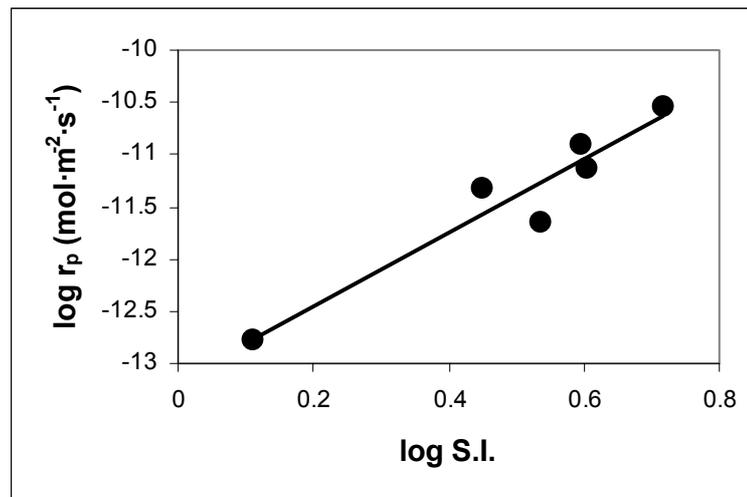


Figura 6.9. Influencia del índice de saturación en la velocidad inicial de precipitación de la schoepita.

Por ello se ha modelizado la disminución de la concentración de uranio mediante el código RETRASO (REactive TRANsport of SOLutes, Saaltink et al. 1998), donde la velocidad de disolución y/o precipitación depende de varios términos como la constante de velocidad, la actividad de las especies en solución y de una función denominada lejos del equilibrio, derivada de la teoría Burton-Cabrera-Frank (BCF) y que depende del grado de saturación respecto a la fase de interés. Así, lejos del equilibrio la velocidad de precipitación es elevada e independiente de este término, mientras que la velocidad disminuye de forma no lineal a medida que nos acercamos al equilibrio.

Para realizar la modelización se han considerado las siguientes hipótesis:

- La schoepita es la fase secundaria que precipita
- La precipitación comienza en el momento en que se ha determinado la concentración de uranio en solución más elevada.
- El área superficial del UO₂ se mantiene constante durante todo el experimento.

- Se asume que el proceso de disolución es despreciable durante la precipitación.

La ecuación de la velocidad de precipitación, ecuación 6.20, implementada en el código de cálculo del programa RETRASO queda así de la siguiente manera:

$$(Ec. 6.20.) \quad r_m = \zeta_m \times \sigma_m \times \sum_{k=1}^{N_k} k_{mk} \prod_{i=1}^{N_c+N_x} a_i^{p_{mki}} \times (\Omega_m^{\theta_{mk}} - 1)^{\eta_{mk}}$$

Dónde: r_m = velocidad de disolución o precipitación del mineral ($\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$)

ζ_m = +1 (precipitación) o -1 (disolución)

k_m = constante de velocidad ($\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$)

σ_m = área superficial específica ($\text{m}^2 \text{m}^{-3}$)

a_i^p = término relativo a los efectos catalíticos de algunas especies

θ = determinado a partir de los experimentos (normalmente se considera 1)

η = determinado a partir de los experimentos (normalmente 2 para sólidos)

Ω = índice de saturación (SI)

El mejor ajuste obtenido se indica en la Tabla 6.7 mientras que en la Figura 6.10 se muestra el ajuste del modelo para cada experimento. Este ajuste se realizó variando el valor de la constante de precipitación y a dos valores de η , 2 por ser el valor recomendado para sólidos y 1.8 que corresponde al valor determinado a partir de la representación $\log r_p$ frente $\log (\Omega-1)$.

Tabla 6.7. Parámetros utilizados en la modelización.

| |
|---|
| $\sigma_m = 1 \text{ m}$ |
| $\theta = 1$ |
| $\eta = 2$ |
| $K_m = 6 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ |
| pH 6 |

Considerando las hipótesis planteadas se pueden explicar de forma razonable la disminución observada en la concentración de uranio a distintas concentraciones de peróxido de hidrógeno utilizando una constante cinética de precipitación para la schoepita de $6 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$.

Se ha observado experimentalmente que cinética del proceso de precipitación sigue la teoría propuesta por Lasaga y que la velocidad de precipitación de esta fase depende del grado de sobresaturación respecto a la solubilidad de la schoepita.

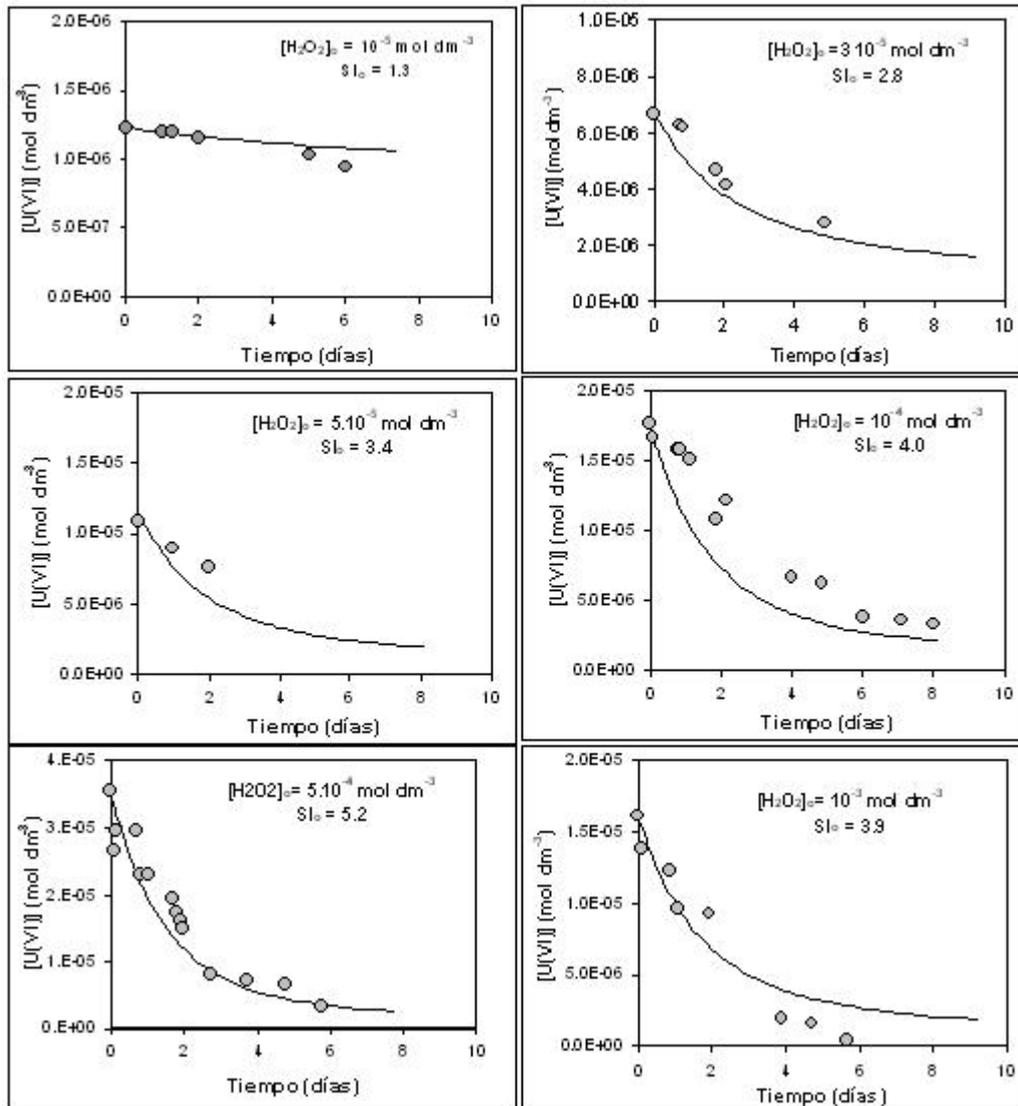


Figura 6.10. Ajuste obtenido para $\eta = 2$ y $K_m = 6 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$.

Es importante señalar que uno de las limitaciones de los modelos para predecir la alteración de la matriz es la necesidad de considerar los procesos de precipitación como instantáneos porque no se dispone de datos acerca de las cinéticas de precipitación. En consecuencia el valor obtenido no se puede comparar con otros resultados publicados en la bibliografía, y por tanto supone un primer valor experimental para esta fase.

6.2.4. Conclusiones parciales de los estudios realizados en estático

La tendencia general de los experimentos realizados en ausencia de carbonatos muestran una liberación inicial de uranio seguido de una disminución en la concentración.

Esta disminución se ha podido modelizar considerando la precipitación de schoepita, un hidróxido de uranilo. La cinética de precipitación de esta fase depende del grado de

sobresaturación de la misma. El mejor ajuste para las distintas concentraciones de peróxido de hidrógeno se ha obtenido con una constante cinética de precipitación de $6 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$.

La desaparición de peróxido de hidrógeno es más elevada que la liberación de uranio, lo que se traduce en que la velocidad de oxidación es superior a la de disolución. Mediante XPS, en ausencia de carbonatos, se ha demostrado que la superficie del UO_2 se encuentra parcialmente oxidada, con una composición cercana a U_3O_7 .

La presencia en la disolución de una concentración de $10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ en bicarbonato produce un aumento en la desaparición de peróxido de hidrógeno pero una disminución en la liberación de uranio, debido a las reacciones de recombinación radicalaria que se hayan descritas en la bibliografía.

6.3. Experimentos realizados mediante un sistema dinámico

Mediante este sistema se ha estudiado la variación en la velocidad de disolución del UO_2 en función de la concentración de peróxido de hidrógeno, en presencia y ausencia de carbonatos, en función de la concentración de carbonatos a una concentración constante de peróxido y en función del pH a dos concentraciones de peróxido de hidrógeno.

6.3.1. Materiales

En los experimentos realizados mediante un sistema dinámico se ha utilizado como fase sólida UO_2 no irradiado con un tamaño de partícula entre 100 y 320 μm con un área superficial específica de $0.010 \pm 0.001 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ determinada mediante el método de BET [Brunover et al., 1938].

Como agente oxidante se ha utilizado el H_2O_2 , preparada a partir de una solución comercial de H_2O_2 estabilizada, con una concentración del 30 %.

Para preparar la disolución se ha utilizado H_2O_2 , NaClO_4 y NaHCO_3 , mientras que el pH se ha ajustado mediante la adición de HClO_4 o de NaOH .

Todos los reactivos utilizados son de calidad para análisis, y a excepción del hidróxido de sodio que ha sido suministrado por la casa Panreac, los otros reactivos han sido suministrados por la casa Merck.

6.3.2. Metodología experimental

Los experimentos se han realizado a temperatura ambiente mediante el sistema experimental mostrado en las Figuras 6.11 y 6.12.

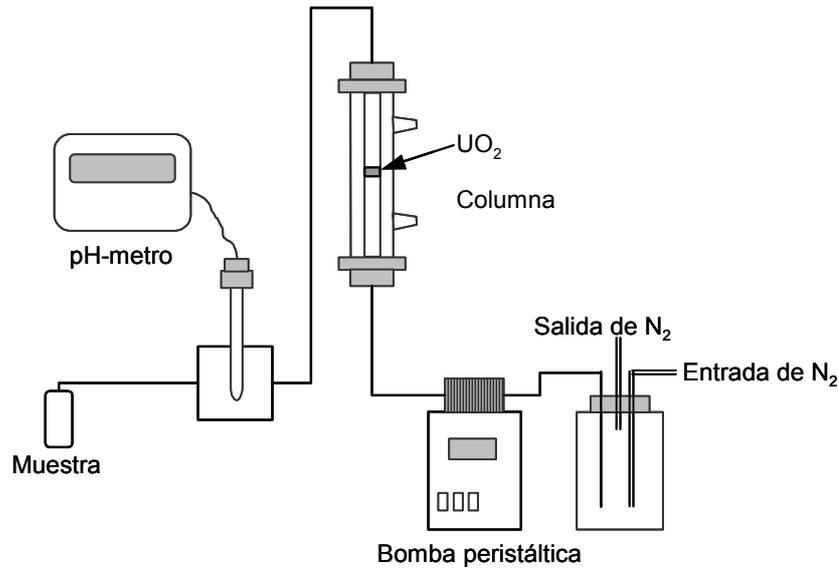


Figura 6.11. Dispositivo experimental utilizado en los experimentos realizados de forma dinámica en medio peróxido de hidrógeno.



Figura 6.12. Fotografía del sistema dinámico utilizado en medio H₂O₂.

Siguiendo el camino que recorre la disolución primero encontramos el depósito de alimentación de 2.5 dm³ de capacidad, por el que se hace circular un flujo de nitrógeno purificado mediante una amalgama Hg-Zn en medio ácido para minimizar las interferencias causadas por el oxígeno atmosférico.

A continuación, impulsada mediante una bomba peristáltica, Gilson, modelo Minipuls-3, la disolución se hace circular a través de una columna de la casa Kontes. Posteriormente la disolución pasa a través de una celda de metacrilato para la medida en línea del pH y finalmente se recoge la muestra para el análisis posterior de la concentración de uranio y de la de peróxido de hidrógeno.

La columna de 1 cm de diámetro es regulable en altura desde 0 hasta 10 cm. En nuestro caso, para minimizar los procesos de difusión se ha ajustado la altura al volumen que ocupa el aproximadamente un gramo de UO_2 no irradiado utilizado en los experimentos, que corresponde a un espesor de unos 2-3 mm.

Para evitar la fotodescomposición del peróxido se recubrió todo el sistema con una lámina de aluminio para eliminar la incidencia de la luz.

El pH se ha medido con un electrodo Crison, referencia 82-02 conectado a un pH-metro GLP-22 de la misma casa comercial.

De forma periódica se recogían durante un tiempo cronometrado, alícuotas de la solución a la salida del reactor, que eran pesadas para determinar el caudal exacto de cada muestra. Al igual que en los experimentos realizados de forma estática, estas muestras líquidas eran filtradas de inmediato con un tamaño de poro de 0.2 micras para realizar el análisis de peróxido mediante el método de la quimioluminiscencia y acidificadas para el análisis del uranio en solución mediante uno de los dos métodos descritos en el capítulo 3.

Los experimentos se han realizado utilizando un flujo entre 0.18 y $0.21 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-2}$, caudales, que como se muestra en la Figura 6.13, son adecuados para determinar la velocidad de disolución en nuestro sistema porque en esas condiciones la velocidad de disolución del UO_2 es independiente del caudal utilizado ya que la concentración de uranio en el estado estacionario es inversamente proporcional al caudal utilizado. [Casas et al., 1994].

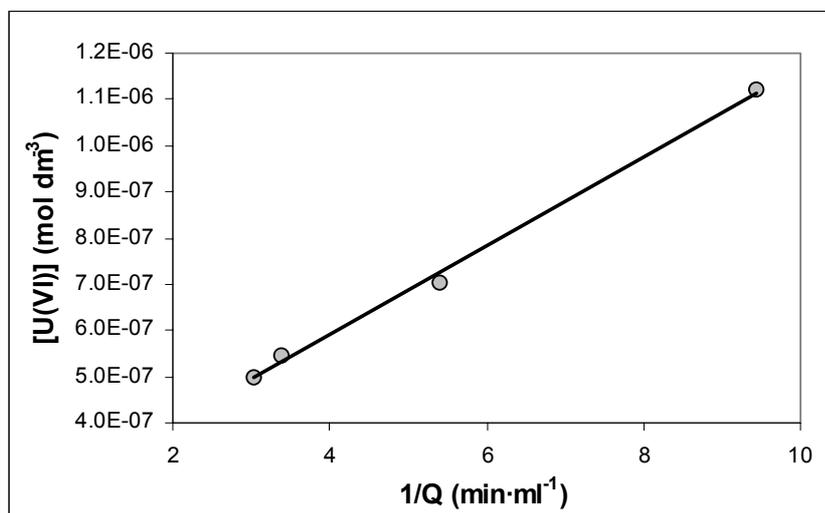


Figura 6.13. Concentración de uranio frente al inverso del caudal.

Corresponde al experimento realizado con una concentración de $10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ en peróxido de hidrógeno y de $10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ en HCO_3^- .

Mediante esta metodología experimental se han realizado las cinco series experimentales que se detallan en la Tabla 6.8 y en las que se ha estudiado el efecto de la concentración de

peróxido con y sin carbonatos, el efecto de los carbonatos y el efecto del pH a dos concentraciones de peróxido distintas en la disolución oxidativa del UO₂.

Tabla 6.8. Condiciones experimentales en los estudios dinámicos con H₂O₂.

| Serie | Rango estudiado |
|--|--|
| Efecto de la [H ₂ O ₂] sin carbonatos | 5·10 ⁻⁶ – 5·10 ⁻⁴ mol·dm ⁻³ |
| Efecto de la [H ₂ O ₂] a [HCO ₃ ⁻] = 2·10 ⁻³ mol·dm ⁻³ | 10 ⁻⁶ – 5·10 ⁻⁴ mol·dm ⁻³ |
| Efecto de la [HCO ₃ ⁻] a [H ₂ O ₂] = 10 ⁻⁴ mol·dm ⁻³ | 10 ⁻⁴ – 10 ⁻² mol·dm ⁻³ |
| Efecto del pH a [H ₂ O ₂] = 10 ⁻⁵ mol·dm ⁻³ | 3.5 – 10.5 mol·dm ⁻³ |
| Efecto del pH a [H ₂ O ₂] = 10 ⁻³ mol·dm ⁻³ | 3.5 – 10.5 mol·dm ⁻³ |

La velocidad de disolución se ha calculado a partir de la concentración de uranio en el estado estacionario según la ecuación:

$$(Ec. 6.21.) \quad r(\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}) = \frac{Q \times [U(VI)]}{A_T}$$

donde Q es el caudal en dm³·s⁻¹ (~0.19) y A_T es el área superficial total en m² (~0.01).

Para mostrar como evolucionan la concentración de uranio, la de peróxido y el pH en solución en el sistema, como ejemplo, en la figura 6.14, se muestran los resultados obtenidos en el experimento realizado en ausencia de bicarbonatos a una concentración de peróxido de hidrógeno de 5·10⁻⁴ mol·dm⁻³ con un pH inicial de 5.8.

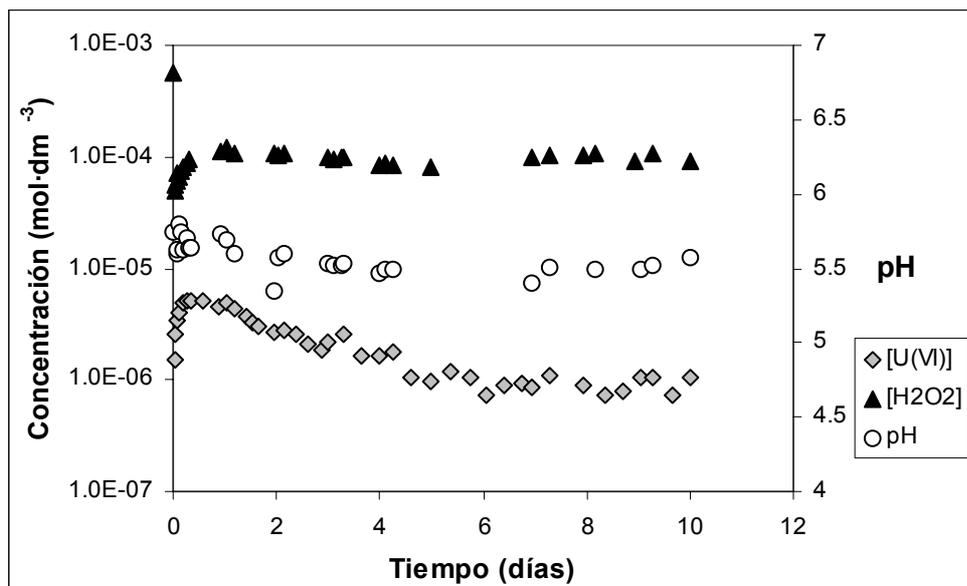


Figura 6.14. Evolución de la concentración de uranio, de peróxido y del pH con el tiempo. Experimento realizado en ausencia de bicarbonatos a una concentración de peróxido de hidrógeno de 5·10⁻⁴ mol·dm⁻³ con un pH inicial de 5.8.

6.3.3. Resultados

Para garantizar que la solución lixiviante es estable se ha seguido la concentración de peróxido en el depósito de alimentación en todos los experimentos realizados. La disminución en la concentración, en ninguna de las series, ha superado el 2 % al cabo de 7 días, que es el tiempo que la disolución permanece en el depósito de alimentación con el caudal utilizado. Cuando los experimentos eran más largos se preparó nueva solución una vez a la semana.

A parte de seguir la estabilidad de las soluciones en el depósito de alimentación, se ha testado la estabilidad en las distintas condiciones de interés. Así, como ejemplo, en la Figura 6.15 se muestra la estabilidad de una disolución de 10^{-4} mol·dm⁻³ en H₂O₂ a pH 3.

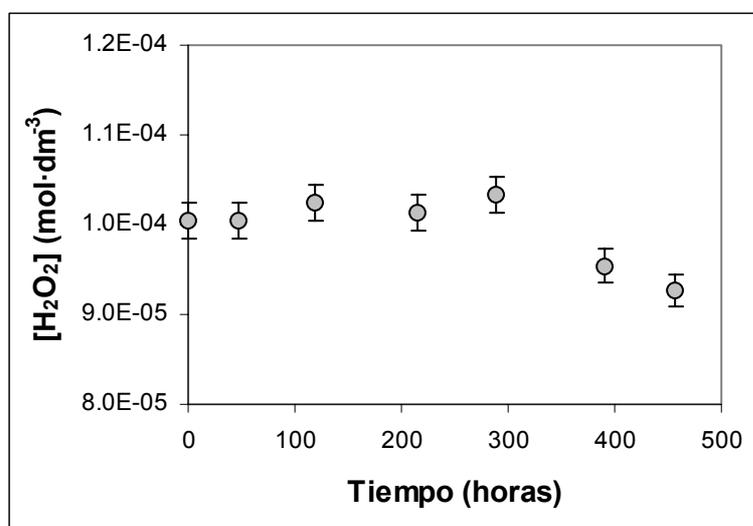


Figura 6.15. Estabilidad de una disolución de H₂O₂ a pH 3.

Como se observa, la estabilidad de esta solución es superior al tiempo de uso de la misma, ya que las soluciones se han utilizado como mucho durante unas 200 horas.

Efecto de la concentración de peróxido de hidrógeno en ausencia de carbonatos

En esta serie se ha variado la concentración de peróxido de hidrógeno entre $5 \cdot 10^{-6}$ y $5 \cdot 10^{-4}$ mol·dm⁻³ obteniéndose las velocidades mostradas en la Figura 6.16.

Al igual que ocurría en los experimentos realizados con un sistema estático, los resultados obtenidos se interpretan considerando un cambio en el comportamiento a concentraciones de peróxido de hidrógeno alrededor de 10^{-4} mol·dm⁻³. Mientras que para concentraciones más pequeñas el orden parcial de la reacción de disolución del UO₂ respecto a la concentración de peróxido de hidrógeno es próxima a uno, a concentraciones más elevadas la velocidad es independiente de la concentración de peróxido de hidrógeno.

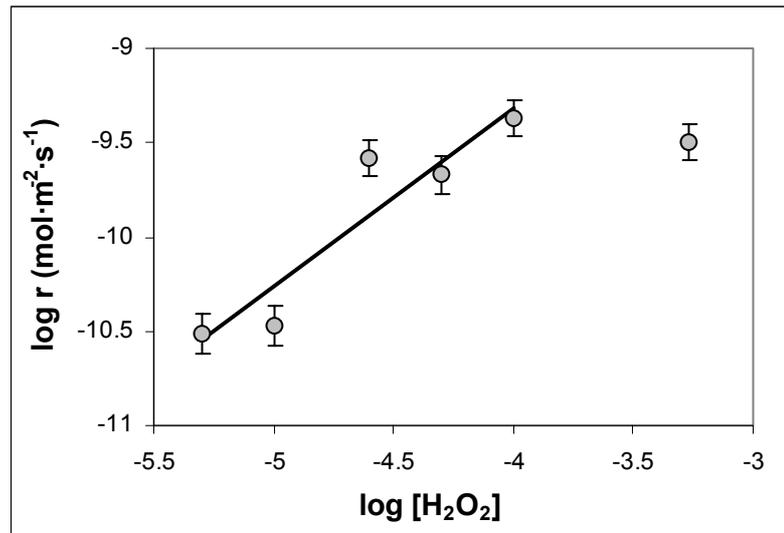


Figura 6.16. Velocidad de disolución del UO₂ en función de la concentración de peróxido de hidrógeno en ausencia de bicarbonatos.

Así, para concentraciones de peróxido de hidrógeno inferiores a 10⁻⁴ mol·dm⁻³ se obtiene la siguiente ecuación experimental de velocidad:

$$(Ec. 6.22.) \log r(\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}) = -5(\pm 1) + 0.95(\pm 0.2) \times \log[H_2O_2]$$

Si comparamos la ecuación 6.22 con la 6.18, obtenida en los experimentos en estático, se observa que tanto la dependencia con la concentración de peróxido de hidrógeno, como la constante son muy similares. Esto es debido a que las velocidades de disolución del UO₂ determinadas mediante ambas metodologías son parecidas y significa los dos sistemas se pueden utilizar indistintamente para la determinación de la velocidad de disolución del UO₂ porque se obtienen resultados comparables.

Efecto de la concentración de peróxido de hidrógeno a una concentración constante de 2·10⁻³ mol·dm⁻³ en bicarbonato

En esta serie se ha variado la concentración de peróxido de hidrógeno entre 10⁻⁶ y 5·10⁻⁴ mol·dm⁻³ a una concentración constante de 2·10⁻³ mol·dm⁻³ en bicarbonato obteniéndose las velocidades mostradas en la Figura 6.17.

Se ha utilizado esta concentración de bicarbonatos porque corresponde a la concentración indicada en el modelo conceptual de la evaluación del repositorio en un entorno granítico según el modelo español, ENRESA2000 [Cera et al., 2000].

Al igual que lo observado en ausencia de carbonatos la velocidad de disolución depende linealmente de la concentración de peróxido de hidrógeno para concentraciones del mismo inferiores de 10⁻⁴ mol·dm⁻³, mientras que la dependencia a concentraciones superiores es prácticamente nula.

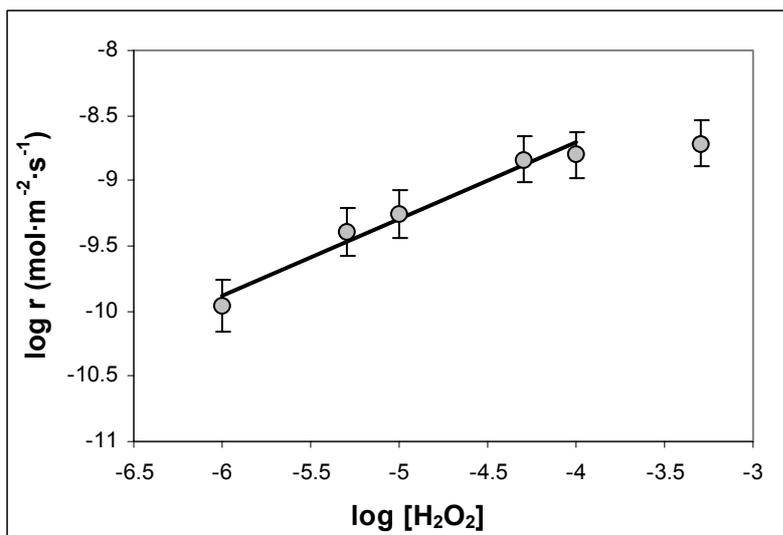


Figura 6.17. Velocidad de disolución del UO₂ en función de la concentración de peróxido de hidrógeno en presencia de una concentración de $2 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ en bicarbonatos.

Así, para concentraciones de peróxido de hidrógeno inferiores a $10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ se obtiene la siguiente ecuación experimental de velocidad:

$$\text{(Ec. 6.23.) } \log r \left(\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \right) = -6.4(\pm 0.3) + 0.58(\pm 0.06) \times \log [\text{H}_2\text{O}_2]$$

Si comparamos la ecuación 6.23 con las ecuaciones 6.18 y 6.22, observamos que el orden parcial de reacción respecto a la concentración de peróxido ha pasado de ser aproximadamente 1 cuando en el sistema no hay carbonatos a 0.6 en presencia de una concentración de bicarbonatos de $2 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$.

Un orden parcial de reacción es indicativo según Stumm, (1981) que el proceso que controla la velocidad de disolución es la transferencia electrónica en la superficie, y en este caso el orden parcial fraccionario puede ser debido a las reacciones paralelas entre el bicarbonato y el peróxido descritas anteriormente.

Efecto de la concentración de carbonatos en un medio $10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ en peróxido de hidrógeno

En esta serie se ha variado la concentración de bicarbonato entre 10^{-4} y $10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ a una concentración constante de peróxido de hidrógeno de $10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ obteniéndose las velocidades mostradas en la Figura 6.18.

Al contrario que en las dos series en función de la concentración de hpr, en este caso la velocidad de disolución del UO₂ mantiene la misma dependencia con la concentración de bicarbonato en todo el rango estudiado.

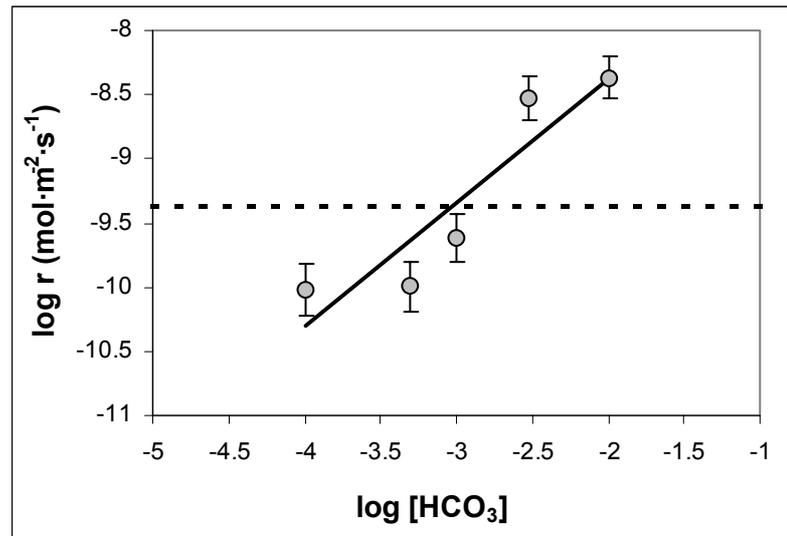


Figura 6.18. Velocidades de disolución del UO₂ en función de la concentración de bicarbonatos a una $[\text{H}_2\text{O}_2] = 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$. La línea punteada corresponde a la velocidad determinada en ausencia de carbonatos a pH 6.

En función de la concentración de bicarbonato se obtiene la siguiente ecuación experimental de velocidad:

$$\text{(Ec. 6.24.) } \log r (\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}) = -6.4(\pm 0.7) + 1.0(\pm 0.2) \times \log [\text{HCO}_3^-]$$

Considerando que la velocidad de disolución del UO₂ es prácticamente independiente del pH en el rango de pH entre 6 y 9 se comparan las velocidades obtenidas en este apartado, obtenidas a un pH alrededor de 8 y en presencia de bicarbonatos, con la velocidad determinada a esa concentración de peróxido pero a un pH de 5.8 y en ausencia de bicarbonatos.

Al comparar estas velocidades se observa que dependiendo de la concentración de bicarbonato la presencia de los mismos pueda significar tanto una disminución de la velocidad de disolución a bajas concentraciones de bicarbonato, como un aumento a elevadas concentraciones. Observándose el cambio de comportamiento a una concentración de bicarbonatos alrededor de $10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$.

Este resultado es comparable al obtenido mediante el reactor en estático, donde la presencia de $10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ en bicarbonato a dos concentraciones de H₂O₂ (10^{-4} y $5\cdot 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$) implicaba una reducción significativa en la velocidad de disolución del UO₂.

Este cambio del comportamiento al variar la concentración de bicarbonato es un indicativo que los bicarbonatos están implicados en dos procesos independientes.

Por un lado, igual que en los experimentos estáticos, la formación del radical carbonato a partir de la reacción entre el radical hidroxilo y el bicarbonato parece ser capaz de provocar una disminución en la velocidad de disolución.

Pero por otro lado, la formación de complejos estables entre el uranio oxidado y los carbonatos, al igual que se ha observado en medio oxígeno, favorece la disolución del uranio, por lo se puede producir el aumento en la velocidad de disolución.

Dependiendo de la relación entre la concentración de peróxido, la de bicarbonato y del área superficial disponible, predominará uno u otro proceso, con lo que la velocidad de disolución del UO_2 en presencia de bicarbonatos puede ser más rápida o más lenta que en ausencia de los mismos.

Este resultado permite interpretar el trabajo de Amme, (2002) en el que observa una disminución en la disolución de un disco de UO_2 debido al peróxido al cambiar la disolución lixivante de agua desionizada a agua subterránea, que entre otros elementos tiene una concentración de $1.6 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ en bicarbonato.

Conclusiones parciales al efecto del peróxido de hidrógeno en presencia de carbonatos

En presencia de una concentración de bicarbonatos de $2 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, al igual que lo observado en ausencia de bicarbonatos, se produce un cambio en el orden parcial de la reacción de disolución del UO_2 en función de la concentración de peróxido de hidrógeno a una concentración de $10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$. Pero mientras que para concentraciones inferiores a ese valor, la dependencia era cercana a la unidad en ausencia de bicarbonatos, a una concentración de $2 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ en bicarbonatos el orden parcial de la reacción es de 0.6.

Este orden de reacción fraccionario se explica considerando las reacciones paralelas que se pueden producir entre el peróxido de hidrógeno y el bicarbonato.

El orden parcial de la reacción de disolución del UO_2 en función de la concentración de bicarbonatos a una concentración inicial constante de peróxido de hidrógeno de $10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ es de 1 en todo el rango estudiado, entre 10^{-4} y $10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$.

Si comparamos las velocidades de disolución del UO_2 en función de la concentración de bicarbonatos con la velocidad determinada en ausencia de los mismos se observa que dependiendo de la concentración de bicarbonatos utilizada, la velocidad determinada es más lenta a concentraciones de bicarbonato inferiores a $10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ en bicarbonato o más rápida, a concentraciones más elevadas. Esto es un indicativo que los bicarbonatos están implicados en dos procesos de forma independiente, por un lado participan en las reacciones de recombinación radicalaria con el radical hidroxilo, formado durante la reacción entre el peróxido de hidrógeno y el UO_2 , y por otro lado, facilitan la liberación del uranio oxidado a la disolución por la formación de complejos estables entre el U(VI) y los carbonatos.

Efecto del pH a dos concentraciones de peróxido (10^{-5} y 10^{-3} mol·dm⁻³) en ausencia de carbonatos

En estas serie se ha variado el pH, desde 3.5 hasta 10.5 a dos concentraciones de peróxido de hidrógeno distintas, 10^{-5} y 10^{-3} mol·dm⁻³ obteniéndose las velocidades mostradas en la Figura 6.19.

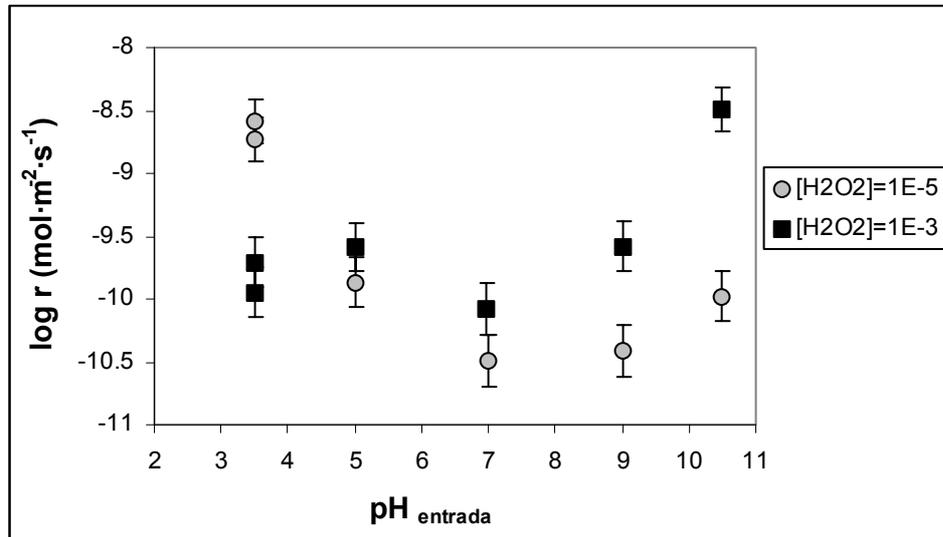


Figura 6.19. Velocidades de disolución del UO₂ en función del pH a dos concentraciones de peróxido de hidrógeno.

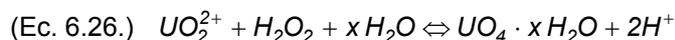
Si nos centramos en la serie realizada a una concentración de peróxido de hidrógeno de 10^{-5} mol·dm⁻³ al igual que lo observado en medio oxígeno al disminuir el pH en la zona ácida se produce un aumento significativo en la velocidad de disolución. En cambio, mientras que en medio oxígeno no se observaba ninguna variación en la velocidad en la zona básica, en medio peróxido se produce un aumento de la velocidad de disolución al aumentar el pH entre pH 7 y pH 10.5.

En cambio a una concentración de 10^{-3} mol·dm⁻³ en peróxido de hidrógeno la velocidad de disolución es independiente del pH a un pH inferior a 5. Además la velocidad de disolución determinada a pH 3.5 es menor que para el experimento realizado a una concentración de 10^{-5} mol·dm⁻³ en peróxido de hidrógeno. Estas observaciones parecen conducir a que en el experimento realizado con la mayor concentración de peróxido de hidrógeno se produce la precipitación de alguna fase secundaria que inhibe el proceso de disolución.

Eary y Cathless (1983) ya observaron que a pH ácidos en medio peróxido se producía una disminución en la velocidad de disolución. Encontraron que por debajo de un pH crítico, según la ecuación 6.25, que depende de la concentración de peróxido utilizada, la velocidad de disolución se volvía independiente del pH, encontrando que en esas condiciones la superficie

se encontraba cubierta por una capa fina de un peróxido de uranio formado de acuerdo a la reacción 6.26.

$$(Ec. 6.25.) \text{ pH} < (1.22 \pm 0.08) \times \log [\text{H}_2\text{O}_2] - (0.8 \pm 0.2)$$



Donde x es 2 para la metastudtita o 4 para la studtita.

El aumento en la zona ácida se explica por la formación de complejos estables entre los protones y el uranio oxidado superficialmente. Mientras que según el comportamiento del peróxido de hidrógeno descrito en la bibliografía existen dos posibles explicaciones que justifiquen el aumento observado a pH básico.

En primer lugar se encuentra descrito que la especie que inicia el proceso de oxidación/descomposición del peróxido de hidrógeno es su base conjugada, el ión HO_2^- , que está favorecida a pH básicos ya que el pK_a del H_2O_2 es de 11.7.

En segundo lugar, también se encuentra descrito que la adsorción de H_2O_2 se encuentra favorecida en puntos de coordinación cargados negativamente como los que corresponderían a la especie UO^- , que también se verá favorecida por los pH básicos considerando que el pH_{zpc} determinado en la presente tesis para el UO_2 es de 7.9.

A partir de la serie realizada a menor concentración de peróxido de hidrógeno, se han ajustado las constantes y el orden parcial de reacción con respecto al protón en todo el rango de pH estudiado ajustando las velocidades de disolución del UO_2 a la ecuación experimental 6.27, obteniendo el ajuste indicado en la Tabla 6.9 y en la Figura 6.20.

$$(Ec. 6.27.) \text{ r}_{\text{dis}} = k_{\text{H}}^* [\text{H}^+]^n + k_0^* + k_{\text{OH}}^* [\text{H}^+]^m$$

donde $k^* = k [\text{H}_2\text{O}_2]$

Tabla 6.9. Ajuste obtenido para la serie con una $[\text{H}_2\text{O}_2] = 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$.

| | k^* | k |
|-----------------|--------------------|--------------------|
| k_{H} | $7 \cdot 10^{-6}$ | $7 \cdot 10^{-1}$ |
| k_0 | $3 \cdot 10^{-11}$ | $3 \cdot 10^{-6}$ |
| k_{OH} | $4 \cdot 10^{-21}$ | $4 \cdot 10^{-16}$ |
| n | 0.98 | 0.98 |
| m | -0.98 | -0.98 |

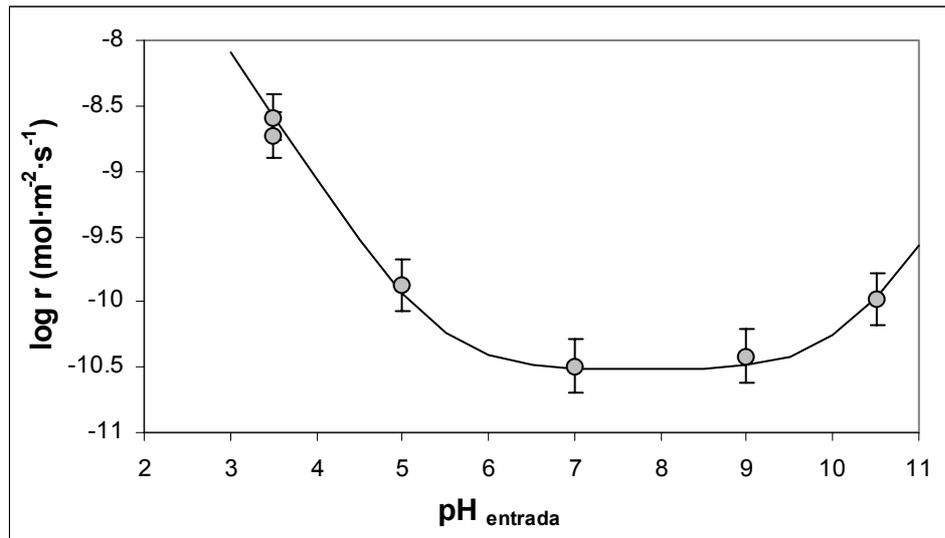


Figura 6.20. Ajuste del modelo empírico a las velocidades obtenidas a una $[H_2O_2] = 10^{-5}$ mol·dm⁻³

Si aplicamos este modelo a otras concentraciones de peróxido de hidrógeno obtenemos el ajuste mostrado en la Figura 6.21, donde se muestran los resultados obtenidos en las otras series de la misma tesis y los resultados publicados en la bibliografía en ausencia de bicarbonatos.

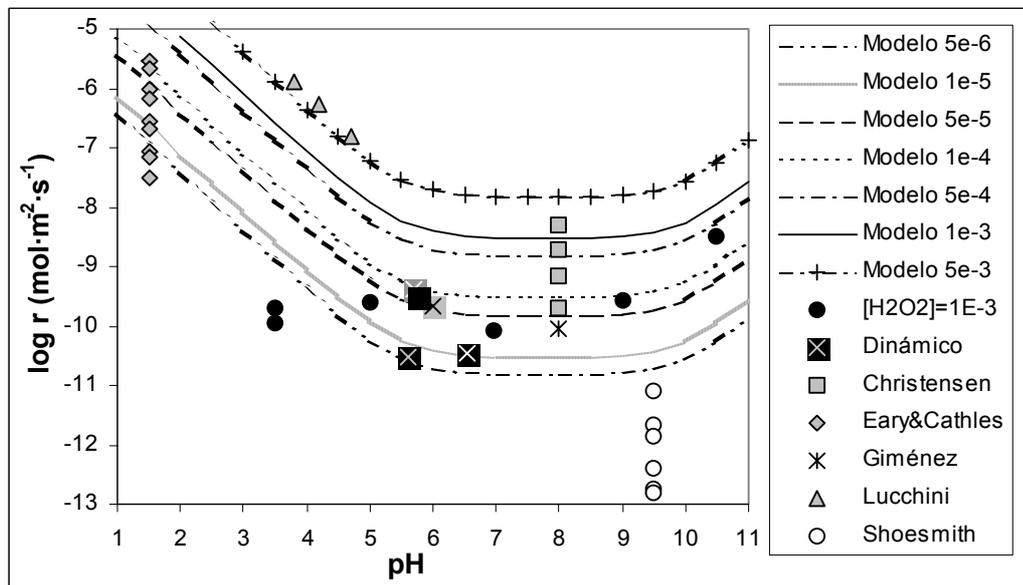


Figura 6.21. Ajuste del modelo en función del pH. (Ver texto para una explicación detallada de la leyenda.)

La serie $[H_2O_2]=1E-3$ hace referencia a las velocidades de disolución obtenidas en la serie en función del pH a una concentración de peróxido de hidrógeno de 10^{-3} mol·dm⁻³ dentro de este mismo apartado en la presente tesis. Como se ha indicado anteriormente, a pH ácidos la velocidad de disolución es independiente del pH, lo que se ha atribuido a la precipitación de un

peróxido de uranio. Asimismo se observa que el modelo no es capaz de reproducir las velocidades determinadas experimentalmente.

La serie dinámico, hace referencia a las velocidades de disolución determinadas mediante un sistema dinámico en función de la concentración de peróxido de hidrógeno a un pH próximo a 6. Siguiendo la notación, color del cuadrado, color de la cruz, los distintos puntos corresponden respectivamente a la concentración de peróxido de hidrógeno siguientes: negro-gris: $5 \cdot 10^{-6}$ mol·dm⁻³, negro-blanco: 10^{-5} mol·dm⁻³, gris-negro: $5 \cdot 10^{-5}$ mol·dm⁻³, gris-blanco: 10^{-4} mol·dm⁻³, negro-negro: $5 \cdot 10^{-4}$ mol·dm⁻³. Como se puede observar, el ajuste del modelo es muy bueno a concentraciones inferiores a 10^{-4} mol·dm⁻³, esto es consecuente con los resultados obtenidos anteriormente, dónde se observó un cambio de comportamiento a dicha concentración de peróxido de hidrógeno.

Los puntos correspondientes a la serie Christensen, están obtenidos a una concentración constante de peróxido de hidrógeno de $5 \cdot 10^{-2}$ mol·dm⁻³, por lo que el ajuste del modelo no puede reproducir las velocidades medidas, pero hay que recordar, que en este trabajo han observado la formación de un peróxido de uranio en la superficie.

El trabajo de Eary y Cathles está realizado en medio sulfúrico a pH 1.5 con una concentración variable de peróxido de hidrógeno entre 10^{-6} y 10^{-2} mol·dm⁻³. El modelo es capaz de reproducir la velocidad determinada a una concentración de $5 \cdot 10^{-6}$ mol·dm⁻³, mientras que a concentraciones más elevadas, el modelo sobreestima la velocidad de disolución. En este trabajo también han observado la precipitación de studtita en la superficie del UO₂.

El punto del trabajo de Giménez, corresponde a una concentración de 10^{-3} mol·dm⁻³ en peróxido de hidrógeno, por lo que el modelo tampoco reproduce la velocidad medida.

En el trabajo de Lucchini, se indican las concentraciones de peróxido de hidrógeno medidas experimentalmente, que son 3.5, 1.9 y $0.48 \cdot 10^{-3}$ mol·dm⁻³ a pH 3.8, 4.2 y 4.7 respectivamente. Se observa que el modelo reproduce adecuadamente el comportamiento en función del pH, aunque para ajustarse a las velocidades determinadas experimentalmente, se necesita considerar una concentración de peróxido de hidrógeno de $5 \cdot 10^{-3}$ mol·dm⁻³, que no difiere demasiado de la concentración determinada experimentalmente si consideramos que para el modelo propuesto, la concentración de peróxido de hidrógeno corresponde a la concentración de peróxido de hidrógeno inicial, mientras que la determinación experimental corresponde a la concentración remanente después de la reacción con el UO₂. En este trabajo también han observado la formación de un peróxido de uranio en la superficie del disco de UO₂ utilizado.

Finalmente, las velocidades del trabajo de Shoemith mostradas corresponden al rango de concentraciones de peróxido de hidrógeno entre $2 \cdot 10^{-5}$ y $1.2 \cdot 10^{-4}$ mol·dm⁻³, por lo que el modelo no es capaz de reproducir los resultados.

Como se observa en la Figura 6.21, el modelo de alteración del UO₂ por efecto del peróxido de hidrógeno en función del pH de la solución, a excepción del trabajo de Shoosmith en que las velocidades están determinadas mediante métodos electroquímicos, es capaz de explicar los resultados obtenidos a concentraciones de peróxido de hidrógeno inferiores a 10^{-4} mol·dm⁻³. Esta observación es consecuente con los estudios realizados en función de la concentración de peróxido de hidrógeno a un pH constante o en presencia de bicarbonatos, donde se ha observado un cambio de comportamiento respecto a la concentración de peróxido de hidrógeno en torno a una concentración de 10^{-4} mol·dm⁻³.

En cambio, cuando la concentración de peróxido es más elevada, el modelo no es capaz de reproducir las velocidades determinadas experimentalmente, especialmente en los casos en que se ha observado o se ha supuesto que precipita alguna fase secundaria de uranio.

Finalmente, en la Figura 6.22 se compara el modelo propuesto con los datos obtenidos utilizando CG en ausencia de bicarbonatos.

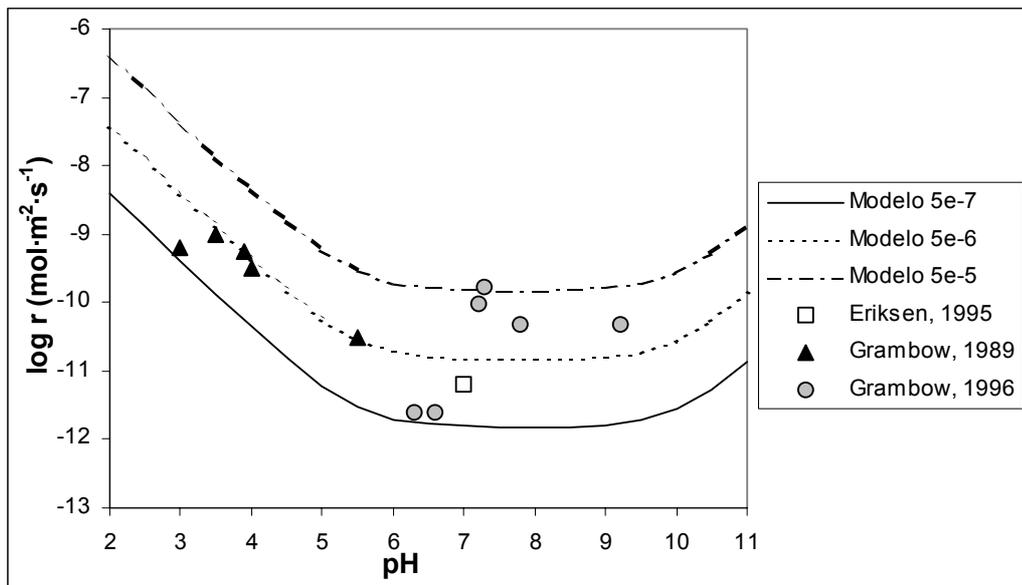


Figura 6.22. Aplicación del modelo de pH por efecto del peróxido de hidrógeno a velocidades de alteración del CG en ausencia de carbonatos.

El trabajo de Eriksen, (1995) está realizado utilizando un CG tipo PWR con un grado de quemado de $40 \text{ MWd} \cdot \text{tU}^{-1}$. Utilizan un reactor autoclave que les permite estudiar la generación de H₂, O₂ y H₂O₂. La concentración de peróxido de hidrógeno que se ha determinado es de $6 \cdot 10^{-7}$ mol·dm⁻³.

Si comparamos la concentración de peróxido de hidrógeno determinada experimentalmente, $6 \cdot 10^{-7}$ mol·dm⁻³, con la concentración de peróxido de hidrógeno que necesita el modelo para reproducir la velocidad de disolución, que es de $2 \cdot 10^{-6}$ mol·dm⁻³, vemos que es más elevada, concretamente es el doble que la determinada. Existen dos factores que ayudan a comprender

esta diferencia. Por un lado, al igual que la observación realizada con el trabajo de Lucchini, el modelo está ajustado a partir de la concentración inicial de peróxido de hidrógeno, mientras que la determinada corresponde a la concentración de peróxido de hidrógeno remanente en la disolución. Por otro lado la radiolisis del agua por la radiación emitida por el propio CG generará otras especies oxidantes a parte del peróxido de hidrógeno, que también contribuirán al proceso de disolución del CG.

El trabajo de Grambow et al., (1996) está realizado con un CG del tipo LWR, con un grado de quemado de $50.4 \text{ MWd}\cdot\text{tU}^{-1}$ y en un medio altamente salino, 5 m en NaCl. Los experimentos se han realizado con distintas fracciones de ese CG, utilizando una pastilla, fragmentos entre 1 y 2 mm y con polvo con un tamaño de partícula de unas $15 \mu\text{m}$. Concretamente, los dos puntos con una velocidad de disolución más baja están realizados utilizando el polvo de CG, y justifican la disminución en la velocidad en base a que al tener más área superficial, la capacidad como tampón redox de la superficie es más elevada.

Hay que considerar que al estar las velocidades obtenidas en un medio altamente salino, y como los iones cloruro participan en las reacciones de recombinación radicalaria, puede ser que hayan otros mecanismos que intervengan en el proceso de alteración del CG.

Las velocidades correspondientes a la serie Grambow, 1989 están obtenidas a partir de los datos mostrados en la figura 2 del trabajo de Forsyth y Werme, (1986), obtenidas con un CG del tipo BWR en una solución saturada al aire. Sólo se han considerado las velocidades obtenidas a pH ácido porque en estas condiciones el carbonato presente inicialmente en la solución se va en forma de $\text{CO}_{2(\text{g})}$ y entonces se pueden comparar las velocidades como si estuvieran obtenidas en ausencia de carbonatos. Aunque hay que tener en consideración que en el sistema está saturado con oxígeno y que al ser CG podrán haber otras especies generadas radiolíticamente, se observa que con una concentración de $5\cdot 10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ en peróxido de hidrógeno se reproduce el comportamiento observado en función del pH, a excepción del punto a pH 3, donde velocidad disminuye respecto al punto obtenido a pH 3.4, por lo que es probable que se haya formado alguna fase secundaria de uranio.

Como se observa en la Figura 6.22, las velocidades de disolución del CG determinadas en ausencia de carbonatos en función del pH siguen la misma evolución frente al pH que la prevista por el modelo, así en la zona entre pH 7 y 9 la velocidad de disolución es prácticamente independiente del pH, mientras que a pH inferiores a 5.5 el modelo reproduce bien el aumento de la velocidad observado en el trabajo de Grambow, (1989).

Conclusiones parciales a los estudios en función del pH

A una concentración de peróxido de hidrógeno de $10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ la evolución de la velocidad de disolución del UO_2 aumenta al disminuir el pH para valores inferiores a 6, es estable entre pH 6 y 9 y vuelve a aumentar por encima de pH 9.

La evolución a una concentración de peróxido de hidrógeno de 10^{-3} mol·dm⁻³ es similar, exceptuando que a pH ácidos se produce la precipitación de una fase secundaria de uranio, posiblemente un peróxido de uranio, que hace que se produzca una disminución de la velocidad de disolución a pH 3 respecto a la obtenida a una concentración de peróxido de hidrógeno de 10^{-5} mol·dm⁻³.

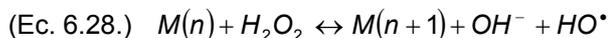
Se ha propuesto una ecuación de velocidad experimental, válida en todo el rango de pH, que es capaz de explicar las velocidades determinadas en función de la concentración de peróxido de hidrógeno en ausencia de bicarbonatos. La ecuación propuesta, ecuación 6.27., es válida para concentraciones de peróxido de hidrógeno inferiores a 10^{-4} mol·dm⁻³, siempre que no se produzca la precipitación de ninguna fase secundaria.

Según el modelo propuesto, se pueden explicar las velocidades de disolución del CG utilizando una concentración de peróxido de hidrógeno entre $5 \cdot 10^{-7}$ y $5 \cdot 10^{-5}$ mol·dm⁻³.

6.4. Implicación del radical hidroxilo en la reacción entre el UO₂ y el H₂O₂

6.4.1. Introducción

Según la reacción de Fenton, ecuación 6.28, el radical hidroxilo es el principal agente oxidante formado durante las reacciones de oxidación / descomposición por el peróxido de hidrógeno, siendo además este radical la especie con un potencial de oxidación más elevado.

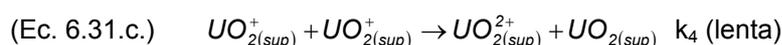
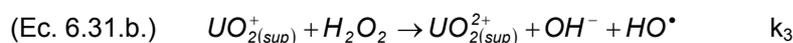
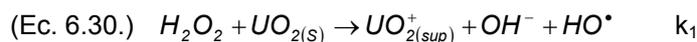
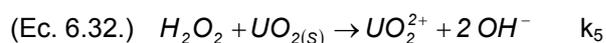


donde M hace referencia a un metal que actúa como catalizador de la reacción con dos estados de oxidación estables separados por un electrón.

En el apartado 6.1 se ha descrito que uno de los métodos más utilizados para estudiar la implicación de radicales en el mecanismo de una reacción, es el uso de agentes enmascarantes de dichos radicales. Concretamente, para el radical hidroxilo el agente más utilizado, porque es el más eficaz y es menos susceptible de sufrir reacciones secundarias, es el terc-butanol. Por ello ha sido el agente enmascarante utilizado en el presente trabajo. En la ecuación 6.29 se muestra la reacción del terc-butanol con el radical hidroxilo.

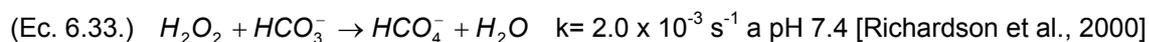


Según el trabajo de Jonsson y colaboradores, [Ekeröth y Jonsson, (2003), y Jonsson et al., (2004)] el mecanismo que describe la reacción entre el peróxido de hidrógeno y el UO₂ varía según el peróxido de hidrógeno actúe transfiriendo de forma simultánea uno o dos electrones. El mecanismo propuesto en ambos casos se indica de la ecuación 6.30 a la ecuación 6.32.

Transferencia de un electrón**Transferencia de dos electrones de forma simultánea**

En base a estas reacciones, si el peróxido de hidrógeno transfiere dos electrones, la relación entre el número de moles de peróxido de hidrógeno consumidos y el número de moles de uranio oxidado es 1, mientras que si actúa transfiriendo sólo un electrón, esta relación puede variar entre 1 y 2 dependiendo de la relación entre los procesos descritos en las ecuaciones 6.31.a, 6.31.b. y 6.31.c.

Además, cuando en el sistema también están presentes los carbonatos hay que tener en consideración las siguientes reacciones. (Ecuaciones 6.33 a 6.35.)



Considerando que el potencial de oxidación del ión peroxomonocarbonato (HCO₄⁻) es muy similar al del peróxido de hidrógeno, 1.8 y 1.77 V respectivamente, es de esperar que la cinética de oxidación del UO₂ por el HCO₄⁻ sea muy similar a la cinética de oxidación del UO₂ por el peróxido de hidrógeno. [Ekeroth y Jonsson, 2003]

Por el contrario como el potencial redox del radical carbonato es menor que el del radical hidroxilo, si los radicales hidroxilo están implicados en la reacción entre el UO₂ y el peróxido, es de esperar que se produzca una disminución en la velocidad de disolución del UO₂, si la reacción transcurre por la ecuación 6.34 o por la ecuación 6.35.

En base a estas observaciones, se han realizado tres series de experimentos en los que se ha estudiado la oxidación del UO₂ por el peróxido de hidrógeno a una concentración de 10⁻⁵ mol·dm⁻³ en dos reactores paralelos en estático, conteniendo uno de los dos terc-butanol como agente enmascarante de los radicales hidroxilo. La primera serie se ha realizado para

determinar la concentración óptima de terc-butanol. La segunda en ausencia de bicarbonatos en función del pH y la tercera, a dos concentraciones de bicarbonato, $8 \cdot 10^{-4}$ y $2 \cdot 10^{-3}$ mol·dm⁻³.

El objetivo de estos experimentos es determinar la relación entre el número de moles de peróxido de hidrógeno consumidos y los moles de uranio oxidado, así como estudiar la participación de los radicales hidroxilo en la alteración oxidativa del UO₂ comparando los resultados obtenidos en el reactor con y sin terc-butanol.

6.4.2. Materiales

Se han utilizado 1.1 g de un UO₂ no irradiado, suministrado por Enusa (Empresa Nacional del Uranio, S.A.), molturado y tamizado entre 50 y 100 micras, con un área superficial específica de $(4.4 \pm 0.1) \cdot 10^{-2}$ m²·g⁻¹ determinada mediante el método de BET.

Todos los experimentos se han realizado a una fuerza iónica de 0.1 mol·dm⁻³ ajustada mediante la adición de NaClO₄, mientras que el pH se ha ajustado mediante la adición de HClO₄ o de NaOH.

Como agente enmascarante del radical hidroxilo se ha utilizado terc-butanol suministrado por la casa Merck, variando la concentración entre 10^{-3} y 10^{-1} mol·dm⁻³.

A excepción del hidróxido de sodio, que ha sido suministrado por la casa Panreac, los otros reactivos han sido suministrados por la casa Merck. Todos los reactivos utilizados son de calidad patrón analítico.

6.4.3. Metodología experimental

Los experimentos se han realizado en reactores estáticos construidos en TFTE de 300 ml de capacidad, conteniendo inicialmente 250 ml de disolución por la que se hace pasar un flujo de N₂, al que se le han eliminado las trazas de O₂ mediante el lavado con una amalgama de Hg-Zn en medio ácido.

Para evitar la interacción del sólido con el sistema de agitación se han utilizado unos agitadores magnéticos flotantes dentro de los reactores.

Los experimentos se han realizado en dos reactores de forma paralela. El primero, utilizado como blanco, contenía UO₂ no irradiado como fase sólida, H₂O₂ como oxidante y mezclas NaClO₄/NaHCO₃ para ajustar el medio iónico. El segundo reactor contenía además terc-butanol.

Periódicamente se han sacado muestras para el análisis de la concentración de uranio, mediante ICP-MS y la de peróxido de hidrógeno mediante el método de la quimioluminiscencia. El pH se ha monitorizado dentro del reactor mediante un electrodo combinado de pH conectado a un pH-metro Crison modelo GLP-22.

En la Figura 6.23 se muestra una fotografía del sistema utilizado.

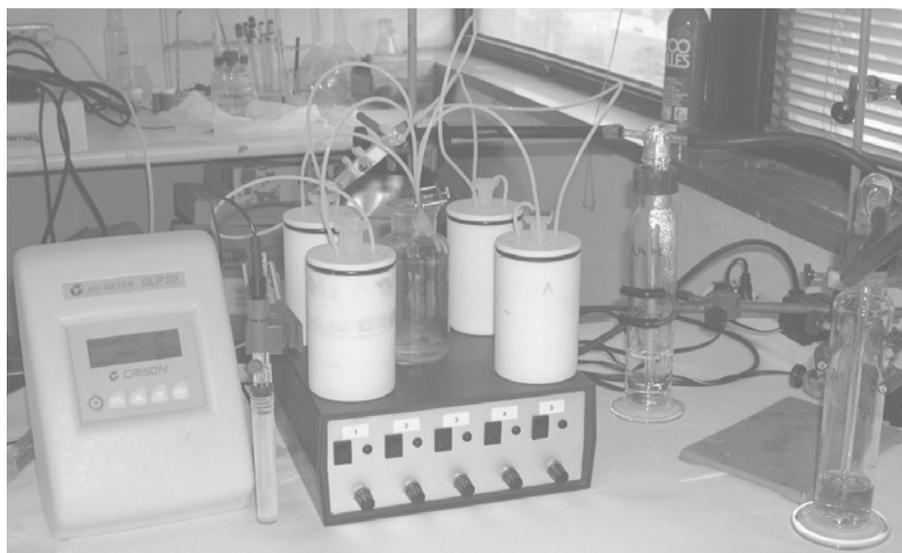


Figura 6.23. Sistema experimental para el estudio del efecto del t-butanol.

En la Tabla 6.10 se resumen las condiciones experimentales utilizadas en las tres series.

Tabla 6.10. Condiciones experimentales de los experimentos realizados en el estudio de la implicación del radical hidroxilo. Las concentraciones están en mol·dm⁻³.

| Serie | [H ₂ O ₂] | [HCO ₃ ⁻] | [terc-BuOH] | pH |
|-------|----------------------------------|---|-------------------------------------|----------|
| I | 10 ⁻⁵ | ----- | 10 ⁻³ a 10 ⁻¹ | 7.7 |
| II | 10 ⁻⁵ | ----- | 10 ⁻² | 3.5 a 10 |
| III | 10 ⁻⁵ | 8·10 ⁻⁴ a 2·10 ⁻³ | 10 ⁻² | 8.5-9 |

6.4.4. Resultados

Se ha realizado un estudio preliminar sin fase sólida donde se ha comprobado que las soluciones de peróxido de hidrógeno son estables durante todo el tiempo de experimentación en las distintas condiciones experimentales, tanto si la solución contiene o no terc-butanol.

Para analizar los resultados obtenidos se han determinado las velocidades de disolución del UO₂ a partir de la pendiente inicial de la concentración de uranio frente al tiempo según la ecuación 6.36.

$$(Ec. 6.36.) \quad r(\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}) = \frac{\text{pendiente}(\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}) \times V(\text{dm}^3)}{A_{\text{Sup, Total}}(\text{m}^2)}$$

donde V es el volumen del sistema (250 ml) y A el área superficial total (~0.05 m²).

Se ha determinado la relación entre el número de moles de peróxido consumido y el número de moles de uranio oxidado. Para determinar estos moles de uranio oxidado, se ha considerado tanto el uranio disuelto a lo largo del experimento como los moles de uranio oxidados que permanecen en la superficie.

Estos moles de uranio oxidados que permanecen en la superficie han sido calculados a partir de la concentración de uranio en disolución procedente de un lavado rápido del sólido al finalizar cada experimento, durante 30 minutos, con 50 ml de una solución de HClO₄ a pH 3.

Como ejemplo, en la Figura 6.24 se muestra la evolución tanto de la concentración de uranio como de la de peróxido de hidrógeno en solución en función del tiempo. Los valores corresponden al experimento realizado a un pH de 7.1 ± 0.2 en ausencia de bicarbonatos con una concentración de terc-butanol de $10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$.

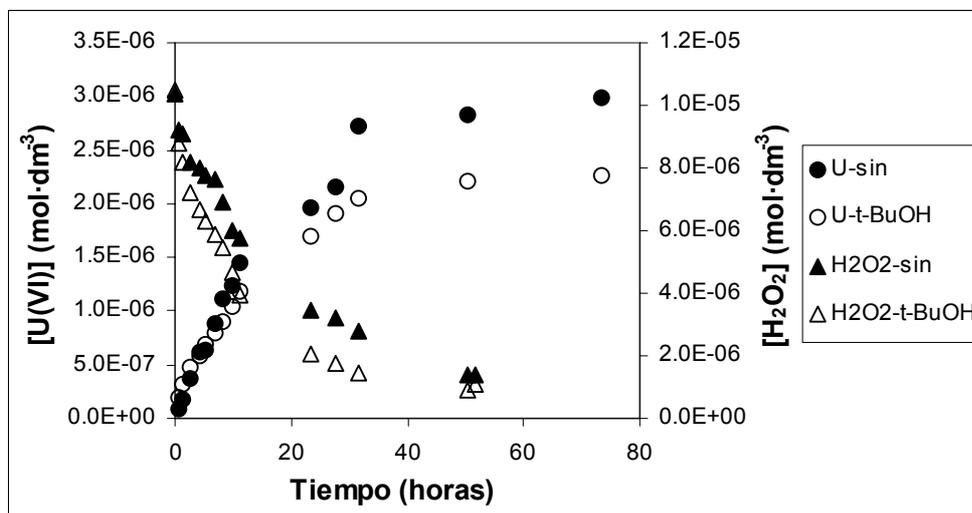


Figura 6.24. Evolución de la concentración de uranio y de peróxido de hidrógeno en función del tiempo. La gráfica corresponde al experimento realizado en ausencia de carbonatos a una concentración de terc-butanol de $10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ y un pH inicial de 7.1 ± 0.2 .

I. Serie en función de la concentración de t-BuOH

Según la relación entre la concentración de t-BuOH y la de catalizador utilizadas en la bibliografía [Miller y Valentine, 1999; Andreozzi et al., 1999; Chou y Huang, (1999)], con el área superficial del UO₂ y la relación S/V utilizadas en esta tesis, una concentración en terc-butanol de $10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ sería adecuada para realizar el estudio. No obstante, se ha realizado un estudio preliminar para determinar la concentración óptima de t-butanol en el sistema experimental.

Concretamente se ha realizado un estudio a una concentración de H₂O₂ de $10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ variando la concentración de terc-butanol entre 10^{-3} y $10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ a un pH de 7.7 ± 0.2 . Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 6.25.

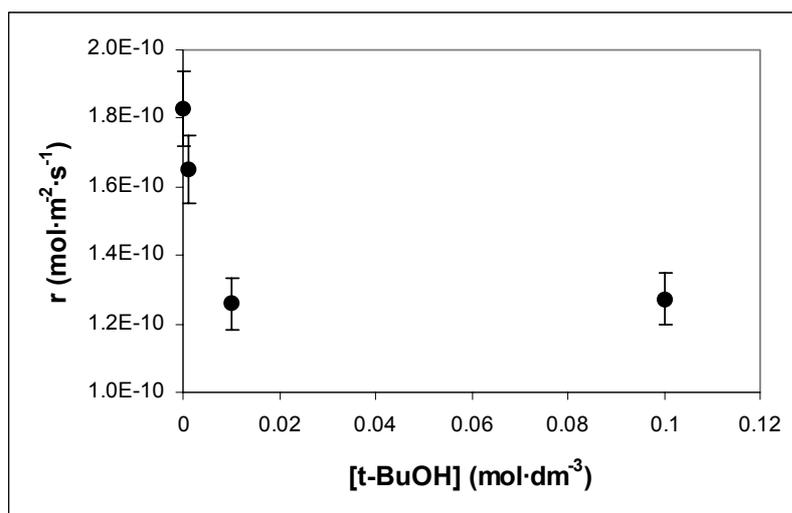


Figura 6.25. Velocidades de disolución del UO₂ en función de la concentración de t-butanol

En dicha figura se observa que en estas condiciones experimentales la presencia de t-butanol hace disminuir la velocidad de disolución del UO₂ hasta un 30 %. El efecto del terc-butanol aumenta al aumentar la concentración de 10⁻³ a 10⁻² mol·dm⁻³, pero no se observa ninguna variación al pasar de 10⁻² a 0.1 mol·dm⁻³, por tanto, los estudios posteriores se han realizado a una concentración de 10⁻² mol·dm⁻³ en t-butanol.

II. Serie en función del pH

Se ha variado el pH entre 3.5 y 10 a una concentración constante de H₂O₂ de 10⁻⁵ mol·dm⁻³ en un medio de 0.1 mol·dm⁻³ NaClO₄ y con una concentración de 10⁻² mol·dm⁻³ en terc-butanol.

En la Tabla 6.11 y en la Tabla 6.12 se muestran las condiciones experimentales y los resultados obtenidos en el reactor sin terc-butanol y en presencia del mismo respectivamente. En ambas tablas el término $n(\text{H}_2\text{O}_2)/n(\text{U}_{\text{ox}})$ hace referencia a la relación entre el número de moles de peróxido de hidrógeno consumidos y los moles de uranio oxidado.

En medio ácido, los moles de uranio oxidados en la superficie son despreciables respecto a los moles de uranio en la disolución, mientras que a pH básicos llega a ser más importante la contribución del uranio oxidado en superficie que el presente en la disolución. Esta observación es concordante con los resultados obtenidos mediante XPS publicados en la bibliografía [Torrero et al., 1997], donde a pH ácidos la superficie del UO₂ corresponde a una estequiometría de UO_{2.0} mientras que a pH neutros o básicos la estequiometría observada mediante XPS llega a ser próxima a UO_{2.33}.

Como se observa en las tablas 6.10 y 6.11, el pH de la solución, a excepción de los experimentos realizados a pH neutro, se ha mantenido constante (± 0.1 unidades). Asimismo no se observa ninguna variación significativa en el pH entre los reactores con y sin terc-butanol.

Tabla 6.11. Resultados obtenidos en el reactor sin t-butanol.

| [H ₂ O ₂] (mol·dm ⁻³) | pH _{inicial} | pH _{final} | r _{disolución} (mol·m ⁻² ·s ⁻¹) | n(H ₂ O ₂)/n(U _{ox}) |
|---|-----------------------|---------------------|--|---|
| 1.2E-05 | 3.5 | 3.5 | 3.1E-09 | 1.2 |
| 9.3E-06 | 4.0 | 4.1 | 7.4E-09 | 0.8 |
| 1.0E-05 | 7.0 | 7.7 | 1.8E-10 | 1.8 |
| 9.7E-06 | 8.2 | 8.2 | 2.2E-10 | 2.2 |
| 1.0E-05 | 7.0 | 7.7 | 1.8E-10 | 1.8 |
| 1.0E-05 | 10.0 | 9.8 | 2.0E-10 | 1.9 |

Tabla 6.12. Resultados obtenidos en presencia de una concentración de 10⁻² mol·dm⁻³ en terc-butanol

| [H ₂ O ₂] (mol·dm ⁻³) | pH _{inicial} | pH _{final} | r _{disolución} (mol·m ⁻² ·s ⁻¹) | n(H ₂ O ₂)/n(U _{ox}) |
|---|-----------------------|---------------------|--|---|
| 1.2E-05 | 3.5 | 3.5 | 2.7E-09 | 1.2 |
| 8.9E-06 | 4.0 | 4.0 | 8.6E-09 | 0.8 |
| 1.1E-05 | 7.2 | 7.8 | 1.3E-10 | 2.0 |
| 9.7E-06 | 8.2 | 8.3 | 1.8E-10 | 2.6 |
| 1.1E-05 | 7.2 | 7.8 | 1.3E-10 | 2.0 |
| 1.0E-05 | 10.0 | 9.9 | 9.6E-11 | 2.1 |

La velocidad de disolución del UO₂ aumenta a pH ácidos, mientras que se mantiene prácticamente constante en el rango entre pH 7 y 10, siguiendo el mismo comportamiento que el observado en los experimentos realizados en dinámico. Si se compara la velocidad de disolución por efecto del terc-butanol, excepto en el experimento realizado a pH 4, se observa una ligera disminución de la velocidad en presencia del agente, aunque esta diferencia se puede considerar dentro del error experimental.

III. Serie en presencia de bicarbonato

Se han realizado dos experimentos, manteniendo fijas las concentraciones de t-BuOH y de peróxido de hidrógeno en 10⁻² y de 10⁻⁵ mol·dm⁻³ respectivamente, a dos concentraciones de bicarbonato distintas, 8·10⁻⁴ y 2·10⁻³ mol·dm⁻³.

En la Tabla 6.13 se muestran los resultados obtenidos en los dos experimentos realizados en presencia de bicarbonato.

En estos experimentos se observa un aumento del pH que es más acusado en ausencia del agente enmascarante. Si los radicales hidroxilo están implicados en la alteración del UO₂ por hpr, hay que tener en consideración la reacción entre el carbonato y el radical hidroxilo,

ecuación 6.5, para dar radical carbonato e hidroxido. Como esta reacción estaría más limitada en presencia del agente enmascarante, el aumento del pH sería menos acusado.

Tabla 6.13. Resultados obtenidos.

| [t-BuOH] (mol·dm ⁻³) | [HCO ₃ ⁻] (mol·dm ⁻³) | [H ₂ O ₂] (mol·dm ⁻³) | pH _{inicial} | pH _{final} | r _{disolución} (mol·m ⁻² ·s ⁻¹) | n(H ₂ O ₂)/n(U _{ox}) |
|-------------------------------------|---|---|-----------------------|---------------------|--|---|
| 0 | 8·10 ⁻⁴ | 9.9E-06 | 8.3 | 9.3 | 5.7E-10 | 1.3 |
| | 2·10 ⁻³ | 9.5E-06 | 8.4 | 9.1 | 1.5E-09 | 0.9 |
| 10 ⁻² | 8·10 ⁻⁴ | 9.7E-06 | 8.3 | 8.5 | 4.7E-10 | 1.5 |
| | 2·10 ⁻³ | 9.5E-06 | 8.4 | 9.1 | 1.7E-09 | 0.9 |

Al igual que en los experimentos realizados a pH ácido, la contribución del uranio oxidado en la superficie es menor que la contribución del uranio en disolución, aunque en este caso no se pueden despreciar en la determinación de la relación entre el número de moles de peróxido de hidrógeno y de uranio, especialmente en el experimento realizado con menor concentración de bicarbonato.

6.4.5. Discusión de los resultados

A partir del mecanismo propuesto anteriormente por Jonson y colaboradores, la relación entre el número de moles de peróxido de hidrógeno desaparecidos y los moles de uranio oxidado no puede ser superior a 2 a menos que haya descomposición del peróxido de hidrógeno. Por tanto, en los experimentos realizados a pH más básico, no se puede descartar que el peróxido de hidrógeno se descomponga sin contribuir a la alteración oxidativa del UO₂.

Esta observación está justificada considerando que está descrito en la bibliografía que la base conjugada del peróxido es la especie que inicia la cadena de reacciones de descomposición del peróxido de hidrógeno, favorecida a pH básicos y como manifiesta Shoemith, (2000), en estas condiciones la capa oxidada de UO₂, donde el uranio está presente en varios estados de oxidación, puede favorecer el proceso de descomposición catalítica del peróxido de hidrógeno.

Además, si los radicales están implicados, en presencia del agente enmascarante, la relación entre el número de moles de peróxido de hidrógeno consumidos y de uranio oxidado aumentará porque se limitaría el proceso descrito en la ecuación 6.31.a.

En presencia de bicarbonatos, considerando la reacción descrita en la ecuación 6.5, se puede producir un aumento del pH de la solución.

En la Tabla 6.14 se resumen las relaciones determinadas en las series II y III tanto en presencia como en ausencia de terc-butanol.

Tabla 6.14. Resumen de las relaciones entre el número de moles de peróxido de hidrógeno consumido y los moles de uranio oxidados.

| pH | [HCO ₃ ⁻] (mol·dm ⁻³) | Sin t-BuOH n(H ₂ O ₂)/n(U _{ox}) | Con t-BuOH n(H ₂ O ₂)/n(U _{ox}) |
|------|---|---|---|
| 3.5 | 0 | 1.2 | 1.2 |
| 4.0 | 0 | 0.8 | 0.8 |
| 7.0 | 0 | 1.8 | 2.0 |
| 8.2 | 0 | 2.2 | 2.6 |
| 7.0 | 0 | 1.8 | 2.0 |
| 10.0 | 0 | 1.9 | 2.1 |
| 8.3 | 8·10 ⁻⁴ | 1.3 | 1.5 |
| 8.4 | 2·10 ⁻³ | 0.9 | 0.9 |

La relación en el reactor sin terc-butanol presenta dos grupos claramente diferenciados. Por un lado están los experimentos realizados en ausencia de bicarbonatos a pH neutro y básico, en los que la relación entre el número de moles de peróxido de hidrógeno consumidos y de uranio oxidado es próxima a dos, lo que según el mecanismo es un indicativo que el peróxido de hidrógeno actúa transfiriendo un solo electrón, y que por tanto los radicales hidroxilo están presentes en el mecanismo de oxidación del UO₂ por peróxido de hidrógeno.

Por otro lado, en los experimentos realizados a pH ácido o en presencia de bicarbonatos la relación es más próxima a uno, por lo que no se puede concluir si el peróxido de hidrógeno transferirá uno o dos electrones, no obstante, la evolución del pH en medio carbonato, parece indicar que los radicales hidroxilo están implicados en el mecanismo de la reacción.

Pero si se comparan las relaciones entre los reactores con y sin terc-butanol, se observa que en presencia de terc-butanol, la relación entre el peróxido de hidrógeno y el uranio aumenta en el experimento realizado con una concentración de bicarbonatos de 8·10⁻⁴ mol·dm⁻³, lo que es un indicativo de que el peróxido de hidrógeno actúa transfiriendo un electrón, en el que los radicales hidroxilo están implicados.

Este aumento en la relación también se observa en los experimentos realizados a pH básico y neutro, lo que confirma la implicación del radical en estas condiciones.

Finalmente, en los experimentos a pH ácido y el realizado a una concentración de bicarbonato de 2·10⁻³ mol·dm⁻³, no se ha podido observar ninguna variación por la adición de terc-butanol, lo que estaría indicando que en estas condiciones los radicales hidroxilo no están implicados en la reacción de oxidación del UO₂, y que el peróxido de hidrógeno actúa transfiriendo dos electrones de forma simultánea.

Estos resultados indican que el estado de la superficie controla el mecanismo de oxidación del UO_2 por el peróxido de hidrógeno, que depende de la presencia de agentes complejantes del ión uranilo.

No obstante, la relación de 1 en el número de moles entre el peróxido de hidrógeno y el uranio se puede explicar a partir de la transferencia de un electrón. Así, en todos los casos la reacción de oxidación del UO_2 por el peróxido de hidrógeno se inicia según la reacción de Fenton, descrita para el uranio en la ecuación 6.30. A continuación, dependiendo de la disponibilidad de puntos de coordinación, el radical hidroxilo formado en esa reacción, pasa a la disolución o bien se une a la superficie del UO_2 .

Si el radical pasa a la disolución, considerando que la cinética de los procesos de recombinación radicalaria es muy rápida, la probabilidad de que ese radical hidroxilo vuelva a reaccionar con la superficie de UO_2 es muy baja, y por tanto se puede considerar que es uno de los procesos que contribuyen a la descomposición de peróxido de hidrógeno. Este hecho implicaría la necesidad de que otra molécula de peróxido de hidrógeno reaccionara con la superficie de UO_2 , parcialmente oxidada a U(V) , para dar U(VI) en superficie, que en una posterior etapa pasaría a la disolución, con lo que el balance entre el peróxido de hidrógeno y el uranio sería 2.

En cambio si el radical se une a la superficie, éste reaccionaría inmediatamente, ya que según Jonsson k_2 es unas 1500 veces k_3 , con lo que el balance global es que cada molécula de peróxido de hidrógeno aporta dos electrones, e implica que cada molécula de peróxido de hidrógeno oxida el U(IV) a U(VI) , con lo que el balance de masas sería 1.

6.5. Estudios realizados mediante SFM

Una de las mayores lagunas existentes en las bases de datos que alimentan a los modelos de alteración de la matriz para la evaluación de la seguridad del repositorio hace referencia a las constantes cinéticas de precipitación de fases secundarias.

Por ello, en el presente trabajo se ha estudiado la alteración de la superficie de UO_2 como análogo del CG en medio de peróxido de hidrógeno a escala nanométrica, mediante la técnica de la microscopía de fuerza (SFM) como complemento a los estudios anteriores y para poner a punto un método que permita determinar la velocidad de precipitación de fases secundarias. Para complementar estos estudios, al igual que en el caso del oxígeno, se han realizado análisis mediante DRX y microscopía electrónica de rastreo ambiental (ESEM).

Como se ha explicado en el capítulo 3, la técnica del SFM permite el estudio de la superficie del sólido a escala nanométrica, pudiendo observarse los cambios debidos a la interacción de la misma con la solución, a causa de procesos tan interesantes como la corrosión, la pasivación, o la mineralización (Komai et al. 1996, Kowal et al. 1997, Resch et al. 1997, Schmitz et al. 1997, Römer et al. 2000).

Se han realizado dos experimentos en un medio 0.1 mol·dm⁻³ en NaClO₄ a dos concentraciones de peróxido de hidrógeno distintas, de 5·10⁻⁴ mol·dm⁻³ y de 5·10⁻⁶ mol·dm⁻³.

6.5.1. Materiales

Se han utilizado dos discos provenientes de una pastilla cilíndrica de UO₂ sinterizado suministrada por ENUSA (Empresa Nacional del Uranio, S.A.), de 10mm de diámetro por 14 mm de longitud, 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. Posteriormente, se ha pulido mecánicamente una cara mediante discos abrasivos de polvo de alúmina, de 1 micra, hasta obtener una superficie especular.

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 6.15. se muestran las características físicas del disco de UO₂ utilizado.

Tabla 6.15. Parámetros físicos de los discos de UO₂ utilizados en los experimentos de SFM.

| Experimento | [H ₂ O ₂] mol·dm ⁻³ | Peso (g) | Espesor (mm) | Área superficial (m ² ·g ⁻¹) |
|-------------|---|----------|--------------|---|
| A | 5·10 ⁻⁴ | 0.92 | 1.1 | 7.1·10 ⁻⁴ |
| B | 5·10 ⁻⁶ | 0.79 | 1.1 | 9.2·10 ⁻⁴ |

Para la captura de las imágenes al aire en modo tapping mediante SFM 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.

Los otros reactivos empleados, con calidad para análisis, han sido el perclorato de sodio y bicarbonato de sodio para preparar el medio iónico de la solución y el peróxido de hidrógeno estabilizado con una concentración del 30 %, todos ellos suministrados por la casa Merck.

6.5.2. Metodología experimental

Ambos experimentos se han realizado en un reactor en discontinuo construido en metacrilato, de forma cilíndrica, con un diámetro interno de 6 cm por 8 cm de alto, conteniendo 200 ml de solución preparada a una fuerza iónica de 0.1 mol·dm⁻³ en NaClO₄.

Para prevenir la fotodescomposición del peróxido de hidrógeno se evitó la incidencia de la luz en la solución cubriendo el reactor con una lámina de papel de aluminio.

Se hizo circular por el reactor un flujo de nitrógeno al que se le habían eliminado las trazas de oxígeno mediante una amalgama de Hg/Zn en medio ácido, para minimizar la interferencia causada por el oxígeno y los carbonatos atmosféricos. No obstante, considerando que durante el proceso de captura de imágenes, el disco estaba expuesto al aire durante unos 40 minutos, es difícil considerar una exclusión total de estos agentes del sistema.

Periódicamente se tomaban alícuotas para determinar la concentración de U(VI) y de H₂O₂ en solución. Cada cierto tiempo 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. La captura de las imágenes de SFM se ha realizado al aire.

La concentración de U(VI) en solución se analizó mediante ICP-MS, mientras que el peróxido de hidrógeno se determinó mediante el método de la quimioluminiscencia.

El disco para el experimento A, realizado a una concentración de peróxido de $5 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, fue utilizado directamente después del pulido mecánico sin más preparación porque se estudio el proceso de eliminación de las fases superficiales oxidadas mediante un estudio realizado en continuo, en una celda comercial acoplada al cabezal de SFM, mediante una solución de $2 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ en bicarbonato de sodio.

En cambio, en el disco utilizado en el experimento B, realizado a una concentración de peróxido de $5 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, se depositaron unas máscaras de carbono de la misma manera y en iguales condiciones que en el disco utilizado en el estudio con oxígeno como oxidante. A continuación, se eliminaron las posibles fases oxidadas en la superficie mediante un lavado con una solución de HClO₄ a pH 3 una vez que ya se habían depositado las máscaras de carbono.

6.5.3. Resultados

Experimento A. Realizado a una concentración de H₂O₂ de $5 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$

Eliminación de la capa oxidada.

Como se ha comentado, antes de colocar el disco dentro del reactor, se limpió la superficie del mismo mediante una solución de $2 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ en HCO₃⁻ en un reactor en continuo acoplado directamente al cabezal de SFM, trabajando con un flujo de $0.1 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$.

Durante este estudio las imágenes de SFM se capturaban en modo tapping, pero con una punta adecuada al sistema, ya que ésta, estaba sumergida en fase acuosa. Concretamente la punta utilizada ha sido de la casa Olympus (Japón), construida en SiN, de forma triangular y con una constante de fuerza 0.4 N/m .

Al principio estas imágenes se capturaban continuamente, a un ritmo de una imagen por minuto. Al cabo de unos 30 minutos la microtopografía permanecía constante, por ello y para minimizar la interacción entre la punta de SFM y la superficie del disco, se continuó la lixiviación, pero capturando las imágenes de SFM de forma esporádica.

El análisis posterior de la concentración de uranio, cuya evolución se muestra en la Figura 6.26 corroboró que se había llegado al estado estacionario y, por tanto, en principio la superficie se encontraba libre de fases oxidadas. En esta figura se observa un rápido incremento en la concentración de uranio, pasando por un máximo a los 45 minutos.

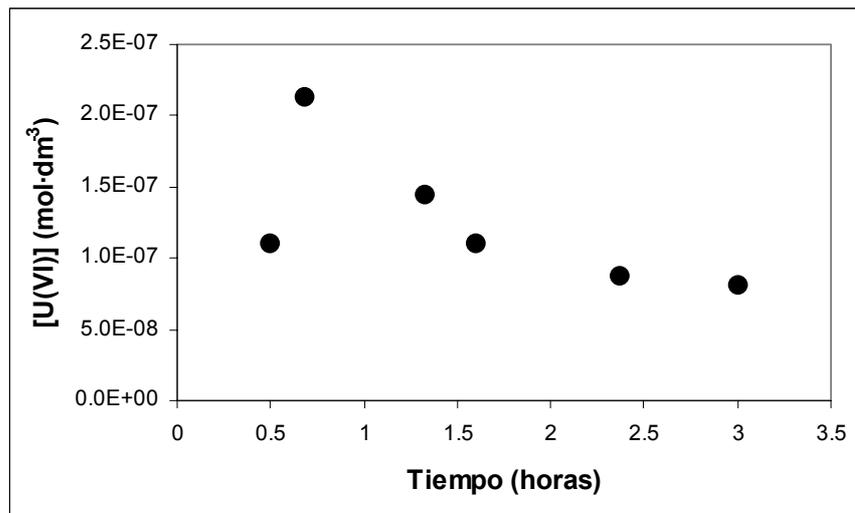


Figura 6.26. Evolución de la concentración de uranio durante el lavado en el experimento A.

En la Figura 6.27 se muestran las imágenes de SFM tomadas a tiempo cero (a) y al cabo de 3 horas (b). La única diferencia significativa es que los granos se muestran más definidos en la superficie limpia debido a la disolución de la capa oxidada, pero no se produce ninguna variación significativa en la morfología.

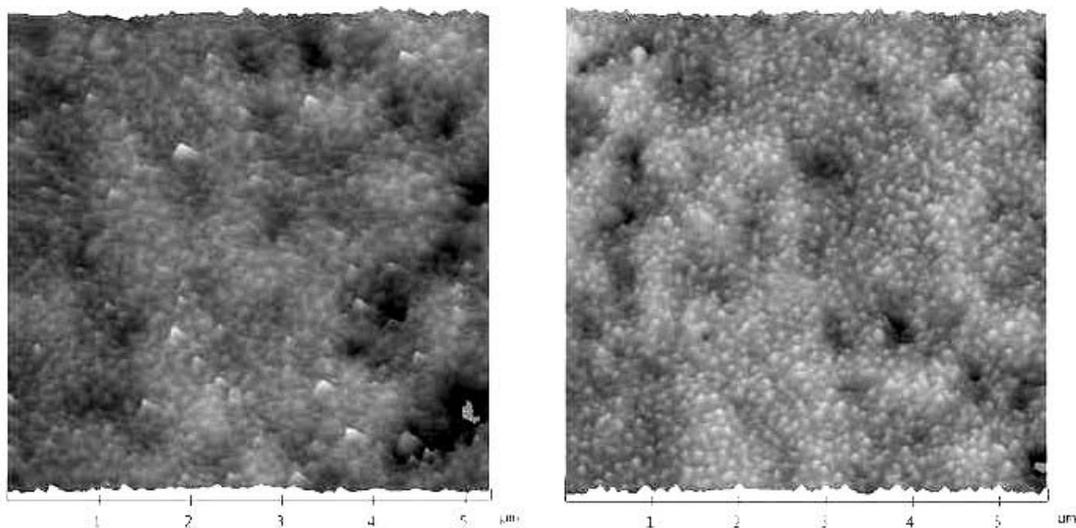


Figura 6.27. Imágenes SFM de la superficie antes (iz) y después (der) del lavado con HCO₃⁻.

Disolución por efecto del peróxido de hidrógeno

La evolución de la concentración de uranio y de peróxido de hidrógeno frente al tiempo se muestran en la Figura 6.28, mientras que las imágenes de SFM realizadas a distintos tiempos de experimentación (inicial, 2.9, 5.9 y 13.1 días) se muestran en la Figura 6.29.

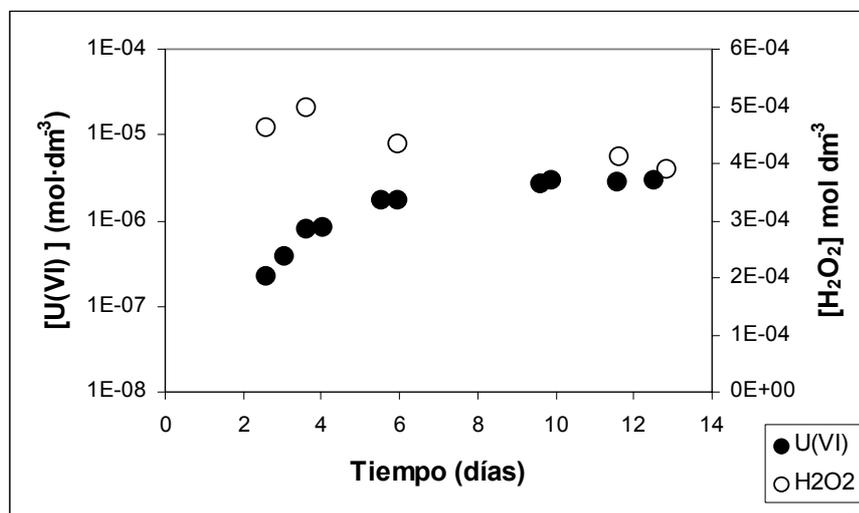


Figura 6.28. Evolución de la concentración frente al tiempo en el experimento A

Utilizando la pendiente de la concentración de uranio frente al tiempo durante los primeros tres días se ha estimado la velocidad de disolución de la pastilla, obteniéndose una velocidad de disolución del UO_2 de $1.1 \pm 1 \cdot 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$. Esta velocidad es ligeramente más elevada que la velocidad obtenida en los experimentos previos realizados con un UO_2 pulverizado entre 10 y 50 micrones que es de $4 \cdot 10^{-10} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$.

Esta diferencia se ha asignado al error realizado al estimar el área superficial específica de la pastilla, porque no se ha considerado que la interacción de la superficie con la punta de SFM sea la responsable de ese aumento, ya que el número de imágenes capturadas ha sido relativamente pequeño y estas imágenes se han capturado en modo tapping.

La observación de las imágenes de la Figura 6.29 muestra que durante los primeros tres días no se forma ningún precipitado, mientras que a los seis días se ha formado un precipitado que continua creciendo con el tiempo.

Este resultado viene corroborado por el análisis de la rugosidad de la misma serie de imágenes, mostrado en la Tabla 6.16, en el que se observa que durante el lavado la rugosidad superficial disminuye ligeramente debido a la disolución de la capa oxidada. Durante el proceso de disolución la variación es mínima, indicando que se mantiene la microestructura. Finalmente se aprecia un aumento significativo debido a la formación y al crecimiento de la capa precipitada.

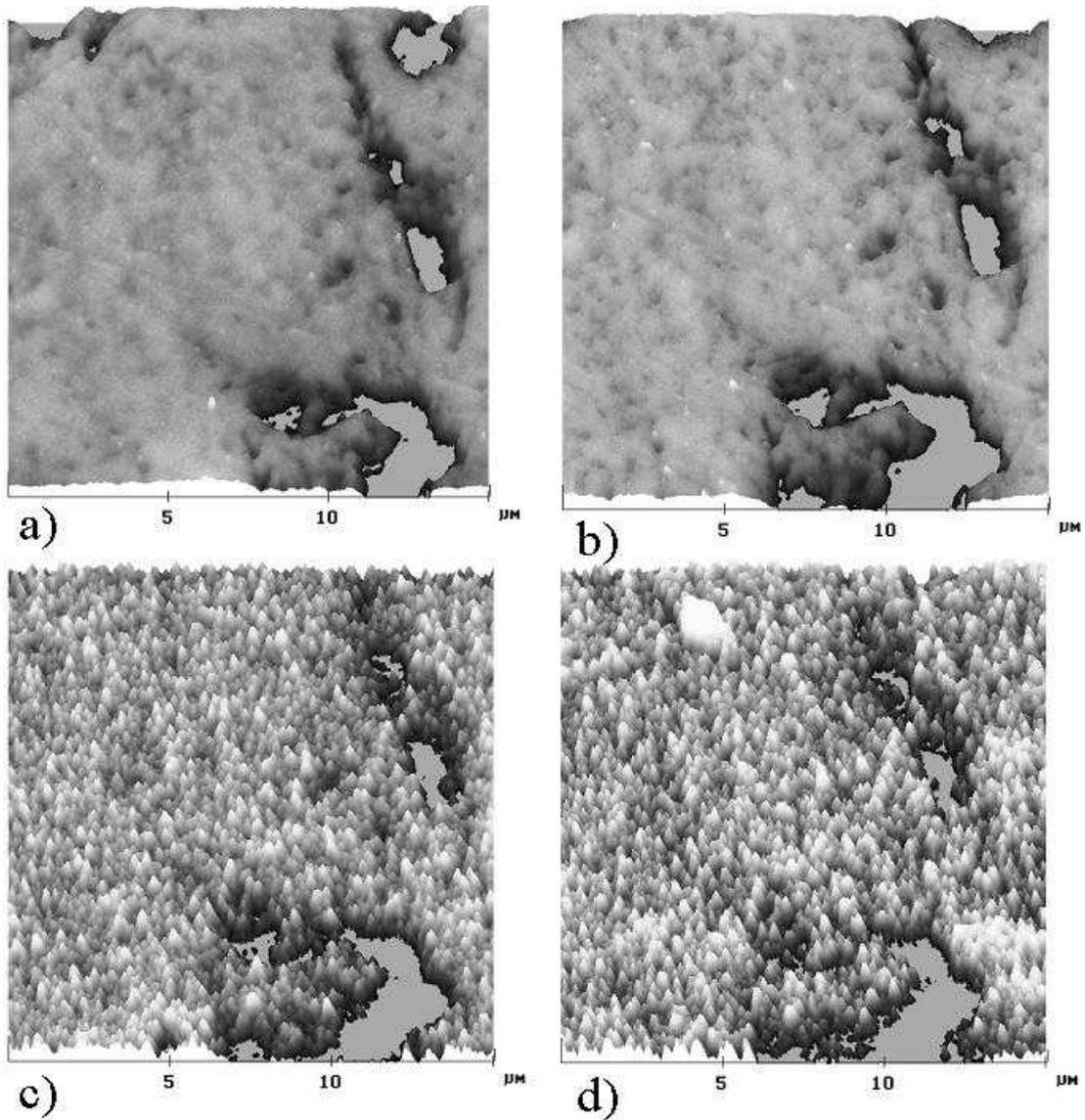


Figura 6.29. Imágenes SFM correspondientes al experimento A. a) inicial, b) a los 2.9 días, c) a los 5.9 días, d) a los 13.1 días.

Tabla 6.16. Análisis de la rugosidad de la superficie (Experimento A)

| Tiempo (días) | Rugosidad (Ra en nm) |
|---------------|----------------------|
| Antes lavado | 7.6 |
| 0 | 6.6 |
| 2.9 | 7.1 |
| 5.9 | 22.0 |
| 13.1 | 31.5 |

Para poder observar con más detalle los efectos de la disolución en la superficie, en la Figura 6.30, se muestran a una escala más ampliada, de 6 μm , las imágenes correspondientes al inicio del experimento y después de tres días lixiviando el disco con el H₂O₂.

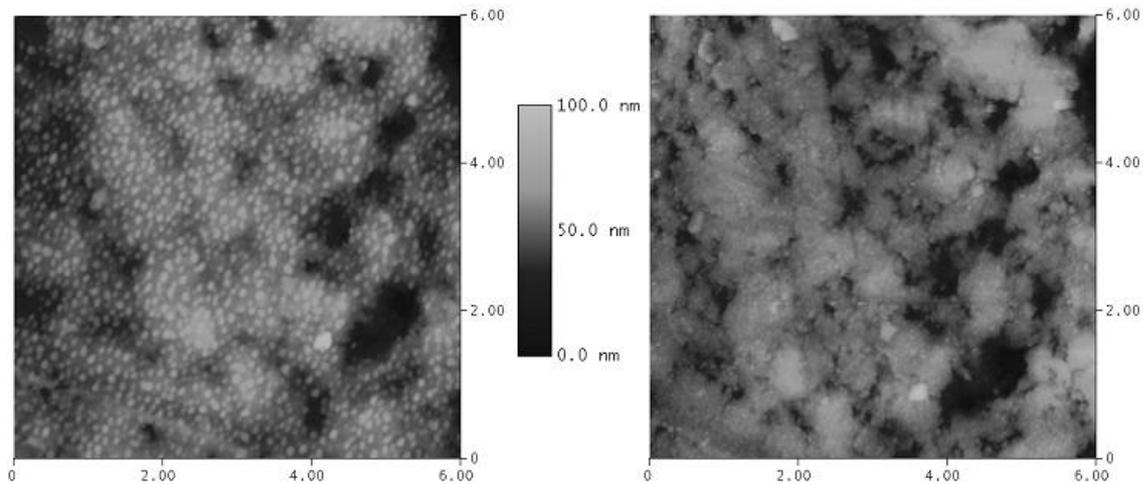


Figura 6.30. Detalle de las imágenes de SFM al inicio y a los tres días en el experimento A.

En la Figura 6.30 se aprecian claramente los efectos producidos por la disolución, han desaparecido la mayoría de los granos finos, revelando las fisuras y grietas existentes en el material sinterizado. Asimismo, estas cavidades se han hecho más amplias y profundas.

En este experimento, al no disponer de referencias verticales en la superficie, la velocidad de disolución se ha determinado a partir del cambio entre la altura promedio de la superficie y la altura de distintos pozos, tal y como han realizado otros autores. [Jordan et al., 1999, De Giudici y Zuddas, 2001]

A partir de estos estudios se ha estimado un cambio en la altura entre 2.6 y 8.5 nm·día⁻¹ que corresponde, según la ecuación 6.37 a una velocidad de disolución de 1.4-4.6·10⁻⁹ mol·m⁻²·s⁻¹. El intervalo corresponde a las medidas realizadas en tres pozos distintos de forma independiente.

$$(Ec. 6.37.) \quad r_{dis} = \frac{h(m) \cdot \delta (Kg \cdot m^{-3})}{P_A (Kg \cdot mol^{-1}) t(s)}$$

Donde h es la variación de la altura, δ la densidad del UO₂ igual a 10960 Kg·m⁻³ [webminerals, 2003], P_A el peso atómico del uranio y t el tiempo.

Esta velocidad de disolución es ligeramente superior a la determinada a partir de las medidas de uranio en solución, que era de 1.1±1·10⁻⁹ mol·m⁻²·s⁻¹, esto es debido a que la velocidad determinada a partir del estudio de la sección corresponde a la velocidad de disolución de una zona con defectos superficiales respecto a la disolución de la superficie, y consecuentemente presentan una velocidad de disolución más elevada.

Una vez finalizado el experimento se procedió a estudiar el precipitado formado, de color amarillo y de aspecto iridiscente debido a su pequeño espesor mediante difracción de rayos X (DRX) y mediante microscopía electrónica de rastreo medioambiental (ESEM).

En la microtopografía del sólido obtenida por ESEM (Electroskan 2020), mostrada en la Figura 6.31, se observa que la capa de precipitado es homogénea por toda la superficie, incluso por las paredes de las grietas. A partir de esta imagen se ha determinado que el tamaño de los cristales del precipitado es de 200-300 nm. Este valor concuerda con las estimaciones a partir de las imágenes de SFM.

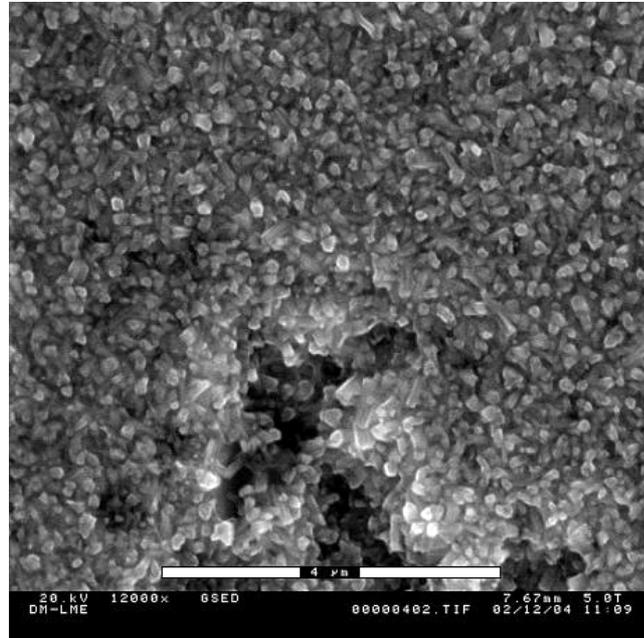


Figura 6.31. Microtopografía del disco obtenida por ESEM al final del experimento A.

En el difractograma mostrado en la figura 5.12, se observan dos fases cristalinas, el UO₂ inicial y un peróxido de uranio, por tanto se pudo determinar que la fase precipitada correspondía a la studtita (UO₄·4H₂O). [Debets, 1963]

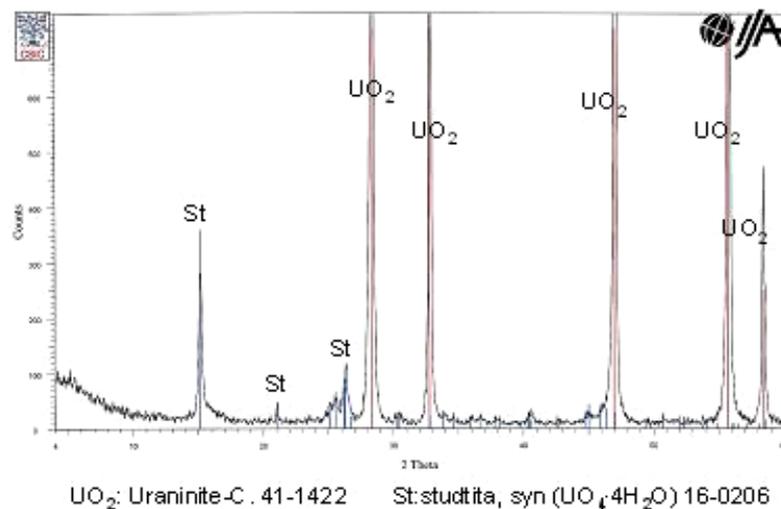


Figura 6.32. Difractograma de rayos X del disco al finalizar el experimento A.

Una vez identificada la fase, se estimó su velocidad de precipitación a partir de la ecuación 6.38.

$$(Ec. 6.38.) \quad r_{pre} = \frac{h(m)\delta(Kg \cdot m^{-3})}{P_A(Kg \cdot mol^{-1})t(s)}$$

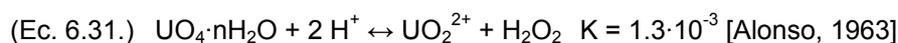
Donde h es el promedio de altura de la capa formada, δ la densidad de la Studtita igual a $3460 \text{ Kg} \cdot \text{m}^{-3}$ [webminerals, 2003], P_A el peso atómico del uranio y t el tiempo.

El espesor de la capa precipitada es de 35 y 50 nm a los 5.9 y a los 13.1 días respectivamente. A partir de este crecimiento se ha estimado que la velocidad de precipitación de la studtita esta entre 8 y $32 \cdot 10^{-10} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$.

Este estudio ha sido el primero que ha encontrado la formación de esta fase a una relación sólido/volumen tan baja (3.3 m^{-1}) en comparación con otros trabajos de la bibliografía. Por ejemplo los ratios usados en Díaz-Arocas et al. (1995) fueron 100, 500 y 1000 m^{-1} , y en McNamara et al. (2003) que utilizó 1 g de combustible gastado en 8 ml de agua. Incluso la concentración de peróxido de hidrógeno es menor que la determinada por Lucchini (2001) en sus experimentos de irradiación del UO_2 mediante un flujo de iones de He, en que podía medir concentraciones de peróxido de hidrógeno superiores a $10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$.

Como se ha indicado en el apartado 6.2, no se han podido encontrar datos acerca de las cinéticas de precipitación de fases secundarias de uranio, y por ello no se pueden comparar estos resultados con otros provenientes de la bibliografía, por ello se comparará con la cinética de precipitación de la schoepita determinada en el apartado 6.2 de la presente tesis.

Utilizando la constante de solubilidad de la studtita publicada en la bibliografía, según la ecuación 6.41, el índice de saturación respecto a la studtita a los 6 días es uno.



Si comparamos la velocidad de precipitación de la schoepita, apartado 6.2 con la de la studtita, observamos que la segunda está cinéticamente favorecida, ya que las respectivas velocidades de precipitación son entre $1.7 \cdot 10^{-13}$ y $1.2 \cdot 10^{-11} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ para la schoepita y de 8 a $32 \cdot 10^{-10} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ para la studtita.

Experimento B. Realizado a una concentración de H_2O_2 de $5 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$

En el segundo experimento se disminuyó la concentración de peróxido de hidrógeno dos ordenes de magnitud, siendo el principal interés estudiar si en estas condiciones también se podía formar la studtita como fase secundaria.

Partiendo de un disco nuevo, una vez pulida a 1 micra se depositaron tres máscaras de carbono tal y como se ha explicado en el capítulo 3. Posteriormente, antes del inicio de los

experimentos se eliminaron las fases oxidadas en la superficie mediante una solución de HClO₄ a pH = 3.

Tal como se puede apreciar en la Figura 6.33, y al igual que ocurría con las máscaras del experimento realizado con oxígeno como oxidante, éstas tenían una forma volcánica debido al haz cónico del microscopio.

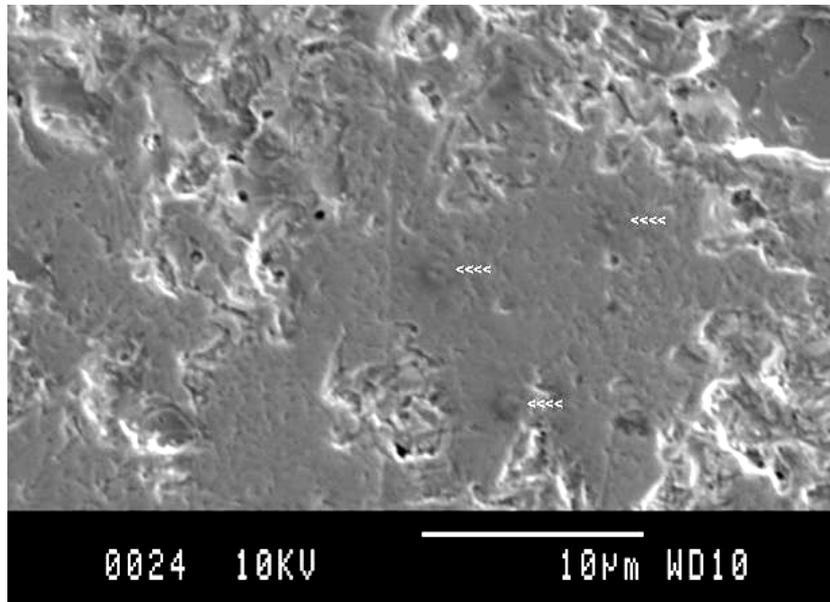


Figura 6.33. Imagen obtenida mediante SEM de las máscaras de carbono en el experimento B. Las flechas indican las tres máscaras de carbono depositadas.

En la Figura 6.34 se muestra la evolución de la concentración de uranio y la de peróxido de hidrógeno en solución. En ella se observa, que a diferencia de lo observado en el experimento realizado a una concentración de $5 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ en peróxido, la concentración de uranio siempre va aumentando, aunque presenta un cambio significativo en la pendiente a los 4 días.

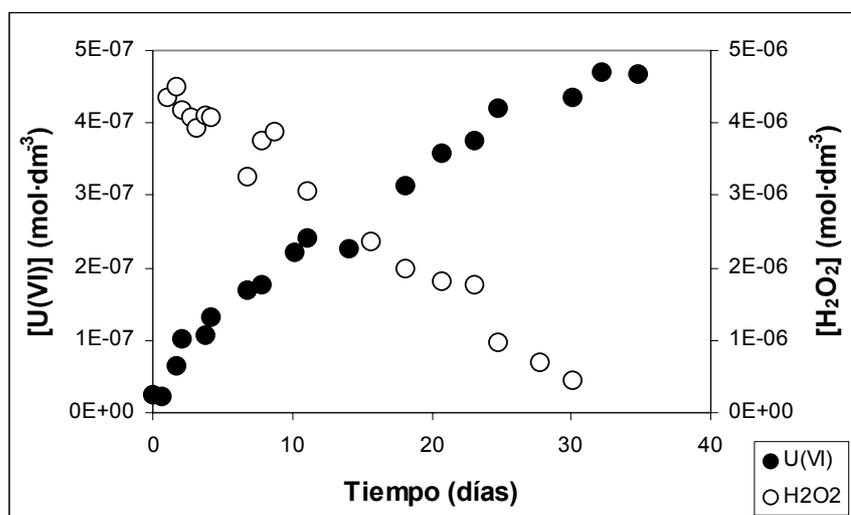


Figura 6.34. Evolución de la concentración frente al tiempo en el Exp. B.

Finalmente, cuando la concentración de oxidante esta por debajo del límite de detección ($< 10^{-7}$ mol·dm³), la velocidad de disolución de uranio se hace prácticamente nula, como era de esperar al agotarse el oxidante presente en el sistema e indicando que la posible interferencia por el oxígeno atmosférico, debido a que periódicamente se abre el reactor para tomar las imágenes de SFM, es despreciable.

A partir de la pendiente en la concentración de uranio durante los primeros cuatro días se ha calculado que la velocidad de disolución de uranio es de $8(\pm 1) \cdot 10^{-11}$ mol·m⁻²·s⁻¹.

Si comparamos este valor con la velocidad determinada a la misma concentración de peróxido de hidrógeno en los experimentos realizados con UO₂ molturado mediante un sistema dinámico, apartado 6.3, observamos que nuevamente, al igual que en el experimento realizado a una concentración de peróxido de hidrógeno de $5 \cdot 10^{-4}$ mol·dm⁻³, la velocidad determinada en el estudio mediante SFM vuelve a ser ligeramente más elevada, $8 \cdot 10^{-11}$ mol·m⁻²·s⁻¹ por $3.1 \cdot 10^{-11}$ mol·m⁻²·s⁻¹ en los experimentos dinámicos.

Además la relación entre las velocidades determinadas entre ambos métodos en las dos concentraciones de peróxido de hidrógeno es similar, 2.75 y 2.3-3 a $5 \cdot 10^{-6}$ y $5 \cdot 10^{-4}$ mol·dm⁻³ respectivamente, por lo que parece confirmar que la diferencia se puede asociar a un error en la estimación del área superficial de los discos utilizados.

En la Figura 6.35 se muestra la zona estudiada mediante SFM. Las tres zonas más blancas corresponden a las tres máscaras de carbono.

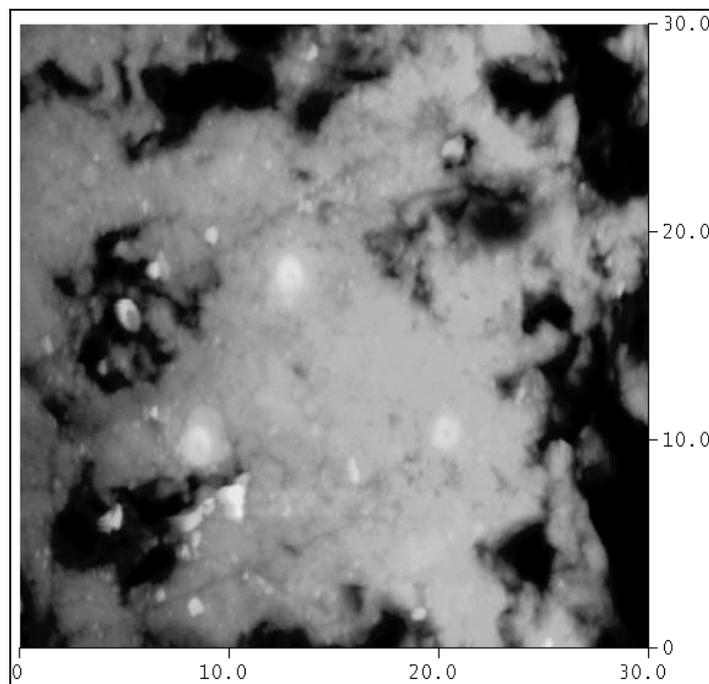


Figura 6.35. Dominio estudiado mediante SFM.

En la Figura 6.36 se muestra una ampliación de las imágenes tomadas al inicio y al finalizar el experimento.

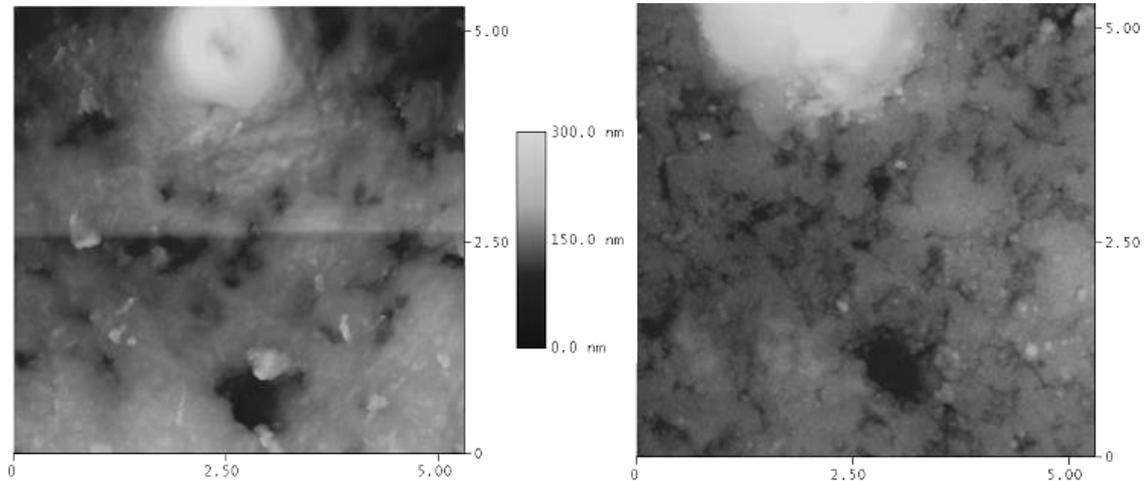


Figura 6.36. Detalle de la topografía de la superficie inicial y final

Si nos centramos en la evolución de toda la serie, a simple vista, las distintas imágenes no aportan demasiada información. Esto es debido a que la velocidad de disolución es pequeña y no hay ninguna formación de fases secundarias, y por tanto, los cambios en la topografía son también pequeños.

Pero si se estudia la ampliación de la superficie correspondiente al inicio y al finalizar el experimento se observa la misma evolución que lo observado durante los primeros días del experimento A. Debido al proceso de disolución de la superficie, las grietas y poros se han hecho más anchos y profundos.

En la Tabla 6.17 se muestran los resultados obtenidos del análisis de rugosidad utilizando una caja de $4.06 \mu\text{m}^2$. Este estudio confirma que la morfología de la superficie se mantiene a lo largo de todo el experimento.

Tabla 6.17. Análisis de la rugosidad superficial.

| Tiempo (días) | Rugosidad (Ra en nm) |
|---------------|----------------------|
| 0.0 | 11.9 |
| 1.1 | 11.3 |
| 3.9 | 11.6 |
| 7.0 | 12.3 |
| 13.9 | 11.6 |
| 21.0 | 10.2 |
| 24.0 | 10.5 |
| 28.8 | 9.3 |
| 35.2 | 8.7 |

Para calcular la velocidad de disolución a partir del estudio de los perfiles de las imágenes de SFM se ha utilizado la sección mostrada en la Figura 6.37, obteniéndose la variación en la altura, respecto al carbono de referencia, frente al tiempo mostrada en la Figura 6.38.

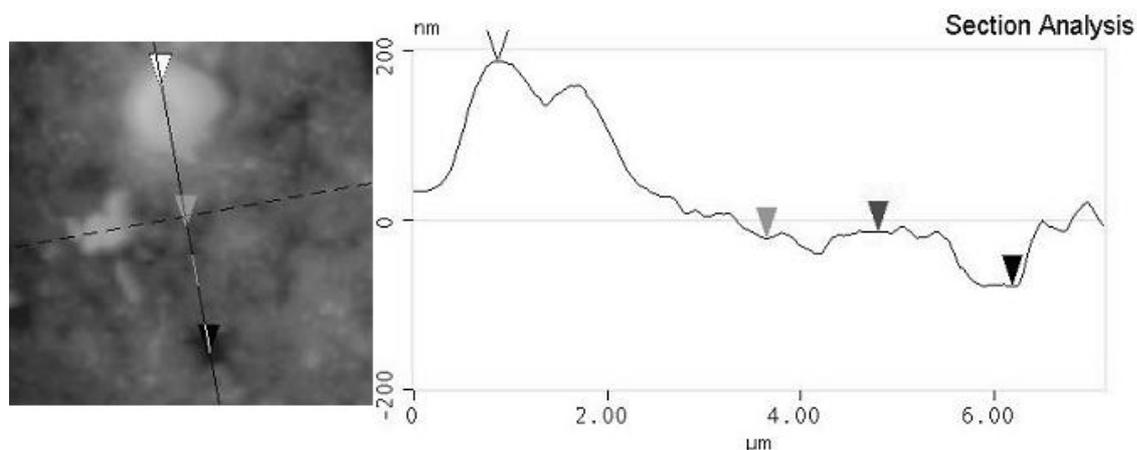


Figura 6.37. Análisis de la sección utilizado para calcular la velocidad de disolución.

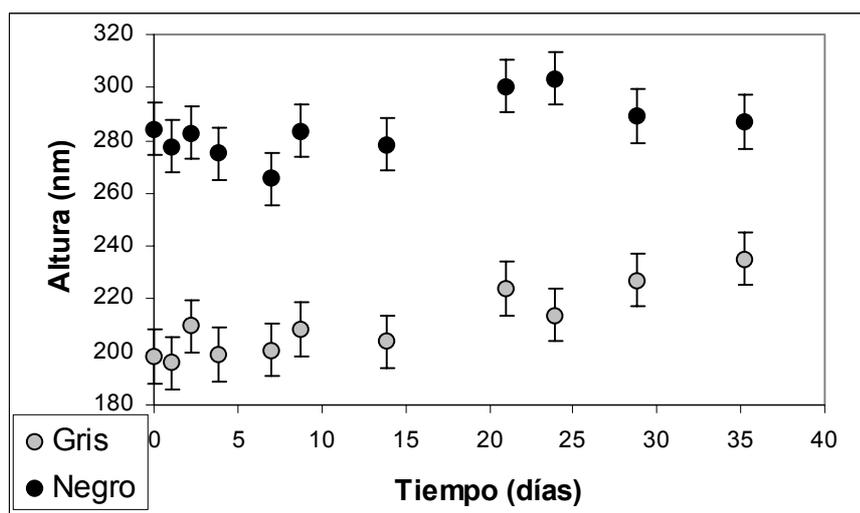


Figura 6.38. Estimación de la velocidad de disolución a partir del análisis de la sección mediante SFM con una $[\text{H}_2\text{O}_2]$ de $5 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$.

Durante los primeros días, para los puntos grises situados a $4.3 \mu\text{m}$ en la Figura 6.37, se ha calculado que la velocidad de disolución es de $3.4\text{-}5.2 \cdot 10^{-10} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$.

Aunque se disponían de referencias verticales que permiten medir la velocidad de disolución respecto a un punto inalterable de la superficie, en este caso las máscaras de carbono, la velocidad determinada a partir del análisis de las secciones es más elevada que la velocidad determinada a partir de la concentración de uranio en solución porque al igual que ocurría en el experimento realizado en oxígeno como oxidante, el proceso de disolución, a escala nanométrica, es tan lento que sólo se ha podido estimar la velocidad de puntos altamente reactivos y que por consiguiente no son representativos del proceso global de disolución.

6.6. Efecto de la presión y la temperatura en la alteración del UO₂ por el H₂O₂

En estos experimentos se ha estudiado el efecto de la presión a 1 y 32 bares y de la temperatura entre 20 y 50 °C en la cinética de disolución del UO₂ debido a una concentración de 10⁻⁴ mol·dm⁻³ en peróxido de hidrógeno, en presencia de una concentración de bicarbonatos de 3·10⁻³ mol·dm⁻³ mediante un sistema en continuo.

6.6.1. Materiales

Se han utilizado 1.022 g de UO₂ no irradiado, suministrado por Enusa (Empresa Nacional del Uranio, S.A.), molturado y tamizado entre 100 y 320 micras, con un área superficial específica de 0.009±0.001 m² g⁻¹ determinada mediante el método de BET.

La disolución lixivante utilizada en los experimentos es una solución de 10⁻⁴ mol·dm⁻³ en H₂O₂ y de 3·10⁻³ mol·dm⁻³ en NaHCO₃ con una fuerza iónica de 0.1 mol·dm⁻³ ajustada mediante la adición de NaClO₄. La solución lixivante se ha mantenido en contacto con el aire con el fin de asegurar el equilibrio entre la solución y el CO₂ atmosférico y mantener así constante la concentración de carbonatos.

6.6.2. Metodología experimental

El sistema experimental se muestra en la Figura 6.39. Siguiendo el camino que recorre la disolución encontramos el depósito de alimentación, la bomba de pistón con control de la presión incorporado, el reactor, sumergido en un baño termostatzado para realizar los experimentos a temperatura y finalmente el sistema de recogida de muestras.

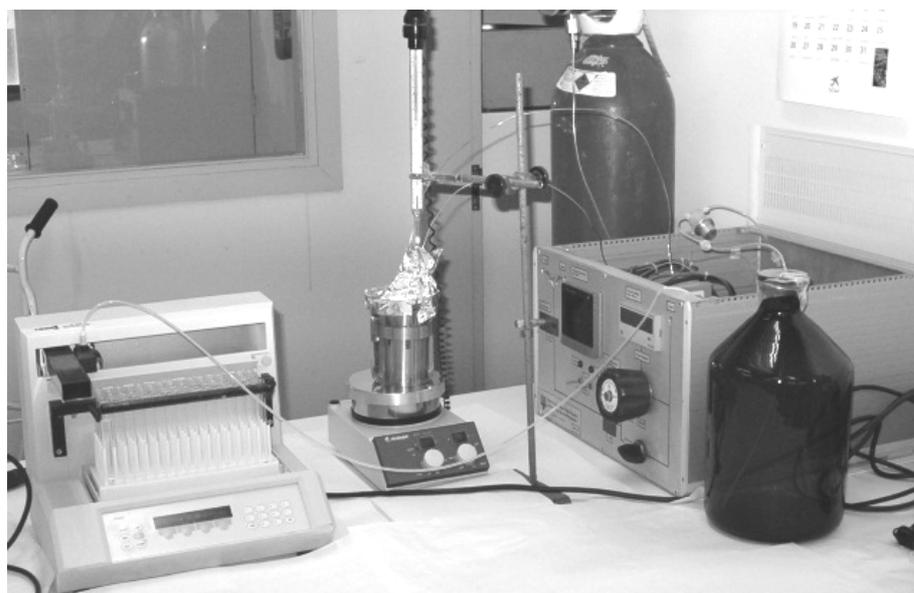


Figura 6.39. Dispositivo experimental utilizado en los experimentos de presión y temperatura.

Los experimentos se han realizado mediante un reactor de flujo continuo con agitación constante, denominado CSTR (del inglés Continuous Stirred Tank Reactor) de 97 ml de

capacidad, construido con acero inoxidable AISI 316, diseñado para soportar una presión y temperatura máximas de 110 atmósferas y 110 °C respectivamente.

Periódicamente se tomaban alícuotas de la solución para el análisis de la concentración de uranio, mediante ICP-MS y del peróxido de hidrógeno mediante el método de la quimioluminiscencia. Al igual que en los casos anteriores las muestras eran inmediatamente filtradas con un filtro con un tamaño de poro de 0.2 µm, y acidificadas para el análisis de uranio.

Las condiciones experimentales se detallan en la Tabla 6.18. Se han realizado un total de 8 experimentos a diferentes condiciones de presión y temperatura a un caudal nominal de 0.6 ml/min en un medio de 10⁻⁴ mol·dm⁻³ en H₂O₂ y de 10⁻³ mol·dm⁻³ en bicarbonato.

Tabla 6.18. Condiciones experimentales de los experimentos realizados

| Experimento | Presión | | Temperatura | |
|-------------|----------------------|-------|-------------|------|
| | [Pa]·10 ⁶ | [bar] | [K] | [°C] |
| UO1-20 | 1 | 1 | 293 | 20 |
| UO6-20 | 6 | 6 | 293 | 20 |
| UO16-20 | 16 | 16 | 293 | 20 |
| UO32-20 | 32 | 32 | 293 | 20 |
| UO32-30 | 32 | 32 | 303 | 30 |
| UO32-50 | 32 | 32 | 323 | 50 |
| UO1-30 | 1 | 1 | 303 | 30 |
| UO1-50 | 1 | 1 | 323 | 50 |

La duración de los experimentos ha sido de entre 5 y 15 días, dependiendo del tiempo que ha tardado el sistema en llegar al estado estacionario. Como ejemplo, en la Figura 6.40 se muestra la evolución de la concentración de uranio correspondiente al experimento UO1-20.

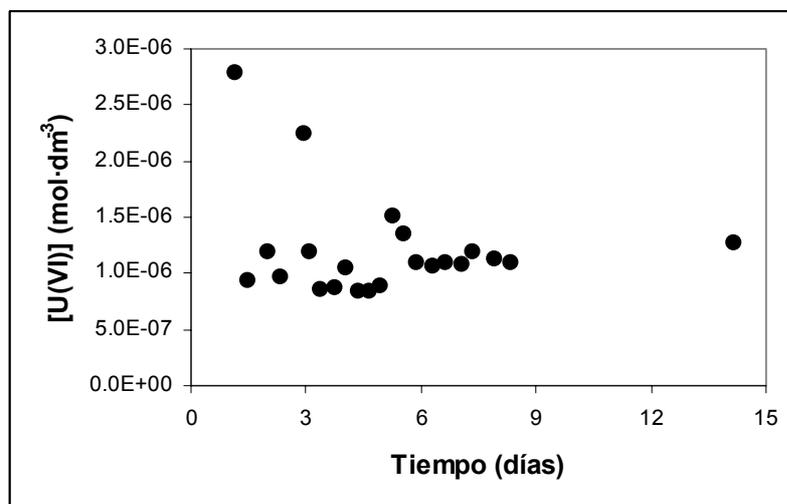


Figura 6.40. Evolución de la concentración de uranio en el experimento UO1-20.

6.6.3. Resultados y discusión

En la Tabla 6.19 se muestran las velocidades de disolución del UO₂ y la concentración de peróxido de hidrógeno a la salida del reactor cuando el sistema se encuentra en el estado estacionario.

Tabla 6.19. Resultados obtenidos en los experimentos a presión y temperatura.

| Experimento | $r \cdot 10^9$ ($\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$) | log r | $[\text{H}_2\text{O}_2] \cdot 10^5$ (mol/dm^3) |
|-------------|--|------------|---|
| UO1-20 | 1.08±0.16 | -8.97±0.06 | 5.57 |
| UO6-20 | 2.20±0.30 | -8.66±0.06 | 7.24 |
| UO16-20 | 1.62±0.26 | -8.80±0.07 | 8.12 |
| UO32-20 | 1.07±0.14 | -8.97±0.05 | 2.41 |
| UO32-30 | 2.22±0.39 | -8.66±0.08 | 2.50 |
| UO32-50 | 2.93±0.38 | -8.54±0.06 | 1.25 |
| UO1-30 | 1.99±0.34 | -8.71±0.07 | 5.86 |
| UO1-50 | 2.41±0.30 | 8.62±0.05 | 1.73 |

Primeramente, se ha comparado la velocidad de disolución del UO₂ obtenida en el experimento UO1-20, con la velocidad determinada en el apartado 6.3 de la presente tesis obtenido a la misma concentración de peróxido de hidrógeno pero con una concentración de bicarbonatos de $2 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$. Las velocidades determinadas son $(1.1 \pm 0.2) \cdot 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ y $(1.6 \pm 0.3) \cdot 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ respectivamente, por lo que las velocidades determinadas mediante ambos sistemas son comparables y es un indicativo del buen funcionamiento del sistema.

En la Figura 6.41 y en la Figura 6.42 se han representado la velocidad de disolución del UO₂ y la concentración de peróxido de hidrógeno determinadas en el estado estacionario en función de la temperatura.

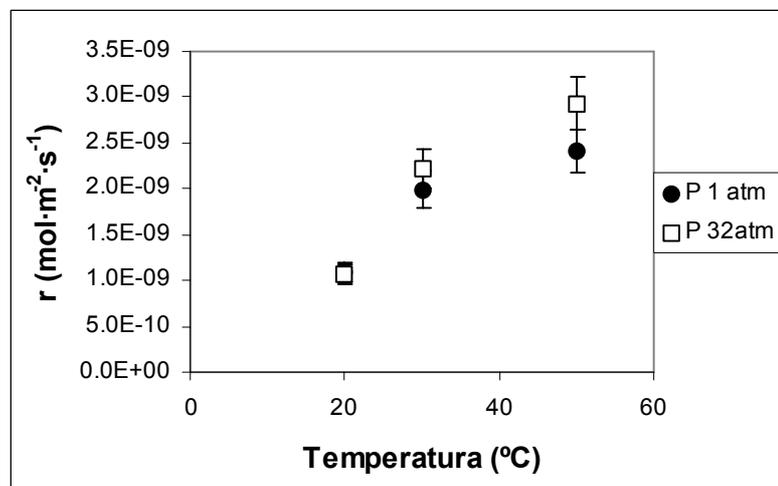


Figura 6.41. Variación de la velocidad de disolución con la temperatura.

En la Figura 6.41 se observa que la velocidad de disolución aumenta con la temperatura, mientras que el cambio de la velocidad con la presión a cada una de las temperaturas es menos importante, ya que las diferencias observadas se encuentran dentro del error en la determinación de la velocidad.

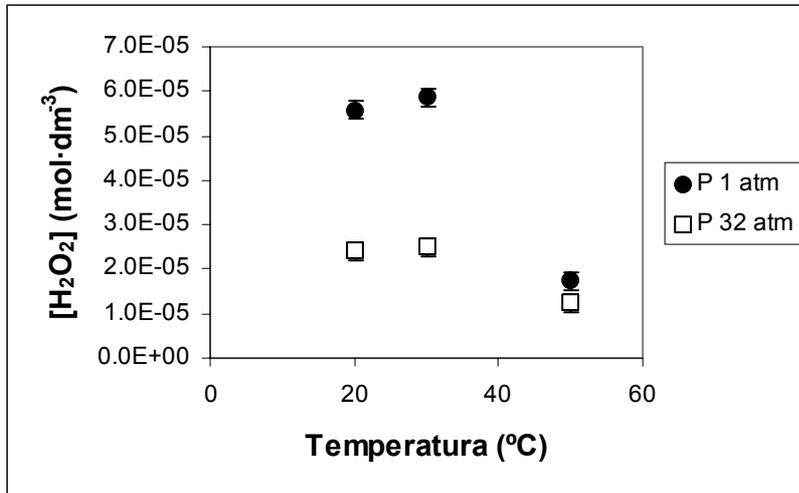


Figura 6.42. Variación de la concentración de salida del peróxido de hidrógeno con la temperatura.

En la Figura 6.42 se observa que hay un cambio de comportamiento en la concentración de peróxido de hidrógeno determinada a la salida del reactor a una temperatura de 30 °C. Así, a pesar que se produce un aumento en la velocidad de disolución del UO₂ la concentración de peróxido de hidrógeno es independiente de la temperatura entre 20 y 30 °C, mientras que entre 30 y 50 °C la desaparición del peróxido de hidrógeno es más elevada, de acuerdo con la mayor velocidad de disolución del UO₂ y con lo expuesto en el trabajo de Edwards, (1992), dónde indica que la descomposición del peróxido de hidrógeno aumenta al aumentar la temperatura.

Este cambio de comportamiento también se observa si observamos la evolución de la concentración de peróxido de hidrógeno en función de la presión. Mientras que en el rango de temperaturas entre 20 y 30 °C la concentración de peróxido de hidrógeno disminuye un factor 2.3 al aumentar la presión de 1 a 32 bares, la variación de la concentración de peróxido de hidrógeno a la temperatura de 50 °C es mucho menor, y se puede entender en base a que la velocidad de disolución del UO₂ es ligeramente más elevada a una presión de 32 bares.

Considerando la presencia de bicarbonato en el sistema y que la mayor desaparición de peróxido de hidrógeno no se traduce en un aumento de la velocidad de disolución del UO₂ se ha considerado que la presión, a 20 y a 30 °C favorece el proceso de descomposición del peróxido de hidrógeno. En la bibliografía no se han podido encontrar estudios en que estudien la influencia de la presión en la descomposición del peróxido de hidrógeno para comparar con estos resultados.

Efecto de la temperatura en la velocidad de disolución

El efecto de la temperatura en la velocidad de disolución se estudia a partir de la ecuación de Arrhenius. En la ecuación 6.39 se muestra la ecuación integrada considerando que la energía de activación es independiente de la temperatura.

$$(Ec. 6.39.) \quad k = A \times e^{\left(\frac{-E_a}{RT}\right)}$$

donde la E_a es la energía de activación de la reacción y A es el denominado “factor de frecuencia”.

La representación del log k frente al inverso de la temperatura nos permite calcular la energía de activación del proceso, y un cambio en la pendiente es un indicativo de que ha cambiado el mecanismo o la etapa que controla la reacción. [Stumm y Morgan, 1981]

En la Figura 6.43 se representa la velocidad de disolución del UO₂ en función del inverso de la temperatura para las dos presiones estudiadas, 1 y 32 bares.

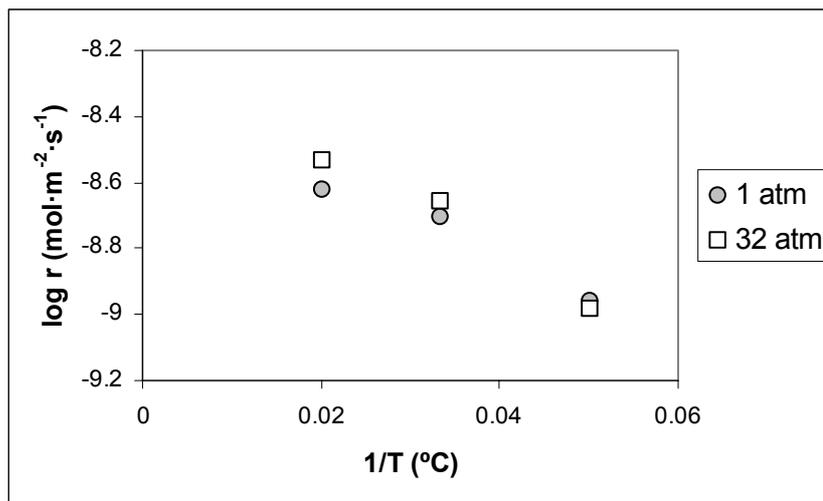


Figura 6.43. Velocidad de disolución en función del inverso de la temperatura

A partir de la pendiente de los datos representados en la Figura 6.43, y según la ecuación de Arrhenius se ha calculado la energía de activación para las dos series entre 20 y 30 y entre 30 y 50 °C. La energía de activación calculada se muestra en la Tabla 6.20.

Tabla 6.20. Energía de activación para la alteración del UO₂ por el peróxido de hidrógeno.

| Presión (bar) | Temperatura | Ea (KJ·mol ⁻¹) |
|---------------|-------------|----------------------------|
| 1 | 20-30 | 45.3 |
| 1 | 30-50 | 7.8 |
| 32 | 20-30 | 54.1 |
| 32 | 30-50 | 11.3 |

Según el trabajo de Lasaga, (1984), energías de activación por debajo de 40 KJ·mol⁻¹ sugieren que los procesos de disolución están controlados por el proceso de difusión de las especies presentes en el medio hacia y desde la superficie, mientras que valores entre 40 y 85 KJ/mol indican que el proceso de disolución viene controlado por los mecanismos de reacción superficial.

Si observamos las energías de activación mostradas en la Tabla 6.20 se observa que entre los 30 y los 50 °C se produce un cambio en el proceso que limita la velocidad de disolución. Considerando lo manifestado por Lasaga, a bajas temperaturas, entre 20 y 30 °C, la energía de activación indicaría que la velocidad de disolución está controlada por la reacción superficial entre el peróxido de hidrógeno y el UO₂, mientras que a temperaturas más elevadas, la velocidad de la reacción superficial aumenta y la reacción pasa a estar controlada por el proceso de difusión.

Este cambio en el mecanismo a los 30 °C también ha sido observado al analizar los resultados de la Figura 6.42, donde se muestra la concentración de peróxido de hidrógeno a la salida del reactor.

La energía de activación determinada en el rango de 20 a 30 °C es comparable con otros resultados publicados en la bibliografía, que se encuentran en el rango entre 20 y 60 KJ·mol⁻¹ tanto para combustible nuclear gastado [Gray, 1992], como para dióxido de uranio [Aronson, 1957; Shortmann y De Sea, 1958; Hiskey, 1979, Eary y Cathles, 1983] y también para uraninita [Grandstaff, 1976]

Efecto de la presión en la velocidad de disolución

La presión interviene directamente en la velocidad de una reacción porque afecta al volumen de activación (ΔV^\ddagger) que corresponde a la diferencia del volumen molar entre las especies en el estado de transición y el volumen molar de los reactivos.

Asimismo, la presión también puede intervenir de forma indirecta en la velocidad del proceso, porque la forma y la concentración de los reactivos pueden variar con la presión.

Las ecuaciones que describen el efecto de la presión en la velocidad de reacción son análogas a las ecuaciones que describen el efecto de la presión cuando el sistema se encuentra en el equilibrio. Por tanto, a partir de la ley de Van't Hoff y partiendo de la hipótesis de que el término ΔV^\ddagger es independiente de la presión, la ecuación integrada que define el efecto de la presión en la constante de velocidad se muestra en la ecuación 6.40. [Brezonik, 1994]

$$(Ec. 6.40.) \quad \ln \frac{k_P}{k_1} = \frac{-\Delta V^\ddagger \times (P-1)}{R \times T}$$

En realidad se conoce que el término del volumen de activación no es independiente de la presión, aunque se considera independiente porque se ha determinado que la variación con la presión es pequeña. Además en las pocas reacciones en que se ha determinado el valor del volumen de activación, los valores reportados se encuentran en el rango de $\pm 20 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$.

A partir de la ecuación 6.40 y considerando el rango recomendado en el volumen de activación, de $\pm 20 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$, la constante de velocidad a una presión de 32 atm será entre un 0.97 y un 1.03 veces la constante de velocidad a la presión de una atmósfera, por lo que el efecto de la presión esperado es muy limitado.

En la Figura 6.44 se muestra la variación del logaritmo de la velocidad de disolución en función del término $(P-1)/T$.

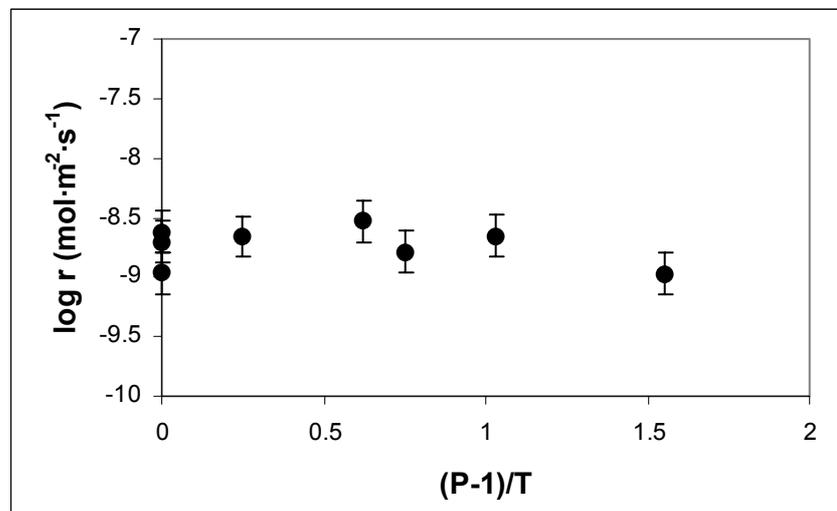


Figura 6.44. Variación de la velocidad de disolución frente a $(P-1)/T$

A partir de estos resultados, y de acuerdo con las observaciones del trabajo de Brezovik, se ha considerado que el efecto de la presión en las condiciones experimentales utilizadas es despreciable, tal y como ha sido sugerido al analizar las velocidades de disolución mostradas en la Figura 6.41.

Utilizando oxígeno como oxidante, Hiskey, (1980) y Shortman y DeSea, (1958) también encontraron que el proceso de disolución del UO₂ es independiente de la presión entre 1 y 10 bares.

Análisis de la superficie del UO₂ al final de la serie mediante SEM

En la Figura 6.45 se muestran las imágenes obtenidas por microscopía electrónica de rastreo (SEM) correspondientes al sólido al inicio y una vez finalizados todos los experimentos a 550 y a 2200 aumentos.

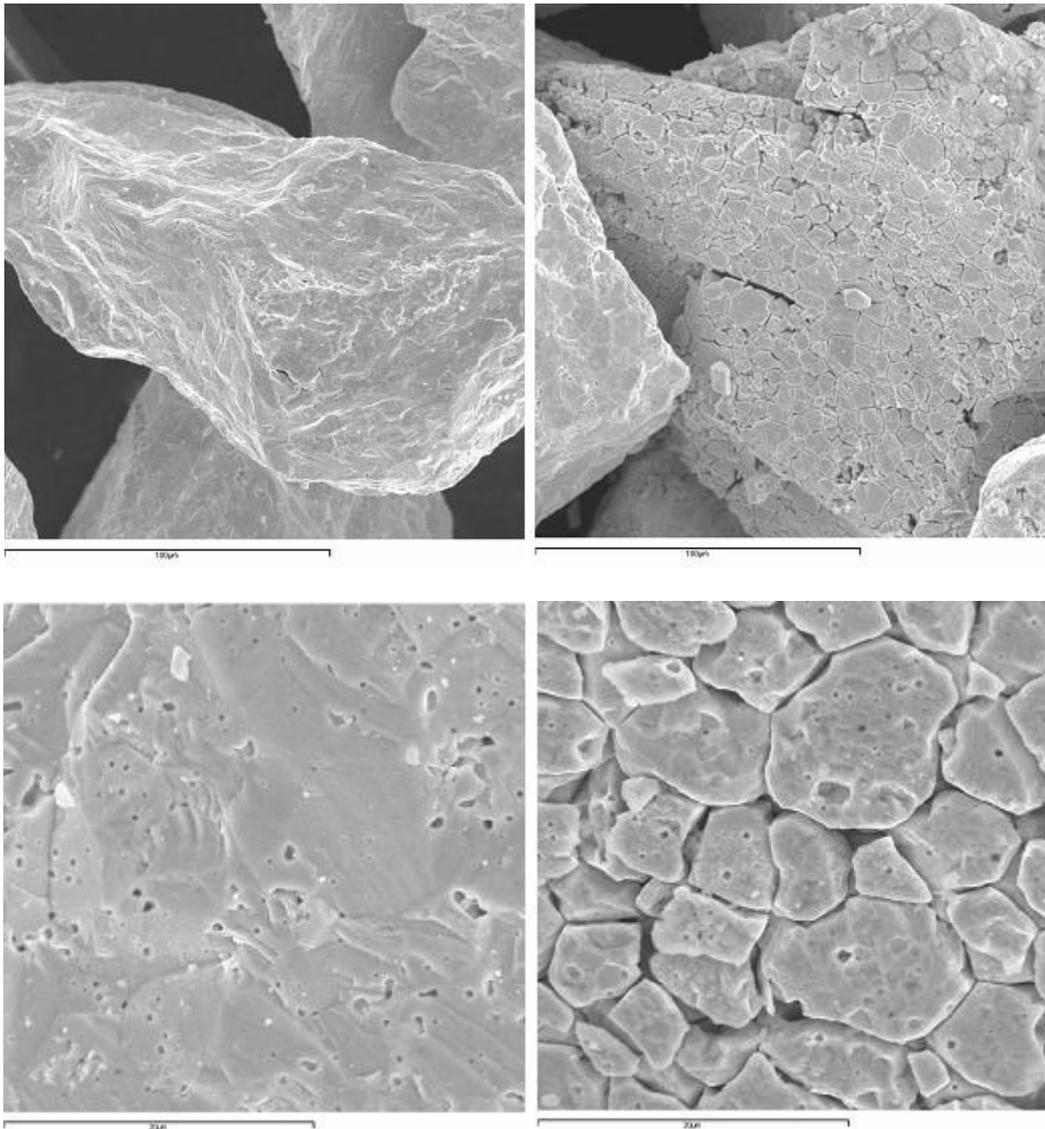


Figura 6.45. Imagen de microscopía electrónica de rastreo (SEM) obtenida al inicio (izquierda) y al final de los experimentos (derecha). a) escala 100 μm , b) 20 μm .

La comparación de estas imágenes nos muestra que el ataque ha sido bastante agresivo. Especialmente la disolución ha sido importante en los límites de grano, pudiéndose distinguir los mismos al final de la serie de experimentos. No obstante, en la imagen obtenida a una escala de 20 μm se observa que también ha habido disolución en las caras de los granos.

Finalmente indicar que el ataque ha sido homogéneo en todas las partículas del sólido, indicando que el contacto entre la solución y el sólido ha sido correcto.

6.6.4. Conclusiones

Las velocidades de disolución del UO_2 obtenidas a la presión de un bar son comparables con las obtenidas mediante otros sistemas experimentales en la presente tesis.

Las observaciones indican que se produce un cambio en la etapa que controla el proceso de disolución con la temperatura, así a temperaturas inferiores a 30 °C, el control de la velocidad es debido a las reacciones superficiales, mientras que a 50 °C, la difusión de las especies desde y hacia la superficie parece ser el proceso que controla la velocidad global de disolución.

La energía de activación determinada es de 49 ± 6 y de 10 ± 2 KJ·mol⁻¹ entre 20 y 30 °C y entre 30 y 50 °C, respectivamente.

En las condiciones experimentales utilizadas, el efecto de la presión en la velocidad de disolución del UO₂ es despreciable. Solamente se observa una ligera variación a una temperatura de 50 °C y una presión de 32 bares. Esta variación en la velocidad también se observa en la concentración de peróxido de hidrógeno determinada, pero no se puede determinar si la mayor desaparición de peróxido de hidrógeno hace aumentar la velocidad de disolución o si la mayor velocidad hace aumentar el consumo de peróxido de hidrógeno.

A temperaturas de 20 y 30 °C, la presión favorece la desaparición del peróxido de hidrógeno sin que esto suponga un aumento en la velocidad de disolución del UO₂. Considerando la presencia de bicarbonatos en el sistema esto ha sido considerado como un indicativo de que la presión en esas condiciones favorece el proceso de descomposición del peróxido de hidrógeno.

El análisis de la superficie mediante SEM ha revelado un ataque homogéneo, preferencial en los límites de grano, aunque también se observa que las partículas de UO₂ han sufrido ataque en las caras de los granos.

6.7. Mecanismo de alteración del UO₂ por efecto del peróxido de hidrógeno

Evidencias experimentales observadas en la presente tesis

En base a todos los resultados encontrados a partir de los estudios de la presente tesis, a continuación se resumen las observaciones más importantes de cara a establecer un modelo conceptual para la alteración oxidativa del UO₂ por el peróxido de hidrógeno.

Se ha demostrado la implicación del radical hidroxilo en el mecanismo de alteración del UO₂ por el peróxido de hidrógeno en las siguientes condiciones:

- A pH neutro y básico en ausencia de bicarbonatos.
- En presencia de bicarbonatos siempre que la relación entre la concentración de bicarbonato y los moles de uranio superficiales sea baja.

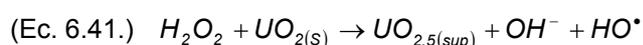
Cuando el proceso de disolución es más rápido que el proceso de oxidación por la presencia de agentes complejantes, ya sea por los protones a pH ácido o por los bicarbonatos, siempre que estén por encima de una concentración umbral que depende de la relación entre el área

superficial y sus concentraciones, la superficie del UO₂ se encuentra libre de fases oxidadas, y en estas condiciones no se ha podido demostrar la implicación del radical hidroxilo.

Partiendo de la hipótesis de que el paso inicial de la oxidación del UO₂ no ha de diferir por la presencia o no de agentes complejantes, a continuación se plantea un modelo conceptual para la oxidación del UO₂ por el peróxido de hidrógeno.

Modelo conceptual del mecanismo de la disolución oxidativa del UO₂ por el peróxido de hidrógeno

Paso 1: reacción directa entre el UO₂ y el H₂O₂ de acuerdo a la reacción de Fenton, ecuación 6.41.



Después del primer paso es donde se plantea la influencia de la presencia de agentes complejantes. Así, en presencia de una cantidad suficiente de ellos, la superficie de UO₂ se encontrará libre de fases oxidadas, y de acuerdo al esquema mostrado en la Figura 6.46, el radical hidroxilo generado en el primer paso es capaz de reaccionar con la superficie de UO₂.

Paso 2a:

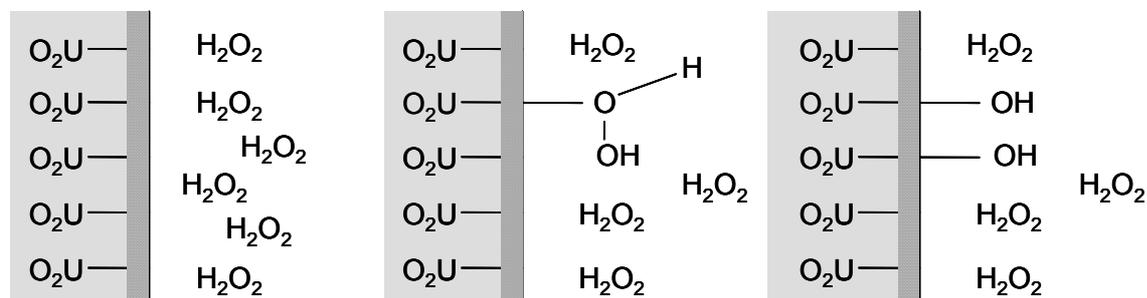


Figura 6.46. Reacción entre el peróxido de hidrógeno y la superficie del UO₂ en presencia de agentes complejantes del uranio.

Este proceso dejaría dos puntos de coordinación de la superficie con un U(V), en los que se podría dar la reacción de desproporción, ecuación 6.42



O bien que otra molécula de peróxido de hidrógeno reaccionará de forma equivalente al paso 2a, pasando estos dos puntos de U(V) a U(VI). En cualquiera de los dos casos, la reacción global indica que cada mol de peróxido de hidrógeno oxidaría un mol de U(IV) a U(VI).

En el trabajo de Santos et al., (2004), donde se estudia la oxidación de SIMFUEL mediante métodos electroquímicos, se demuestra la existencia de estas fases superficiales de U(V).

Por otro lado, si en la disolución no existe una cantidad suficiente de agentes complejantes que favorezcan la disolución del uranio oxidado, en la superficie del UO₂ se formará una capa parcialmente oxidada, y el radical hidroxilo generado en el primer paso será liberado a la disolución de acuerdo con el esquema mostrado en la Figura 6.47.

Paso 2b:

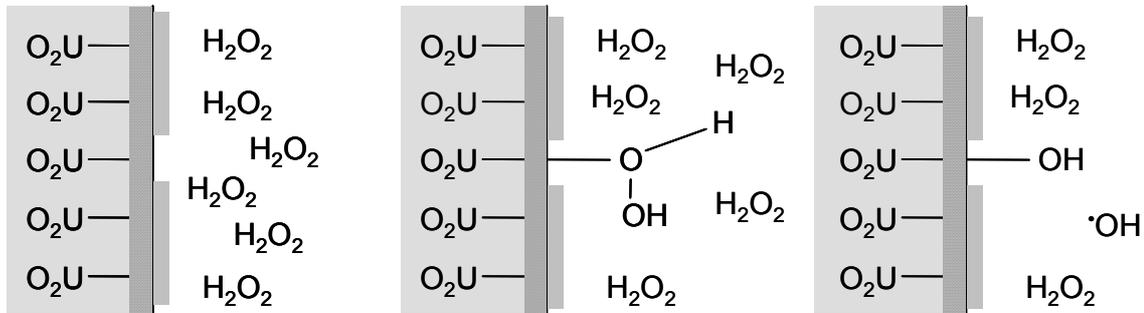


Figura 6.47. Reacción entre el peróxido de hidrógeno y la superficie del UO₂ en ausencia de agentes complejantes del uranio.

Considerando que las cinéticas de los procesos de recombinación radicalaria son muy rápidas, es razonable suponer que la probabilidad de que los radicales transferidos a la solución puedan volver a reaccionar con la superficie de UO₂ es prácticamente nula. En este caso, se puede considerar que los radicales liberados a la disolución participarán en una cadena de reacciones radicalarias, como las indicadas en el modelo radiolítico, Quiñones et al., (2000), cuyo resultado final será la generación de oxígeno y agua, que son los productos de descomposición del peróxido de hidrógeno.

En el caso de que se produzca el paso 2b, la superficie estaría parcialmente oxidada, con un uranio con estado de oxidación 5, y por tanto sería necesaria otra molécula de peróxido de hidrógeno para oxidar este U(V) a U(VI) en la superficie, con lo que el balance entre el número de moles de peróxido de hidrógeno consumidos y de uranio oxidado sería 2.

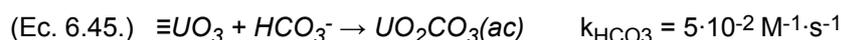
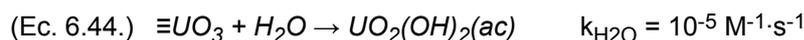
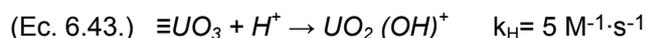
Se ha considerado que los dos pasos descritos, 2a y 2b, pueden ocurrir de forma simultánea, y el peso de cada uno estará controlado por la probabilidad de que el radical hidroxilo pueda reaccionar con la superficie del UO₂, la cual está relacionada con la disponibilidad de puntos de coordinación en función de la liberación del uranio oxidado a la disolución.

Así, dependiendo de la relación entre el proceso 2a y 2b, la relación entre el número de moles de peróxido de hidrógeno que desaparecen y el número de moles de uranio que se oxidan puede variar desde 1, si el paso 2b es despreciable, hasta 2 si el paso 2a no es significativo.

Según esto, el principal parámetro que controla el mecanismo de oxidación del UO₂ por el peróxido de hidrógeno es el estado de la superficie del UO₂, pero no hay que olvidar otros aspectos puestos de manifiesto a lo largo de este capítulo, como son la recombinación

radicalaria entre el bicarbonato y el radical hidroxilo y el efecto del pH, que puede afectar tanto a la superficie del UO₂ como a la cinética de descomposición del peróxido de hidrógeno.

Finalmente, e independientemente de que se haya dado el paso 2a o el 2b, el uranio (VI) presente en la superficie sería liberado a la disolución mediante reacciones análogas a las planteadas en el MAM para el caso del oxígeno, ecuaciones 6.43 a 6.45. [Merino et al., 2004]



Hay que tener en consideración que dependiendo de las condiciones experimentales, se puede producir la precipitación de alguna fase secundaria de uranio, y que por tanto afectará a la relación entre los dos pasos propuestos en el mecanismo.

En el supuesto que se quiera aplicar el modelo de la alteración de la matriz a temperaturas superiores a la ambiental, también hay que tener en consideración el hecho de que se ha observado que al aumentar de 30 a 50 °C, el proceso de disolución deja de estar controlado por la reacción superficial entre el peróxido de hidrógeno y el UO₂ para estarlo por la difusión del peróxido de hidrógeno desde y hacia la superficie.

El modelo conceptual propuesto no contradice ninguna de las observaciones experimentales realizadas hasta el momento, sino que además permite explicar los resultados obtenidos por otros autores que han estudiado la reacción entre el uranio y el peróxido de hidrógeno.

En el trabajo de Jonsson y colaboradores [Jonsson et al., 2003, Ekeröth y Jonsson, 2004] no han podido determinar la presencia de radicales hidroxilo libres en solución, debido a que su tiempo de vida en la solución no es suficiente como para ser detectados mediante el método indicado en el trabajo.

En cambio, indican que la transferencia electrónica de un solo electrón es el paso que controla la oxidación del UO₂ por el peróxido de hidrógeno.

La presencia de una capa parcialmente oxidada favorece la descomposición de peróxido de hidrógeno a oxígeno y agua. Esta reacción ocurriría a través de radicales intermedios, principalmente el radical OH y el radical HO₂. [Sunder et al., 2004]

Además, tanto la implicación del radical hidroxilo, como el hecho que la relación entre el peróxido de hidrógeno consumido y el uranio oxidado es uno a pH ácido, también ha sido observado en estudios con U(IV) en solución. [Baker-Newton, 1961, Bhattacharyya 1981, Hamilton, 1997]

6.8. Conclusiones

1. La evolución de la concentración de uranio en los experimentos realizados en un sistema estático en medio peróxido de hidrógeno presenta inicialmente un rápido aumento seguido por una disminución de dicha concentración con el tiempo. Esta disminución ha sido atribuida, cuando en el sistema no queda peróxido de hidrógeno, a la precipitación de schoepita, con una velocidad de precipitación que depende del grado de saturación respecto a la misma, entre $2 \cdot 10^{-13}$ y $1 \cdot 10^{-11}$ mol·m⁻²·s⁻¹. En cambio, cuando en la disolución están presentes tanto U(VI) como peróxido de hidrógeno en solución, se ha caracterizado la precipitación de studtita en la superficie del UO₂ mediante DRX. La velocidad de precipitación de la studtita determinada experimentalmente está entre 8 y $32 \cdot 10^{-10}$ mol·m⁻²·s⁻¹, por lo que la precipitación de studtita está favorecida cinéticamente respecto a la precipitación de schoepita.

2. Se ha determinado la velocidad de disolución del UO₂ en función del pH, de la concentración de peróxido de hidrógeno y de la concentración de bicarbonato, determinándose las ecuaciones empíricas de velocidad recogidas en la Tabla 6.21 y en la ecuación 6.27.

Tabla 6.21. Condiciones experimentales de las series con sus respectivas ecuaciones empíricas de velocidad.

| Serie | Rango estudiado | Ecuación empírica de velocidad |
|---|--|---|
| Efecto de la [H ₂ O ₂] sin carbonatos a pH 6 | $5 \cdot 10^{-6} - 5 \cdot 10^{-4}$ mol·dm ⁻³ | $\log r(\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}) = -5(\pm 1) + 0.95(\pm 0.2) \times \log[\text{H}_2\text{O}_2]$ |
| Efecto de la [H ₂ O ₂] a [HCO ₃ ⁻] = $2 \cdot 10^{-3}$ mol·dm ⁻³ | $10^{-6} - 5 \cdot 10^{-4}$ mol·dm ⁻³ | $\log r(\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}) = -6.4(\pm 0.3) + 0.58(\pm 0.06) \times \log[\text{H}_2\text{O}_2]$ |
| Efecto de la [HCO ₃ ⁻] a [H ₂ O ₂] = 10^{-4} mol·dm ⁻³ | $10^{-4} - 10^{-2}$ mol·dm ⁻³ | $\log r(\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}) = -6.4(\pm 0.7) + 1.0(\pm 0.2) \times \log[\text{HCO}_3^-]$ |

2.1. En función de la concentración del peróxido de hidrógeno, tanto en presencia como en ausencia de bicarbonato se ha observado un cambio de comportamiento a una concentración de peróxido de hidrógeno de 10^{-4} mol·dm⁻³. A concentraciones más elevadas el proceso de disolución es prácticamente independiente de la concentración de peróxido de hidrógeno utilizada, mientras que a concentraciones más bajas la velocidad depende linealmente de la concentración utilizada.

2.2. En medio peróxido de hidrógeno el bicarbonato participa en dos procesos independientes: la complejación del ión uranilo en solución y la recombinación radicalaria con el radical hidroxilo, por ello, dependiendo de las condiciones experimentales, la presencia de bicarbonatos se traduce, en el primer caso, en un aumento y, en el segundo, en una disminución de la velocidad de disolución del UO₂.

2.3. En función del pH, válida para concentraciones de peróxido de hidrógeno inferiores a 10^{-4} mol·dm⁻³ en el rango de pH entre 3.5 y 10.5, se ha determinado la siguiente ecuación empírica de velocidad.

$$\text{(Ec. 6.27.) } r_{\text{dis}} \text{ (mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}\text{)} = k_{\text{H}^+} [\text{H}^+]^n + k_0 + k_{\text{OH}^-} [\text{H}^+]^m = 7 \cdot 10^{-1} [\text{H}^+]^{0.98} + 3 \cdot 10^{-6} + 4 \cdot 10^{-16} [\text{H}^+]^{-0.98}$$

donde $k^* = k [\text{H}_2\text{O}_2]$

3. Se ha estudiado, mediante ensayos en estático, la implicación del radical hidroxilo en el mecanismo de oxidación del UO₂ por el peróxido de hidrógeno, tanto en función del pH como en presencia de carbonatos, mediante el uso del terc-butanol como agente enmascarante de dichos radicales. La implicación del radical hidroxilo ha quedado demostrada a pH neutros y básicos y a bajas concentraciones de bicarbonato, mientras que a pH ácidos o a elevadas concentraciones de bicarbonatos los resultados experimentalmente no permiten asegurar la participación del radical en la alteración oxidativa del UO₂ por peróxido de hidrógeno.

4. Se ha estudiado el efecto combinado de la presión, a 1 y a 32 bares, y de la temperatura, entre 20 y 50 °C, a una concentración de peróxido de hidrógeno de 10^{-4} mol·dm⁻³ con una concentración de bicarbonatos de $3 \cdot 10^{-3}$ mol·dm⁻³. Mientras que el efecto de la presión es despreciable en el intervalo estudiado, la velocidad de disolución del UO₂ aumenta con la temperatura. La energía de activación determinada para el proceso de disolución del UO₂ por el peróxido de hidrógeno a presiones entre 1 y 32 bares es de 49 ± 6 y de 10 ± 2 KJ·mol⁻¹ a 20-30 °C y a 30-50 °C, respectivamente. A partir de estas energías de activación, se deduce que a temperaturas inferiores a 30 °C, la velocidad estaría limitada por el proceso de reacción superficial entre el peróxido de hidrógeno y el UO₂, mientras que a 50 °C el proceso pasaría a estar controlado por la difusión del peróxido de hidrógeno desde y hacia la superficie del UO₂.

5. Se ha propuesto un modelo conceptual para el mecanismo de alteración del UO₂ por efecto del peróxido de hidrógeno, basado en la reacción de Fenton, seguido por la reacción bien con el radical hidroxilo generado en la primera etapa o bien con otra molécula de peróxido de hidrógeno. El estado de la superficie, que depende de la presencia de agentes complejantes en la disolución de ensayo, es la que controla la probabilidad de que suceda uno u otro de los dos caminos indicados. Este modelo permite explicar los distintos comportamientos observados, tanto en presencia como en ausencia de bicarbonatos.

6.9. Referencias

Abbot, J and Brown, D.G. "Kinetics of Iron-Catalyzed Decomposition of H₂O₂ in Alkaline Solution." International Journal of Chemical Kinetics. Vol. 22, 1990, pp. 963-974.

Alonso, J., Aparicio, E., Arroyo, J., Gerbolés, L., Lora, F., Solano, R.R. "Preparación de dióxido de uranio. I. Precipitación de peróxido de uranio." Informe CIEMAT, J.E.N. 126-Dma/I 18. Madrid, 1963, pp 22.

Amme, M., Renker, B., Schmid, B., Feth, M. P., Bertagnolli, H., Döbelin, W. "Raman microspectrometric identification of corrosion products formed on UO₂ nuclear fuel during leaching experiments". *Journal of Nuclear Materials*. Vol 306, 2002, pp 202-212.

Anderson, E.B., Burakov, B.E., Pazukhin, E.M. "Secondary changes in fuel-containing masses from the fourth block of the Chernobyl NPP". *Soviet Radiochemistry*, 1993.

Andreozzi, R. Caprio, V. Insola A. and Marotta, R. "Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery." *Catalysis Today*. Vol. 53, 1999, pp. 51-59.

Aronson, S., Roof, R.B., Belle, J. "Kinetic study of the oxidation of uranium oxide". *The Journal of Chemical Physics*. Vol. 27, 1957, pp. 137-144.

Baker, F.B., Newton, T.W. "The reaction between uranium (IV) and hydrogen peroxide". *Journal of American Chemical Society*. Vol. 65, 1961, pp. 1897-1899.

Bhattacharyya, P.K.; Saini, R.D., Ruikar, P.B. "Kinetics of the Oxidation of U(IV) by Hydrogen Peroxide in Sulfuric Acid Medium". *International Journal of Chemical Kinetics*. Vol. 13, 1981, pp. 385-401.

Bhattacharyya, P.K.; Saini, R.D., Ruikar, P.B. "Reaction between U(IV) and H₂O₂ in Hydrochloric Acid Medium". *International Journal of Chemical Kinetics*. Vol. 14, 1982, pp. 1219-1229.

Brezonik, P.L. "Chemical Kinetics & Process Dynamics in Aquatic Systems". Lewis Publishers, 1994, USA. Pp. 754.

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.

Bruno, J., Casas, I., Cera, E., de Pablo, J., Giménez, J., Torrero, M.E. In *Scientific Basis for Nuclear Waste Management XVIII*. Eds Murakami, T., Ewing, R.C. Materials Research Society Symposium Proceedings, Vol. 353, Pittsburg, PA, 1995, pp. 601-608.

Bruno, J., Cera, E., Duro, L., Pon, J., de Pablo, J., Eriksen, T. "Development of a kinetic model for the dissolution of the UO₂ spent nuclear fuel". Technical Report SKB TR-98-22, 1998, pp. 49.

Bruno, J., Cera, E., Grivé, M., Duro, L., Eriksen, T. "Experimental determination and chemical modelling of radiolytic processes at the spent fuel/water interface". Technical Report SKB-TR-03-03, 2003, pp.52.

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

Burakov, B.E., Strykanova, E.E., Anderson, E.B. "Secondary uranium minerals on the surface of chernobyl "lava". In Scientific Basis for Nuclear Waste Management XX. Eds. Gray, W.J., Triay, I.R. Materials Research Society Symposium Proceedings. Boston, USA. Vol. 465, 1997, pp. 1309-1311.

Buxton, G.V., Greenstock, C.L., Helman, W.P., Ross, A.B. "Critical review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals (OH/O⁻) in aqueous solution". <http://www.rcdc.nd.edu/compilations/rxn.pdf>. 10-10-2003, pp. 21.

Cai, Z., Li, X., Katsumura, Y, Urabe, O. "Radiolysis of bicarbonate and carbonate aqueous solutions: product analysis and simulation of radiolytic processes". Nuclear Technology, Vol. 136(2), 2001, pp. 231-240.

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". Publicación Técnica Enresa 03/2000, 2000, pp. 110.

Chou, S.S. and Huang, C.P. "Decomposition of H₂O₂ in a catalytic fluidized-bed reactor." Applied Catalysis A:General. Vol. 185 (2), 1999, pp. 237-245.

Christensen, H. "Radiation induced dissolution of UO₂" In Scientific Basis for Nuclear Waste Management XVIII. Materials Research Society Symposium Proceedings. Vol. 212, 1991, pp 213-220.

De Giudici, G., Zuddas, P. "In situ investigation of galena dissolution in oxygen saturated solution: Evolution of surface features and kinetic rate." Geochimica et Cosmochimica Acta. Vol. 65(9), 2001, pp 1381-1389.

Deliens, M., Piret, P. "Metasutdtite, UO₄·2H₂O, a new mineral from Shinkolobwe, Shaba, Zaire." American Mineralogist. Vol. 68, 1983, pp 456-458.

Diaz-Arocas, P., Quiñones, J., Maffiotte, C., Serrano, J., García, J., Almazán, J.R., Esteban J. "Effect of secondary phase formation in the leaching of UO₂ under simulated radiolytic products". In Scientific Basis for Nuclear Waste Management XVIII. Eds. Murakawi, T., Ewing, R. C. Materials Research Society Symposium Proceedings. Vol. 353, 1995, pp. 641-646.

Drago, R.S. Beer, R.H. "A classification scheme for homogeneous metal catalyzed oxidations by O₂." *Inorganica Chimica Acta*. Vol 198-200, 1992, pp 359-367

Eary, L.E., Cathles, L.M. "A kinetic Model of UO₂ dissolution in acid, H₂O₂ solutions that includes uranium peroxide hydrate precipitation". *Metallurgical Transactions B*. Vol. 14B, 1983, pp. 325-334.

Edwards, J.O. Curci, R. "Catalytic Oxidations with Hydrogen Peroxide as Oxidant." Giorgio Strukul Kluwer Academic Publishers. 1992, pp. 283.

Ekeröth, E., Jonsson, M. "Oxidation of UO₂ by radiolytic oxidants." *Journal of Nuclear Materials*. Vol. 322(2-3), 2003, pp. 242-248.

Eriksen, T.E., Eklund, U.B., Werme, L.O., Bruno, J. "Dissolution of irradiated fuel: a radiolytic mass balance study". *Journal of Nuclear Materials*, Vol. 227, 1995, pp. 76.

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

Forsyth, R.S., Werme, L.O., Bruno, J. "The corrosion of spent UO₂ fuel in synthetic groundwater". *Journal of Nuclear Materials*, Vol. 138, 1986, p. 1-15.

Giménez, J., Baraj, E., Torrero, M.E., Casas, I., de Pablo, J. "Effect on H₂O₂, NaClO₄ and Fe on the dissolution of unirradiated UO₂ in NaCl 5 mol·Kg⁻¹. Comparison with spent fuel dissolution experiments". *Journal of Nuclear Materials*, Vol. 238, 1996, pp. 64-69.

Goldik, J.S., Nesbitt, H.W., Noel, J.J., Shoemith, D.W. "Surface electrochemistry of UO₂ in dilute alkaline hydrogen peroxide solutions". *Electrochimica Acta*, Vol 49, 2004, pp. 1699-1709.

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., Dressier, P., Geckeis, H., Gago, J., Casas, I., de Pablo, J., Giménez, J., Torrero, M.E. "Chemical reaction of fabricated and high burn-up spent UO₂ fuel with saline brines" European Commission, Final Report EUR 17111, 1997, pp. 166.

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

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.

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.

Hamilton, M. M., Ejnik, J. W., Carmichael, A. J. "Uranium reactions with hydrogen peroxide studied by EPR-spin trapping with DMPO". *Journal of Chemical Society. Perkin Transaction 2*, 1997, pp. 2491-2494.

Hasan, M.A., Zaki, M.I., Pasupulety, L., Kumari, K. "Promotion of the hydrogen peroxide decomposition activity of manganese oxide catalysts." *Applied Catalysis A: General*. Vol. 181, 1999, pp. 171-179.

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.

Hiskey, J.B. "Kinetics of uranium dioxide dissolution in ammonium carbonate". *Trans. Instn. Min. Metall. (Sect C: Mineral Process Extr. Metall)*. Vol. 88, 1979, pp. C145-C152.

Ilisz, I. Foglein, K. Dombi, A. "The photochemical Behaviour of hydrogen peroxide in near UV-irradiated aqueous TiO₂ suspensions." *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. Vol. 135, 1998, pp. 55-61.

Jonsson, M., Ekeröth, E., Roth, O. "Dissolution of UO₂ by one and two-electron oxidants". In *Scientific Basis for Nuclear Waste Management XXVII*, edited by Oversby V.M. and Werme L.O. Materials Research Society Symposium Proceedings, Vol. 807, Kalmar, Sweden 2004, pp. 77-82.

Jordan, G., Higgins, S.R., Eggleston, C.M. "Dissolution of the periclase (001) surface: A scanning force microscope study." *American Mineralogist*. Vol. 84, 1999, pp. 144-151.

Komai, K., Minoshima, K., Miyawaki, T.,. "In situ nanoscopic visualization of stress-corrosion cracking of high-strength aluminium alloy by Scanning Force Microscopy". *Journal of Physics IV*, Vol. 6(C6), 1996, pp 413-420.

Kowal, K., DeLuccia, J., Josefowicz, J.Y., Laird, C., Farrington, G.C. "In situ atomic force microscopy observations of the corrosion behaviour of aluminium copper-alloys." *Journal of Electrochemical Society*. Vol 143(8), 1997, pp 2471-2481.

Lasaga, A.C. "Chemical kinetics of water-rock interactions". *Journal of Geophysical Research*. Vol. 89, 1984, pp. 4009-4025.

Lasaga A.C., Soler J.M., Ganor J., Burch T.E., Nagy K.L.: "Chemical weathering rate laws and global geochemical cycles". *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 58(10), 1994, pp. 2361-2386.

Luchinni, J.F. "Influence de la radiolyse α de l'eau sur l'altération de la matrice UO₂ du combustible nucléaire usé." These docteur, 2001. Université Paris XI. pp. 234.

Merino, J, Cera, E., Bruno, J., Quiñones, J., Martínez-Esparza, A. "Calibration and validation of a radiolytic model to describe the oxidativa dissolution of spent fuel." Spent Fuel Workshop, Illinois, April, 19-20, 2004. To be published in *Journal of Nuclear Materials*.

McNamara, B., Buck, E., Hanson, B. "Observation of Sudtite and Metastudtite on Spent Fuel". In *Scientific Basis for Nuclear Waste Management XXIV*, edited by Finch, R.J., Bullen, D.B. Materials Research Society Symposium Proceedings, Vol. 757, Boston, USA, pp. 401-406. 2003

Miller, C.M. and Valentine, R.L. "Mechanistic Studies of Surface Catalyzed H₂O₂ Decomposition and Contaminant Degradation in the Presence of Sand." *Water Research*. Vol. 33 (12), 1999, pp. 2805-2816.

Millero, F.J., Sotolongo, S. "The oxidation of Fe (II) with H₂O₂ in seawater." *Geochimica et Cosmochimica Acta*. Vol. 53, 1989, pp. 1867-1873.

Nosaka, Y, Yamashita, Y., Fukuyama, H. "Application of Chemiluminiscent Probe to Monitoring Superoxide Radicals and Hydrogen Peroxide in TiO₂ Photocatalysis." *Journal of Physical Chemistry B*. Vol 101, 1997, pp. 5822-5827.

Quiñones, J. Serrano, J. Díaz Arocas, P. Rodríguez Almazán, J.L. Esteban, J.A. Martínez Esparza, A. "Modelación de la generación de productos radiolíticos en agua por la radiación originada por un combustible gastado en un almacén subterráneo profundo." *Ciemat DFN/RA-03/SP-99*. 1999, pp. 29

Resch, R., Friedbacher, G., Grasserbauer, M. "Investigation of surface changes on mica induced by atomic force microscopy imaging under liquids". *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*. Vol. 358, 1997 pp. 352-355.

Richardson, D.E. Yao, H. Frank, K.M. Bennett, D.A. "Equilibria, Kinetics, and Mechanism in the Bicarbonate Activation of Hydrogen Peroxide: Oxidation of Sulfides by Peroxymonocarbonate". *Journal of American Chemical Society*. Vol. 122 (8), 2000, pp. 1729-1739.

Römer, J., Plaschke, M., Kim, J.I. "Alignment of AFM images using an iterative mathematical procedure". *Ultramicroscopy*. Vol. 85, 2000, pp. 99-105.

Saaltink M.W., Ayora, C., Carrera J.: "A mathematical formulation for reactive transport that eliminates mineral concentrations". *Water Resources Research*. Vol. 34, 1998, pp. 1649-1656

Salem, I. A., Elhag, R. I., Khalil, M.S. "Catalytic Activity of a zirconium (IV) oxide surface supported transition metal ions". *Transition Metal Chemistry*, Vol. 25(3), 2000b, pp. 260-264.

Santos, B.G., Nesbitt, H.W., Noël, J.J., Shoesmith, D.W. "X-ray photoelectron spectroscopy study of anodically oxidized SIMFUEL surfaces." *Electrochimica Acta*. Vol. 49, 2004, pp 1863-1873.

Sattonnay, G., Ardois, C., Corbel, C., Lucchini, J.F., Barthe, M.-F. "Alpha-radiolysis effects on UO₂ alteration in water". *Journal of Nuclear Materials*, Vol. 288, 2001, pp. 11-19.

Schmitz, I., Schreier, M., Friedbacher, G., Grasserbauer. "Tapping mode AFM in comparison to Contact-Mode AFM as a tool for in-situ investigations of surface reactions with reference to glass corrosion." *Analytical Chemistry*. Vol. 69, 1997, pp. 1012-1018.

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.

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.

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.

Sunder, S., Miller, N.H., Shoesmith, D. W. Corrosion of uranium dioxide in hydrogen peroxide solutions. *Corrosion Science*. Vol 46 (5), 2004. p 1095-1111.

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.

Tachiev, G. Roth, J.A. Bowers, A.R. "Kinetics of Hydrogen Peroxide Decomposition with Complexed and "Free" Iron Catalysts." *International Journal of Chemical Kinetics*. Vol. 32, 1999, pp. 24-35.

Tennessee. Chemical Oxidation. Technologies for the nineties.. Technomic Publishing Co. Volume I and III. Conference held in Tennessee, USA, 20-22 february, 1991.

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.

Walenta, K. "On studtite and its composition". American Mineralogist. Vol. 59, 1974, pp166-171.

Wang, R. "Spent fuel special studies progress report: probable mechanisms for oxidation and dissolution of single-crystal UO₂ surfaces" Report from Pacific Northwest National Laboratory, PNL-3566 (USA), 1981.

Watts, R. J., Foget, M. K., Kong, S., Teel, A. L. "Hydrogen peroxide decomposition in model subsurface systems". Journal of Hazardous Materials. Vol. B69, 1999, pp 229-243.

Webminerals 2003, <http://webmineral.com/data>, 10-10-2003.

