

CAPÍTULO 8. CONCLUSIONES

1. Se ha determinado potenciométricamente la densidad de puntos de coordinación y el pH del punto de carga cero (pH_{zpc}), para el UO_2 y para el U_3O_8 . Los resultados obtenidos se recogen en la Tabla 8.1.

Tabla 8.1. Densidad de puntos de coordinación y pH del punto de carga cero para el UO_2 y para el U_3O_8 .

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

2. Se ha desarrollado un sistema experimental en estático con el que se ha podido determinar simultáneamente la variación de la concentración de uranio y de oxígeno en solución con el tiempo evitando la presencia de fase gas en el interior del reactor. Se ha observado que la velocidad de oxidación del UO_2 por el oxígeno es prácticamente independiente tanto de la concentración de bicarbonatos como de la presión parcial de oxígeno en la disolución. En cambio, los resultados obtenidos muestran que la velocidad de disolución del UO_2 uranio aumenta linealmente con la presión parcial de oxígeno, siendo el orden de reacción igual a 1. Con respecto a la concentración de bicarbonatos se ha obtenido un orden parcial de reacción fraccionario, entre 0.6 y 0.7 en función de la concentración inicial de oxígeno.

3. Los resultados obtenidos con el sistema experimental descrito en el punto 2, también han demostrado que la velocidad del proceso de oxidación es superior a la del proceso de disolución del UO_2 . Esta diferencia es más acusada a medida que la concentración de bicarbonatos es más pequeña. Las medidas de XPS indican que sólo a elevadas concentraciones de bicarbonato, superiores a 10^{-2} mol·dm⁻³, la superficie del UO_2 está libre de fases oxidadas. Las velocidades de disolución obtenidas a bajas concentraciones de bicarbonato, inferiores a 10^{-2} mol·dm⁻³, no son representativas del grado de alteración real de la superficie del UO_2 .

4. 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 UO_2 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.

5. Se ha determinado la velocidad de disolución del UO_2 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 8.2. 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 $10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$. 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 de la concentración utilizada.

Tabla 8.2. Condiciones experimentales de las series con sus respectivas ecuaciones empíricas de velocidad.

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

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

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

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

6. Se ha estudiado, mediante ensayos en estático, la implicación del radical hidroxilo en el mecanismo de oxidación del UO_2 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 o 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 UO_2 por peróxido de hidrógeno.

7. 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 $10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$, con una concentración de bicarbonatos de $3\cdot 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$. Mientras que el efecto de la presión es despreciable en el intervalo estudiado, la velocidad de disolución del UO_2 aumenta con la

temperatura. La energía de activación determinada para el proceso de disolución del UO_2 por el peróxido de hidrógeno a presiones entre 1 y 32 bares es de 49 ± 6 y de 10 ± 1 $\text{KJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 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 UO_2 , mientras que a 50 °C el proceso pasaría a estar controlado por la difusión del peróxido de hidrógeno desde y hacia la superficie del UO_2 .

8. Se ha propuesto un modelo conceptual para el mecanismo de alteración del UO_2 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 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.

9. Se ha diseñado y puesto en marcha un sistema experimental para estudiar el efecto de la radiación β en la alteración del UO_2 no irradiado como análogo del CG. La irradiación con una fuente β externa de Sr-Y con una tasa de dosis de $5.23 \text{ Gy} \cdot \text{h}^{-1}$ favorece la alteración oxidativa del UO_2 entre pH 3 y 9, observándose un aumento de la concentración de uranio en solución en comparación a la concentración determinada en el reactor paralelo sin irradiación. Esta diferencia aumenta al pasar de pH ácido a neutro. El efecto de la radiación β está ligado a la generación radiolítica de H_2O_2 . Las velocidades de disolución del UO_2 determinadas bajo irradiación β externa se encuentran en el rango entre $3.2 \cdot 10^{-10} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ a pH 3 y $3.2 \cdot 10^{-12} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ a pH entre 6 y 9, y son comparables a las velocidades obtenidas mediante métodos electroquímicos y radiación γ externa.

