

MECANISMO DE DISOLUCION DE OXIDOS DE URANIO EN MEDIO ACETICO

Jacobo Gómez Lara y Gaspar Camarena Severiano
Instituto de Química
Universidad Nacional Autónoma de México
México D. F. , MEXICO

Uno de los procesos básicos de la tecnología de los combustibles nucleares es la disolución química de los óxidos de uranio. Este proceso, cada vez más importante porque emplea como combustible nuclear óxidos sinterizados en vez de formas metálicas, hace que el ciclo del combustible sea más económico. Otro aspecto importante es el papel que juega la disolución de los óxidos en la extracción del uranio, a partir de sus minerales, por lixiviación. En la actualidad, se empieza ya a considerar como fuentes económicas a los minerales con un contenido de 0,02% de uranio, y se busca bajar el límite hasta 0,005%. El tratamiento de minerales con contenido tan bajo de uranio sólo es posible por métodos hidrometalúrgicos modernos en los que el uranio se extrae selectivamente por lixiviación química.

La lixiviación de minerales es uno de los procesos tecnológicos fundamentales en la práctica hidrometalúrgica moderna, en especial en el caso de los elementos poco comunes. El principal problema teórico es el de la cinética de la disolución química de sólidos en líquidos que, a su vez, está relacionada con dos aspectos principales, relativamente independientes: a) el problema del mecanismo de la disolución y b) los cambios geométricos del material sólido. Hasta ahora, los estudios realizados sobre la disolución de óxidos de uranio permiten llegar a las siguientes conclusiones:

1. Las medidas de las velocidades de disolución se pueden hacer en muestras en polvo, ya sea monodisperso, o con una función constante de distribución de tamaños, y considerando las pendientes de las curvas de los gráficos de disolución contra tiempo entre 0 y 30%, y a veces hasta 50%, de substancia disuelta.

2. En medio alcalino (por ejemplo, carbonatos más oxígeno) el mecanismo de disolución está controlado por procesos en la superficie del óxido, y la velocidad es proporcional al área de la superficie en combinación con dos procesos sucesivos:⁽¹⁾

- a) Oxidación del uranio tetravalente por acción de átomos de oxígeno adsorbidos en sitios activos sobre la superficie del sólido, con una velocidad proporcional a la raíz cuadrada de la presión parcial del oxígeno, y
- b) Conversión, por diferentes mecanismos, de los productos oxidados a complejos de carbonato disueltos, según las condiciones prevalecientes (temperatura, composición de la solución, etc.).

3. En medio ácido (ácido sulfúrico más ion férrico) la disolución es un proceso controlado por la transformación de centros superficiales activados en productos oxidados susceptibles a la disolución.⁽²⁾ Estos centros se crean como resultado de un equilibrio de oxidación-reducción que se establece entre la solución oxidante y la superficie del sólido, probablemente por adsorción de radicales OH[·] libres. Cada una de estas transferencias de un electrón da como resultado la formación de dos centros activados, lo que conduce a que la velocidad de reacción dependa de la raíz cuadrada de la relación Fe³⁺/Fe²⁺, dando un orden de reacción, con respecto a la actividad electrónica, de 0,5. La acidez entre pH 1 y 2 no ejerce influencia directa sobre la velocidad de reacción de la disolución química y sólo actúa sobre el valor

del potencial de oxidación-reducción. Los iones sulfato reducen la velocidad de reacción por adsorción competitiva del ion SO_4^{2-} sobre los sitios activos, obedeciendo una isoterma de adsorción de Langmuir.

En este Instituto se ha empezado a estudiar la cinética de la disolución del óxido uranoso uránico en presencia de iones acetato con el objeto de establecer el mecanismo del proceso y hacer comparaciones con datos obtenidos de otras fuentes.

Este estudio se ha diseñado a base de los resultados de la literatura. Por ejemplo, no se ha pensado en estudiar la influencia de la concentración de los iones hidrógeno en la velocidad de disolución entre pH 1 y 2 porque en ese intervalo no se ha observado acción notable alguna a este respecto; en cambio, las variables que se supone que en este caso van a tener una influencia decisiva en la disolución son: la concentración total de iones acetato, la relación entre las concentraciones de iones férrico y ferroso, el potencial de oxidación-reducción y la temperatura.

El material de estudio es un óxido uranoso uránico, con un índice de oxígeno de 2,746, determinado por el método de dicromato. El ion férrico como oxidante se añade en forma de una solución de acetato férrico, obtenida por la acción de ácido acético en hidróxido férrico recién precipitado. El ion ferroso se añade en forma de acetato, obtenido por reducción de solución de acetato férrico en atmósfera inerte. La concentración de ion acetato se ajusta por adición de ácido acético de una normalidad tal que finalmente dé un pH entre 1 y 2.

El equipo consiste en un recipiente con cuatro entradas, una para el electrodo combinado vidrio-calomel para medir el pH, otra para el electrodo combinado calomel-platino para medir el potencial de oxidación-reducción, otra para burbujear nitrógeno de cilindro desoxigenado con una solución alcalina de pirogalol para mantener una atmósfera inerte, y una última entrada para extraer muestras. El recipiente se agita por medio de un agitador magnético y todo el sistema se encuentra en un baño de temperatura constante con una variación de $\pm 0,1^\circ\text{C}$. Las medidas potenciométricas se hacen con un aparato Metrohm E-388. La velocidad de disolución se mide en 100 mg del óxido en 100 ml de solución. Las muestras para análisis son de 5 ml y se toman en determinados períodos constantes (generalmente de 5 a 10 min) a fin de obtener de cuatro a seis puntos en la región entre 0 y 30% de cantidad disuelta. Cada medición se repite cuando menos tres veces en condiciones exactas. Los experimentos se han proyectado en forma de obtener información sobre la influencia de la concentración de iones Fe^{3+} y de iones Fe^{2+} , potencial de oxidación-reducción y temperatura.

Hasta ahora, se ha estudiado el efecto del aumento del valor de la relación entre la concentración de iones férricos y la de iones ferrosos, manteniendo la temperatura constante a 30° y la concentración total de iones acetato también constante en 1 mol/l y 0,5 de mol/l. Las concentraciones de ion férrico usadas son de 10, 20 y 30 mmol/l y la de ion ferroso, de 10 mmol/l.

Los gráficos de disolución contra tiempo dan rectas que no empiezan en cero, cuya pendiente se toma como velocidad de disolución expresada en mg-% de U_3O_8 disuelto por minuto. El hecho de que las rectas no empiecen en cero indica una disolución inicial más rápida, tal vez debida a la presencia de algunos sitios activados en la superficie del óxido. El valor del potencial de oxidación-reducción se toma como el valor promedio de las mediciones inicial y final, que no varían apreciablemente. El método de análisis utilizado es el Singer.⁽³⁾

Si bien los resultados preliminares todavía no permiten deducir un mecanismo definitivo, los datos obtenidos indican que es probable que el paso que controla la velocidad de disolución en el sistema descrito sea también un proceso de oxidación, como en el medio sulfúrico, relacionado con los iones férricos y ferrosos en solución, pero que da un orden de reacción, con respecto a la actividad electrónica, igual a uno. Es decir, que, en presencia de iones acetato, la cinética de disolución al parecer depende más de la concentración de iones férricos y, por lo tanto, el paso de la oxidación debe ser una transferencia electrónica que produce un solo centro activado, es decir, directa, y no como en el caso de los sulfatos, en que se producen dos centros activos por cada transferencia.

Respecto al efecto de los iones acetato, en comparación con el comportamiento de los iones sulfato, es probable que sea también el de reducir la velocidad por adsorción sobre la superficie del óxido, si bien los datos disponibles no permiten aún confirmar esta suposición.

En los gráficos de las figuras 1, 2 y 3 y en el Cuadro I se observan los resultados preliminares de esta investigación.

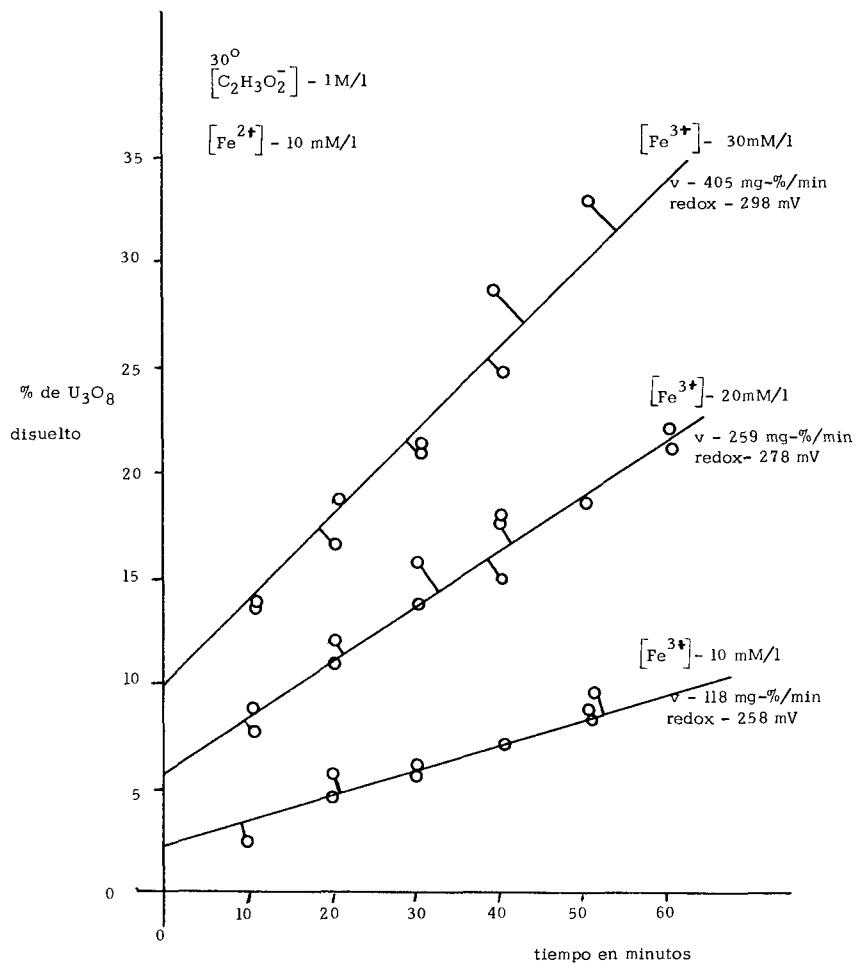


Fig. 1. Disolución de U_3O_8 en medio acético.

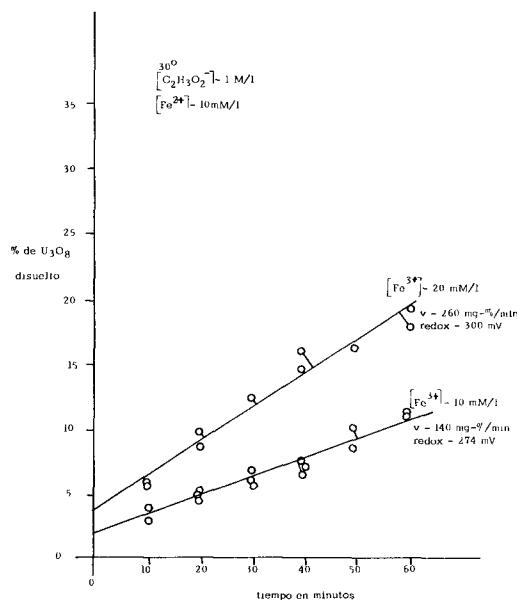


Fig. 2. Disolución de U_3O_8 en medio acético.

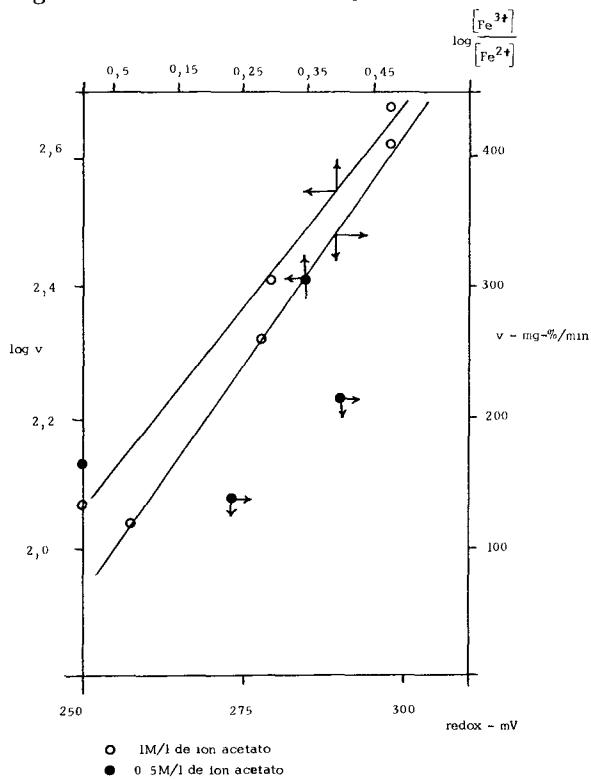


Fig. 3. Relación entre la velocidad de disolución y otras variables.

Cuadro I
Velocidades de Disolución del Oxido Urano Uruguayo en Medio Acético
en las Condiciones Aludidas

[Fe²⁺] - 10 mM/l, T - 30°

[C ₂ H ₃ O ₂ ⁻]	1 M/l		0,5 M/l		
	[Fe ³⁺]	v	redox	v	redox
10		118	258	140	274
20		259	278	260	300
30		405	298	---	---

Concentraciones de ion férrico en mmol/l.
v: velocidad de disolución en mg-%/min.
potencial de oxidación-reducción en mV.

BIBLIOGRAFIA

- (1) PEARSON, R. L. y WADSWORTH, M. E. *Trans. AIME*, Junio, 294 (1958).
- (2) CELEDA, J. y GOMEZ LARA, J. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 27, 2561 (1965).
- (3) SINGER, E. *Acta Chim. Hung.*, 28, 279 (1961).