

CAPÍTULO 7. INFLUENCIA DE LA RADIACIÓN BETA EN LA ALTERACIÓN OXIDATIVA DEL UO₂ NO IRRADIADO.

7.1. Introducción	225
7.2. Experimental	229
7.2.1. Materiales	229
7.2.2. Metodología experimental	230
7.3. Resultados	235
7.3.1. Experimentos dinámicos de lixiviación.	235
7.3.2. Experimentos en estático con recirculación	237
7.3.3. Experimentos secuenciales	247
7.4. Discusión	249
7.4.1. Evolución de las medidas de pH y del potencial redox	249
7.4.2. Velocidad de disolución del UO ₂ en función del pH bajo un campo de radiación β	250
7.4.3. Análisis de la superficie del UO ₂	253
7.5. Conclusiones	253
7.6. Referencias	255

7.1. Introducción

Como se ha explicado anteriormente, el principal parámetro que controlará la alteración y posterior disolución del combustible gastado será el potencial redox de las aguas subterráneas en contacto con la superficie del mismo. Asimismo, estas condiciones redox estarán generadas por la radiólisis del agua, provocada por la radiación emitida por el propio combustible.

En la Figura 7.1 se muestra la evolución de la tasa de dosis según el tipo de radiación para un combustible tipo CANDU con un grado de quemado de 40 MWd·KgU⁻¹. [Shoesmith, 2000]

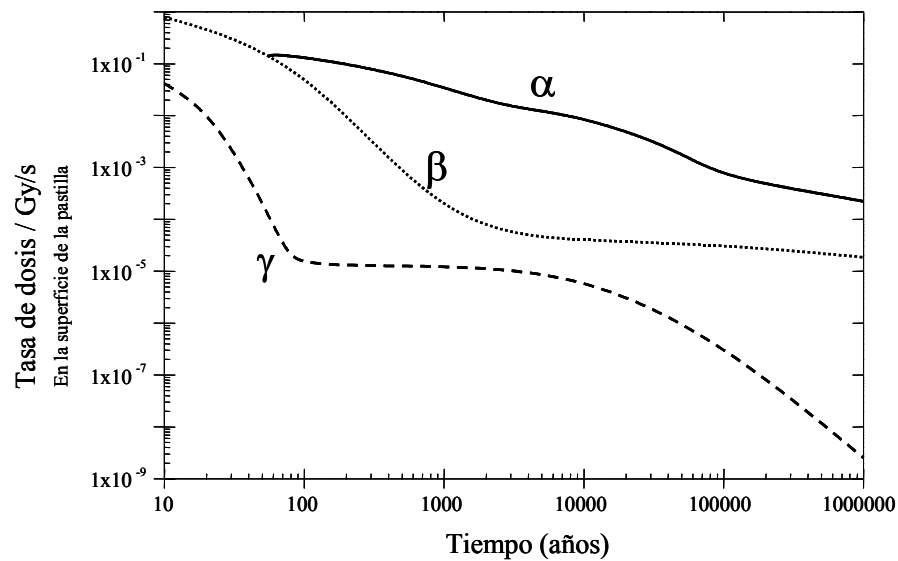


Figura 7.1. Evolución de la tasa de dosis de las radiaciones α , β y γ en la superficie de una pastilla de combustible nuclear gastado con un grado de quemado de 40 MWd/kgU.

Reproducido de Shoesmith, (2000).

Como puede verse en la Figura 7.1, la radiación β predomina en la superficie del combustible gastado durante los primeros 100 años y todavía es importante a los 1000 años. Los principales isótopos responsables de esta emisión β son los productos de fisión de vida media corta como el ¹³⁷Cs, con una vida media de 30.2 años, y el ⁹⁰Sr, con una vida media de 28.1 años. Además, junto a la radiación γ , la radiación β será la responsable de la generación de calor y de las elevadas temperaturas en los primeros años de la historia del almacenamiento del combustible nuclear gastado [Ewing et al., 1995].

No obstante, considerando que las cápsulas de almacenamiento están diseñadas para aislar los residuos durante un período mínimo de 1000 años, la radiación α debería ser la responsable de la alteración oxidativa del combustible en las condiciones esperadas en el seno del repositorio.

Por este motivo, generalmente los Modelos de Alteración de la Matriz (MAM) contemplan solamente la radiólisis causada por la emisión α y, en consecuencia, la mayoría de estudios

están enfocados al estudio del efecto de la radiación α , siendo más escasos los estudios con radiación γ . Por otro lado, no hay estudios sobre el efecto de la radiación β por separado de las otras radiaciones. Esto es debido a que se espera el mismo efecto por la radiación β emitida que por la radiación γ porque ambas son radiaciones de baja LET (Linear Energy Transfer) y porque, de acuerdo con los valores G [Adriambolona et al., 2002], la naturaleza y concentración de las especies radiolíticas generadas para la misma tasa de dosis es la misma en los dos tipos de radiación.

No obstante, debido a que el alcance de la emisión β en solución acuosa, de aproximadamente unas 200 μm , es mucho menor que el alcance de la emisión γ , que es del orden de centímetros, la primera es más efectiva en la alteración del combustible. Esto es debido a que sólo las especies radiolíticas generadas en la capa más próxima a la superficie son capaces de reaccionar con la misma.

Por el contrario, la emisión α es una radiación de elevada LET que deposita toda su energía en los primeros 20 μm de solución acuosa. Además, la radiación α es capaz de alterar la estructura del sólido, mientras que las radiaciones β y γ sólo son capaces de favorecer la disolución del material a partir de la radiólisis del agua, sin que se espere un daño en la estructura del sólido.

Aunque en las condiciones esperadas en el repositorio indican que la radiación α prevalecerá, en caso de que se produjese un fallo preventivo en la cápsula de almacenamiento, el combustible gastado sería activo en los tres tipos de radiación. Además es necesario conocer el comportamiento de cada radiación por separado para poder comprender los estudios realizados con el CG porque, como se ha comentado anteriormente, en la actualidad no se dispone de CG con un periodo de enfriamiento de 1000 años, y por ello los que existen son activos en los tres tipos de radiación. Asimismo, el conocer los efectos de cada tipo de radiación individualmente permitirá mejorar las bases de datos de los procesos radiológicos.

Mientras que para los estudios realizados con radiación β/γ se han utilizado únicamente fuentes de radiación externas, los estudios con radiación α se han realizado bien mediante ensayos con irradiación externa [Sattonay et al. 2001; Sunder y Shoesmith, 1991; Bailey et al., 1985; Sunder et al., 1990] o bien en ensayos con UO_2 dopados con emisores α , que permiten simular combustibles con distinto grado de envejecimiento y en los que la radiación parte del propio combustible, resultando una geometría más próxima a la del CG. [Rondinella et al., 1999, Gray 1998].

En estos experimentos, según se haya utilizado una fuente externa u óxidos dopados, se han encontrado resultados dispares. Así, a pesar de que todos los estudios observan que la radiación α hace aumentar la concentración de uranio en solución, en los experimentos realizados con irradiación externa se ha observado una dependencia con el flujo y, por tanto, con la tasa de dosis, mientras que en los experimentos realizados con dopados esta

dependencia es inexistente a pesar de que se ha llegado a variar el flujo en dos órdenes de magnitud.

Esta observación es especialmente significativa en el trabajo de Sattonnay et al. (2001). Al trabajar con unas tasas de dosis muy elevadas, mediante irradiación externa, entre $3 \cdot 10^7$ y $3 \cdot 10^8$ Gy \cdot h⁻¹, observan un marcado efecto del flujo de He proveniente de un ciclotrón. Al aumentar el flujo aumenta tanto la concentración de uranio en solución como la de H₂O₂. En este trabajo también han observado una acidificación importante de la solución, que la justifican tanto por las reacciones de hidrólisis del U(VI) como por la reacción de precipitación de metastudtita, un peróxido de uranio que han podido caracterizar en la superficie del disco de UO₂ en el experimento realizado con el flujo más elevado.

Finalmente comentar que el efecto de la emisión α parece estar ligado a la generación de H₂O₂, ya que esta especie parece ser la que domina el efecto de la radiación α en la disolución del combustible. [Shoesmith, 2000]

Dentro del programa canadiense, Johnson et al., (1996) reportan un estudio realizado mediante métodos electroquímicos en el que se indica la contribución por separado de cada tipo de radiación. Estos resultados se muestran en la Figura 7.2.

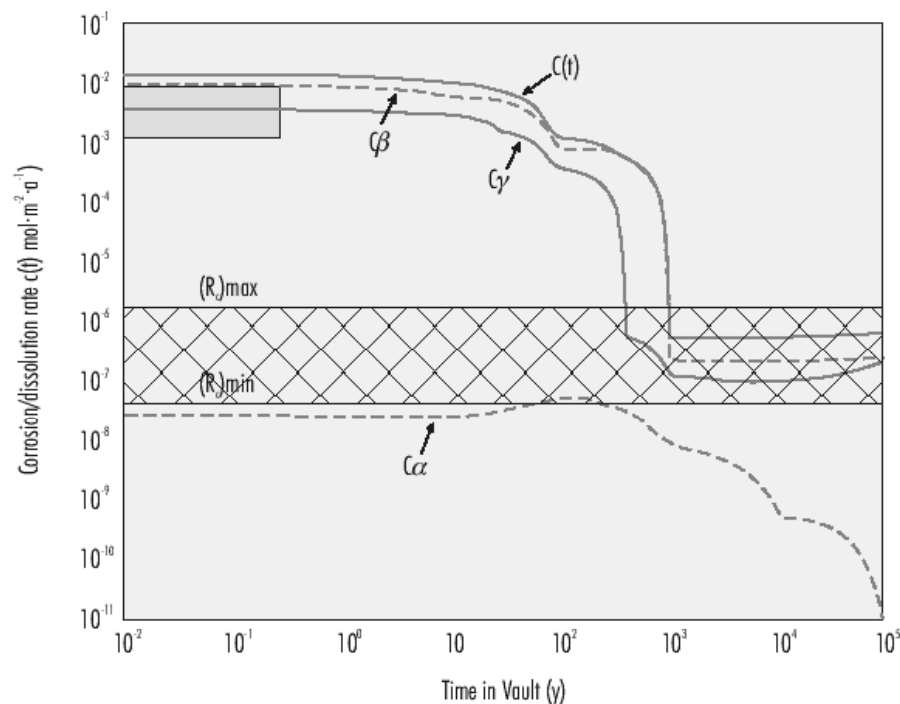


Figura 7.2. Velocidades de corrosión para un combustible CANDU suponiendo que la cápsula fallara a tiempo cero. La zona sombreada superior corresponde a los valores medidos con CG, mientras que la zona inferior corresponde a la velocidad de disolución limitada por la solubilidad del uranio. Predicción realizada a una temperatura de 100 °C. Reproducido de Martínez-Esparza, (2002).

En la Figura 7.2, como es esperable, se observa claramente que las velocidades determinadas en estudios realizados con el CG disponible en la actualidad están relacionados con la presencia de radiación β y/o γ .

En el mismo trabajo se indica que, para la misma tasa de dosis en el rango estudiado, la radiólisis producida por la radiación γ tiene un efecto más fuerte que la producida por la radiación α en la disolución del UO_2 .

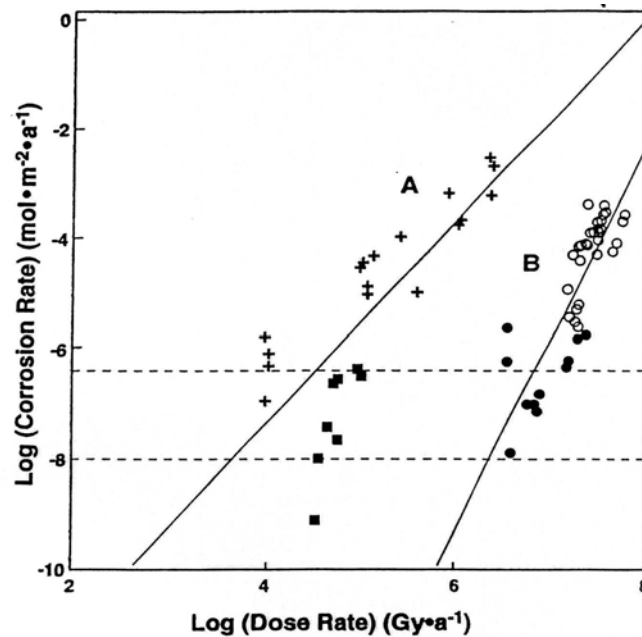


Figura 7.3. Velocidad de corrosión en función de la tasa de dosis determinada mediante métodos electroquímicos para la radiación α (serie B) y para la radiación γ (serie A). [Johnson et al., 1996]

Los principales estudios realizados con UO_2 bajo radiación γ son los trabajos realizados mediante métodos electroquímicos para el programa canadiense [Christensen et al., 1987 y 1990; Shoesmith et al., 1992; Sunder et al., 1990 y 1991] y los trabajos de Gromov y colaboradores [Gromov y Medvedev, 1971, Gromov, 1981].

En el trabajo de Gromov y Medvedev, (1971) se estudia la velocidad de disolución de distintos óxidos de uranio en un medio de ácido sulfúrico a pH 1 mediante irradiación externa. Observan que tanto la velocidad de disolución del U_3O_8 como la del UO_3 disminuyen al irradiarlos con radiación γ , mientras que el UO_2 no se ve afectado por la presencia de la misma, como mínimo hasta una dosis de $10^{23} \text{ eV}\cdot\text{g}^{-1}$, que es la dosis máxima que se estudió.

Esta disminución de la velocidad es consecuencia de que la radiación absorbida hace que la superficie se vuelva más electronegativa dificultando la posterior absorción de iones SO_4^{2-} en los puntos de coordinación oxidados. No obstante, comentan que a dosis mayores el efecto podría ser inverso, provocando un aumento en la velocidad de disolución. Por tanto, se puede

concluir que no observan ningún efecto en la oxidación inicial del sólido, sino que el efecto observado debido a la radiación y está relacionado con la interacción con la especie complejante presente en el sistema.

En cambio, al utilizar radiación β externa, no aprecian ningún efecto en ninguno de los tres sólidos estudiados debido, según ellos, al limitado alcance de este tipo de radiación.

Por el contrario, los trabajos del grupo canadiense reportan, tanto en soluciones saturadas con aire como en soluciones saturadas con argón, que los potenciales de corrosión medidos en presencia de radiación gamma son más positivos que en soluciones en presencia de O₂ o de H₂O₂, indicando que la oxidación y la disolución de UO₂ por los radicales producidos radiolíticamente es significativa.

Shoesmith, en una revisión de los procesos que controlan la alteración del UO₂, indica que para poder observar algún efecto por la radiación y se ha de utilizar una tasa de dosis superior a 1 Gy·h⁻¹ y a 10 Gy·h⁻¹ para soluciones al aire y en presencia de carbonato respectivamente. [Shoesmith, 2000]

Que el límite sea distinto según las condiciones es debido a que la generación radicalaria depende de estas condiciones. Shoesmith reporta que bajo irradiación β y/o γ y la presencia de oxígeno hace aumentar significativamente la concentración de especies oxidantes. Asimismo, Cai y Li, (2001) al estudiar la radiólisis gamma en soluciones con bicarbonato, indican que la presencia del bicarbonato en ausencia de O₂ hace aumentar la generación de H₂O₂.

Por todo ello en el presente trabajo se han realizado los primeros estudios enfocados al estudio de la alteración del UO₂ no irradiado como análogo del CG a consecuencia de la radiación β . El principal objetivo ha sido poner a punto la metodología adecuada para el estudio de la influencia de la radiación β y determinar si los efectos de la misma son relevantes. Concretamente se ha estudiado el efecto de la variación del pH de la solución lixivante mediante radiación β externa en la velocidad de disolución del UO₂, utilizando tanto sistemas experimentales en estático como en dinámico.

7.2. Experimental

7.2.1. Materiales

Como fase sólida se ha utilizado un peso aproximado de 1 g de UO₂ no irradiado suministrado por Enusa (Empresa Nacional del Uranio, S.A.) triturado y tamizado entre 100 y 320 μ m. Con un área superficial específica de 0.010 ± 0.001 m²·g⁻¹ determinada mediante el método de BET [Brunauer et al, 1938].

Para asegurar que la velocidad corresponde al UO_2 y no a una fase de alteración, previo al inicio de cada experimento se lavó el sólido manteniendo un flujo de HClO_4 a $\text{pH} = 3$ durante aproximadamente unas 12 horas.

Se ha trabajado con una fuerza iónica de $0.01 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ bien en NaCl o bien en NaClO_4 , ajustando el pH de la solución lixivante mediante NaOH , HCl o HClO_4 respectivamente. Todos los reactivos, de calidad patrón analítico, han sido suministrados por la casa Merck.

Como fuente de irradiación externa se ha utilizado una fuente esférica de 0.5 mm de diámetro de Sr-Y , de 10 mCi en fecha 23 de febrero de 1980.

A partir de la cadena de semidesintegración del ^{90}Sr , mostrada en la Figura 7.4, se ha calculado la actividad remanente al inicio de los experimentos, en fecha 23 de abril del 2002, pudiéndose considerar como una fuente beta pura de 7 mCi . [Rams, 2002]

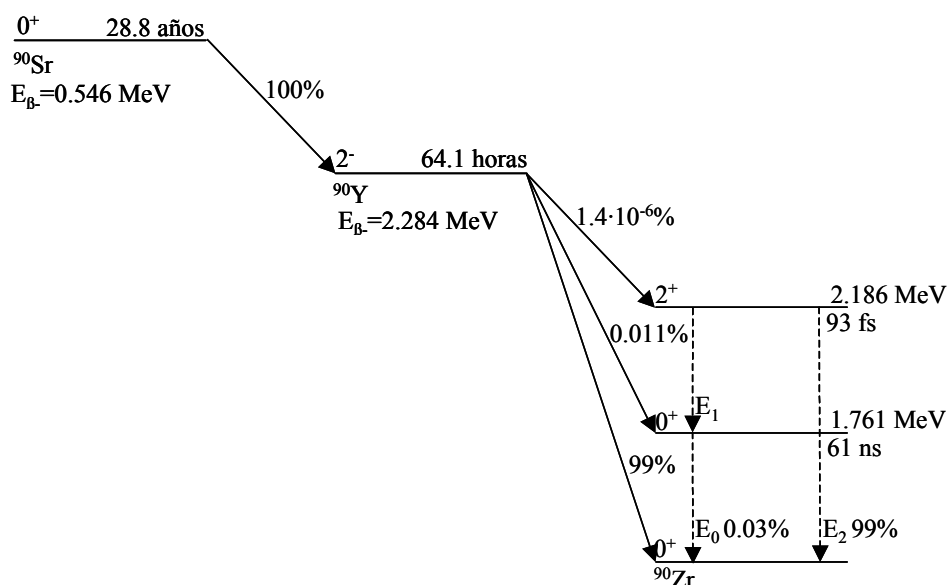


Figura 7.4. Cadena de semidesintegración del ^{90}Sr .

7.2.2. Metodología experimental

El objetivo principal de este capítulo ha sido poner a punto una metodología para estudiar el efecto de la radiación beta en la cinética de disolución del UO_2 . Consecuentemente, el sistema experimental ha ido evolucionando a partir de los resultados obtenidos.

En todos los casos, para poder discernir los efectos químicos de los promovidos por la radiación se han utilizado dos sistemas en paralelo, uno soportando irradiación beta externa y otro sin irradiación, utilizado como blanco.

Los parámetros estudiados han sido la concentración de uranio en solución, determinada mediante ICP-MS, la concentración de H_2O_2 analizada mediante el método de

Quimioluminiscencia explicado anteriormente, el pH y el potencial redox, determinados mediante un electrodo combinado de pH (Crison, 82-02) y un electrodo de Pt (Crison, 52-67) ambos conectados a un pH-metro Crison (GLP-22).

Las lecturas de los seis electrodos utilizados se automatizaron a través de un Multiplexor, diseñado y construido específicamente para estos experimentos, equipo en que se ha participado en la fase de diseño.

Para las medidas del potencial redox se ha utilizado como referencia el electrodo de referencia de Ag/AgCl del electrodo combinado de pH. Posteriormente las medidas obtenidas se corrigen para mostrar el potencial respecto al electrodo de hidrógeno.

En la Figura 7.5 se muestra el reactor utilizado, construido en metacrilato, de 9 ml de capacidad. Para maximizar la tasa de dosis recibida, la tapa superior se ha mecanizado hasta un espesor de 1mm. Para evitar la interacción del sólido con el sistema de agitación, éste se dispuso encima de una cesta construida también en metacrilato.

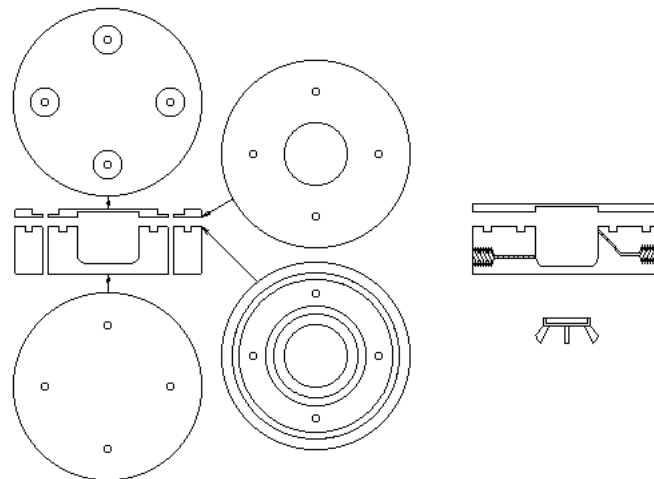


Figura 7.5. Reactor utilizado. Volumen nominal de 9 ml.

Para la protección radiológica del sistema se han construido dos blindajes. El primero, para blindar propiamente la fuente se muestra en la Figura 7.6a, mientras que el segundo blindaje todo el conjunto reactor-fuente, mostrado en la Figura 7.6b, para proteger de la bremsstrahlung generada. El sistema de la fuente está suspendido en el interior del castillo mediante un sistema que permite el ajuste vertical de la posición de la fuente, con lo que es posible variar la tasa de dosis recibida en el reactor.

La bremsstrahlung, o radiación de frenado, es la radiación γ generada debido a la interacción, en nuestro caso la radiación β , con los materiales presentes en el sistema. Para minimizarla el reactor ha sido construido en metacrilato, ya que como menor es la densidad de los materiales, menor es esta bremsstrahlung generada y menor ha de ser el blindaje externo.



Figura 7.6. Sistema de blindaje de la radiación. a) blindaje de la fuente b) blindaje externo.

Inicialmente, para maximizar la tasa de dosis se dispuso la fuente lo más próxima posible a la tapa del reactor, limitada por la presencia del obturador de seguridad, que corresponde a la lengüeta amarilla en la Figura 7.6.

A partir de la geometría fuente-reactor se ha calculado teóricamente, mediante dos aproximaciones distintas, la tasa de dosis que alcanzaría la disolución. La validez de estos cálculos se ha comprobado a partir de las medidas experimentales realizadas mediante un dosímetro SIEMENS EPD-MK2 recalculando el valor teórico al valor experimental que corresponde a la radiación que atravesaría una capa de piel de 7 mm. A partir de todos estos datos se ha considerado que la tasa de dosis en la disolución es de $5.23 \text{ Gy}\cdot\text{h}^{-1}$. [Rams, 2002]

Si comparamos esta tasa de dosis, de $1.45\cdot 10^{-3}$ en $\text{Gy}\cdot\text{s}^{-1}$ con la calculada en el entorno acuoso del CG mostrada en la Tabla 7.1, reproducida de Quiñones et al., (2003), la tasa de dosis utilizada corresponde al periodo entre los 100 y 1000 años, siendo, por tanto, representativa de un escenario de sellos degradados prematuramente.

Tabla 7.1. Evolución de la tasa de dosis y de la dosis β en el entorno acuoso del combustible gastado (Quiñones et al., 2003).

Tiempo (años)	Tasa de dosis (Gy/s)	Dosis (Gy)	
		Método de integ. de Simpson	Método de integ. trap
10	$7.92\cdot 10^{-1}$	0	0
100	$1.3\cdot 10^{-1}$	$1.28\cdot 10^9$	$1.3\cdot 10^9$
1000	$6.10\cdot 10^{-5}$	$3.09\cdot 10^9$	$3.18\cdot 10^9$
10000	$3.85\cdot 10^{-5}$	$3.10\cdot 10^9$	$3.19\cdot 10^9$
100000	$3.28\cdot 10^{-5}$	$3.20\cdot 10^9$	$3.30\cdot 10^9$
1000000	$1.86\cdot 10^{-5}$	$3.75\cdot 10^9$	$4.03\cdot 10^9$

Aunque no se ha podido determinar experimentalmente, considerando el alcance de la radiación beta y la disposición del sólido en el reactor se ha supuesto que la radiación beta es capaz de interactuar tanto con la fase acuosa como con la fase sólida y, por ello, el UO₂ estaría expuesto tanto a los radicales como a las especies moleculares generadas por la radiólisis del medio.

Los primeros estudios se realizaron operando en dinámico en un medio 0.01 mol·dm⁻³ en NaCl, con el sistema experimental que se muestra en la Figura 7.7 y en la Figura 7.8. Para conseguir las condiciones lo más anóxicas posibles, en el depósito de alimentación, común para los dos reactores, se mantenía un burbujeo de nitrógeno al que se le habían eliminado las trazas de oxígeno mediante una amalgama de Hg/Zn.

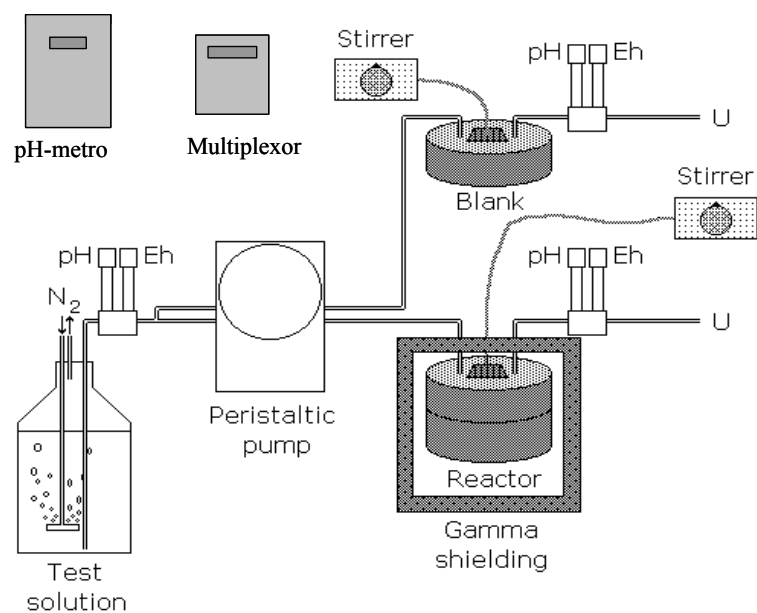


Figura 7.7. Esquema del dispositivo experimental utilizado en los ensayos realizados en dinámico para estudiar el efecto de la radiación β .



Figura 7.8. Fotografía del sistema experimental utilizado en los primeros experimentos realizados operando en continuo.

Posteriormente, a excepción de la recogida de muestra, se introdujo el sistema en una cámara de guantes, con el objetivo de minimizar las posibles interferencias causadas por el oxígeno atmosférico.

A partir de los primeros resultados se concluyó que la dosis total recibida considerando que el tiempo de residencia es de aproximadamente unas dos horas, no es suficientemente elevada como para permitir un estudio adecuado del efecto de la radiación β en la alteración oxidativa del UO_2 . Por ello, para aumentar la dosis total, la siguiente evolución del sistema consistió en recircular la disolución lixivante, operando como si se tratara de un reactor en estático.

En esta fase, realizada en medio NaClO_4 , se dispuso de unos pequeños depósitos de alimentación. En ellos se mantenía un flujo de nitrógeno para mantener las condiciones lo más anóxicas posibles, y de ellos se extraían las muestras periódicamente. Lógicamente, estos depósitos eran independientes para cada sistema.

Mediante esta configuración se pudo observar claramente la influencia de la radiación β al trabajar a pH ácido y a pH neutro, pero no así a pH básico donde no se ha podido observar ningún efecto destacable.

Para minimizar el volumen no irradiado, en la siguiente evolución se eliminó la recirculación, retirando de paso los depósitos de alimentación y las celdas para la medida de potencial, operando completamente en estático. Con esta configuración los experimentos se han realizado de forma secuencial, también en medio NaClO_4 , utilizando las conexiones existentes para los procesos de toma de muestra. Esta metodología, cuyo montaje se muestra en la Figura 7.9, se ha mostrado adecuada y está siendo utilizada en los experimentos en curso.



Figura 7.9. Sistema experimental utilizado en los experimentales secuenciales bajo radiación β .

7.3. Resultados

A continuación se presentan los principales resultados obtenidos con las distintas configuraciones estudiadas: ensayos dinámicos, ensayos estáticos con recirculación y ensayos secuenciales.

7.3.1. Experimentos dinámicos de lixiviación.

En estos primeros experimentos se estudió el efecto en la velocidad de disolución del UO₂ del pH, variando este parámetro de la solución lixivante entre 4 y 9, trabajando con un medio iónico de 0.01 mol·dm⁻³ en NaCl.

En un reactor dinámico, si el área superficial y la composición del sólido se mantienen constantes y la velocidad de disolución depende únicamente de la composición de la disolución acuosa, el sistema evoluciona hasta un estado estacionario. De esta forma la velocidad se puede calcular a partir de concentración de uranio en solución en el estado estacionario según la siguiente ecuación.

$$(Ec. 7.1.) \quad r(\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}) = \frac{Q \times [U(VI)]}{A_T}$$

donde Q es el caudal en dm³·s⁻¹ y A_T es el área superficial total en m².

A partir de esta ecuación se puede deducir que las velocidades serán independientes del caudal experimental siempre que la relación entre la concentración del ión disuelto y el inverso del caudal sea lineal. Habitualmente, a caudales bajos se produce una saturación en la concentración disuelta, por lo que no existe dependencia entre el inverso del caudal y la concentración. Por el contrario, si se trabaja a caudales demasiado rápidos, la interacción entre el sólido y el líquido no es homogénea, resultando en unas concentraciones disueltas poco previsibles y que no son representativas de la velocidad de disolución del material.

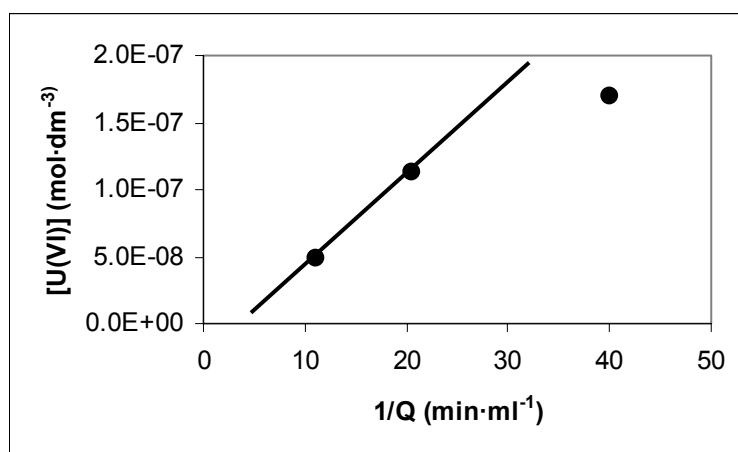


Figura 7.10. Concentración de uranio en solución en función del inverso del caudal.

En la Figura 7.10 se muestra el estudio preliminar sobre el efecto del caudal en la concentración de uranio en el estado estacionario. Estos resultados muestran que si se trabaja a caudales inferiores a $0.05 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$, la concentración de uranio disuelto deja de depender linealmente con el inverso del caudal. Por esto, el caudal de trabajo escogido ha sido de $0.1 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$.

Como ejemplo, en la Figura 7.11 se muestra la evolución del pH y de potencial redox en función del tiempo en el experimento realizado a pH 7, en que se observa que ambas medidas se mantienen prácticamente constantes durante las dos semanas de experimentación. El pequeño salto en el potencial redox a los siete días es debido a la adición de nueva solución lixivante en el depósito de alimentación.

Mientras, en la Figura 7.12 se muestra la evolución de la concentración de uranio en solución para tres experimentos independientes realizados a pH próximo a 5, donde se constata la buena reproducibilidad del sistema.

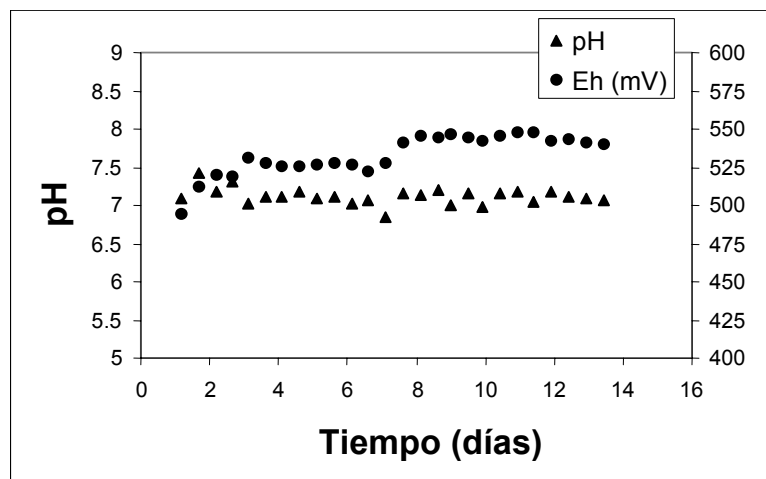


Figura 7.11. Evolución del pH y del potencial redox en función del tiempo.

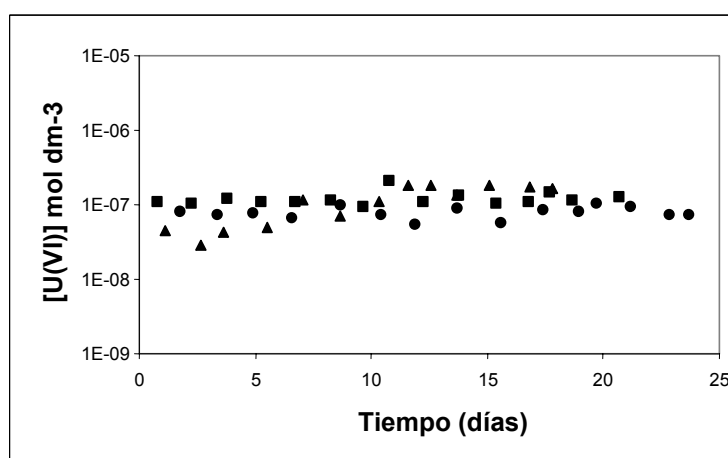


Figura 7.12. Evolución de la concentración de U(VI) en solución en función del tiempo. Los valores corresponden a tres experimentos independientes a pH 5.

Tabla 7.2. Velocidades de disolución del UO₂ en función del pH para el reactor irradiado.

pH	log r (mol·m ⁻² ·s ⁻¹)
4.2	-10.19
5.0	-10.92
5.1	-10.50
5.2	-10.99
5.2	-11.13
5.7	-10.90
6.0	-11.40
7.1	-11.00
8.0	-11.70
9.0	-11.50

Estas velocidades se muestran en la Figura 7.13.

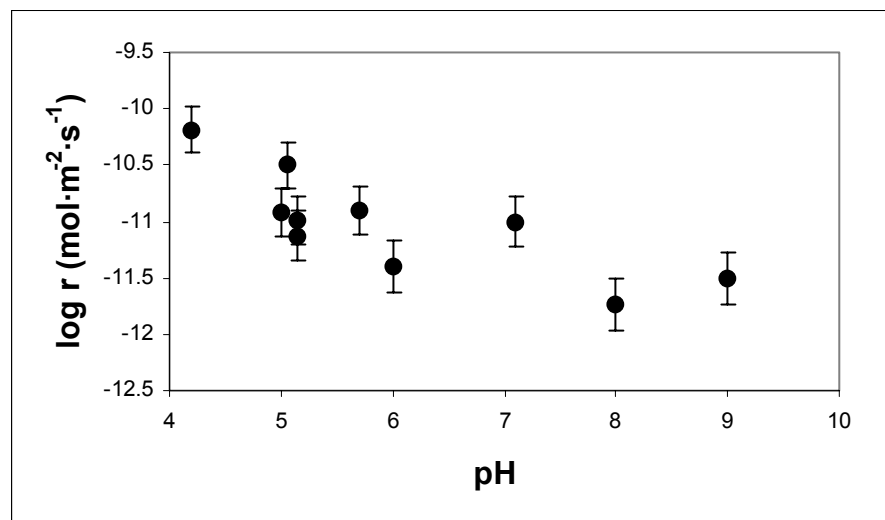


Figura 7.13. Velocidades de disolución del UO₂ en función del pH para el reactor irradiado.

7.3.2. Experimentos en estático con recirculación

A partir de los anteriores resultados se concluyó que era necesario aumentar la dosis acumulada en el reactor, y como no era posible disminuir el caudal de trabajo, se procedió a recircular la solución y así aumentar la dosis acumulada. Con la finalidad de facilitar el proceso de toma de muestra y mantener el flujo de nitrógeno gas en el sistema, se incorporaron al sistema unos depósitos intermedios.

No obstante, previo a la colocación de estos depósitos, y con la finalidad de estudiar la radiólisis en nuestro sistema, se realizó un primer experimento sin fase sólida, recirculando una disolución de agua calidad MilliQ, hervida para la eliminación de carbonatos y saturada con

nitrógeno. El principal objetivo era poder observar la presencia de H_2O_2 generada por la radiólisis del agua ya que en los experimentos anteriores, a consecuencia de que parte de la escasa producción de H_2O_2 generada es consumida mediante la reacción con la superficie, no se había podido detectar la formación de esta especie.

De esta manera, se analizó la disolución después de 5 días de irradiación, que corresponde a una dosis total de 630 Gy, donde se ha podido cuantificar el H_2O_2 acumulado en aproximadamente $3 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, tal como se muestra en la Figura 7.14.

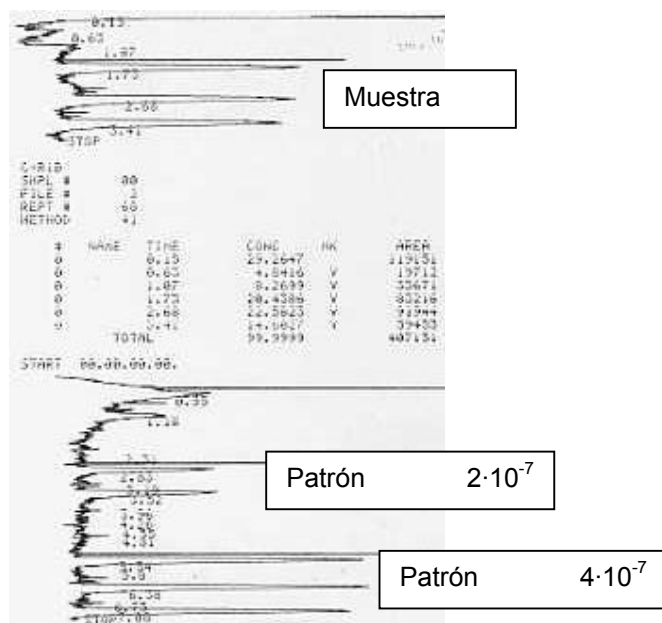


Figura 7.14. Determinación del H_2O_2 mediante quimioluminiscencia generado en 14 ml de agua desionizada con una dosis de 630 Gy a partir de una fuente β de Sr-Y de 7 mCi.

En las Figura 7.15 y Figura 7.16 se muestran respectivamente la evolución del pH y del potencial redox en ambos reactores, el irradiado y en el no irradiado.

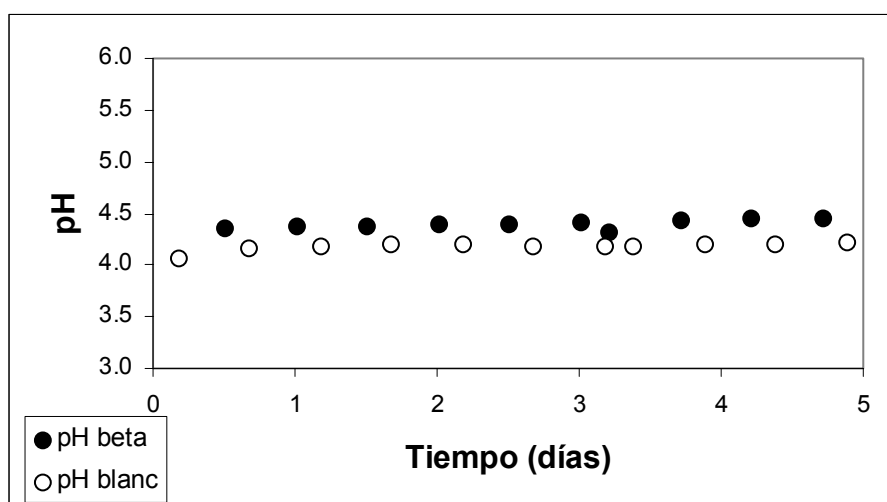


Figura 7.15. Evolución del pH en el experimento realizado con agua MilliQ con recirculación

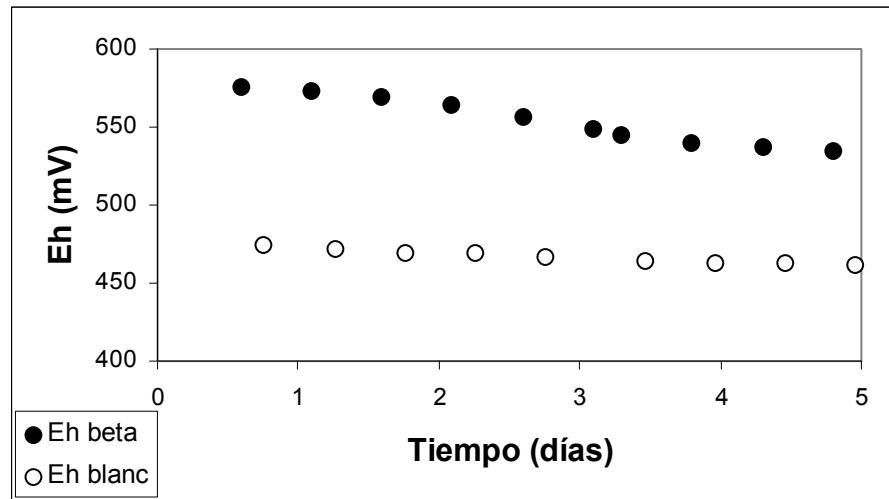


Figura 7.16. Evolución del potencial redox en el experimento realizado con agua MilliQ con recirculación

Mientras que no existen diferencias significativas en cuanto al pH, se observa que el potencial redox en el reactor irradiado es marcadamente más oxidante (aproximadamente 100 mV) que en el reactor no irradiado, evidenciando que la tasa de dosis utilizada es suficientemente elevada como para que se note su influencia.

Utilizando las reacciones recogidas en distintos trabajos que aparecen en la Tabla 7.3 [Quiñones et al., 2000] junto con sus respectivas constantes cinéticas, se modelizó la generación de H_2O_2 utilizando el código Maksima [Carver et al., 1979] y los valores de G efectivos implementados en dicho código y que se resumen en la Tabla 7.4.

Tabla 7.3. Conjunto de reacciones utilizadas para modelizar la generación de H_2O_2 . [Quiñones et al., 2000]

Reacción	k (s^{-1})	
1	$H_2O \leftrightarrow H^+ + OH^-$	2.60E-05
2	$H^+ + OH^- \leftrightarrow H_2O$	1.43E+11
3	$H_2O_2 \leftrightarrow H^+ + HO_2^-$	3.56E-02
4	$H^+ + HO_2^- \leftrightarrow H_2O_2$	2.00E+10
5	$E^- + H_2O \leftrightarrow H + OH^-$	1.90E+01
6	$H + OH^- \leftrightarrow E^- + H_2O$	2.20E+07
7	$OH + OH^- \leftrightarrow H_2O + O^-$	1.30E+10
8	$O^- + H_2O \leftrightarrow OH + OH^-$	1.80E+06
9	$HO_2 \leftrightarrow H^+ + O_2^-$	8.00E+05
10	$H^+ + O_2^- \leftrightarrow HO_2$	5.00E+10
11	$E^- + H^+ \leftrightarrow H$	2.30E+10
12	$E^- + E^- \leftrightarrow H_2 + OH^- + OH^-$	5.50E+09
13	$E^- + H \leftrightarrow H_2 + OH^-$	2.50E+10
14	$E^- + O_2^- \leftrightarrow HO_2^- + OH^-$	1.30E+10
15	$E^- + HO_2 \leftrightarrow HO_2^-$	2.00E+10
16	$E^- + H_2O_2 \leftrightarrow OH + OH^-$	1.10E+10
17	$E^- + O_2 \leftrightarrow O_2^-$	1.90E+10

18	E-	+HO2-	↔	O-	+OH-	3.50E+09	
19	OH	+OH	↔	H2O2		5.50E+09	
20	OH	+E-	↔	OH-		3.00E+10	
21	OH	+H	↔	H2O		7.00E+09	
22	OH	+HO2	↔	H2O	+O2	6.60E+09	
23	OH	+O2-	↔	O2	+OH-	1.00E+10	
24	OH	+H2O2	↔	HO2	+H2O	2.70E+07	
25	OH	+H2	↔	H	+H2O	3.40E+07	
26	OH	+HO2-	↔	HO2	+OH-	7.50E+09	
27	H	+H	↔	H2		7.80E+09	
28	H	+O2-	↔	HO2-		2.00E+10	
29	H	+HO2	↔	H2O2		1.00E+10	
30	H	+H2O2	↔	H2O	+OH	9.00E+07	
31	H	+O2	↔	HO2		2.10E+10	
32	HO2	+HO2	↔	H2O2	+O2	8.40E+05	
33	HO2	+O2-	↔	O2	+HO2-	9.60E+07	
34	O2-	+O2-	↔	HO2-	+O2	-H+	1.80E+09
35	OH	+O-	↔	HO2-		1.80E+10	
36	H2O2	H2O	↔	+O		1.00E-03	
37	O	+O	↔	O2		1.00E+09	
38	O4		↔	O2	+O2	1.00E+05	
39	O2		↔	O2D		2.50E-50	
40	O2D		↔	O2		2.50E-50	
41	H2		↔	H2D		6.00E-50	
42	H2D		↔	H2		6.00E-50	
43	H2O2		↔	H2O2D		1.90E-50	

Las reacciones 39 a 43 han sido implementadas para describir la difusión de las especies moleculares, dónde el valor de la constante cinética corresponde a la velocidad de difusión de estas especies en agua según Christensen, 1998.

Se ha considerado que sólo puede reaccionar con los radicales el H₂O₂ generado en cada momento, mientras que el H₂O₂ que difunde fuera de la zona afectada por la radiólisis, denominado H₂O₂-D se iría acumulando en solución.

Por el contrario, debido a la mayor movilidad del H₂ y del O₂, se considera que la especie difundida correspondiente, H₂-D y O₂-D, puede volver a desplazarse hasta la zona de reacción, reacciones 40 y 42, reaccionando de nuevo con todas las especies generadas.

Para ajustar los valores G descritos en la bibliografía [Adriambolona et al., 2002] a la geometría de nuestro sistema se han calculado los valores G-efectivos recogidos en la Tabla 7.4 a partir de los valores G iniciales y de la relación entre el volumen irradiado el no irradiado según la ecuación 7.2.

$$(Ec. 7.2.) \quad G_{ef} = \frac{G}{V_{irr}/V_{no\ irr}}$$

Tabla 7.4. Valores G efectivos.

Especie	G _{ef} (moleculas·100 eV ⁻¹)
H ⁺	1.681
OH ⁻	0
H	0.349
E ⁻	1.681
OH	1.713
H ₂ O	-2.601
HO ₂	0
HO ₂ ⁻	0
O	0
O ⁻	0
O ₂ ⁻	0
H ₂ O ₂	0.444
H ₂ O ₂ D	0
H ₂	0.286

A partir de estas reacciones y utilizando el código Maksima, el cálculo de la concentración de H₂O₂ acumulada a los 5 días dio un valor de $1.55 \cdot 10^{-7}$ mol·dm⁻³, que considerando las incertidumbres asociadas a la medida, es comparable al valor determinado experimentalmente de $3 \pm 1 \cdot 10^{-7}$ mol·dm⁻³.

Una vez incorporados los depósitos intermedios de alimentación y nueva fase sólida, se han realizado tres experimentos con un pH final de, 3.1, 6.7 y 9.2 respectivamente, en un medio 0.01 mol·dm⁻³ en NaClO₄, donde al igual que en la primera serie, se ha utilizado aproximadamente un gramo de UO₂ no irradiado.

De la Figura 7.17 a la Figura 7.19 se muestra la evolución de la concentración de uranio en solución, del pH y del potencial redox respectivamente para el experimento realizado a pH 3.1.

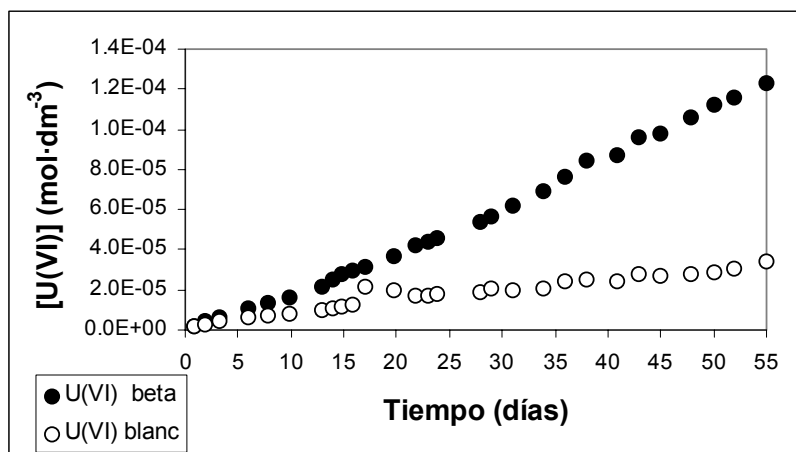


Figura 7.17. Evolución de la concentración de uranio en solución a pH 3.1

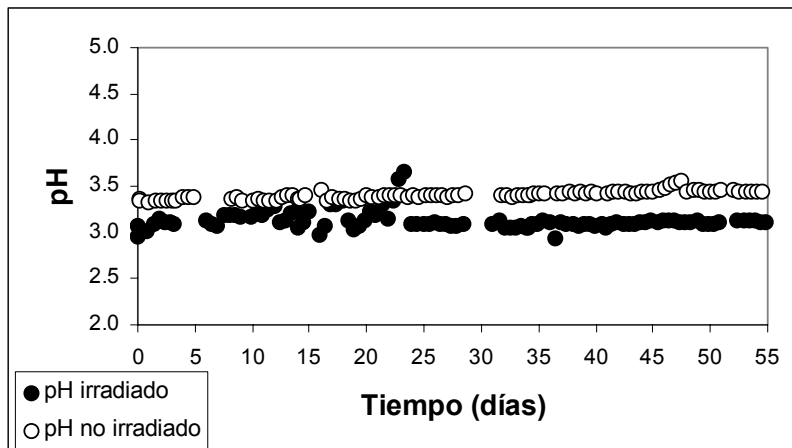


Figura 7.18. Evolución del pH en el experimento realizado a pH 3.1

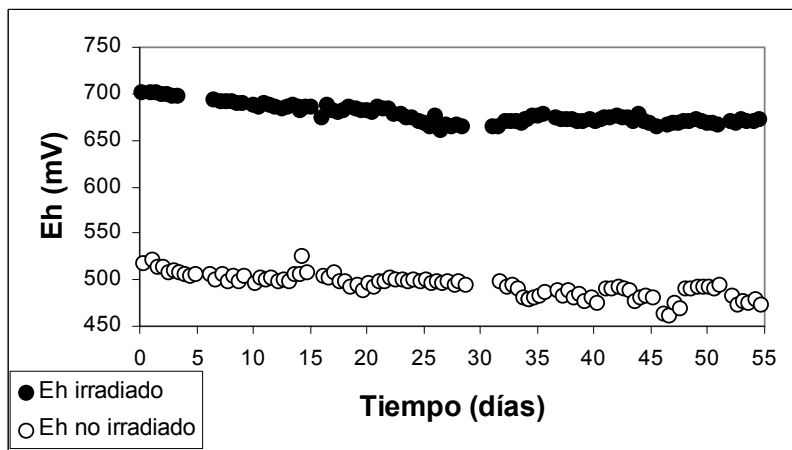


Figura 7.19. Evolución del potencial redox del experimento realizado a pH 3.1

Se puede observar que el pH se mantiene constante a lo largo de todo el experimento, mientras que el potencial redox, al igual que en la primera serie, presenta una ligera disminución, aunque se mantiene una diferencia constante, alrededor de 200 mV, en ambos reactores, siendo más oxidante la solución que recibe la irradiación.

La evolución de la concentración de uranio muestra claramente la influencia de la radiación β , ya que la concentración de uranio liberado al final del tiempo experimental es unas 5 veces mayor bajo irradiación.

Una vez finalizado el experimento se tomó una pequeña fracción de UO_2 para estudiar la morfología de la superficie mediante microscopía electrónica de barrido, SEM, en un equipo JEOL-JSM 6400. Así, en la Figura 7.20 se compara la superficie del UO_2 antes, (a) y después de la irradiación, (b) y (c). La escala de las dos primeras imagen corresponde a 100 μm , mientras que en la figura (c) la escala corresponde a 20 μm .

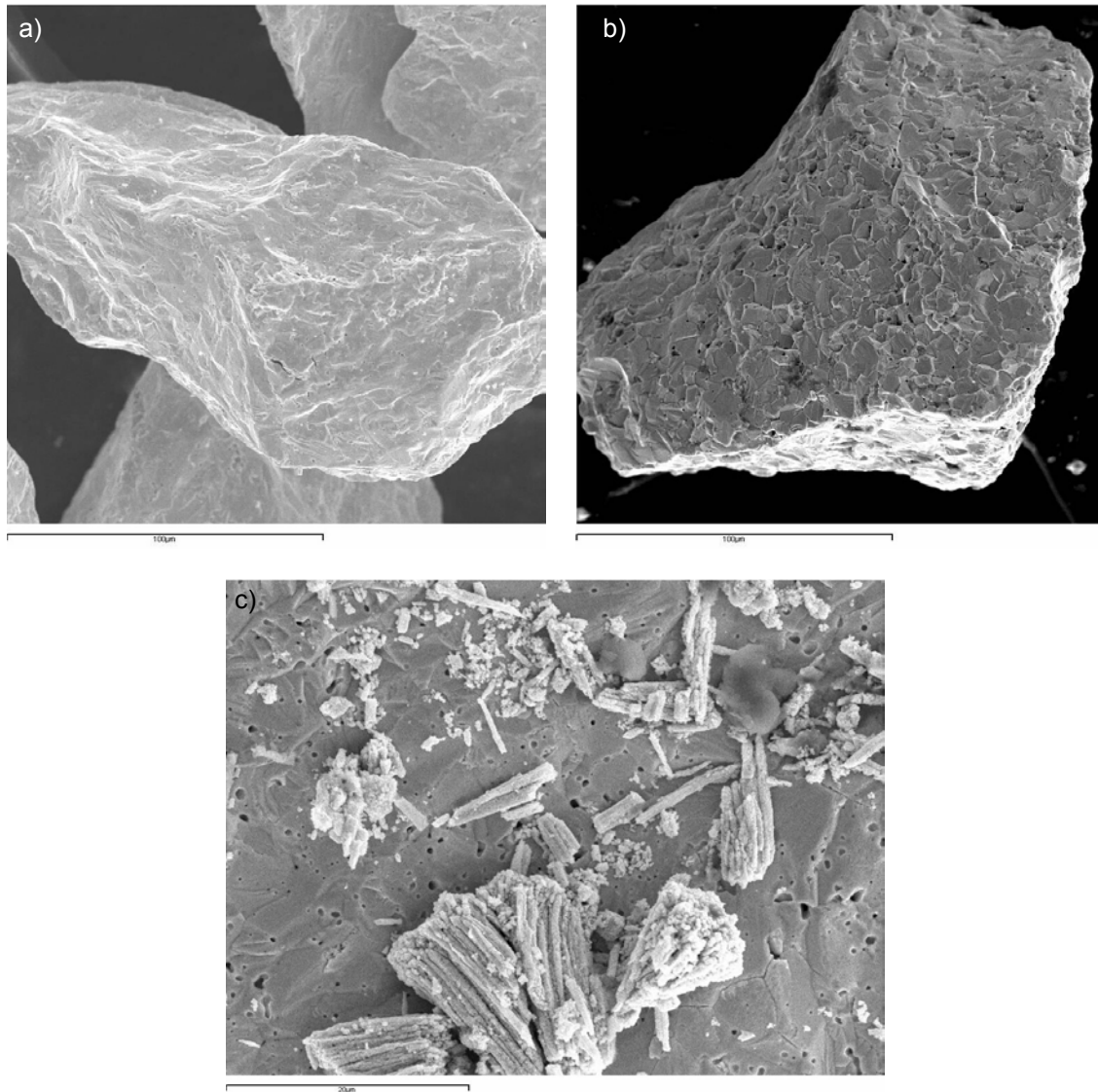


Figura 7.20. Microfotografías SEM del UO₂ al final de la irradiación a pH 3.1.

En la figura b se puede apreciar que el ataque sufrido en la superficie ha sido preferencial en los límites de grano, por lo que se revela su estructura al final del experimento. Asimismo, el ataque ha sido homogéneo en toda la partícula, lo que indica que el contacto entre la solución y el sólido es correcto.

Finalmente, en la figura c se puede observar la formación de un precipitado en la superficie de otra partícula. A pesar de que este precipitado no se ha podido caracterizar, debido a la escasa cantidad de material depositado, la estructura fibrosa del mismo es muy similar a la studtita precipitada sobre partículas de UO₂ por efecto del ataque de H₂O₂, mostrada en la figura 6.21, reproducida del trabajo de Díaz-Arocas et al., (1995).



Figura 7.21. Imagen obtenida mediante SEM de studtita precipitada sobre la superficie de UO_2 .
Reproducido de Díaz-Arocas et al., (1995)

En la Figura 7.22 y en la Figura 7.23 se muestra la evolución frente al tiempo de la concentración de uranio en solución y del potencial redox respectivamente para el experimento realizado a $\text{pH} = 6.7 \pm 0.2$

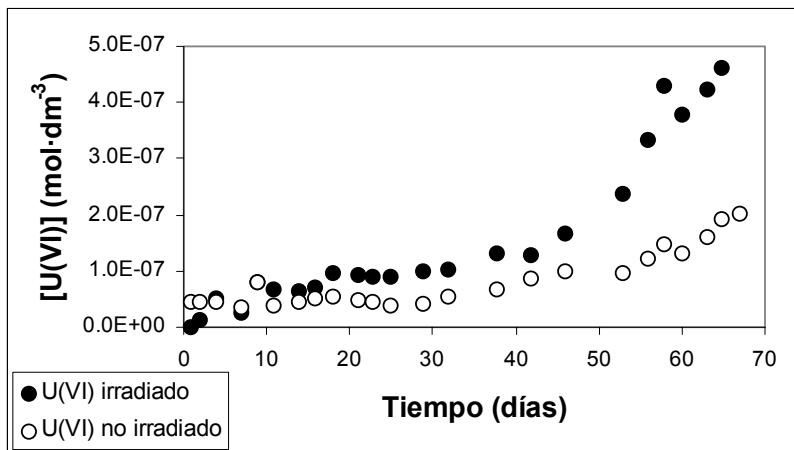


Figura 7.22. Evolución de la concentración de uranio en solución a pH neutro

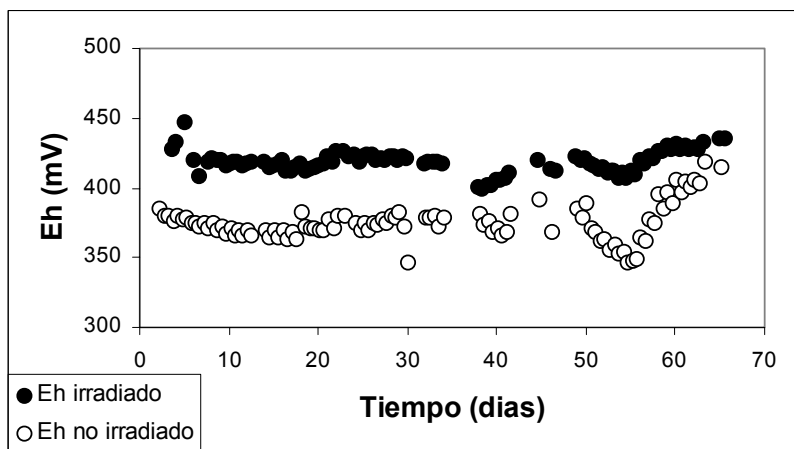


Figura 7.23. Evolución del potencial redox del experimento realizado a pH neutro

El pico correspondiente a los 55 días, que también fue observado en las medidas de pH, se ha atribuido a las perturbaciones producidas en el suministro eléctrico, que afectaron especialmente a la regulación de la temperatura del laboratorio.

El tercer experimento realizado, con un pH inicial de 10.2 se detuvo a los 15 días sin haberse podido observar ningún efecto de la radiación β ya que tanto las medidas de potencial como de uranio son prácticamente idénticas en ambos reactores. Por otro lado, se observa que las medidas de pH y de potencial redox no son estables. Estas evoluciones se muestran de la Figura 7.24, a la Figura 7.26 respectivamente.

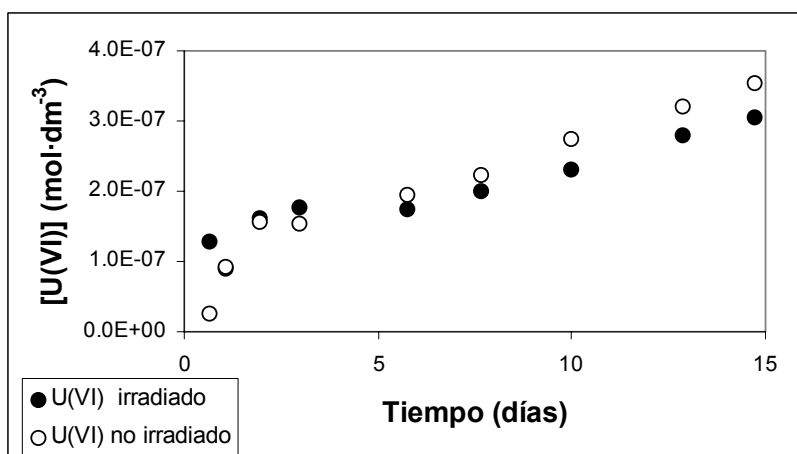


Figura 7.24. Evolución de la concentración de uranio en solución a pH básico

En estas condiciones experimentales, la velocidad de disolución es tan pequeña que es difícil poder observar el efecto de la radiación β en la velocidad de disolución.

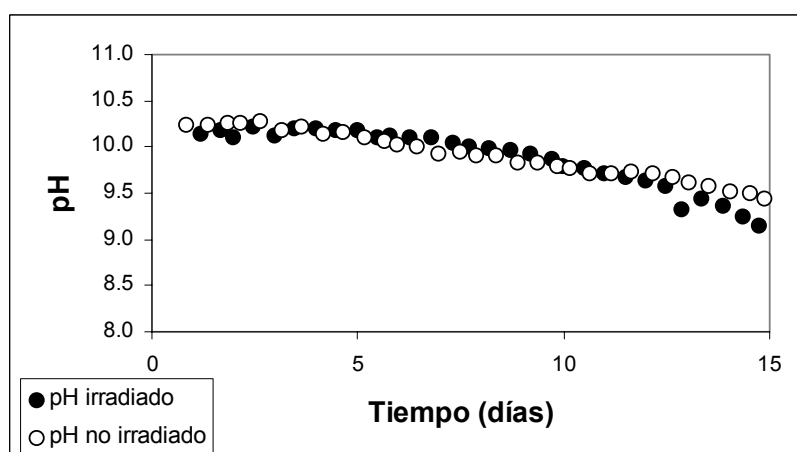


Figura 7.25. Evolución del pH en el experimento realizado a pH básico

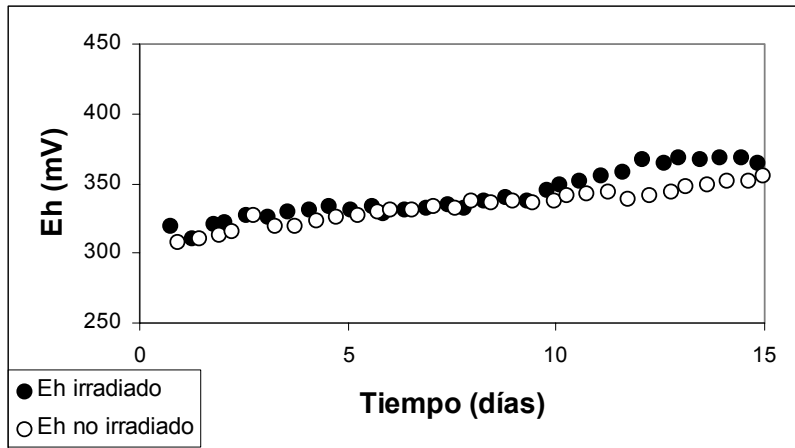


Figura 7.26. Evolución del potencial redox del experimento realizado a pH básico

Una vez se hubo detenido el experimento se analizó, mediante SEM, la superficie del sólido en ambos reactores. En la Figura 7.27 se observa que el ataque sufrido en el sólido que ha estado bajo irradiación ha sido mayor que en el reactor no irradiado. Al contrario que en el experimento realizado a pH ácido, no se ha podido observar la formación de ninguna fase secundaria.

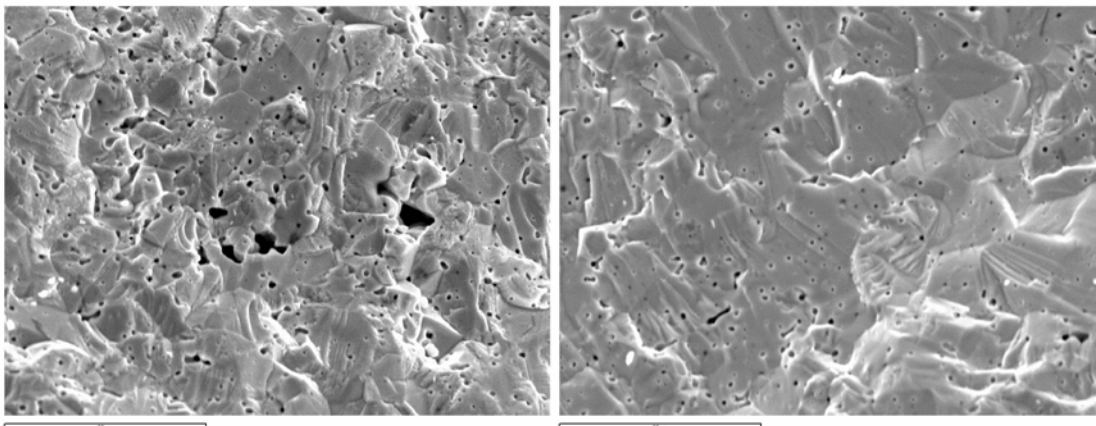


Figura 7.27. Imágenes de la superficie obtenidas mediante SEM en el sólido irradiado (izquierda) y no irradiado (derecha) a pH básico. La escala corresponde a 20 μm .

A consecuencia del mayor ataque sufrido en el sólido que ha sido irradiado se observa un aumento del tamaño de los poros. Otro aspecto que reveló el estudio mediante SEM es que las partículas que habían sufrido la irradiación presentaban unas aristas más redondeadas debido a procesos de disolución.

Al contrario que en el experimento realizado en ausencia de fase sólida, en ninguno de los casos ha sido posible la detección de H_2O_2 , debido posiblemente tanto a la dilución por el aumento de volumen como por la reacción con el propio UO_2 .

Tanto en estos experimentos como en los estudios secuenciales posteriores se ha calculado la velocidad de disolución a partir de la pendiente de la concentración de uranio frente al tiempo según la ecuación:

$$(Ec. 7.3.) \quad r(\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}) = \frac{\text{pendiente}(\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}\cdot\text{s}^{-1}) \times V(\text{dm}^3)}{A_{\text{Sup,Total}}(\text{m}^2)}$$

donde V es el volumen del sistema y A el área superficial total.

Las velocidades determinadas se muestran en la Tabla 7.5.

Tabla 7.5. Velocidades determinadas en los experimentos realizados en estático con recirculación.

pH	log r (mol·m ⁻² ·s ⁻¹)
3.1	-9.54
6.7	-11.53*
9.2	-11.42

*La velocidad está determinada entre los 44 y los 65 días.

7.3.3. Experimentos secuenciales

Como se ha comentado la finalidad de estos experimentos era minimizar en lo posible el volumen no irradiado para poder observar mejor el efecto de la radiación β , especialmente a pH básico. Por ello, se retiraron del sistema tanto las celdas de medida del potencial como los depósitos de alimentación.

Se han realizado dos experimentos mediante esta metodología, a pH 3.5 y a pH 6.5 en un medio 0.01 mol·dm⁻³ en NaClO₄. La evolución de uranio en solución para estos experimentos se muestra en las Figuras 7.28 y 7.29.

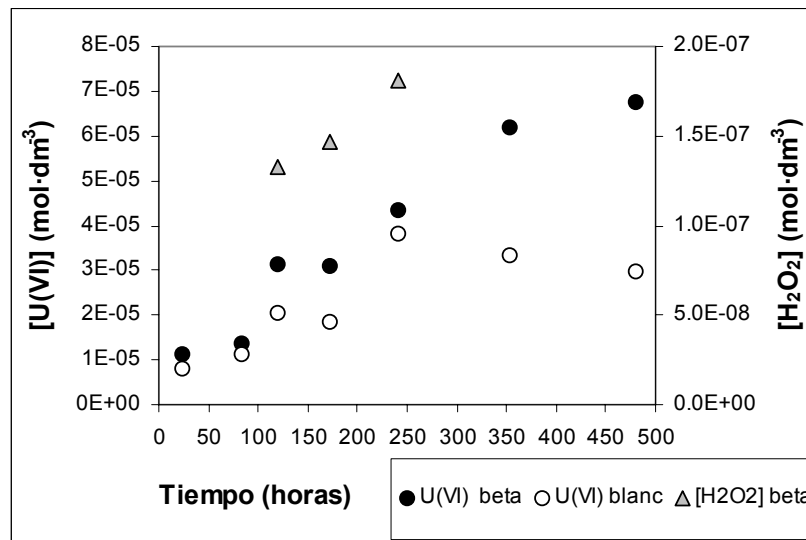


Figura 7.28. Evolución de uranio en solución a pH=3.5 en secuencial.

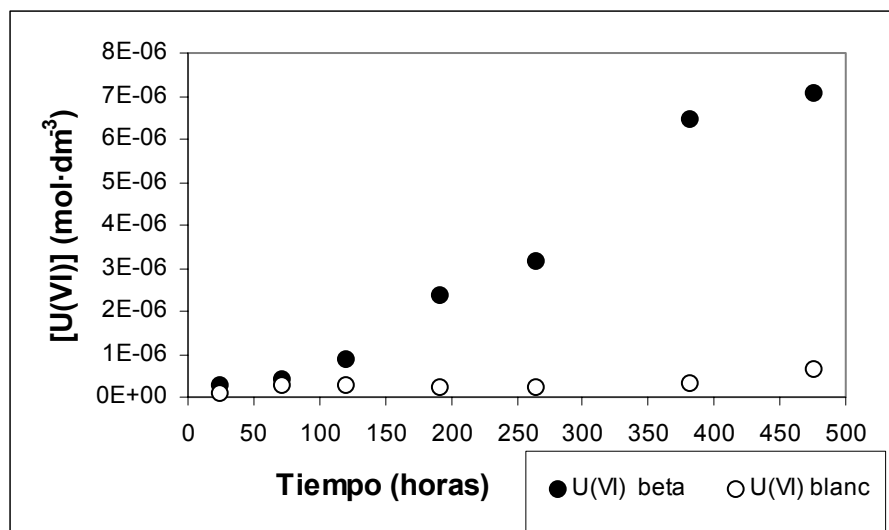
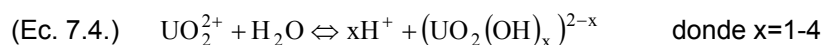


Figura 7.29. Evolución de uranio en solución a pH=6-6.5 en secuencial. La línea punteada corresponde a la concentración de uranio en equilibrio con schoepita.

En ambos experimentos se observa que en el reactor no irradiado la concentración de uranio en solución llega rápidamente a la saturación, mientras que en presencia de radiación, el proceso de disolución continua hasta concentraciones de uranio más elevadas, 2.2 veces en medio ácido y más de un orden de magnitud a pH neutro.

En el experimento realizado a pH ácido el potencial redox, al igual que en los experimentos anteriores, ha ido disminuyendo ligeramente con el tiempo, manteniéndose unos 100mV más oxidante en el reactor irradiado. Por el contrario, el potencial redox en el segundo experimento ha sido inestable y no se han podido sacar conclusiones.

La evolución del pH también ha sido distinta en ambos casos: mientras que se mantiene constante e igual en ambos reactores (3.6 ± 0.1) en el primer experimento, en el segundo experimento, realizado a pH neutro, al no estar tamponado, el pH disminuye, lo que se atribuye a las reacciones de hidrólisis del uranio del tipo:



A partir de las constantes de estas reacciones de hidrólisis recogidas en la base de datos de la NEA [Grenthe et al., (1992), Guillaumont et al., (2003)], y en las condiciones experimentales recogidas en la Tabla 7.6, en ambos reactores la especie que predomina es la especie monohidratada, $(\text{UO}_2\text{OH})^+$.

Considerando que todo el uranio presente en solución se encuentre en esa forma química, el pH estimado, ver Tabla 7.6, es equiparable al medido experimentalmente, por lo que las reacciones de hidrólisis del U(VI) permiten justificar la disminución del pH en estas condiciones.

Tabla 7.6. Estimación del pH a partir de la hidrólisis del uranio en solución.

Reactor	pH _{inicial}	pH _{final experimental}	[U(VI)] (mol·dm ⁻³)	pH _{final calculado}
Irradiado	7.0	5.0	$7.1 \cdot 10^{-6}$	5.1
Blanco	7.0	6.0	$6.4 \cdot 10^{-7}$	6.1

Consecuentemente con la concentración de uranio, el pH final es ligeramente más ácido en el reactor irradiado, 6 y 5 respectivamente. Esta acidificación de la solución también ha sido reportada por Sattonay et al.,(2001) en estudios realizados con radiación α externa.

En ambos experimentos ha sido posible detectar la formación de peróxido de hidrógeno. No obstante, esta detección no ha sido posible en las primeras muestras, sino que ha sido necesario que se acumule durante un cierto periodo de tiempo antes de poder detectarla. Esta observación da credibilidad a la hipótesis utilizada en la modelización realizada sin fase sólida, en que se suponía que el H₂O₂ difundido no vuelve a participar en las reacciones radicalarias.

A excepción de tres muestras a pH ácido en que se ha podido cuantificar la concentración, mostradas en la Figura 7.28, en las otras muestras en que se ha detectado H₂O₂ la concentración estaba alrededor del límite de detección (10^{-7} mol·dm⁻³).

En la Tabla 7.7 se muestran las velocidades de disolución.

Tabla 7.7. Velocidades de disolución en mol·m⁻²·s⁻¹ en el reactor irradiado.

Experimento	Tiempo (horas)	r (mol·m ⁻² ·s ⁻¹)
pH= 3.6	0-352	$3.9 \cdot 10^{-11}$
pH= 6.3	0-264	$3.6 \cdot 10^{-12}$

7.4. Discusión

7.4.1. Evolución de las medidas de pH y del potencial redox

En los experimentos realizados a pH neutro o básico operando mediante un sistema estático, tanto en los experimentos realizados con recirculación como en estático, se observa que la solución se va acidificando a medida que aumenta el tiempo de reacción.

Esta disminución se ha explicado en base a las reacciones de hidrólisis del uranio en disolución, y como se ha indicado en la Tabla 7.6 para el experimento realizado a pH neutro de forma secuencial, teniendo en consideración el hidroxocomplejo de uranio que predomina en esas condiciones experimentales según la base de datos de la NEA [Grenthe et al., (1992), Guillaumont et al., (2003)], que en ambos casos es el (UO₂OH)⁺, se puede explicar la disminución observada experimentalmente.

Este fenómeno también ha sido observado por otros autores [Shoesmith, (2000), Sattonay, (2001)] aunque en el caso del trabajo de Sattonay, las reacciones de hidrólisis del uranio no pueden justificar en alguno de los casos el bajo pH, inferior a 3, sino que indican que la precipitación de la studtita es necesaria para explicar el bajo pH medido.

Por otro lado, el potencial redox es más oxidante en el reactor irradiado que en el reactor blanco, debido a la generación de oxidantes por efecto de la radiólisis del agua. Esta diferencia, que se mantiene prácticamente constante durante todo el experimento, varía en función del pH y del sistema experimental utilizado, llegando a observarse una diferencia de 200 mV en el experimento realizado con recirculación a pH ácido.

En ambos reactores, se observa que a medida que transcurre el experimento se produce una ligera disminución del potencial redox medido. Una hipótesis que explicaría esta disminución es que inicialmente, en el sistema pueden haber trazas del oxígeno atmosférico en el sistema que aumentarían el potencial redox de la solución y la disminución observada correspondería a la desaparición de estas trazas.

7.4.2. Velocidad de disolución del UO_2 en función del pH bajo un campo de radiación β

En la Figura 7.30 se han comparado las velocidades de disolución obtenidas mediante las tres metodologías en función del pH.

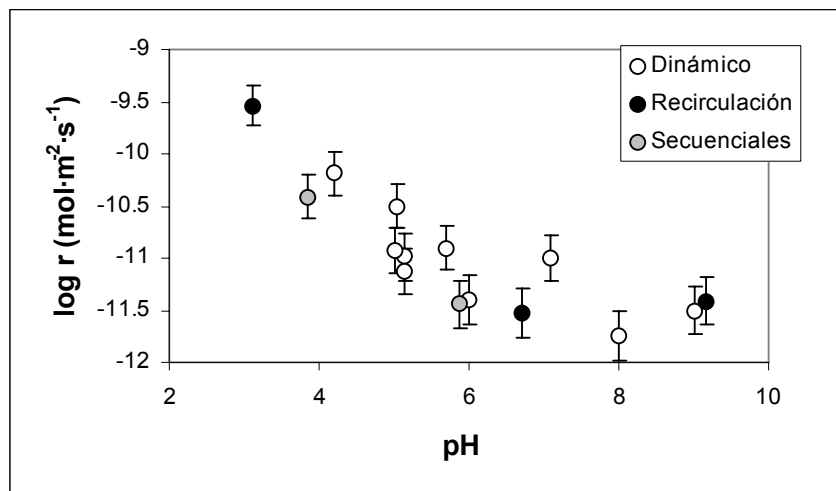


Figura 7.30. Velocidades determinadas en función del pH.

Como se puede observar en la figura anterior, tanto las velocidades determinadas como la evolución de la misma en función del pH son similares para los tres sistemas. Considerando que estas velocidades están determinadas de manera diferente según el sistema, el grado de confianza en estas medidas es elevado.

Utilizando el mismo conjunto de reacciones descrito en la Tabla 7.3, pero adaptando los valores G a la geometría de los experimentos realizados de manera secuencial, se ha

modelizado la generación radiolítica de las principales especies moleculares, H₂, O₂, H₂O₂ y H₂O₂ acumulado en función del pH. Estos resultados se muestran en la Figura 7.31.

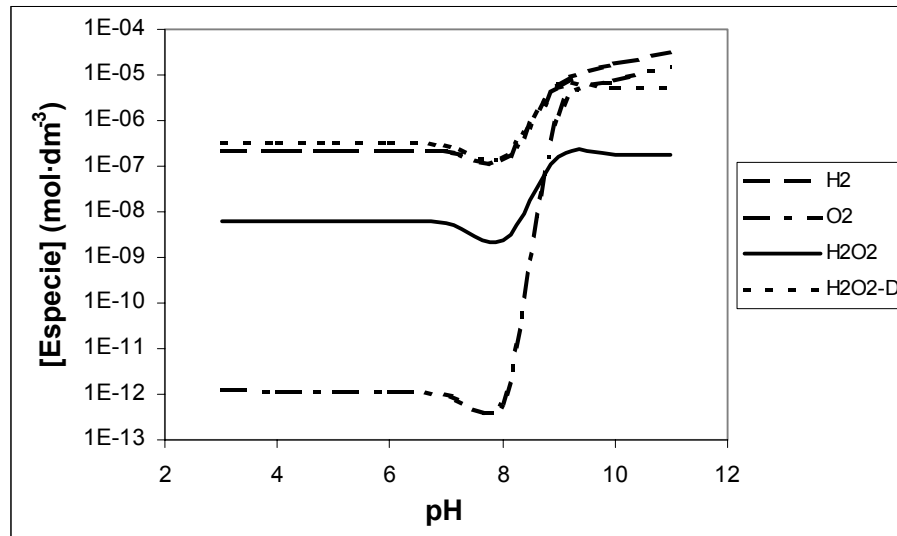


Figura 7.31. Evolución de la concentración calculada mediante el código MAKSIMA con las reacciones descritas en la Tabla 7.3 a un tiempo de 20 días y una tasa de dosis de 5.25Gy·h⁻¹.

Estos resultados concuerdan con la mayoría de estudios, en los que se cita al peróxido de hidrógeno como la principal especie responsable del efecto de la radiación α en la alteración del CG. [Shoesmith, 2000; Cai y Lu, 2001]

Por ello, se han comparado en la Figura 7.32 las velocidades obtenidas bajo irradiación β tanto con las velocidades determinadas experimentalmente como con el modelo en función del pH desarrollado en el capítulo 6 de la presente tesis, en que se ha estudiado el efecto del peróxido de hidrógeno en la alteración del UO₂.

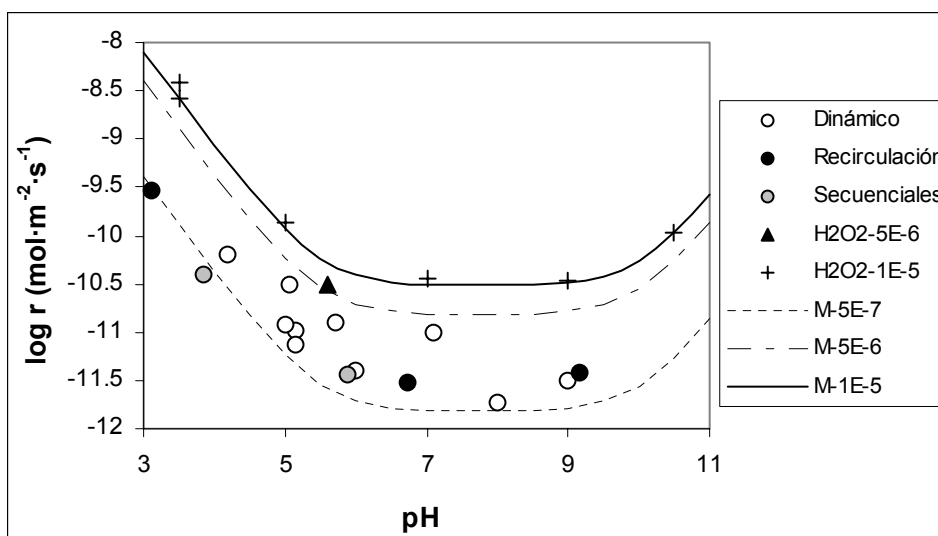


Figura 7.32. Comparación de las velocidades de disolución del UO₂ en función del pH bajo irradiación β con las velocidades de disolución obtenidas en medio peróxido de hidrógeno.

Donde M-X significa el modelo de disolución en función del pH desarrollado en el capítulo 6 y X la concentración utilizada de peróxido de hidrógeno.

La evolución de la velocidad en función del pH es similar para los dos sistemas, observándose que la velocidad aumenta considerablemente a pH inferiores a 6 y es más o menos estable en la zona de pH entre 6 y 9. Esto es un indicativo que los procesos que controlan la alteración oxidativa del UO_2 en ambos casos son los mismos. Cabe recordar que en medio oxígeno también se observa un comportamiento de este tipo, y que en el modelo de alteración se supone que el mecanismo de alteración del CG por oxígeno y por peróxido es similar.

Como se observa en la Figura 7.31, para el sistema experimental utilizado en los experimentos realizados de forma secuencial, la concentración de H_2O_2 acumulada después de 20 días, que corresponde a la suma de las especies $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}_2\text{-D}$, calculada de forma teórica, es de $3 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ entre pH 3 y 7 y de $5 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ entre pH 9 y 11.

Si trasladamos estas concentraciones teóricas de peróxido de hidrógeno a los resultados obtenidos en este medio, Figura 7.32, observamos que a partir de la concentración teórica de peróxido de hidrógeno, no se pueden reproducir las velocidades de disolución del UO_2 obtenidas bajo irradiación β , ya que las velocidades se podrían explicar con concentraciones de peróxido de hidrógeno entre $5 \cdot 10^{-7}$ y $5 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$. En consecuencia, es de suponer que habrán otras especies, como los radicales formados por la radiólisis β , que estarán contribuyendo a la disolución oxidativa del UO_2 .

Finalmente, como se espera que el efecto de la radiación β sea muy similar al efecto de la radiación γ , se ha comparado la velocidad obtenida a pH básico con la determinada mediante métodos electroquímicos por el grupo canadiense Shoemith et al. (1992) bajo irradiación gamma realizada a pH 9.5.

Esta comparación se muestra en la Figura 7.33, en la que se observa que las velocidades obtenidas en este trabajo, correspondientes a los dos experimentos realizados a un pH próximo a 9 en continuo y en estático con recirculación son comparables a las velocidades obtenidas mediante métodos electroquímicos y radiación γ .

No obstante, las velocidades determinadas en el presente trabajo son más parecidas a las velocidades determinadas en presencia de oxígeno que con las disoluciones purgadas con nitrógeno. Este hecho puede ser consecuencia de que la radiación β deposita toda su energía en una capa de disolución más próxima a la superficie que para la radiación γ , y por tanto, para la misma tasa de dosis, la radiación β es más eficaz en la alteración oxidativa del UO_2 .

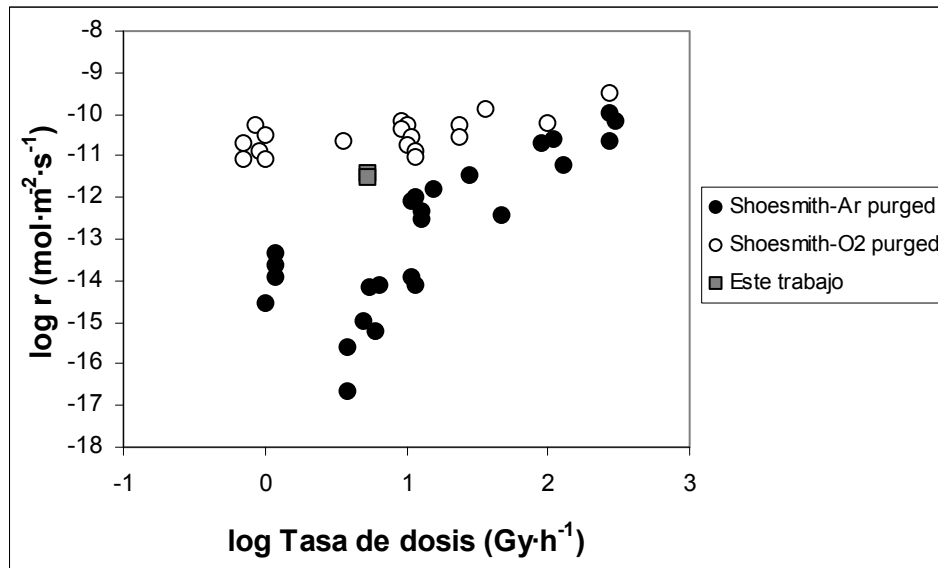


Figura 7.33. Comparación de la velocidad de disolución determinada con la velocidad de corrosión obtenida mediante métodos electroquímicos y radiación gamma a pH 9.5 en medio 0.1 mol·dm⁻³ en NaClO₄.

7.4.3. Análisis de la superficie del UO₂

Mediante microscopia electrónica de rastreo (SEM) se ha estudiado la superficie del UO₂ al final del período de irradiación en los experimentos realizados de forma estática con recirculación a pH ácido y a pH básico.

Los resultados más interesantes se han observado en el experimento realizado a pH ácido, porque el periodo de irradiación ha sido más largo y consecuentemente el ataque ha sido más agresivo.

Las distintas imágenes obtenidas muestran que el ataque es homogéneo en toda la superficie, lo que indica que el contacto entre la superficie y la solución es correcto y que por tanto toda la superficie se encuentra expuesta. Asimismo, el ataque es preferencial en los límites de grano ya que se ha revelado la estructura de los mismos.

Finalmente se ha podido observar la formación de fases secundarias de uranio, que a pesar de que no se ha podido caracterizar, considerando la elevada concentración de uranio en solución, la presencia de peróxido de hidrógeno en el sistema y la similitud con las imágenes encontradas en la bibliografía, parece razonable pensar que esta fase puede ser studtita.

7.5. Conclusiones

Se ha diseñado y puesto en marcha un sistema experimental para estudiar el efecto de la radiación β en la alteración del UO₂ no irradiado como análogo del CG.

Este sistema experimental se ha utilizado en distintas configuraciones que permiten variar la dosis total recibida por el sistema. Asimismo el sistema de sujeción de la fuente al blindaje externo permite variar la altura entre la fuente y al reactor, lo que implica un cambio en la tasa de dosis.

Como ha quedado demostrado mediante los estudios realizados, la radiación β en las condiciones utilizadas favorece la alteración oxidativa del UO_2 , observándose un aumento de la concentración de uranio en solución en comparación a la concentración determinada en el reactor paralelo sin irradiación. En la Tabla 7.8 se indica la relación del U(VI) en solución entre el reactor irradiado y el reactor blanco.

Tabla 7.8. Relación del U(VI) al final de los experimentos entre los dos reactores, blanco e irradiado.

Sistema experimental	pH _{inicial}	$[\text{U(VI)}]_{\text{irradiado}}/[\text{U(VI)}]_{\text{no irradiado}}$
Recirculación	3.5	4
	7	3.6
Secuencial	3	2.3
	7	11.1

Al igual que ocurre con la radiación α , el efecto de la radiación β parece estar ligado a la formación de H_2O_2 .

Se ha podido modelizar la generación de H_2O_2 en el reactor, de $3 \pm 1 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ utilizando las mismas reacciones que se incluyen en el modelo de alteración de la matriz considerando que parte del peróxido generado se va acumulando en la solución sin intervenir nuevamente en la reacción, utilizando para ello el coeficiente de difusión de esta especie en agua. La detección de H_2O_2 en los experimentos realizados con fase sólida en forma secuencial dan validez a esta hipótesis planteada. La concentración de peróxido medida en los experimentos realizados de forma secuencial estuvo entre $1 \cdot 10^{-7}$ y $2 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$.

Los datos recogidos en este trabajo permitirán mejorar las bases de datos utilizadas por los modelos radiolíticos y, por tanto, ayudar a comprender el comportamiento del combustible nuclear gastado observados en los experimentos en celdas calientes.

El comportamiento de la velocidad de disolución con respecto al pH se ha observado que al igual que ocurría en experimentos realizados con oxígeno y con peróxido de hidrógeno aumenta al disminuir a pH inferiores a 6, mientras que se mantiene prácticamente constante entre pH 6 y 9.

Las velocidades de disolución determinadas en el reactor irradiado 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 $3.2 \cdot 10^{-12} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ en la zona de pH entre 6 y 9.

La velocidad de disolución obtenida a pH 9 es comparable a las velocidades obtenidas mediante métodos electroquímicos y radiación y externa.

El pH de la solución presenta una ligera acidificación que se puede explicar considerando las reacciones de hidrólisis del uranio en solución.

El potencial redox indica que la solución en presencia de radiación es más oxidante, hasta una diferencia de unos 200 mV, respecto al reactor no irradiado. A pesar de que la diferencia se mantiene constante se observa una ligera disminución del potencial redox a lo largo del tiempo de experimentación, atribuido a la captación de oxidantes por la superficie del UO₂.

El estudio posterior de la superficie del sólido mediante microscopía electrónica de rastreo (SEM) ha permitido observar que el ataque es preferencial en los límites de grano, homogéneo en toda la superficie de la pastilla y en uno de los casos, se ha observado la formación de una fase secundaria, que aún no habiéndose podido caracterizar, considerando que se ha detectado la formación de peróxido de hidrógeno y el parecido con otras imágenes publicadas en la bibliografía, podría ser un peróxido de uranio, metastudtita o studtita.

7.6. Referencias

Adriambolona, Z., Bruno, J., Cachoir, C., Cavedon, J.M., Corbel, C., Díaz-Arocas, P., Grambow, B., Johnson, L., Kelm, M., Lamare, V., Lemmens, K., Loida, A., Martínez, A., de Pablo, J., Poinssot, C., Spahiu, K., Toulhoat, P., Wegen, D. "SpentFuel Stability under repository Conditions" Contract: FFIKW-CT-2001-00192 SFS. Edited by Poinssot, C. 2002, pp. 58.

Bailey, M. G., Jonson, L. H., Shoesmith, D.W. "The effects of alpha radiolysis of water on the corrosion of UO₂". Corrosion Science, Vol. 25, 1985, pp. 233-238.

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

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.

Carver, M.B., Hanley, D.V., Chaplin, K.R. "Maksima Chemist. A program for mass actino kinetics simulation by automatic chemical equation manipulation and integration by using Stiff techniques". Vol. AECL-6413, 1979, pp. 28.

Christensen, H., Bjergbakke, E. "Radiation induced dissolution of UO₂". In Scientific Basis for Nuclear Waste Management X. Eds. Bates, J.K., Seefeldt, W.B. Materials Research Society Symposia Proceedings, Vol. 84, 1987, pp. 115-122.

Christensen, H., Forsyth, R., Lundquist, R., Werme, L.O. "Radiation induced dissolution of UO_2 ". Studsvik Energiteknik Report NS-90/85, 1990.

Christensen, H. "Calculations simulating spent fuel leaching experiments". Nuclear Technology. Vol. 124, 1998, pp. 165-174.

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 UO_2 under simulated radiolytic products". Eds. Murakawi, T., Ewing, R. C. In Scientific Basis for Nuclear Waste Management XVIII. Materials Research Society Symposium Proceedings. Vol. 353, 1995, pp. 641-646.

Ewing, R.C., Weber, W.J., Clinard, Jr. F.W. "Radiation effects in nuclear waste forms for high-level radioactive waste". Progress in Nuclear Energy, Vol. 29, 1995, pp. 63.

Gray, W.J. "Spent fuel dissolution rates as a function of burnup and water chemistry". PNL Report (PNL-11895), 1998.

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.

Gromov, V. "Dissolution of Uranium Oxides in the gamma-radiation field". Radiation Physics & Chemistry, Vol. 18 (1-2), 1981, pp. 135-146.

Gromov, V., Medvedev, A.S. "Kinetics of the Dissolution of Irradiated Uranium Oxides in Sulfuric Acid". Radiokhimiya, Vol.13 (5), 1971, pp. 716-719.

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.

Johnson, L.H., LeNeveu, D.M., King, F., Shoemsmith, D.W., Kolar, M., Oscarson, D.W., Sunder, S., Onofrei, C., Crosthwaite, J.L.. "The disposal of Canada's Nuclear Fuel Waste: A Study of Postclosure Safety of In-Room Emplacement of Used CANDU Fuel in Copper Containers in Permeable Plutonic Rock. Volume 2: Vault Model". Report AECL-11494-2. Pinawa, Manitoba, Canada, 1996.

Martínez-Esparza, A., Esteban, J.A., Quiñónez, J., dePablo, J., Casas, I., Jiménez, J., Clarens, F., Rovira, M., Merino, J., Cera, E., Bruno, J., Ripoll, S. "Modelling Spent Fuel and HLW Behaviour in Repository Conditions. A review of the state of the art". ENRESA Publicación Técnica 8/2002, 2002, pp. 160.

Quiñones, J., González de la Huebra, A., Cera, E., Merino, J., Bruno, J., de Pablo, J., Casas, I., Giménez, J., Rovira, M., Clarens, F., Martínez Esparza, A. "Enresa-2003. Modelo radiolítico de la alteración de la matriz combustible gastado en un medio arcilloso". Informe CIEMAT DFN/RA-05/SP-03. Madrid, España, 2003, pp. 14.

Quiñones, J., Serrano, J., Díaz Arocas, P., Rodríguez Almazán, J.L., Bruno, J., Cera, E., Merino, J., Esteban, J.A., Martínez Esparza, A. "Cálculo de la generación de productos radiolíticos en agua por radiación alfa. Determinación de la velocidad de alteración de la matriz del combustible gastado". ENRESA Report 2/2000, 2000, pp. 43.

Rams, P.J. "Estudio del efecto de la radiación en el contenedor de combustible nuclear gastado para el almacenamiento geológico profundo". Proyecto Final de Carrera. ETSEIB, UPC, 2002, pp.248.

Rondinella, V.V., Matzke, H.J., Cobos, J., Wiss, T. "α-radiolysis and α-radiation damage effects on UO₂ dissolution under spent fuel storage conditions". In Scientific Basis for Nuclear Waste Management, Materials Research Society Symposia Proceedings. Vol. 556, 1999, pp. 447-454.

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.

Shoesmith, D.W., Sunder, S. "An electrochemistry-based model for the dissolution of UO₂". Atomic Energy of Canada Ltd. Report, AECL - 10488, 1991.

Shoesmith, D.W., Sunder, S. "The prediction of nuclear fuel (UO₂) dissolution rates under waste disposal conditions". Journal of Nuclear Materials, Vol.190, 1992, pp. 20-35.

Shoesmith, D.W. "Fuel corrosion processes under waste disposal conditions". Journal of Nuclear Materials, Vol. 282, 2000, pp. 1-31.

Sunder, S., Shoesmith, D. W., Christensen, H., Miller, N. H. "Oxidation of UO₂ fuel by the products of gamma radiolysis of water". Journal of Nuclear Materials. Vol. 192, 1990, pp. 78-86.

Sunder S., Shoesmith, D. W., Lemira, R. J., Bailey, M. G., Wallace, G. J. "The effect of pH on the corrosion of nuclear fuel (UO₂) in oxygenated solutions". Corrosion Science. Vol. 32, 1991, pp. 373-386.

