

ESTUDIO DE LA DISOLUCIÓN DE URANIO METÁLICO EN MEDIO ALCALINO

Mondino, A. V.; Wilkinson, M. V.; Manzini, A.

*Comisión Nacional de Energía Atómica – Centro Atómico Ezeiza
Unidad de Actividad Radioquímica y Química de las Radiaciones
Camino Gral. Borlenghi s/n / 1804 – Ezeiza – Pcia. Bs.As. – Argentina*

Contacto: amondino@cnea.gov.ar ó amondino@cae.cnea.gov.ar

RESUMEN

Con el objetivo de desarrollar un proceso de producción de ^{99}Mo por fisión de uranio de bajo enriquecimiento se estudió el primer paso de dicho proceso consistente en la disolución del blanco, una lámina de uranio metálico con un espesor aproximado de 150 μm . Se encontró que la utilización de NaClO en medio básico brinda resultados satisfactorios, lográndose disolver en ciertas condiciones hasta 300 μm de uranio metálico. Este resultado supera los mejores valores encontrados para disolución en medio básico con otros oxidantes. En este trabajo se realizó un estudio de las condiciones de disolución hallándose finalmente las más convenientes. Para ello se analizó como afectan la concentración de NaClO e NaOH inicial, la temperatura, el volumen de solución disolvedora por unidad de superficie y el tiempo de disolución. Durante esta etapa del proceso se produce una liberación de gas que fue identificado como H_2 y como producto final queda un precipitado de uranio que reveló ser $\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7$.

INTRODUCCIÓN

Actualmente el radioisótopo de mayor uso en medicina nuclear es el $^{99\text{m}}\text{Tc}$. Su precursor, el ^{99}Mo , es producido mayoritariamente por fisión de uranio de alto enriquecimiento (HEU).¹⁻² Problemas concernientes a la proliferación nuclear han llevado las investigaciones al intento de reemplazar HEU por uranio de bajo enriquecimiento (LEU).²⁻³

En este sentido la Comisión Nacional de Energía Atómica está desarrollando un método de producción de ^{99}Mo a partir de uranio de bajo enriquecimiento. Dado que el proceso actual se lleva a cabo partiendo de la disolución de miniplacas de aleación Al/U en medio básico,⁴ se intentará, como primera instancia, desarrollar un método adecuado para disolver uranio metálico en dicho medio.

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Se utilizó una lámina de uranio natural que fue fraccionada en pequeños trozos, los cuales se emplearon en las distintas experiencias de disolución.

Dado que la lámina de uranio se encontraba oxidada superficialmente, se procedió a un decapado con HNO_3 50%, H_2O destilada y alcohol. Se observó que el uranio se oxidaba nuevamente en forma rápida aunque estuviese sumergido en benceno. Si bien esto no es en principio un problema en la producción de ^{99}Mo ya que las láminas en ese caso se encontrarían encapsuladas, es importante tenerlo en cuenta al momento de diseñar un método de disolución.

En la mayoría de los estudios de disolución de uranio metálico en medio básico se utilizan como reactivos NaOH y H_2O_2 ,⁵⁻⁷ que también fueron ensayados en forma previa a este trabajo. La diferencia sustancial del nuevo método que aquí se expone es el uso de NaClO como agente oxidante en medio alcalino.

Todas las experiencias se realizaron sumergiendo una laminita, previamente decapada y pesada, en una solución disolvente durante 60 minutos y en baño termostático con agitación permanente ($\pm 1^\circ\text{C}$). Luego, cada laminita se retiró, lavó, secó y pesó y, por diferencia, se obtuvo la masa de U disuelta.

Sabiendo que el proceso de disolución es un proceso superficial, se consideró necesario mantener constante, en cada experiencia, la relación entre el volumen de solución disolvente y la superficie de la lámina, fijando dicha relación en $30\text{ml}/\text{cm}^2$. Por otro lado, se decidió utilizar como parámetro más adecuado para la comparación de los resultados el espesor disuelto, ya que todas las láminas tenían superficies distintas y la masa disuelta sería por lo tanto un parámetro de comparación inapropiado.

Los espesores disueltos no se pueden obtener directamente a partir de la diferencia entre mediciones del espesor antes y después de cada experiencia ya que dichos valores estarían dentro del error del instrumento de medición. Por ello, se decidió estimar el espesor disuelto conociendo la superficie de cada lámina, la cual prácticamente no varía, y la masa disuelta en cada caso. Con lo cual, al comienzo de cada experiencia se calculó la superficie de la lámina, dado sus formas irregulares, a partir de la medida directa del espesor con un vernier, de la masa y utilizando el valor de densidad.

RESULTADOS

Mediante ensayos preliminares se observó que la lámina de uranio metálico sufre un ataque importante cuando es tratada con una solución básica de NaClO . Se observó también que los desprendimientos gaseosos son menores, comparando con disoluciones realizadas con NaOH y H_2O_2 , y además presenta la particularidad de dejar un compuesto de uranio precipitado.

En vista de lo expuesto se realizaron experiencias a fin de encontrar las mejores condiciones de disolución. Por ello, con el fin de conocer la concentración óptima de NaClO para la disolución de uranio metálico, y sabiendo que las variaciones de temperatura pueden afectar dichos resultados, se realizaron una serie de experiencias en las que se partió de una concentración 0,31 M de NaOH y se emplearon distintas concentraciones de NaClO , para varias temperaturas. Los resultados obtenidos se muestran en la figura 1, donde se observa un incremento del espesor disuelto de las

láminas de uranio metálico con el aumento de la concentración de NaClO. Para concentraciones de NaClO mayores a 0,17 M los valores de espesor disuelto son satisfactorios trabajando entre 70°C y 90°C, por lo cual, las experiencias posteriores se realizaron a 70°C.

Se continuó con la realización de una serie de experiencias con el objetivo de analizar el efecto que produce la variación de la concentración de NaOH sobre la disolución de uranio metálico. Dichas experiencias se realizaron todas a 70°C y para distintas concentraciones de NaClO. Los resultados obtenidos se muestran en la figura 2, en la cual se observa que a medida que disminuye la concentración de NaOH aumenta el espesor disuelto para cada concentración de NaClO. Los resultados más prometedores fueron logrados con concentraciones de NaClO 0,23 M y 0,20 M y concentraciones de NaOH 0,31 M y 0,27M respectivamente.

En ensayos anteriores a este trabajo se observó que, soluciones concentradas de KClO₃ en contacto con uranio metálico a temperaturas de 70-80°C, lo atacaban muy lentamente dando óxidos y compuestos clorados como productos finales. Por lo tanto, ante la posibilidad de que la presencia de clorato favoreciera la disolución del uranio metálico, se procedió a realizar una serie de experiencias a 70°C en las que se varió la concentración de KClO₃ y se partió de concentraciones en NaClO de 0,23 M y en NaOH de 0,31 M. Los resultados obtenidos se muestran en la figura 3. La presencia de KClO₃ en la disolución del uranio metálico no aportó ninguna mejora sobre los resultados de espesor disuelto logrados, sin importar la concentración en la que esté presente.

Como se ha mencionado, durante las experiencias de disolución de uranio metálico con NaClO se producen desprendimientos gaseosos y se obtiene como producto un precipitado amarillo-anaranjado. Con el fin de identificar el gas liberado se hicieron una serie de ensayos cualitativos (color, olor, combustión con aire, inflamabilidad), encontrándose que el mismo es hidrógeno. Posteriormente, se realizaron estudios de difracción por rayos X en el precipitado obtenido, permitiendo identificar a éste como diuranato de sodio (Na₂U₂O₇).

Cada una de las experiencias hasta aquí analizadas, tuvo una duración de una hora. Con el fin de averiguar la dependencia temporal de la reacción, se realizaron experiencias en iguales condiciones ([NaClO] 0,23 M; [NaOH] 0,31 M; 70°C) con distintas duraciones. Los resultados así obtenidos se muestran en la figura 4, de la cual se concluye que no hay cambios importantes con relación al espesor disuelto para disoluciones que duren 1 hora o más, pero se observa que se podrían disminuir los tiempos de disolución a 30 minutos dando resultados también aceptables.

Todas las experiencias descriptas se realizaron utilizando, como ya se mencionó, un volumen de solución disolvedora correspondiente a 30 ml por cm² de superficie de lámina. Con la idea de poder minimizar los volúmenes, dada la posible aplicación de este proceso de disolución a la producción de ⁹⁹Mo, se realizaron una serie de experiencias donde, con duración de 1 h., manteniendo la temperatura a 70°C y partiendo de [NaClO] 0,23 M y de [NaOH] 0,31M, se probaron diferentes volúmenes de solución disolvedora por unidad de superficie de lámina; los resultados obtenidos se los

muestra en la figura 5. En la misma se observan resultados satisfactorios disminuyendo el volumen hasta una relación de 15 ml de solución disolvedora por cm² de superficie de lámina.

CONCLUSIONES

↪ Considerando que el objetivo a alcanzar es la disolución de una lámina de uranio metálico en medio básico cuyo espesor será del orden de 150 μm, los resultados logrados se consideran muy satisfactorios.

↪ La disolución de uranio metálico en medio básico utilizando NaClO aportó resultados positivos en las condiciones ensayadas (espesor disuelto máximo entre 260 y 300 μm), y superiores a los valores encontrados en la bibliografía para disoluciones con H₂O₂ y NaOH (espesor disuelto máximo < 100 μm).

↪ Las mejores condiciones encontradas para su posible aplicación a la producción de ⁹⁹Mo son las siguientes:

- Concentraciones de NaClO 0,23 M y 0,20 M con concentraciones de NaOH 0,31 M y 0,27 M respectivamente.
- Temperatura de 70°C.
- Volumen de 15 ml de solución por cm² de superficie de lámina
- Duración de media hora.

↪ El único gas desprendido como producto de la disolución del uranio metálico en las condiciones indicadas es hidrógeno.

↪ El ataque del uranio por NaClO en medio básico da como producto final un precipitado de pequeños cristales de diuranato de sodio (Na₂U₂O₇).

↪ A fin de optimizar el proceso, como continuación de las experiencias realizadas, se estudiará la cinética de la reacción.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al Lic. Daniel Hermida (Comisión Nacional de Energía Atómica-Centro Atómico Constituyentes) por la realización de los análisis por difracción de rayos X sobre los precipitados de uranio.

REFERENCIAS

1. "Management of Radioactive Waste from ⁹⁹Mo Production", *IAEA-TECDOC-1051*, Viena, 1998.
2. "Fission Molybdenum for Medical Use", *IAEA-TECDOC-515*, Viena, 1989.
3. Vandegrift, G. F.; Landsberger, S.; Suripto, A.; et. al. "Converting Targets and Processes for Fission-Product ⁹⁹Mo from High- to Low-Enriched Uranium". *Chapter for IAEA-TECDOC*, 1997.

4. Marqués, R. O.; Manzini, A.; Cristini, P. R.; et.al., “Producción rutinaria de ^{99}Mo a partir de productos de fisión”. *XIX Reunion Anual, Jornadas sobre radioisotopos y radiaciones*, AATN, Buenos Aires, 1991.
5. Dong, D.; Amini, S.; et. al., “Processing of LEU targets for ^{99}Mo production – dissolution of metal foil targets by alkaline hydrogen peroxide”. *International Meeting on RERTR*, Paris, 1995.
6. Snelgrove, J. L.; Wu, D.; Surtipito, A.; et. al. “Development and processing of LEU targets for ^{99}Mo production – overview of the ANL program”. *International Meeting on RERTR*, Paris, 1995.
7. Wu, D.; Chem, L.; et. al. “Progress in alkaline peroxide dissolution of Low-enriched uranium metal and Silicide targets”. *International Meeting on RERTR*, Seoul, Korea, 1996.

FIGURAS

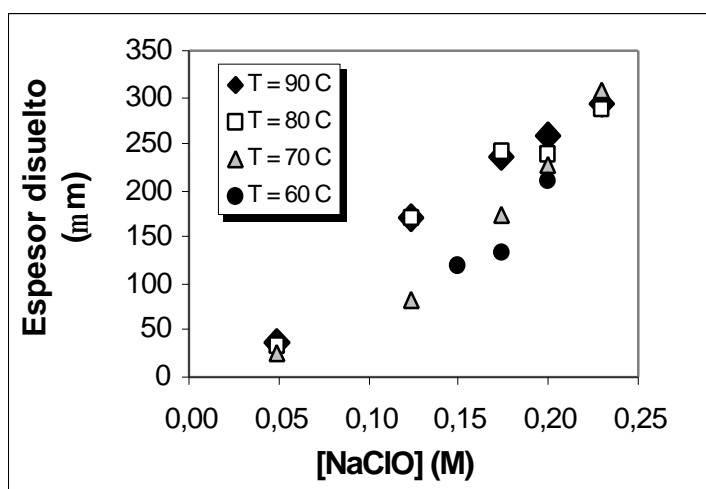


Figura 1: Variación del espesor disuelto con la concentración de NaClO , para distintas temperaturas, con $[\text{NaOH}]$ 0,31M, durante 1 h. y con un volumen total de 30 ml/cm².

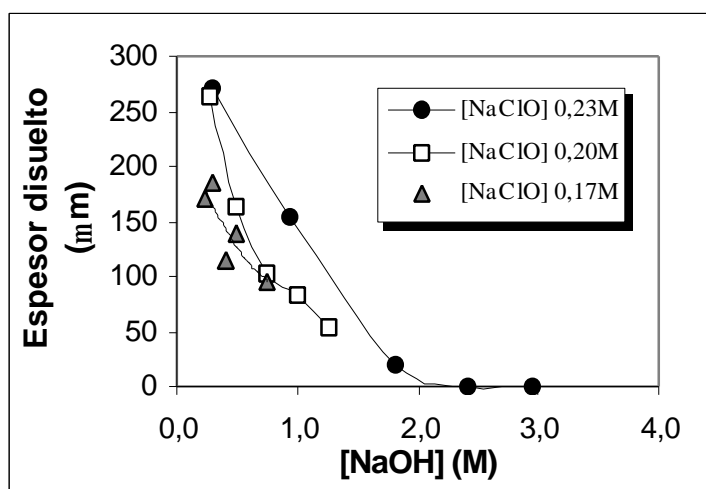


Figura 2: Variación del espesor disuelto con la concentración de NaOH , a distintas concentraciones de NaClO , durante 1 h., a 70°C y un volumen total de 30 ml/cm².

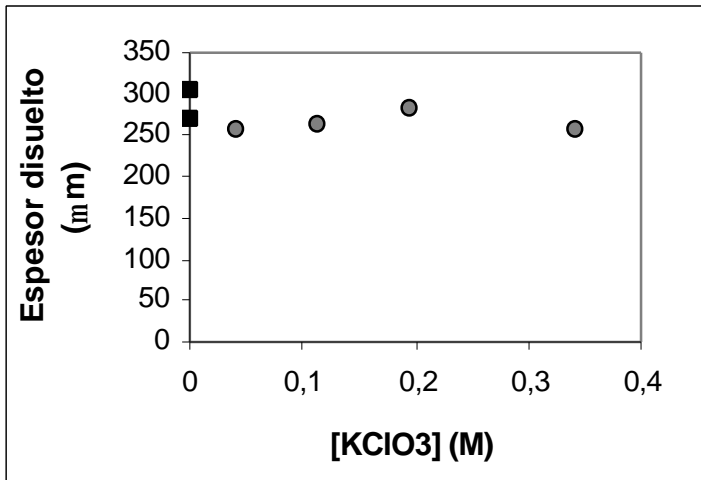


Figura 3: Variación del espesor disuelto con la concentración de KClO_3 , para $[\text{NaClO}]$ 0,23M y $[\text{NaOH}]$ 0,31M, a 70°C , durante 1 h. y un volumen total de 30 ml/cm^2 .

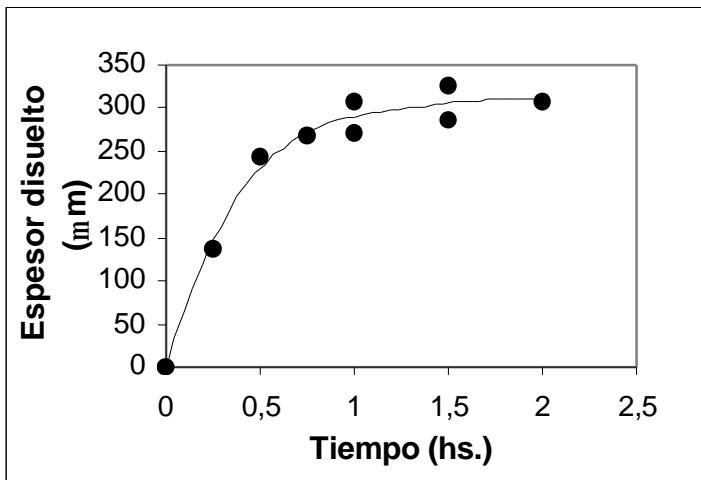


Figura 4: Variación del espesor disuelto con el tiempo de disolución, para $[\text{NaClO}]$ 0,23M y $[\text{NaOH}]$ 0,31M, a 70°C y un volumen total de 30 ml/cm^2 .

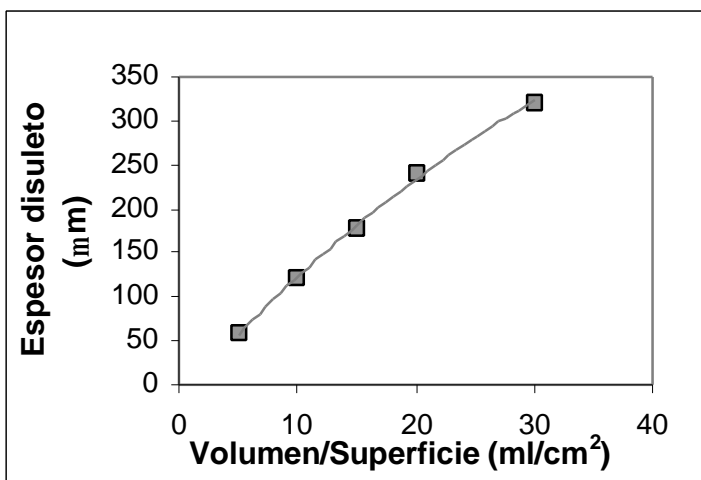


Figura 5: Variación del espesor disuelto con el volumen de solución disolvedora por unidad de superficie de lámina, para $[\text{NaClO}]$ 0,23M y $[\text{NaOH}]$ 0,31M, a 70°C , durante 1 h.