

Lignitos uraníferos de Calaf: Estudio cinético de lixiviación en medio bicarbonatado

Uraniferous lignites from Calaf: Kinetic study of lixiviation in bicarbonate medium

R. Grau i Girona

Pla de Bages, 6 1º. 08303 Mataró

ABSTRACT

Humic acids contained in lignites have high capacity to link with uranyl ion and other heavy metals. The aim of this paper is to study the uranyl-lignite link and the determination of the functional groups which participate in it. For that, the complexation of uranium with sodium bicarbonate have been studied and the kinetic equation of the system obtained. Later, through IR spectroscopy the functional groups participating in the link with the uranyl ion have also been obtained.

Key words: Lignites, humic acids, kinetics.

*Geogaceta, 21 (1997), 127-130
ISSN: 0213683X*

Introducción

El presente estudio centra su interés sobre los lignitos uraníferos de la zona de Calaf. Los lignitos son materiales que, debido a su composición y estructura química, forman complejos estables con diferentes metales, entre ellos, el uranio. Según diferentes autores (Nininger Rafalski, Manskaya), la incorporación de uranio a la materia carbonosa tiene lugar por contacto de ésta con disoluciones mineralizantes de uranio en la forma de $[UO_2(CO_3)_3]^{4-}$ que es muy soluble en intervalos de pH entre 2 y 8. Una vez el ión uranilo $[UO_2]^{2+}$, entra en contacto con el lignito (más en concreto, como puso de manifiesto Szalay, con los ácidos húmicos contenidos en éste), se produce una reducción a UO_2 , y una formación de complejos orgánicos estables, probablemente humatos de uranilo. Es evidente, pues, el interés de estos materiales como complejantes de metales pesados, en problemas de contaminación de suelos, en inmovilización de residuos pesados, como barrera en localización de residuos radiactivos.

El presente trabajo pretende en una primera fase, estudiar una cinética de lixiviación de lignitos uraníferos en medio perclorato de sodio-bicarbonato de sodio y en una segunda fase estudiar los mecanismos de unión del ión uranilo con los ácidos húmicos, y po-

ner en evidencia los grupos funcionales del ácido húmico, responsables del enlace con el uranio.

Marco Geológico-Localización de las muestras

En la formación continental de edad oligocena que rellena la cuenca de Calaf (Barcelona) se hallan intercalados varios niveles de lignito que han sido detalladamente estudiados por Martín, García Rossell y Martín Calvo (1974).

La cuenca continental de Calaf se halla situada en la parte oriental de la Depresión Terciaria del Ebro. Gran parte de la cuenca está rellena con sedimentos del Sannoissense representado por la Formación complejo lacustre de Sanahuja y por la Formación calizas de Tárrega, ambas con intercalaciones lignitíferas en la zona de Calaf, detectándose con un contador Geiger la zona donde había presencia de lignitos ricos en uranio. El estrato donde se recogieron las muestras consta de una parte superior donde aparece la primera capa de arcilla carbonosa por encima de la cual comienza una zona dominada por arcillas y margas rojas con algunas areniscas y calizas micríticas. Intercalados en las arcillas hay dos niveles de lignito. Las muestras corresponden a los dos niveles. El contenido medio de las muestras de uranio es de 1,85 %.

Ecuación cinética del sistema

Para proceder a determinar la ecuación cinética del sistema lignito-uranífero-perclorato de sodio - bicarbonato de sodio en primer lugar determinaremos los órdenes de reacción. Para lo cual se han realizado dos series de experimentos en los cuales se mantiene constante la concentración de lignito y se varían las concentraciones de bicarbonato de sodio y de perclorato de sodio (las muestras se trataron con ácido nítrico y se determinó el contenido de uranio por fluorescencia). Una vez se han determinado las tablas de concentración / tiempo se procede a determinar la velocidad inicial para cada experimento.

Para determinar la velocidad inicial, ajustamos mediante un programa informático (Simulab) unas curvas polinómicas que establecen una relación entre la concentración y el tiempo en la forma:

$$[C] = at^6 + bt^5 + ct^4 + dt^3 + et^2 + ft + g$$

La derivada del polinomio respecto al tiempo, y la condición de $t = 0$ para el instante inicial determinará la velocidad inicial.

$$\frac{d[C]}{dt} = v_0$$

Manteniendo constante la concen-

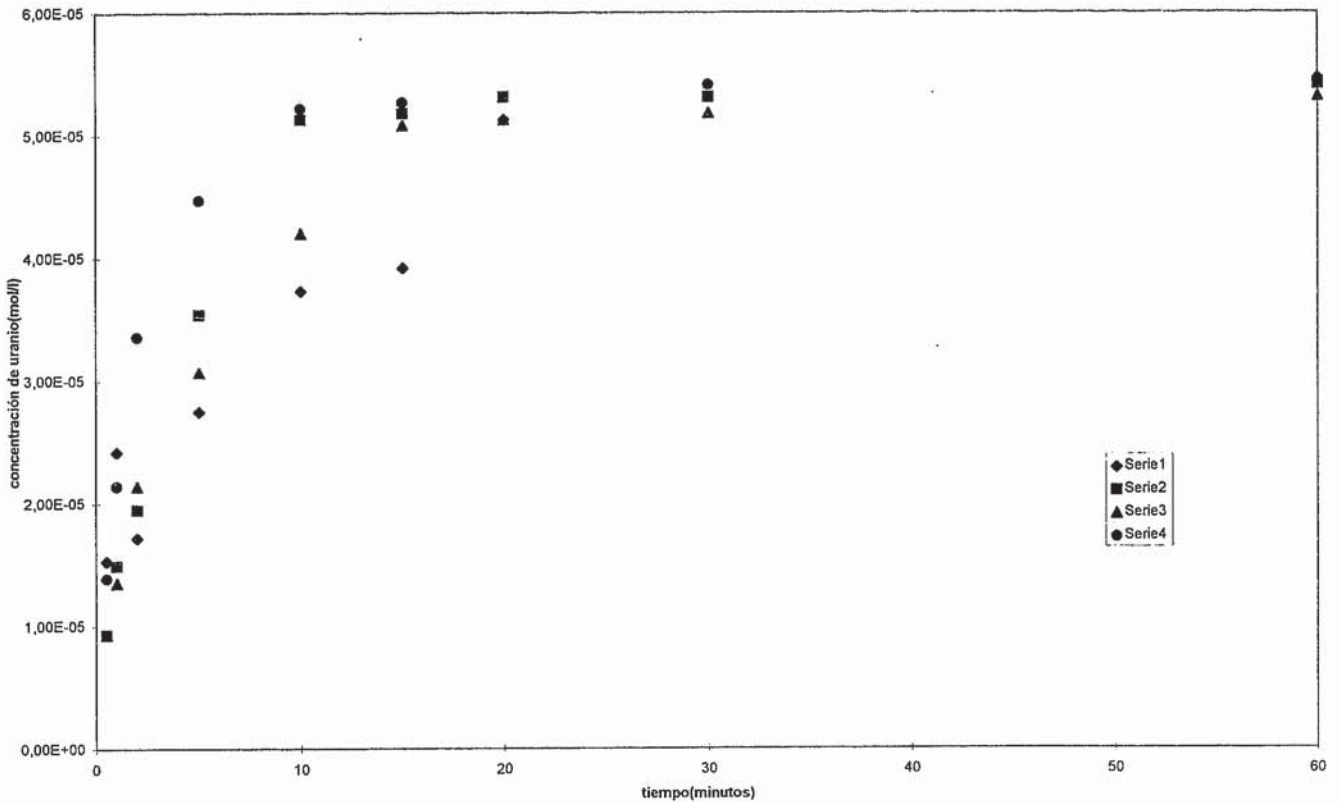


Fig. 1.- El Uranio es rápidamente complejoado para cualquiera de las cuatro concentraciones de bicarbonato de sodio. El complejo del ión uranilo con el anión carbonato es muy estable.

Fig. 1.- Uranian is rapidly complexed in any of de four sodicum bicarbonate concetrations employed. The uranil-carbonate complex is very stable.

tración de uno de los reactivos con respecto el tiempo, y representando el $\ln V_0$ con respecto el $\ln C$ del otro reactivo obtenemos el orden de reacción .

Se realizó una serie de experimentos manteniendo constante la concentración de perclorato de sodio (0.1 M) y lignito (0.0103 g) y variando la concentración de bicarbonato de sodio para determinar la concentración de uranio en función del tiempo y ajustar un polinomio a la curva experimental. Los puntos experimentales se muestran en la figura 1.

Serie 1:0.02M ; Serie 2:0.05M ; Serie 3:0.1M ;Serie 4:0.15 M.

NaHCO₃ Polinomio ajustado

$$0.02M[C] = -1.077E-11t^5 + 1.176E-9t^4 - 3.863E-8t^3 + 4.191E-7t^2 + 2.549E-7t + 3.330E-5$$

$$0.05 M[C] = -6.726E-13t^6 + 8.357E-11t^5 - 3.509E-9t^4 + 6.233E-8t^3 - 4.617E-7t^2 + 1.333E-6t + 5.140E-5$$

$$0.1M[C] = -3.193E-12t^6 + 4.166E-10t^5 - 1.900E-8t^4 + 3.842E-7t^3 - 3.468E-6t^2 + 1.298E-5t + 3.890E-5$$

$$0.15 M [C] = -2.016E-12t^6 + 2.670E-10t^5 - 1.245E-8t^4 + 2.599E-7t^3 - 2.432E-6t^2 + 9.092E-6t + 2.804E-5$$

También se realizó un ajuste del polinomio a la curva experimental, manteniendo constante la concentración de bicarbonato de sodio (0.1 M) y lignito (0.0103 g) y variando la concentración de perclorato de sodio. Los puntos experimentales se muestran en la figura 2.

Serie 1:0.02M ; Serie 2:0.05M ; Serie 3:0.1M ;Serie 4:0.15 M.

NaClO₄ Polinomio Ajustado

$$0.02 M [C] = -2.190E-13t^5 + 4.901E-11t^4 - 2.612E-9t^3 - 6.278E-9t^2 + 2.722E-6t + 1.324E-5$$

$$0.05 M [C] = 9.941E-13t^6 - 1.272E-10t^5 + 5.526E-9t^4 - 9.647E-8t^3 + 4.230E-7t^2 + 5.360E-6t + 7.718E-6$$

$$0.1 M [C] = -1.70E-12t^6 + 2.194E-10t^5 - 9.868E-9t^4 + 1.997E-7t^3 - 1.987E-6t^2 + 1.148E-5t + 4.139E-6$$

$$0.15 M [C] = -1.487E-12t^6 + 2.026E-10t^5 - 1.00E-8t^4 + 2.346E-7t^3 - 2.824E-$$

$$6^2 + 1.732E-5t + 6.732E-6.$$

Determinación de los órdenes de reacción

Para determinar los órdenes de reacción, representamos en primer lugar las concentraciones variables de perclorato de sodio frente al logaritmo neperiano de la velocidad inicial manteniendo constante la concentración de bicarbonato de sodio. Si tenemos en cuenta la expresión general de la ecuación cinética ;

$v = K \cdot [NaClO_4]^a \cdot [NaHCO_3]^b$
 el término que muestra la concentración de bicarbonato de sodio, es constante pues lo es su concentración. Si lo englobamos como una constante:

$\ln v = \ln K' + a \ln [NaClO_4]$
 representando gráficamente esta ecuación, obtenemos el valor de la pendiente que es de:

a = 1,39 coeficiente de regresión ; 0,92

De la misma manera procedemos para determinar el orden de reacción respecto el bicarbonato de sodio. El término de la concentración de perclorato de sodio es constante, con lo cual si representamos el logaritmo neperiano de

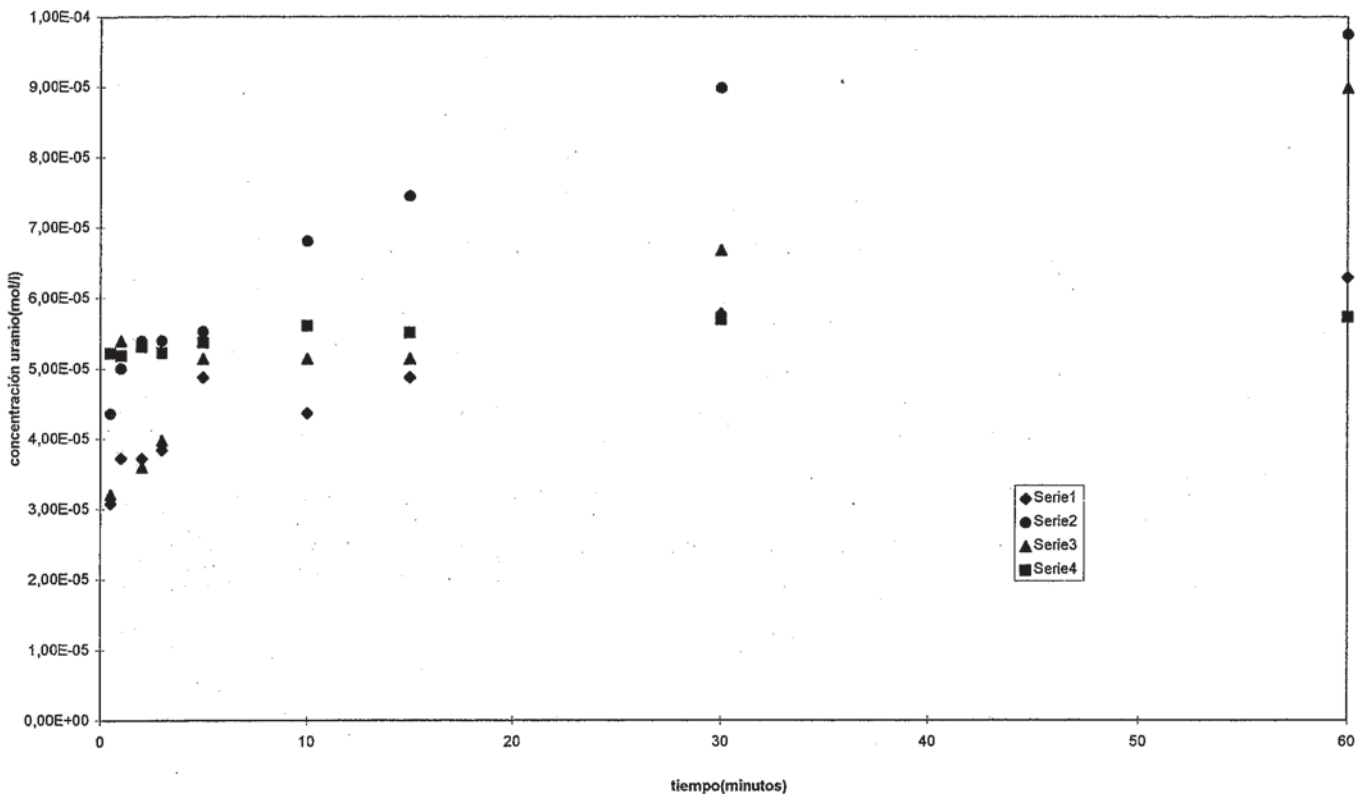


Fig. 2.- Se observa que a medida que incrementamos la fuerza iónica (concentración de perclorato de sodio) la concentración de uranio complejada por el carbonato aumenta.

Fig. 2.- With increasing ionic strength (sodium perchlorate concentration) the amount of carbonate complexed uranium grows.

la velocidad en función de la concentración de bicarbonato obtenemos el correspondiente orden de reacción, de acuerdo con la ecuación :

$$\ln v = \ln K'' + b \ln [\text{Na HCO}_3]$$

b = 2,04 coeficiente de regresión = **0,991**

De forma que la ecuación cinética queda en la forma:

$$V = K [\text{NaClO}_4]^{1,4} [\text{NaHCO}_3]^2$$

Determinación de la constante cinética y la energía de activación

Para determinar la constante cinética se han realizado una serie de tres experimentos a diferentes temperaturas. A partir de la representación del logaritmo neperiano de las velocidades iniciales frente al inverso de las temperaturas absolutas (manteniendo constante las concentraciones de perclorato de sodio y de bicarbonato de sodio), obtenemos una pendiente que permite el cálculo de la energía de activación. Para poder determinar el valor de las velocidades iniciales, recurrimos al programa « SIMULAB » que permite la obtención de un polinomio que reproduce la gráfica experimental de la

concentración en función del tiempo.

Para calcular el valor de la energía de activación, podemos partir de la ecuación cinética

$$V = K . [\text{NaClO}_4]^{1,4} . [\text{NaHCO}_3]^2$$

Para un valor constante de la concentración de perclorato de sodio y de la concentración de bicarbonato de sodio, los dos últimos factores de la expresión son constantes. La constante cinética K la podemos desglosar en los siguientes factores:

$$K = K_0 . e^{-E/R.T}$$

Donde K_0 corresponde al prefactor de Arrhenius y E corresponde a la energía de activación de la reacción . Teniendo en cuenta las velocidades iniciales:

$$V_0 = K_0 . e^{-E/R.T} . [\text{NaClO}_4]^{1,4} . [\text{NaHCO}_3]^2$$

Aplicando logaritmos neperianos a ambos términos de la expresión:

$$\ln V_0 = \frac{-E}{R} \cdot \frac{1}{T} + K''$$

$$\ln V = 1162,57 \cdot \frac{1}{T} - 17,38$$

con un coeficiente de regresión de 0,899. El valor de la energía de activación corresponde a -9660,95 J/mol. De esta manera la ecuación adopta la forma:

$$V = 7,111.10^{-5} . e^{-9660,95/RT} . [\text{NaClO}_4]^{1,4} . [\text{NaHCO}_3]^2$$

Estudio del enlace lignito-uranio

La presente parte del trabajo tiene como objeto determinar los grupos funcionales que establecen enlace con el uranio. Los metales tienen dos formas de enlazar con la materia húmica:

Desde el punto de vista iónico: Forman enlace con los metales alcalinos (Na^+, K^+). Reaccionan preferentemente con los ácidos carboxílicos formando carboxilatos; con los fenoles pueden formar fenoxisales. Con el nitrógeno y el oxígeno pueden formar compuestos de coordinación. En la clorofila, el Mg es coordinado en un anillo tetrapirrólico.

Desde el punto de vista covalente: Forman el enlace los metales pesados y los metales de transición. Al ser un enlace covalente, el metal contribuye con electrones al enlace. Debido a la

gran cantidad de grupos funcionales que tiene la estructura húmica, es posible una gran variedad de interacciones (N, O, ...). Diferentes estudios se han llevado a cabo para la determinación del enlace de los metales con el ácido húmico. Concretamente la quelación del cobre ha sido observada espectroscópicamente, pero no se ha propuesto un mecanismo. Se postulan dos puntos de enlace: con el grupo ftalato y con el grupo salicilato. Referente al uranio no hay un mecanismo propuesto.

Esta parte del trabajo pretende determinar las funciones orgánicas que participan en la quelación del ión uranilo. Para ello se ha utilizado la espectroscopia IR en medio líquido. Previamente se han realizado una serie de blancos con disoluciones de bicarbonato y de lignito en medio acuoso. Se han preparado diferentes disoluciones conteniendo concentraciones crecientes de bicarbonato de sodio y cantidades fijas de lignito uranífero. De cada disolución se practicó un espectro IR. Los resulta-

dos muestran una serie de bandas a 1016 cm^{-1} y a 1360 cm^{-1} que se intensifican con la concentración de bicarbonato, y por tanto con la concentración de uranio complejoado. Estas bandas pueden aportar información sobre los puntos de enlace del ión uranilo. Por la posición en el espectro, estas bandas están relacionadas con la formación de ésteres cíclicos en la molécula de ácido húmico, con lo cual cobra interés la hipótesis del enlace del ión uranilo con el grupo salicilato.

Agradecimientos

Al Dr. Josep Maria Mata por las facilidades prestadas en la detección y la localización de las muestras y en la dirección del trabajo. Al Dr. Joan de Pablo y su equipo por las facilidades dadas para la realización de los análisis de uranio presentes en la muestra. Al Dr. Xavier Las Heras por su orientación en la interpretación y evaluación de los espectros IR.

Referencias

- Grunner, J.N. (1956): *Econ. Geol.*, 51: 495-529.
- Inglés, M. y Vaquer, R. (1976): Univ. Barcelona. *Distribución de uranio en sedimentos no carbonosos de la cuenca de Calaf.*
- Livens., F. (1990): *Chemical Reactions of Metals with Humic Material.* Cumbria UK
- Manskaya y Drozdova (1968): *Geochemistry of organic substance.* International Series of Monograph in Earth Science, 28 Pergamon Pres.
- Martín, A. y García Rossell, L. (1971): *Bol. Geol. Min.*, 82, 62-69.
- Martín Calvo, M. (1974): *Bol. Geol. Min.*, 85: 561-581.
- Rafasly, R.P. (1958): *Estudio experimental de las condiciones de transporte y deposición del uranio por las soluciones hidrotermales,* ONU.
- Szalay (1957): *The Role of humus in the geochemical, enrichment of U in coal and other bioliths.*