

## Tesis de Posgrado

# Estudio del control de la etapa de reducción del uranio (VI), en el proceso industrial del fosfato de uranio (IV)

Blay, Jorge Alberto

1960

Tesis presentada para obtener el grado de Doctor en Ciencias Químicas de la Universidad de Buenos Aires

Este documento forma parte de la colección de tesis doctorales y de maestría de la Biblioteca Central Dr. Luis Federico Leloir, disponible en [digital.bl.fcen.uba.ar](http://digital.bl.fcen.uba.ar). Su utilización debe ser acompañada por la cita bibliográfica con reconocimiento de la fuente.

This document is part of the doctoral theses collection of the Central Library Dr. Luis Federico Leloir, available in [digital.bl.fcen.uba.ar](http://digital.bl.fcen.uba.ar). It should be used accompanied by the corresponding citation acknowledging the source.

**Cita tipo APA:**

Blay, Jorge Alberto. (1960). Estudio del control de la etapa de reducción del uranio (VI), en el proceso industrial del fosfato de uranio (IV). Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. [http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis\\_1042\\_Blay.pdf](http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_1042_Blay.pdf)

**Cita tipo Chicago:**

Blay, Jorge Alberto. "Estudio del control de la etapa de reducción del uranio (VI), en el proceso industrial del fosfato de uranio (IV)". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1960. [http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis\\_1042\\_Blay.pdf](http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_1042_Blay.pdf)

**EXACTAS** UBA

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales



**UBA**

Universidad de Buenos Aires

UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES  
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES

---

ESTUDIO DEL CONTROL DE LA ETAPA DE REDUCCION  
DEL URANIO (VI), EN EL PROCESO INDUSTRIAL DEL  
FOSFATO DE URANIO (IV).

---

JORGE ALBERTO BLAY

---

TESIS PRESENTADA PARA OPTAR AL TITULO  
DE DOCTOR EN QUIMICA  
ESPECIALIDAD TECNOLOGICA

---

AÑO 1960

---

**TESIS: 1042**

---

7.19.3

UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES  
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES

---

ESTUDIO DEL CONTROL DE LA ETAPA DE REDUCCION  
DEL URANIO(VI), EN EL PROCESO INDUSTRIAL DEL  
FOSFATO DE URANIO(IV).

---

JORGE ALBERTO BLAY

---

RESUMEN DE TESIS PRESENTADO PARA  
OPTAR AL TITULO DE DOCTOR EN QUIMICA  
ESPECIALIDAD TECNOLOGICA

---

AÑO 1960

*Res de Tesis:*

1072

7.19.2

# FOYBIA

RESUMEN

El proceso industrial para la obtención de uranio a partir de minerales, fundado en la separación selectiva de aquél por insolubilización como fosfato de uranio(IV) exige, para la obtención de altos rendimientos de precipitación, el control analítico de la reducción del uranio (previa a su insolubilización) para determinar con exactitud el punto final de la misma.

Se ha logrado la solución de este problema, desarrollando un método de control por resinas de intercambio que, aplicado sucesivamente durante el proceso de la reducción, permite la determinación cuantitativa tanto del uranio total contenido, como la del uranio reducido. Esto ha sido posible por el logro de la separación cuantitativa del uranio(VI) del conjunto formado por el uranio(IV) y el resto de los elementos normalmente presentes en los líquidos de extracción sometidos a tratamiento en la planta industrial. Para ello, se utilizó una resina de intercambio del tipo catiónico fuerte (Dowex 50W-X8) que retiene inicialmente la totalidad de los cationes contenidos en una muestra, lo cual permite a continuación, gracias al empleo de un eluyente apropiado (una mezcla de ácido sulfúrico 0,2 N - ácido fosfórico 0,25 M) la elución exclusiva del uranio(VI), el cual se determina colorimétricamente en el líquido eluido.

Los estudios realizados han conducido a la separación de uranio(VI), del hierro(II) y (III)(hasta 350 mg.), del vanadio(III) y (IV) (hasta 10 mg.) y del cobre(II)(hasta 100 mg.) los cuales quedan retenidos en la resina de intercambio. Una pequeña cantidad del uranio(IV) aparece en el eluido (0,75 mg.) pero por haberse comprobado su no dependencia de la cantidad total fijada, puede efectuarse su deducción de los datos de uranio(VI) obtenidos. El molibdeno se fija muy poco en la resina, y es eliminado en un 90% con el agua madre de fijación de la muestra, apareciendo el resto junto con el uranio(VI) eluido, pero esto no es inconveniente.

# F. E. V. N. A.

determinación de uranio con peróxido. El vanadio(V) se eluye antes que el uranio(VI), y aunque su curva de elución se superpone levemente con la del uranio(VI) el inconveniente se obvia reduciendo el vanadio a tetravalente(que queda fijado) por medio del agregado de hierro(II) a la muestra original.

La aplicación del método de control desarrollado a una serie de líquidos de extracción naturales conteniendo además de los elementos estudiados, sílice, calcio, aluminio, magnesio, manganeso, plomo, arsénico y torio en cantidades entre 0,1 y 1 g/l. no presentó dificultades.

Los datos analíticos se obtienen, en la determinación del porcentaje de uranio reducido, con un error de  $\pm 0,5$  unidades por ciento, y en la del uranio total con un error de  $\pm 2$  %, empleando entre  $1\frac{1}{2}$  y 2 horas, según el volumen de la muestra analizada.

Se ha establecido además, que, para lograr un rendimiento de precipitación del uranio como fosfato en la planta industrial no inferior a 98 %, debe alcanzarse como mínimo un 99,5 % de reducción, siendo el tiempo óptimo de maduración del precipitado de 3 horas.

Accesoriamente, para alcanzar los resultados anteriormente expuestos, se resolvió el problema de la obtención de soluciones puras de uranio(IV) libres de uranio(III) y (VI) por reducción electrolytica y medición de potencial de cátodo, y de soluciones puras de hierro(II) libres de hierro(III) por reducción con amalgama líquida, lo que permitió el estudio del comportamiento de estos elementos en la resina de intercambio catiónica utilizada. Igualmente, se estudió la adaptación de los métodos de determinación colorimétrica del uranio mediante el peróxido y el tiocianato, a muestras conteniendo hasta 1.5 g. de ácido fosfórico y 1,2 g. de ácido sulfúrico.

---



AGRADECIMIENTOS

Debo agradecer en primer lugar, al Dr. Reinaldo Vanossi, bajo cuyo asesoramiento se realizó el presente trabajo, por las múltiples indicaciones brindadas a lo largo del mismo, sus acertados consejos y su paciencia en lo que se refiere a mi redacción.

En igual forma, dejo expreso mi reconocimiento al Dr. Antonio Suñer, por su guía en mis primeros pasos por el mundo de las resinas, al Dr. Rogelio Rodríguez cuya experiencia en el método del fosfato fué de invalorable ayuda, y a todos aquellos compañeros de trabajo que contribuyeron en alguna forma con su experiencia o sus conocimientos.

Asimismo, me complazco en agradecer a la Catedra de Química Industrial de esta Facultad y a la Comisión Nacional de Energía Atómica, que posibilitaron la realización de este trabajo.

---

## INDICE

	página
I- INTRODUCCION .....	1
II- PLAN DE TRABAJO.....	6
III- INSTRUMENTAL Y REACTIVOS.....	8
IV- METODOS ANALITICOS EMPLEADOS.....	21
A- DETERMINACION DE U(VI) POR EL METODO DEL PEROXIDO	21
B- DETERMINACION DE U(VI) POR EL METODO DEL TIOCIANATO	24
C- DETERMINACION DE Fe(II) Y (III) EN PRESENCIA DE URANIO.....	26
D- DETERMINACION DE U(VI) EN PRESENCIA DE U(IV) Y Fe(II).....	27
E- DETERMINACION DE VANADIO.....	28
F- DETERMINACION DE MOLIBDENO.....	28
V- ESTUDIO DE LA COPRECIPITACION DE U(VI) EN EL PROCE- SO INDUSTRIAL.....	29
VI- APLICACION DE RESINAS DE INTERCAMBIO AL CONTROL DE LA REDUCCION DEL URANIO EN EL PROCESO INDUSTRIAL....	33
A- FIJACION DE LA MUESTRA EN LA RESINA.....	33
B- LAVADO.....	35
C- ELUCION.....	35
D- PUESTA A PUNTO DE LA SEPARACION DEL U(VI).....	39
E- TECNICA DE TRABAJO ADOPTADA.....	54
F- APLICACION A LIQUIDOS DE EXTRACCION NATURALES Y DE LA PLANTA INDUSTRIAL.....	57
VII- CONCLUSIONES.....	61
VIII-BIBLIOGRAFIA.....	63

## I - INTRODUCCION

Entre los diversos objetivos que se fijó la Comisión Nacional de Energía Atómica, a poco de creada en nuestro país, se hallaba la obtención de concentrados de uranio obtenidos de yacimientos recientemente explorados, algunos de ellos con un tenor de óxido de uranio ( $U_3O_8$ ) suficientemente elevado como para que su explotación inmediata resultase ventajosa. Entre éstos, el situado en Cerro Huelmul, Malargüe, Mendoza, aparecía por su tonelaje, su concentración en material activo, su contenido en cobre (que lo haría valioso también por la posibilidad de explotarlo junto con el uranio) su situación geográfica, etc., como uno de los más importantes entre los depósitos uraníferos conocidos en el país.

Con miras a su explotación, la Comisión Nacional de Energía Atómica encaró la búsqueda de un método apropiado de extracción de uranio a partir de los minerales de ese yacimiento. Los estudios emprendidos indicaron como proceso más conveniente de solubilización de los elementos valiosos, uranio y cobre, el de lixiviación con ácido sulfúrico 10 % (1).

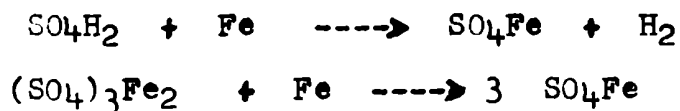
En cuanto al proceso de separación del uranio de los líquidos de lixiviación obtenidos, fué adaptado y puesto a punto en escala de laboratorio y planta piloto, el proceso de separación como fosfato de uranio (IV), (1) (2) (3) (4), que se funda en su insolubilización en medio ácido, previa reducción. Si bien la formación de fosfatos insolubles es característica de otros iones tetravalentes, ajustando cuidadosamente las condiciones del medio puede ser relativamente específica para el uranio(IV). El ion uranilo es también precipitable como fosfato, pero para que ésta sea completa debe actuar una cantidad de fosfato más del quintuple del estequiométrico y el pH no debe ser inferior a 2,5. Aparte, están los inconvenientes de que es difícil de filtrar, y que a ese pH comienza a precipitar el fosfato de hierro (III) de la solución, que impurifica el producto. El uranio (IV) sin embargo,



precipita casi totalmente como fosfato a pH 1,8 (mínima solubilidad) y el hierro presente, que ha pasado al estado divalente al reducir el sistema sólo comienza a precipitar como fosfato a pH 2,4 obteniéndose así un producto prácticamente libre de hierro. El fosfato uranoso es además fácil de filtrar y no retiene fósforo persistentemente en las posteriores etapas como ocurre con el fosfato de uranilo.

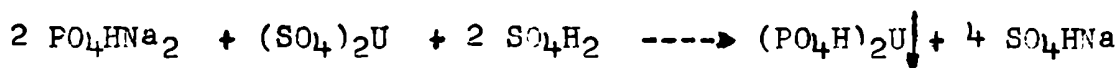
El proceso adoptado consiste fundamentalmente en lo siguiente:

Los líquidos de lixiviación son sometidos en primer término, a una cementación con fresaduras de hierro o chatarra. Aquí el cobre es desplazado de la solución, formando un depósito granular poco adherente, que se separa fácilmente de las virutas por lavado y agitación simultáneas, obteniéndose un "cobre cemento" de un 91 % de pureza. El ácido libre y las sales férricas también consumen hierro según las reacciones:



El líquido de lixiviación que sale de ésta etapa pierde la totalidad del cobre que contenía, incorpora hierro(II) sumándose al ya existente que también pasa al mismo estado de valencia y se produce además la reducción de un 10 % del uranio, no siendo posible aumentarla, puesto que la presencia de cobre elemental actúa como catalizador en la oxidación del uranio(IV) por el oxígeno del aire. Por consiguiente, después de separado aquél se hacen actuar nuevamente las virutas de hierro durante un tiempo que depende del grado de división del hierro, su pureza, la acidez del medio, la temperatura, etc., prolongándose la misma, hasta que por medidas de la fuerza electromotriz de la solución se llega a un valor empírico establecido previamente (5) (6), que por ser función de la composición y acidez de la solución que varían entre amplios límites, sólo da una idea aproximada del final de la reducción. En esta etapa se hace necesario un método de control de la reducción del uranio mas apropiado, para determinar cuándo puede considerarse terminada la operación con exactitud.

A continuación, en el líquido de lixiviación reducido se lleva a cabo la precipitación del uranio por agregado de la cantidad requerida de fosfato disódico, previo ajuste del pH al valor óptimo de precipitación (1,85). La reacción es:

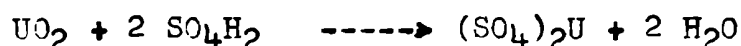


Una vez aislado el uranio en la forma indicada, se lo convierte en óxido por acción del hidróxido de sodio sólido :



Se obtiene un precipitado pardo negruzco de  $\text{UO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  y una solución que contiene todo el fosfato alcalino (aprox. 70%) y el hidróxido de sodio en exceso respecto al requerido. Estos líquidos se reutilizan y sirven después de filtrados y reajustados con más hidróxido de sodio, para una nueva precipitación.

El óxido de uranio(IV) hidratado obtenido se separa del fosfato de uranio(IV) no transformado, por agregado de ácido sulfúrico 5 %, hasta llegar a pH 2-2,5 , disolviéndose sólo el primero. Se filtra, y el precipitado vuelve al ciclo. El líquido con teniendo el sulfato uranoso formado por la reacción:



se lleva a pH 7 con hidróxido de sodio con lo que precipita nuevamente el dióxido hidratado, pero libre ésta vez de fosfato:



El óxido hidratado obtenido, una vez filtrado y secado es el producto final llamado "concentrado de uranio".

La puesta a punto de este proceso de obtención de concentrados, se efectuó hasta la escala de planta piloto, trabajando con la misma partida de mineral molido y homogeneizado, lo que brinda líquidos de lixiviación de composición prácticamente constante. Sin embargo, este no es el caso para la escala de producción en fábrica, donde la composición del mineral varía entre ciertos márgenes, según su distanciamiento de las vetas uraníferas y profundidad de las mismas, lo que provoca variaciones en la composición de los líquidos de extracción. Además, el hierro utilizado para la etapa de reducción no se encuentra siempre con el mismo

grado de división (lo que se traduce en variación de la superficie activa) ni con la misma pureza. Estos factores dan razón de porqué el tiempo requerido para completar aquella etapa no sea constante y siendo el método de control utilizado la ya mencionada medida empírica del potencial de la solución, se ha tratado de hallar un método más apropiado de control que el utilizado, siendo éste el objeto del presente trabajo.

La base del problema consiste en hallar una forma de determinar el uranio hexavalente en presencia de uranio tetravalente y otros cationes presentes en un líquido de extracción real (en particular hierro(II) que es el que se encuentra en mayor cantidad).

La búsqueda bibliográfica efectuada abarca lo citado en los últimos años en el Chemical Abstract, en el Nuclear Science Abstract desde enero de 1958 hasta el presente, y los reports desclasificados por la comisión de Energía Atómica de Estados Unidos, observándose muy pocos trabajos relativos a éste problema. En la mayoría de los casos se hallaron artículos referentes a titulaciones de mezclas de uranio (IV) y(VI) puros, con agentes reductores apropiados(sulfato de cerio(III), sulfato de cromo(III) etc.) (32)(33)(34). Sin embargo, a raíz de una publicación de la USAEC (7) se iniciaron una serie de ensayos sobre la base de la propiedad del cupferrón de precipitar en solución de ácido sulfúrico al 7%, el uranio(IV) y otros cationes, pero no el uranilo. Dichos ensayos fueron abandonados al tenerse conocimiento de que en un trabajo análogo desarrollado por Toohey y Kaufman(5) se han encontrado resultados erróneos al demostrar que el cupferrón actúa sobre el equilibrio:



desplazándolo hacia la derecha por formación de precipitados muy insolubles especialmente con U(IV) y Fe(III). En estas condiciones el Fe(II) resulta un agente reductor suficientemente poderoso como para llevar al uranio al estado tetravalente. El cupferrón modifica pues el equilibrio existente entre los iones presentes en la muestra para análisis, con el resultado de que el método

do siempre acusa más uranio tetravalente del que originariamente existía. Esto fué demostrado por dichos autores en una serie de análisis de muestras sintéticas con cantidades conocidas de uranio(IV) y (VI), dependiendo la cantidad de uranio(IV) hallado en exceso respecto del originariamente presente, del tiempo de contacto y del número de extracciones realizadas con cupferron en solución clorofórmica.

En principio, se puede admitir que todo proceso de separación análogo al mencionado, presentará dificultades como las indicadas. En consecuencia, la separación de uranio(VI) debe fundarse en un procedimiento donde no intervengan factores del tipo mencionado, y así, en virtud del trabajo publicado por Seaborg (8) en el cual se separan microcantidades de uranio(IV) y (VI) y otros productos de fisión utilizando una resina de intercambio catiónica y ácido clorhídrico 2,6 M como eluyente, se desarrolló un método de este tipo. Consiste fundamentalmente en la absorción de todos los cationes contenidos en la muestra, en el tope de una columna de resina de intercambio catiónica, seguida de la elución específica del uranio(VI) presente, dejándo fijos en la resina el resto de los iones. La determinación de la concentración del uranio hexavalente separado se efectúa colorimétricamente. Con este valor y el del uranio total, se dispone de los elementos necesarios para el cálculo del porcentaje de reducción alcanzado.

## II - PLAN DE TRABAJO

El trabajo experimental se desarrolló de acuerdo al siguiente ordenamiento:

- 1)- Se comenzó por preparar todos los reactivos necesarios estudiando, en el caso de soluciones de uranio(IV) libres de uranio(III) y (VI) y soluciones de hierro(II) libres de hierro(III), las condiciones requeridas para su obtención.
- 2)- Respecto a la resina de intercambio se eligió el tipo más conveniente y se estudió su conservación, su regeneración, los métodos para su control y las condiciones de trabajo para su aplicación.
- 3)- Se tomaron las medidas necesarias para disponer del instrumental a utilizar, proyectándolos y construyéndolos cuando no pudo disponerse de ellos, como en el caso de las columnas cromatográficas y las celdas para reducción electrolítica.
- 4)- Se recopilaron los métodos analíticos a emplear, adaptando algunos de ellos a las necesidades del momento, como en el caso del método de determinación de uranio por peróxido de hidrógeno en medio alcalino, y por tiocianato en medio acuoso. La determinación semicuantitativa de uranio(VI) en presencia de uranio(IV) y hierro(II) fué proyectada en base al mismo fenómeno de separación por intercambio iónico estudiado.
- 5)- Con todos estos elementos a disposición, se comenzó por el estudio de la etapa de reducción en el proceso industrial, para determinar si hay coprecipitación de uranio(VI) y en tal caso hasta que punto puede admitirse una reducción incompleta del mismo sin que disminuya el rendimiento en la insolubilización del uranio total.
- 6)- Una vez conocido el porcentaje de reducción mínimo ha que debe llegarse, se entró de lleno en el estudio de la aplicación de las resinas de intercambio, al problema del control de la etapa de reducción en la planta industrial. Se estudiaron las condiciones para la fijación de la muestra en la resina, el leve

para la eliminación de aniones y se encaró la búsqueda de un eluyente específico para el uranio(VI).

- 7)-Una vez hallado el eluyente se afinaron las condiciones para una separación cuantitativa, primero del uranio en sus dos estados fundamentales de valencia y del hierro(II) que es el que se encuentra en mayores cantidades en los líquidos de extracción cementados, y luego de los elementos que puedan interferir en la determinación colorimétrica del uranio(VI) separado.
- 8)-Se ajustaron también las condiciones para la determinación de uranio total en los mismos líquidos de extracción, por oxidación previa de la muestra para llevar todo el uranio al estado hexavalente.
- 9)-Estos estudios condujeron finalmente a la adopción del procedimiento óptimo para la separación y determinación del uranio(VI) y su aplicación práctica a líquidos de extracción naturales.

### III- INSTRUMENTAL Y REACTIVOS

#### INSTRUMENTAL

- 1- Potenciómetro PYE CAT. Nº 11085, a válvula para pH y mV.
- 2- Fuente de corriente continua con rectificador a selenio y salida variable de 0-50 V. y 0-10 A.
- 3- Celda para reducción electrolítica.

Se utilizaron dos tipos (Fig. 1 y 2). El compartimento catódico es un vaso de precipitado de 50 ml. y el anódico, un cilindro de vidrio de 1,8 cm. de diametro, con una placa filtrante y un tapón de agar como base. El agar embebe tanto los intersticios de la placa como su cara superior en un espesor de 2 mm. El cátodo es una chapa cuadrada de platino de un cm. de lado (Fig. 1), ó 70 g. de mercurio ocupando el fondo de la celda, con una superficie libre de 8 cm<sup>2</sup> (Fig. 2). El ánodo es en ambos casos una espiral de platino de 1 cm. de diametro hecho con alambre de 1 mm. de sección. El anolito es una solución de ácido sulfúrico 3 %- sulfato de amonio 3 % y el catolito la solución de uranio a reducir en ácido sulfúrico 1 M. La resistencia interna de la celda es de unos 80 ohms.

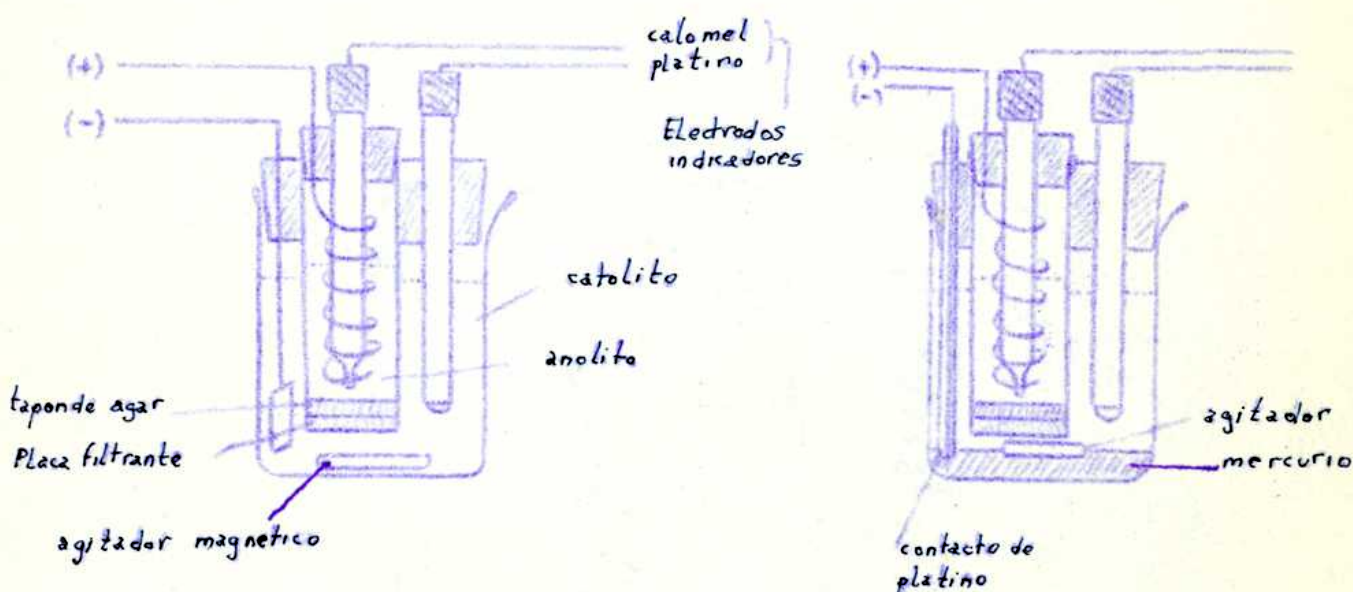


Fig. 1- Celda con cátodo de platino

Fig. 2- Celda con cátodo de mercurio.

- 4- Fotocolorímetro Hilger Spekker a filtros.
- 5- Espectrofotómetro Beckman modelo B. a prisma.

## 6- Columna cromatográfica

Se utilizaron dos tamaños con el mismo diseño (Fig. 3)

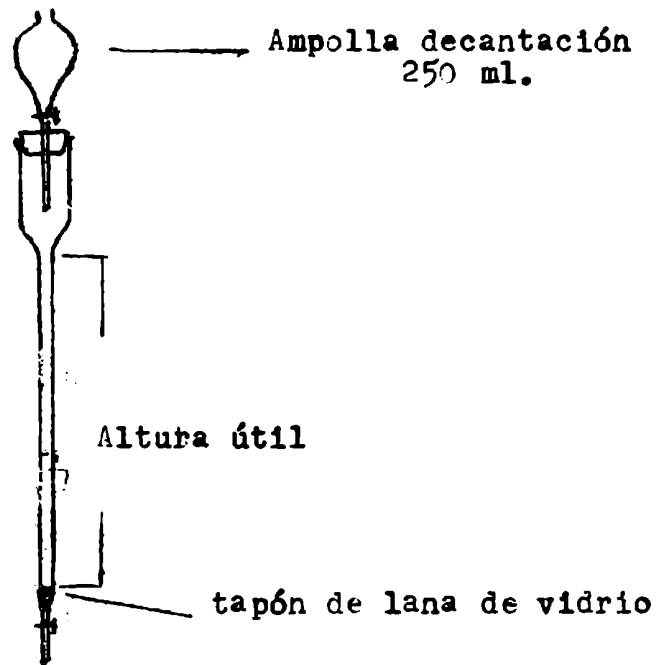


Fig. 3- Diseño de la columna cromatográfica.

Las dimensiones son:

Dimensiones	Tipo 1	Tipo 2
Altura útil	26 cm.	35 cm.
Diametro interno	0,9 cm.	1 cm.
Vol. copa superior	100 ml.	100 ml.

Para el armado de la columna de intercambio se procede así:

Agregar 20 ml. de agua destilada a la columna y luego en porciones, resina en suspensión en agua hasta formar una columna de la altura requerida, dejando escurrir el líquido durante el agregado y después, hasta que llegue justamente al tope de la resina.

Las características de los dos tipos de columna de intercambio utilizados son:

Características	Tipo 1	Tipo 2
Altura de resina	20 cm.	25 cm.
Volumen de resina húmeda	13 ml.	22,5 ml.
Volumen intersticial	7 ml.	9,5 ml.
Capacidad total	30 meq.	48 meq.
Velocidad de elución libre	5 ml/min.	3 ml/min.
Veloc. de elución adoptada	3 ml/min.	2 ml/min.



- 7- Erlenmayer de 1 litro con burbujeador para homogeinización de resina usada (Fig. 4)

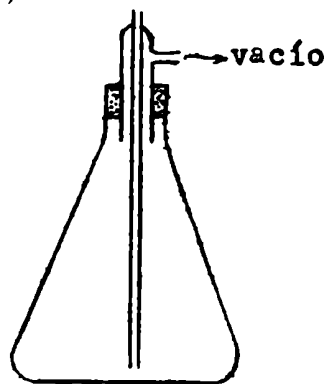


Fig. 4 - Burbujeador para tratamiento de resina

- 8- Columna de regeneración de 4 cm. de diametro y 60 cm de altura aforada en 500 ml., con tapón de lana de vidrio y llave de paso en la base, y ampolla de decantación de 1 litro en el tope (Fig. 5)



Fig. 5 - Columna para regeneración de resina usada

#### SOLUCIONES Y REACTIVOS

- 9- Solución de uranio(VI) 1 mg./ml.

Disolver 1,1792 g. de U308 patrón en 5 ml. de ácido nítrico 1:1. Agregar 2 ml. de ácido sulfúrico conc. llevar a casi sequedad y disolver en 20 ml. de agua destilada llevando luego a 1 litro en matraz aforado

- 10- Solución de uranio(VI) 20 µg/ml.

Se prepara por dilución de la solución anterior.

- 11-Solución de uranio(VI) 4 mg./ml. en ác. sulfúrico 1 N

Disolver 4,7168 g. de U308 patrón en 20 ml. de ácido

nítrico 1:1. Agregar 5 ml. de ác. sulfúrico conc., llevar a casi sequedad y disolver en 30 ml. de solución de ác. sulfúrico 1 M, diluyendo luego a 1 litro en matraz aforado, con la misma solución.

12- Solución de uranio(VI) 1 g./15 ml. en ác. sulfúrico 1 M

Disolver 19,610 g. de U<sub>308</sub> en 30 ml. de ác. nítrico conc. Agregar 10 ml. de ác. sulfúrico conc. y llevar a casi sequedad asegurándose así eliminación de nitratos. Disolver en 100 ml. de ác. sulfúrico 1 M, diluyendo luego a 250 ml. en matraz aforado con la misma solución. La concentración en uranio de esta solución está adecuada al volumen de la celda electrolítica.

13- Solución de uranio(VI) 10 mg/ml.

Disolver 11,792 g. de U<sub>308</sub> patrón en 20 ml. de ác. nítrico conc.. Agregar 7 ml. de ác. sulfúrico conc. , llevar a casi sequedad, disolver en 50 ml. de agua destilada y llevar a 1 litro en matraz aforado.

14- Solución de uranio(IV) 4 mg./ml. libre de uranio(III) y (VI) en ác. sulfúrico 1 M.

En el estudio del comportamiento del uranio(IV) en la resina de intercambio, es fundamental la ausencia de los otros estados de valencia del mismo elemento y de otros cationes.

El problema se resolvió por vía electrolítica (9).

Los primeros ensayos se efectuaron con la celda con cátodo de platino (Fig. 1) utilizando como catolito 30 ml de solución de uranio(VI) 4 mg/ml. (III- 11), y una corriente de 0,5 amp. y no más para evitar calentamiento de la solución que afectaría la integridad del tapón de agar. Se midió el potencial de la solución cada 5 min. prolongando la operación hasta potencial constante( 2½ horas). La curva obtenida (Fig. 6) no muestra un salto de potencial definido que indique ausencia de uranio(VI) La solución obtenida fué titulada por el método del dicromato con y sin aereación previa para determinar conc. en uranio(IV) y (III), y por el método del peróxido para obtener uranio total. Se obtuvieron los siguientes resultados:

Conc. inicial U total -----	4,00 mg./ml.
" final U(IV) sin aereacion-----	4,04 "
" " " con " -----	4,00 "
" " uranio total -----	3,96 "

Las diferencias entre estos valores se hallan dentro del error de los métodos analíticos empleados, deduciéndose de ellos que todo el uranio ha pasado a tetravalente, que no hay formación de uranio(III) por la coincidencia en los datos con y sin apreciación previa, y que la conc. de uranio total permaneció constante. Sin embargo, se observó que el tiempo requerido para la reducción es excepcionalmente largo, debido posiblemente a que el hidrógeno que se desprende abundantemente durante la operación se descarga con preferencia al uranio, siendo éste en realidad el elemento reductor.

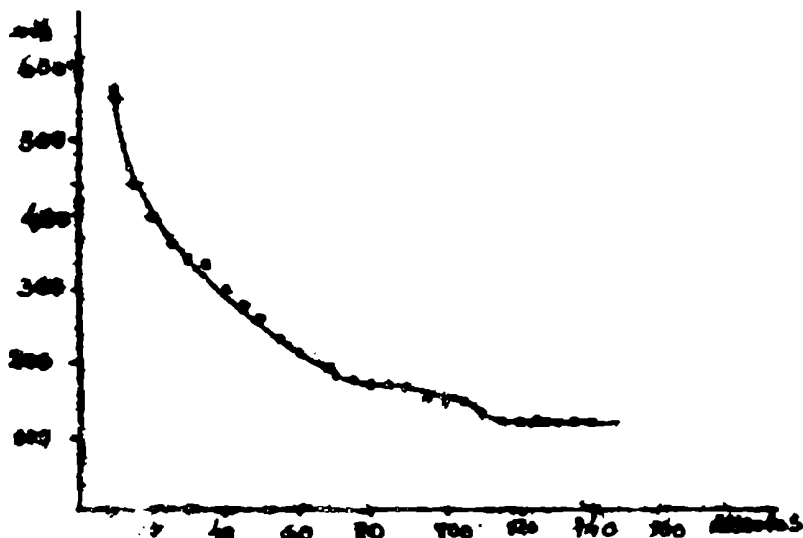


Fig. 6- Reducción de uranio en celda con cátodo de Pt.

Para salvar éstos inconvenientes se comenzó a utilizar la celda con cátodo de mercurio (Fig.2) . Se operó en las mismas condiciones pero refrigerando la celda para que la temperatura fuera estrictamente constante. Se tomaron alícuotas de 1 por vez y se titularon en microbureta con dicromato. Los resultados obtenidos fueron los siguientes:

tiempo min.	mV Pt(+)	U(IV) %	Temp. °C
0	+ 260	0	25
1	+ 240	35	-
5	- 220	100	-
10	- 500	100	-
15	- 480	100	-
20	- 490	100	-

Tanto los datos analíticos como los potenciométricos indican que la reducción del uranio a tetravalente es completa a los 5 minutos. Para afinar las condiciones, se repitió el ensayo analizando y midiendo potenciales cada minuto (Fig. 7 y 8).

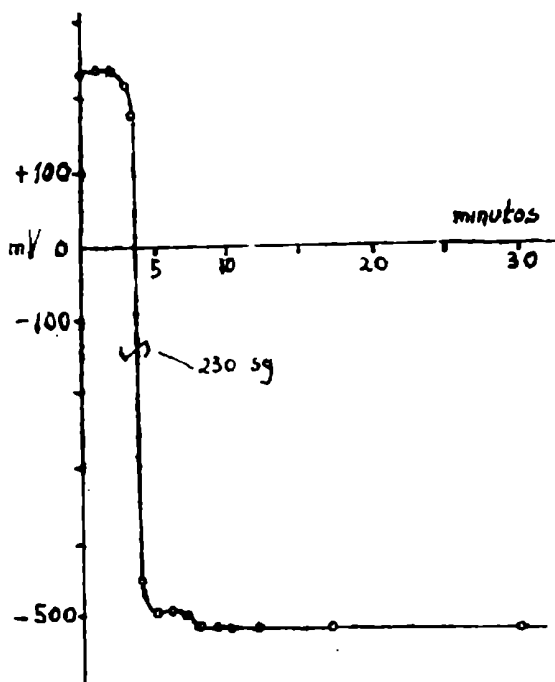


Fig. 7- Reducción de uranio en celda con cátodo de Hg

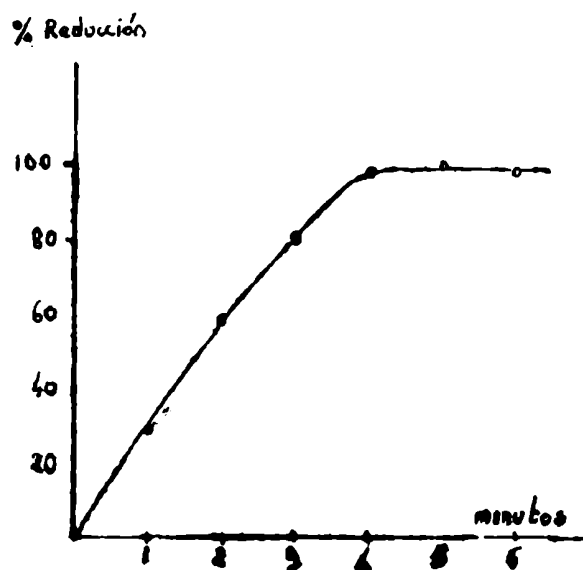
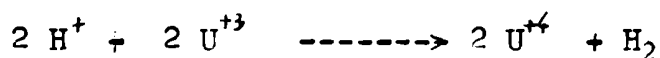


Fig. 8- Grado de reducción en función del tiempo.

En la Fig. 7 se observa que la reducción a uranio(IV) se completa a los 230 sg. en lugar de 126 (valor teórico de acuerdo a la masa de uranio presente, lo que da una eficiencia de corriente de  $126 \times 100 / 230 = 55 \%$ ). Además, después del cambio de potencial debido a la cupla U(VI)-U(IV), se observa una inflexión en la curva que puede atribuirse a la cupla U(IV)-U(III). Para comprobarlo se repitió nuevamente la experiencia tomando potenciales cada 20 sg, (Fig. 9). Aquí la eficiencia de corriente es  $126 \times 100 / 250 = 51 \%$ . La parte de la curva que correspondería a la cupla U(IV)-U(III), no se presenta como una meseta definida, alcanzándose un valor estable a los 2 minutos. Esto posiblemente se debe a la inestabilidad del U(III) que en parte se reoxida durante la reducción, sobre todo debida a la alta concentración de ión hidrógeno que, según J.J. Lingane en su obra "Electroanalytical Chemistry" pág 331 puede actuar como oxidante del uranio(III) así:



Con esta reacción actuando en sentido contrario a la electrólisis puede llegarse a un equilibrio, en el cual el U(III) se hallaría presente en un porcentaje muy bajo, lo que explicaría el hecho de que el potencial alcanzado en el equilibrio (-520 mV) no llegue al dado por tablas para la cupla U(IV)-U(III) (-920 mV). En el primer salto el valor de la cupla U(VI)-U(IV) hallado(+235 mV) concuerda aproximadamente con el dado por tablas(+ 200 mV). No se considera necesario titular uranio(III) pues el objetivo de estos ensayos, que es llevar la reducción hasta aparición de uranio(III) para asegurar completa ausencia de uranio(VI), ha sido alcanzado.

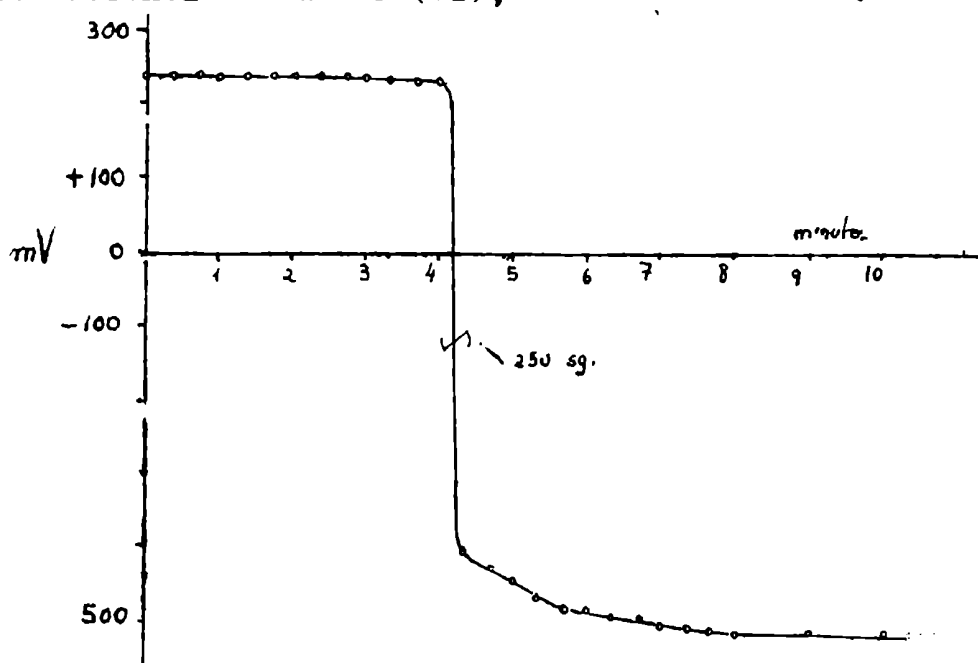


Fig. 9- Reducción de U en celda con cátodo de Hg.

Se observa además buena concordancia en el primer salto, entre la caída de potencial, el dato de titulación y el cambio de color de la solución de verde brillante a verde opaco.

Como conclusión se adopta la técnica siguiente:

Utilizar 30 ml. de la solución de U(VI) 4 mg/ml. (III- 11) como catolito, y electrolizar a una intensidad de 0,5 Amp. durante 6 minutos. Eliminar el U(III) formado, por aereación hasta que el color cambie de verde opaco a verde transparente.

15- Solución de uranio(IV) 1 g./15 ml, libre de uranio(III) y (VI) en ácido sulfúrico 1 M.

Se trabajó en las mismas condiciones que en el caso anterior, pero utilizándose como cátodo la solución de uranio(VI) concentrada III-12. Tomando potenciales cada 5 minutos se trazó la curva de reducción (Fig. 10) donde aparecen nítidamente los dos cambios de potencial debidos a las cuplas U(VI)-(IV) y U(IV)-U(III) a diferencia del caso anterior. Esto puede explicarse por la mayor estabilidad de las soluciones concentradas de uranio.

La técnica adoptada es la misma que en el caso anterior, pero prolongando la electrólisis 40 minutos.

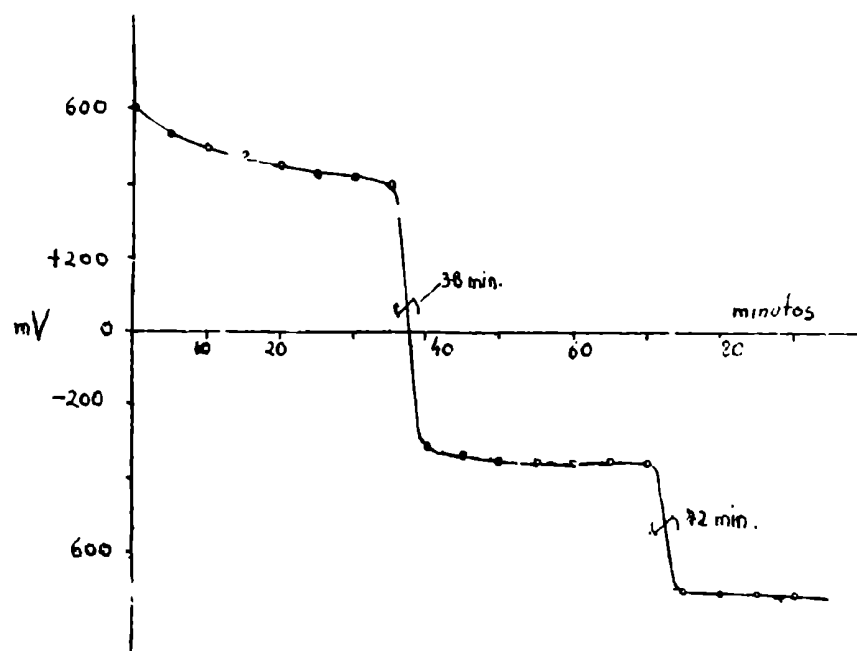


Fig. 10- Reducción de una solución concentrada de uranio con celda con cátodo de mercurio.

16- Solución de hierro(II), 35 g./l., sulfatos 1 M, pH 1.-

A 4 litros de agua destilada agregar 75 ml. de ácido sulfúrico concentrado y disolver 68,5 g. de sulfato disódico anhidro y 370 g. de sulfato de hierro(II) heptahidrato, llevando luego a 5 litros con agua destilada.

17- Solución de hierro(II) 35 g./l., sulfatos 1 M, pH 1, libre de hierro(III).

Para la obtención de esta solución no conviene la reducción electrolítica, ya que el hierro puede pasar a metal,

diéndose entodo ó en parte por amalgamación con el cátodo de mercurio. El problema se resolvió utilizando amalgama líquida de zinc (10) para eliminar los vestigios de hierro(III) contenidos en una solución de sulfato de hierro(II), con lo que la cantidad de zinc incorporada a la solución tratada resulta despreciable. Se procede como sigue:

En ampolla cilíndrica de 50 ml. con tapa, colocar 5 ml. de amalgama líquida y 20 ml. de solución de hierro(II) 35 mg/ml (III- 16). Agitar enérgicamente por 5 minutos y tomar con pipeta la alícuota requerida. Trabajando en esta forma la solución da reacción negativa de hierro(III) con tiocianato.

18- Solución de hierro(II) 10 mg/ml., en ác. sulfúrico 0,2 M

Agregar 2 ml. de ácido sulfúrico conc. a unos 800 ml. de agua destilada, y luego 49,7 g. de sulfato de hierro(II) heptahidrato.

19- Solución de agar en sulfato de amonio 10 %

Preparar 50 ml. de solución de sulfato de amonio 10 % y agregar 2 g. de agar. Calentar en baño maría agitando, hasta homogeneización. Aplicar en caliente.

20- Solución de fosfato disódico dodecahidrato 10 %.

21- Solución de carbonato de sodio 10 %

22- Solución de hidróxido de sodio 50 %

23- Peróxido de hidrógeno 100 V.

24- Solución de cloruro de estaño(II) 4 %

25- Solución de tiocianato de amonio 8 M

26- Acido clorhídrico concentrado p.a.

27- Acido clorhídrico 6 M

28- Acido fosfórico 1 M

29- Acido sulfúrico 1 M

30- Solución eluyente (ác. sulfúrico 0,2 M- ác. fosfórico 0,25 M)

31- Acido sulfúrico 0,2 M

32- Acido sulfúrico 0,05 M.

33- Solución de cloruro de bario ( 1 ml. equivalente a 50 mg. de sulfatos).

34- Resina de intercambio catiónica Dowex 50W-X8, malla 50-100.-

La elección de la resina entre los tipos comercialmente disponibles, dependió de las exigencias de la separación a adoptar, y estuvo restringida a las disponibles en este laboratorio.

Los dos procedimientos de separación citados en la bibliografía [(13) al (27)] se fundan en la separación del uranio como complejo aniónico ( $[UO_2(SO_4)_2]^-$  ó  $[UO_2(SO_4)_3]^{2-}$ ) por medio de una resina aniónica fuerte del tipo de la Amberlita IRA-400 ó Dowex 1 y 2, ó como catión por medio de una resina catiónica fuerte del tipo de la Amberlita IR-120 ó Dowex 50. Se eligió el último procedimiento por considerarlo más rápido y menos expuesto a contaminaciones.

En cuanto al tipo de resina se prefirió la Dowex 50W-X8 forma hidrógeno, por su estabilidad y su color claro que permite un control visual de su grado de saturación. Esta resina es del tipo ácido fuerte, con radicales sulfónicos como grupos activos, sujetos a un esqueleto inerte de estireno y divinilbenceno polimerizados espacialmente. El grado de polimerización espacial es función de la cantidad de divinilbenceno (DVB). La sigla "X8" indica un contenido de este compuesto de 8 %.

Mayor cantidad de DVB implica mayor capacidad por unidad de volumen (más compacta) pero disminuye la velocidad de intercambio, que depende de la velocidad de difusión.

Menor cantidad de DVB implica excesivo hinchamiento de la resina al pasar de un medio de alta conc. de electrolitos a otro de menor conc., y la selectividad disminuye paralelamente.

Haciendo un compromiso entre estos factores se adoptó una resina con el porcentaje indicado de divinilbenceno.

El grado de división de la misma considerado compatible con la velocidad de escurrimiento a utilizar fué la comprendida entre las mallas 50 y 100 (Serie Tyler).

Con fines de economía se trató de resolver el problema de la reutilización de la misma resina en múltiples operaciones su-



cesivas para lo cual se adoptó, después de una serie de ensayos preliminares de orientación (28) (29) (30) (31), el siguiente procedimiento:

Colocar unos 500 ml. de la resina usada en el burbujeador descrito en III-7 , aplicar vacío y burbujear aire durante 1 hora. Agregar luego esta resina ya homogeneizada y sin grumos, a la columna descrita en III-8. Eluir con 2 lts. de ác. clorhídrico 6 M a razón de 10 ml/min.. Lavar luego con agua destilada hasta reacción negativa de cloruros (unos 600 ml.). Conservarla húmeda en recipiente de polietileno bien cerrado.

Antes de su reutilización, se efectúa el control de la misma en la forma siguiente(31) :

Trabajar por duplicado con dos alícuotas de 10 ml. de resina húmeda (v ml.).

Transferir a un filtro de vidrio sinterizado y aplicar vacío por 10 min. (eliminación del agua intersticial). Transferir cuantitativamente a crisol tarado y pesar(a g.)

Colocar en estufa a 110 °C por 5 horas, enfriar en desecador y pesar(b g.).

Colocar una de las muestra en un erlenmayer de 500 ml. conteniendo unos 200 ml.de agua destilada y dejar ½ hora para permitir rehidratación. Lego agregar 5 g. de cloruro de sodio p.a., disolver y titular el ácido liberado con hidróxido de sodio N y fenolftaleína como indicador(c ml.)

Colocar la otra muestra en mufla a 800 °C durante 1 hora, enfriar en desecador y pesar(d mg.). Con estos datos calcular :

- Capacidad por ml. de resina húmeda:  $c/v = \text{meq./ml.}$
- Capacidad por g. de resina húmeda:  $c/a = \text{meq./g/}$
- Capacidad por g. de resina seca:  $c/b = \text{meq./g.}$
- Humedad:  $(a-b)100/a = \text{g. } \% \text{ g.}$
- Cenizas por g. de resina seca:  $d/b = \text{mg / g}$

El control de la misma resina reutilizada cuatro veces (Cuadro 1 ) indica que a pesar de la pequeña disminución en

pacidad, aún admite nuevos usos.

Resina	Humedad %	Capacidad meq/g.seco	Cenizas mg/g.seco
Nueva	53	5	5
1ª regeneración	56	4,9	2
2ª regeneración	52	4,9	1,5
3ª regeneración	53	4,8	2,2
4ª regeneración	59	4,7	2,3

Cuadro 1 - Regeneraciones sucesivas de una misma resina.

Sin embargo, el elevado contenido en cenizas de la resina nueva indica la conveniencia de un lavado previo a su empleo. Para ello se procede en la forma siguiente:

A la columna descrita en III-8, conteniendo unos 200 ml. de agua destilada, agregar resina hasta alcanzar la marca de los 500 ml.. Eluir luego con 500 ml. de ácido clorhídrico 6 M a razón de 10 ml/minuto. Lavar con agua destilada hasta reacción negativa de cloruros (unos 600 ml.). Transvasar a erlenmayer de 1 litro con tapa, conservándola bajo agua destilada.

El volumen de columna (volumen intersticial entre las partículas de resina) se determina en la siguiente forma (31) :

Elegidas las dimensiones de la columna cromatográfica y la altura de resina a utilizar, se prepara la misma, dejando luego escurrir el exceso de líquido hasta que el nivel coincida con el tope de la columna de resina. Agregar luego unos 30 ml. de ácido clorhídrico N y utilizando el flujo elegido para la operación normal, dejar escurrir, recogiendo en probeta graduada conteniendo 2 gotas de fenolftaleína y 1 ml. de hidróxido de sodio N. Se detiene el goteo al virar el indicador. El volumen recogido menos el ml. de álcali da el volumen de columna.

La mínima cantidad de resina a utilizar se determinó en función de un líquido de lixiviación cementado típico cuya com-

posición extrema es la siguiente:

Elemento	Concentración g./l.	meq. en 10 ml.
uranio	4	1
Hierro	35	13
calcio	1	1
aluminio	2	2
vanadio	1	1
otros	-	2
	total	20 meq.

La columna se proyecta para trabajar con una alícuota máxima de 10 ml. por lo que serán necesarios como mínimo 8 g. de resina húmeda. En los ensayos realizados se trabajó siempre con el doble de esta cantidad ó más para guardar un margen de seguridad.

En la misma forma se determinaron las cantidades de uranio(IV), uranio(VI), y hierro(II) con que se realizaron los ensayos.

Teniendo en cuenta que:

1 meq. uranio(IV)	-----	59,5 mg.
1 meq. uranio(VI)	-----	39,7 mg.
1 meq. hierro(II)	-----	28,0 mg.

y como consecuencia del volumen máximo de muestra a tomar, las cantidades utilizadas de estos elementos en los estudios con muestras sintéticas fueron:

uranio(VI)	-----	10 mg.
uranio(IV)	-----	40 mg.
hierro(II)	-----	350 mg.

#### IV - METODOS ANALITICOS EMPLEADOS

En el desarrollo del presente trabajo la determinación de los elementos estudiados( uranio(VI), uranio(IV), hierro(II) etc.) se efectuó con métodos colorimétricos clásicos que debieron ser adaptados a las necesidades de cada problema.

##### A - DETERMINACION DE URANIO(VI) POR EL METODO DEL PEROXIDO

El eluyente adoptado en la separación de uranio(VI) por resinas es una mezcla de ác. sulfúrico 0,2 M - ác. fosfórico 0,25 M. En los primeros ensayos de separación, se requirieron 220 ml. para eluir totalmente este elemento, pero posteriormente trabajando con otra columna y un flujo menor, bastaron 120 ml.

En ambos casos se trató de trabajar con la mayor cantidad de eluyente en la colorimetría, para no disminuir demasiado la exactitud y la sensibilidad, fijándose así como volumen de alícuota a tomar 60 ml. de eluyente.

Se comenzó trazando dos curvas de referencia con uranio puro (11), una con la cantidad de eluyente indicada y otra sin ella, para determinar si la presencia de sulfatos y fosfatos afecta la absorbancia. La comparación de ambas curvas (Fig. 11) indica que estos aniones provocan una exaltación del color debido al uranio pero con una dispersión en los puntos obtenidos anormalmente grande. Algunos ensayos efectuados para explicar esta dispersión mostraron que pequeñas diferencias en la medida de los reactivos, produce variaciones grandes en la absorbancia, y que el color es poco estable ya que una hora después de desarrollado toma un tono anaranjado que se intensifica con el tiempo produciendo un correspondiente aumento en la absorbancia (Cuadro 2)

Además, modificando las cantidades de reactivos se notó que la absorbancia varía poco con el agregado de más peróxido de

hidrógeno, más carbonato de sodio y más fosfato disódico, pero aumenta con la cantidad de eluyente y disminuye con el agregado de más hidróxido de sodio. Por consiguiente, la absorbancia depende fundamentalmente del pH del medio.

Se prepararon a continuación, muestras conteniendo 8 mg. de uranio(VI), cantidades crecientes de hidróxido de sodio 50 % y la cantidad normal de los demás reactivos, hallándose que con 6 ml. de hidróxido se alcanza la absorbancia normal de-

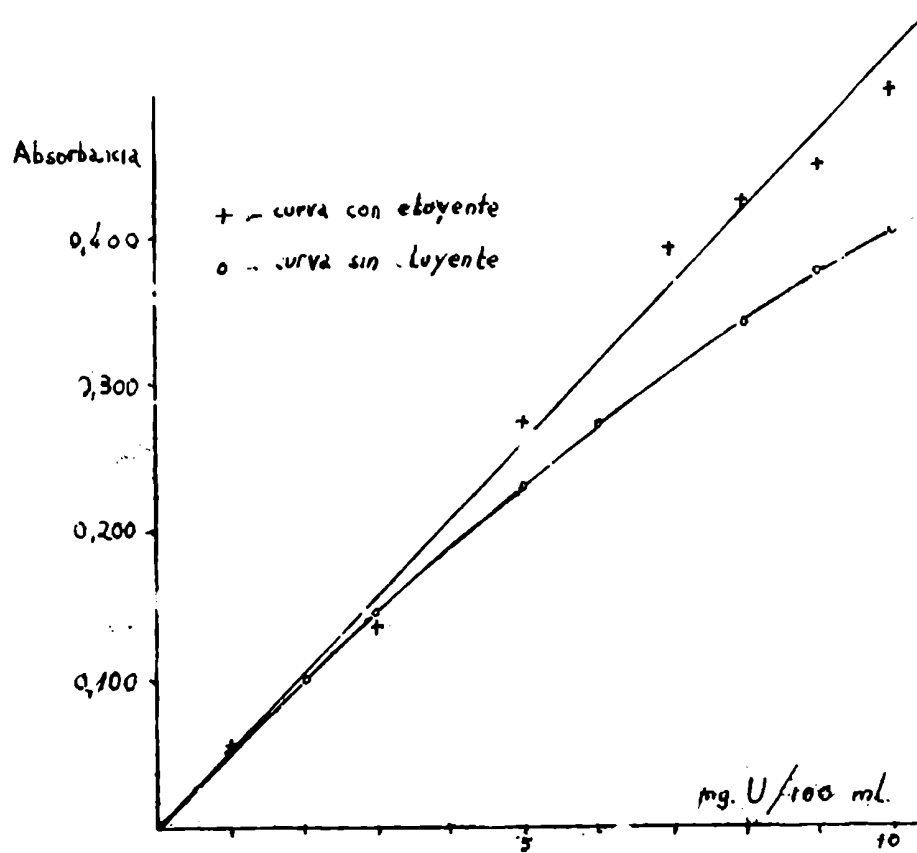


Fig. 11 - Efecto de la presencia de fosfato y/o sulfato en la colorimetría por peróxido.

uranio mg.	Absorbancia	
	0 hs.	1 h.
3	0,136	0,144
5	0,275	0,305
7	0,395	0,410
9	0,450	0,495
10	0,500	0,560

bida al uranio (Cuadro 3)

HONa 50 % agregado ml.	Absorbancia
4	0,430
5	0,380
6	0,350
7	0,346
8	0,352

Cuadro 3- Variación de la absorbancia con el pH

Se trazó entonces una nueva curva de referencia, con 60 ml. de eluyente, 6 ml. de hidróxido de sodio 50 %, 10 ml. de carbonato de sodio 10 %, 1 ml. de peróxido de hidrógeno 100 V y cantidades variables de uranio desde 1 a 10 mg. (Fig. 12). Se utilizó para la lectura un fotocolorímetro Hilger, a 420  $\mu$ , con cubetas de 4 cm. de paso óptico, siendo éste el procedimiento finalmente adoptado. Puede observarse la coincidencia de esta curva con la obtenida sin eluyente en Fig. 11.

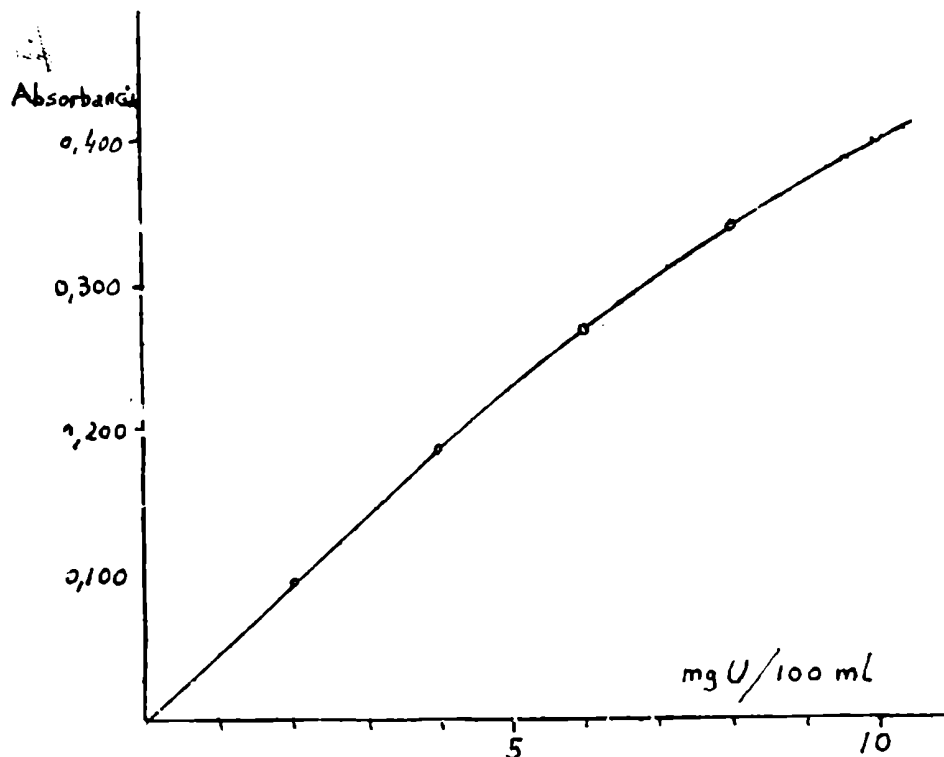


Fig.12 - Curva de referencia para la determinación de U(VI) por el método del peróxido, sobre 60 ml. de eluyente

Este método fué utilizado para la determinación de uranio en la búsqueda del eluyente apropiado, y en la técnica final adoptada para la determinación de uranio reducido así como para uranio total, lo cual se logra simplemente oxidando previamente la muestra antes de ser sometida al proceso analítico. Las ventajas de este método, de sensibilidad no muy grande, son sus pocas interferencias, efectuándose en este sentido una serie de estudios sobre la fijación y elución de vanadio reducido, y de molibdeno reducido que pueden interrumpir en la colorimetría para uranio, y de hierro (III), molibdeno(VI), vanadio(V) y cobre(II), que estando presentes también podrían interferir en la aplicación del método analítico estudiado a la determinación de uranio total. Las experiencias realizadas (Capítulo VI) demostraron la total retención de estos elementos en la resina, salvo el molibdeno que se separa en parte junto con el uranio, pero que no produce inconvenientes en la colorimetría final si la cantidad presente es menor de 10 mg. Para cantidades mayores, la única precaución necesaria es esperar 2 horas después del desarrollo de color, antes de efectuar la lectura (9). El color debido al molibdeno se extingue en ese intervalo y el del uranio permanece.

El vanadio(V) es eluido antes que el uranio(VI).

#### B- DETERMINACION DE URANIO(VI) POR EL METODO DEL TIOCIANATO.

Este método, adaptado a muestras conteniendo sulfato y fosfato, fué usado en el estudio de la separación de uranio (IV) y (VI) y en la determinación de sus curvas de elución, donde se requirió una mayor sensibilidad que la brindada por el método del peróxido.

En el método original (12) se indica que no se requiere ninguna separación previa si la cantidad de sulfato y fosfato presentes no pasa de 1 g. y 100 mg. respectivamente. Sin embargo, el eluyente adoptado contiene 24,5 mg/ml. y 19,6 mg/ml. de estos aniones respectivamente, por lo cual, para poder

trabajar con alícuotas mayores de 4 ml. fué necesario extender el estudio sobre la interferencia de fosfatos.. Además, para poder utilizar una alícuota aún mayor sin introducir incompatibilidad en el volumen final in cluídos reactivos, se disminuyó la cantidad de tiocianato a la mitad; aunque por esta causa la pendiente de la curva de referencia es algo menor, la mayor alícuota tomada aumenta de todos modos la sensibilidad.

Se preparó una serie de muestra constituidas por 100 µg. de uranio, cantidades crecientes de eluyente y la cantidad normal de reactivos, para determinar los efectos de este anion en la absorpancia debida al uranio. Sin embargo, cuando la cantidad de eluyente fué superior a 6 ml., apareció una turbiedad blanca debida posiblemente a algún compuesto insoluble de estaño. Este problema se resolvió aumentando la acidez clorhídrica del medio, repitiendo los ensayos anteriores en la misma forma pero agregando ahora 4 ml. de ácido clorhídrico conc.. Se ouservó (Cuadro 4) que el ión fosfato no constituye interferencia en el rango ensayado y en las condiciones indicadas(nasta 370 mg.).

Eluyente agregado ML.	Uranio hallado µg.
0	100
2	101
4	99
6	98
8	103
10	101
12	98
15	100

Cuadro 4 - Determ. de uranio por el tiocianato en presencia de hasta 15 ml. de eluyente, con mayor acidez clorhídrica.



Resuelto este problema, se trazó la curva de calibración utilizando 15 ml. de eluyente, 4 ml. de ácido clorhídrico concentrado, 1 ml. de cloruro de estaño(II) 4 %, 5 ml. de tiocianato de amonio 0 M y cantidades variables de uranio, llevando a 25 ml. con agua destilada. se preparó un blanco en la misma forma. Las muestra y el blanco se leyeron contra agua destilada, restando luego las absorbancias respectivas (inestabilidad del color con el tiempo).

Se utilizó un espectrofotómetro Beckman modelo B, a 360 milimicrones, con cubetas de 50 mm. de paso óptico (Fig. 13).

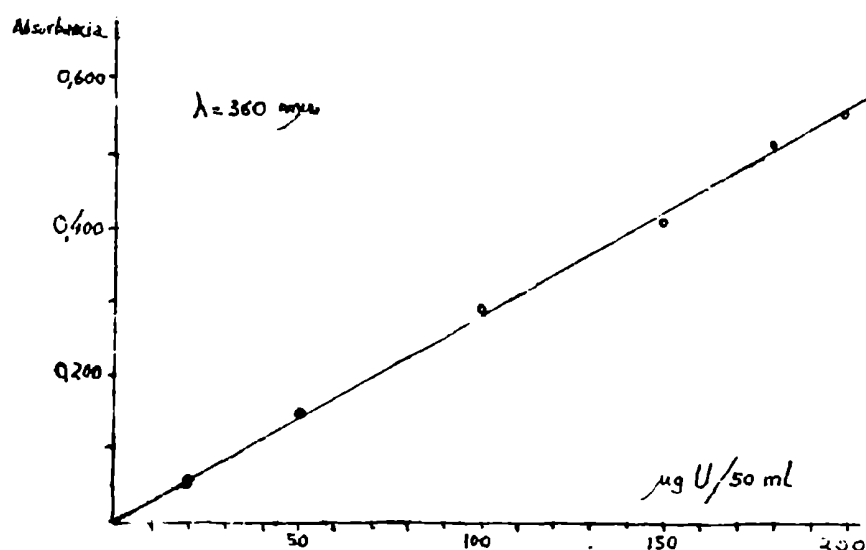


Fig. 13 - Determinación de uranio por el tiocianato.

#### C- DETERMINACION DE HIERRO (II) Y (III) EN PRESENCIA DE URANIO

Se eligió para su aplicación a este sistema el método clásico del tiocianato, por su simplicidad y rapidez.(9). Se trazó una curva de calibración agregando a matraces de 100 ml., 15 ml. de eluyente, 1 ml. de tiocianato de amonio 8 M, y cantidades variables de hierro(III) entre 0,1 y 3 mg. leyendo las absorbancias en fotocolorímetro Hilger Spekker a 520 milimicrones con cubetas de 1 cm. de paso óptico contra blanco de reactivos (Fig. 14).

Asimismo, para probar la influencia del uranio sobre la absorbancia, se prepararon 3 muestra conteniendo 2, 5, y 10 mg. de uranio(VI) desarrollando el color como si fuera hierro.

Las absorbancias obtenidas fueron 0,000 , 0,004 , y 0,007 respectivamente, lo que indica que este elemento no es interferencia hasta aquella cantidad.

Para determinar hierro(II) se agrega a la muestra ya desarrollada y llevada a volumen una gota de peróxido de hidrógeno 100 V para oxidarlo a trivalente.

En mezclas de hierro(II) y (III) se toman dos alícuotas, oxidando sólo una de ellas, con lo que se obtiene el dato de hierro total y hierro(III), resultando el hierro(II) por diferencia.

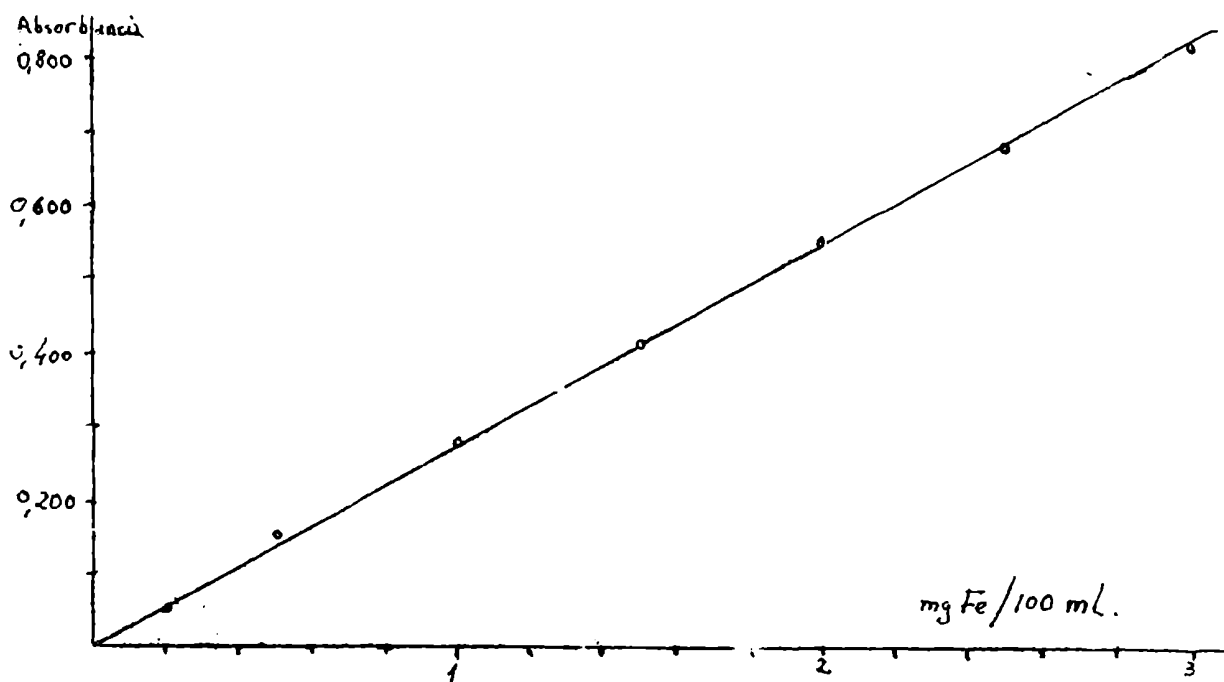


Fig. 14 -Determinación de hierro por el método del tiocianato

D- DETERMINACION DE URANIO(VI) EN PRESENCIA DE URANIO(IV) Y HIERRO (II).

Cuando se quiso trazar la curva de fijación de estos tres elementos en la resina, fue preciso determinar cada uno de ellos en presencia de los otros. El problema se resuelve así:

Fracccionar la columna de resina conteniendo los elementos absorbidos en porciones de 1 cm. de longitud, recogiendo cada fracción en un embudo sobre papel de filtra S.S. 589<sup>3</sup> o similar. Agregar 15 ml. de eluyente y recibir el filtrado en

matraces de 25 ml., determinando en los mismos uranio(VI) la forma indicada anteriormente. Transferir la resina a un vaso de precipitados de 50 ml. conteniendo 5 ml. de ácido clorhídrico 6 N y 2-3 gotas de peróxido de hidrógeno 100 V, dejando en contacto con agitación frecuente 10 minutos. Filtrar, recogiendo en matraces aforados de 100 ml. y llevar a volumen con agua destilada. En una alícuota de estas soluciones se determina U(IV) y en otra Fe(II) por los métodos descritos. La comprobación de la efectividad en la separación del U(VI) del U(IV) se efectuó aplicando el procedimiento indicado a tres muestra constituidas c/u por 20 mg. de U(IV) y 1,3 y 3 mg. de U(VI) respectivamente en solución de sulfato 0,2 N absorbidos en sondas fracciones de resina. Los datos de U(VI) obtenidos fueron 1,3, 4,2 y 3,95 mg. respectiv. resultados que aunque sólo semicuantitativos son suficientes para el trazado de las curvas de fijación.

#### E- DETERMINACION DE VANADIO

Se utilizó el método clásico de la oxina sin modificaciones (9) que consiste fundamentalmente en trabajar con una alícuota conteniendo entre 20 y 100 µg. de este elemento, neutralizar aprox. con amoníaco, llevar a pH 4,5 con buffer acetato de sodio-ác. acético y agregar 5 ml. de solución de oxina en cloroformo 0,5 %; agitar enérgicamente y leer el color rojizo desarrollado en la fase orgánica en espectrofotómetro a 475 milimicrones.

#### F- DETERMINACION DE MOLIBDENO

Se empleó el método más conocido del tiocianato sin modificaciones (9) que consiste en tomar una muestra conteniendo 5 a 50 µg. de este elemento agregar 1 ml. de tiocianato de amonio 3 N, 10 ml. de cloruro de estaño(II), efectuando entonces una extracción con 25 ml. de acetato de butilo. El color desarrollado en la fase orgánica se mide en espectrofotómetro a 470 milimicrones.

V- ESTUDIO DE LA COPRECIPITACION DE URANIO(VI) EN EL PROCESO  
INDUSTRIAL.

De acuerdo a lo expuesto anteriormente, el problema fundamental en el proceso industrial mencionado, es establecer después de cuánto tiempo se alcanza el límite práctico adecuado en la etapa de reducción del uranio a fin de obtener el máximo rendimiento en la insolubilización posterior de este elemento como fosfato.

Pero antes es preciso determinar ese límite práctico que depende sobre todo del grado de reducción alcanzado, y accesoriamente del grado de coprecipitación del uranio no reducido junto con el fosfato de uranio(IV), y su persistencia después de los lavados del mismo. Este último factor de presentarse, incidiría favorablemente en el sentido de que podría tolerarse una reducción incompleta ( dentro de pocas unidades por ciento) sin afectar el rendimiento de precipitación del uranio.

Conocido este límite práctico, el tiempo requerido para alcanzarlo se establecerá por determinación del grado de reducción en momentos sucesivos de la operación.

En virtud de esta situación, se estudió la magnitud de la coprecipitación y su persistencia en el precipitado de fosfato de uranio(IV) después de los lavados del mismo. Además, aunque de acuerdo a los ensayos en planta la máxima precipitación se logra con tres horas de maduración, se estudiaron también los efectos de un mayor tiempo de contacto entre solución y precipitado. De los datos obtenidos habrá de deducirse el porcentaje mínimo de reducción, que permita un rendimiento de precipitación no menor de 98 %, para la concentración media en uranio de un líquido de extracción típico ( aprox. 2 o/oo).

Los ensayos que se describen a continuación se efectuaron en condiciones que simulan en lo posible las condiciones de operación en la planta industrial. Los datos analíticos se obtuvieron por el método del tiocianato para uranio.

Se preparó medio litro de un líquido de extracción sintético tomándo unos 600 ml. de solución de sulfato de hierro(II) (III-

16), pasando la misma por una columna reductora de zinc y mezclando 500 ml. de esta solución con hasta 15 ml. de solución de uranio (IV) 1 g./15 ml. (III- 15) y con cantidad necesaria de solución de uranio(VI) 4 mg/ml. (III- 11). Se obtuvieron así líquidos con la siguiente composición: Hierro(II), 35 g./l. ; uranio(IV) + uranio (VI), 2 g./l. (en distintas proporciones); sulfatos, 1 M ; pH 1 . Inmediatamente para reducir al mínimo la posibilidad de oxidación se llevó a pH 1,85( valor óptimo para la precipitación del fosfato de uranio(IV) ) por agregado de carbonato disódico 10 % ( se consumen unos 100 ml). Se agregaron entonces 36 ml. de fosfato disódico 10 % (III- 20). Se agitó lentamente durante 5 minutos y se dividió la solución en dos partes iguales en erlenmeyers con tapa de 300 ml. Uno de ellos se dejó en reposo 3 horas y el otro 20 horas. Cada una de estas soluciones en el momento indicado, se filtró, se lavó el precipitado 3 veces con agua destilada, uniformando la masa pastosa con el agua, empleando en total 100 ml. (x). Las aguas madres, así como los líquidos de lavado se reservan para su ulterior análisis.

Los resultados obtenidos en ensayos donde la única variable fue la relación uranio(IV) - uranio(VI) se indican en el cuadro 5.

En la figura 15-a, la curva 1 da la cantidad de uranio total en aguas madres en función del uranio(VI) originalmente presente. La fracción "a" representa el uranio(IV) remanente debido a la solubilidad del fosfato de uranio(IV) en ese medio. La curva 2 da la cantidad de uranio(VI) que queda sin precipitar en aguas madres, donde se observa una muy ligera coprecipitación del uranio hexavalente.

El uranio perdido en aguas de lavado corresponde aproximadamente a la solubilidad del fosfato de uranio(IV) en ese medio (Cuadro 5) pero los valores ligeramente mayores obtenidos con porcentajes

---

(x) - En planta el lavado se lleva a cabo a razón de 500 l. por cada 60 kg. de torta de fosfato. En este caso la torta pesa 12 g. , por lo que corresponde lavar con 100 ml de agua destilada.

pH antes de precipitación: 1,80 - 1,87 ; después: 1,96 - 2,04  
 Volumen aguas madres: 300 ml. Volumen aguas de lavado: 100 ml.

Relación U(IV)-U(VI) %	Maduración: 3 horas.			Maduración : 20 horas				
	U aguas madres. mg.	U aguas lavado. mg.	U total mg.	Rendim. precip. %	Uaguas madres mg.	U aguas lavado. mg.	U total mg.	Rend. ppit. %
100-0	5,4	0,4	5,8	98,84	7,2	0,9	8,1	98,38
100-0	6,6	0,4	7,0	98,60	9,0	0,4	9,4	98,12
99-1	13,8	0,8	14,6	97,08	15,0	1,0	16,0	96,80
97-3	21,6	0,9	22,5	95,50	23,4	1,0	24,4	95,12
95-5	28,2	1,1	29,3	94,14	28,8	0,9	29,7	94,06

Cuadro 5- Rendimiento de precipitación para distintos porcentajes de reducción.

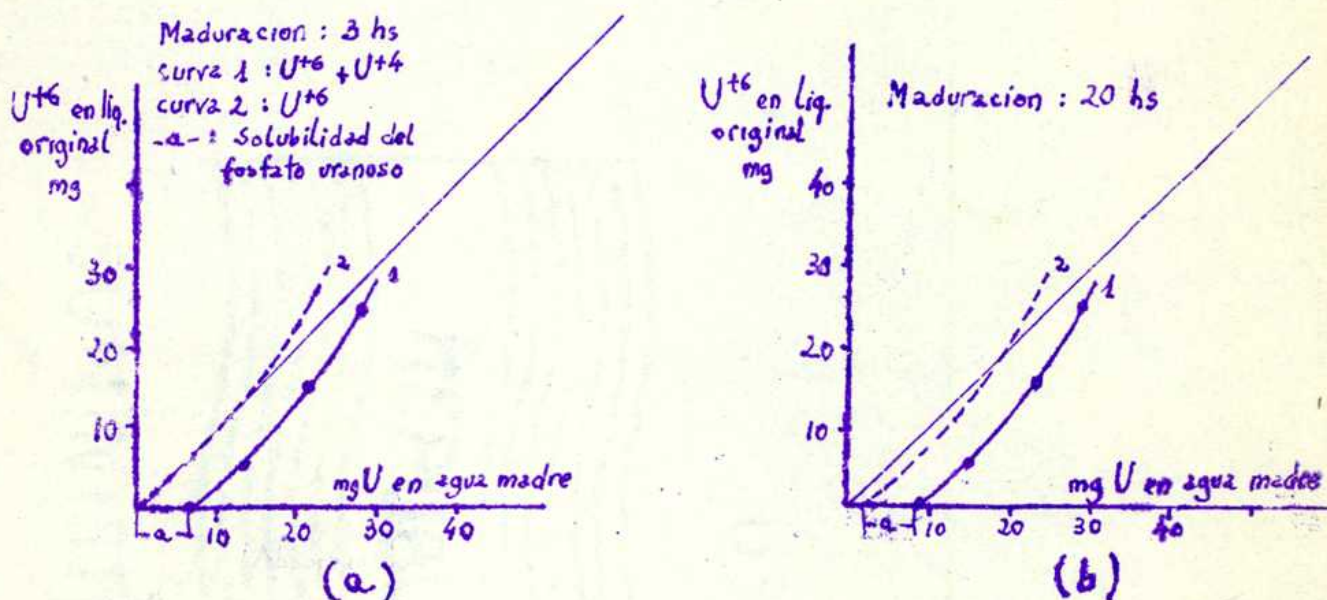


Fig. 15 - Uranio remanente en aguas madres en función del uranio(VI) originalmente presente.

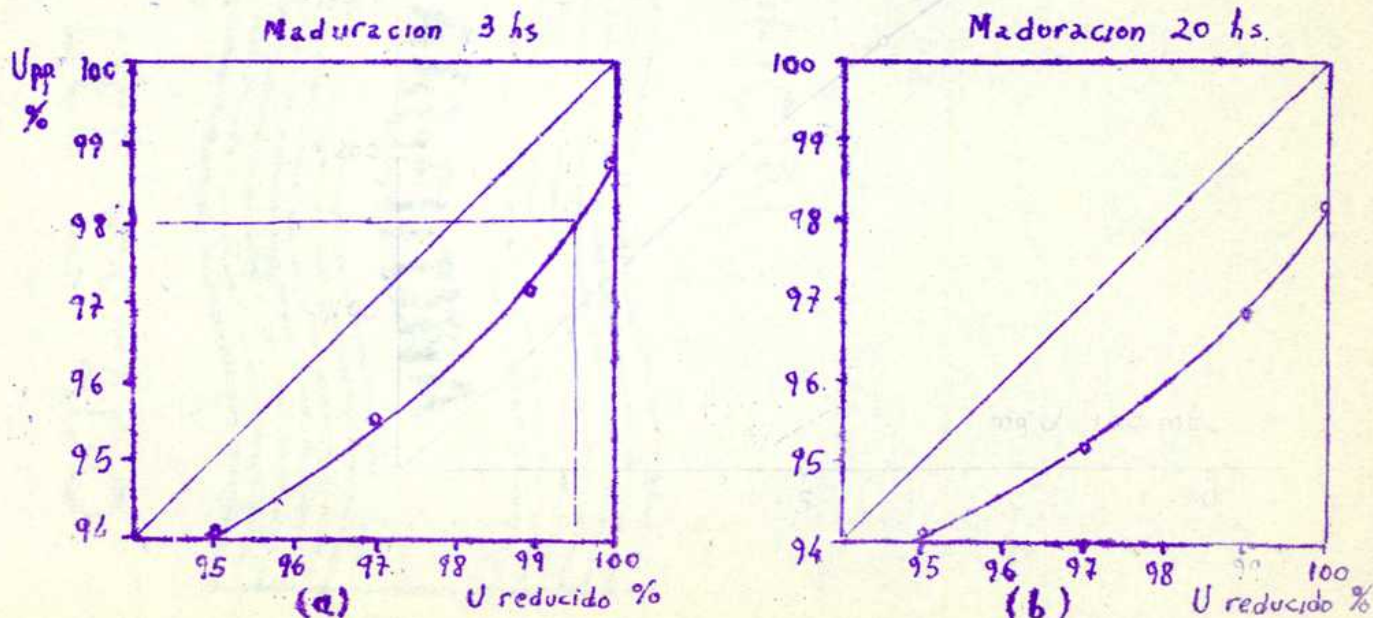


Fig. 16-Rendimiento de precipitación en función del % de reducción

tajes de reducción menores indicarían una leve pérdida del uranio (VI) coprecipitado.

Esto muestra la necesidad de alcanzar una máxima reducción del uranio si se desean obtener rendimientos de precipitación elevados. Sin embargo, siendo el límite mínimo fijado de 98 %, se desprende de la figura 16-a, que es suficiente un 99,5 % de reducción.

Por otra parte, se encontró también que el rendimiento de precipitación es menor con un mayor tiempo de maduración, lo que puede explicarse por la facilidad con que el hierro(II) se reoxida en contacto con el aire, provocando la presencia de hierro(III) la oxidación del uranio, perdiéndose éste en aguas madres en virtud de la baja capacidad de adsorción del fosfato de uranio(IV).

Finalmente:

La reducción del uranio presente en los líquidos de extracción , en la concentración media estudiada, deberá ser de por lo menos 99,5 %, y el tiempo de maduración de 3 horas.

---

VI - APLICACION DE RESINAS DE INTERCAMBIO AL CONTROL DE LA REDUCCION  
DEL URANIO EN EL PROCESO INDUSTRIAL

El tiempo necesario para alcanzar el límite práctico de reducción del uranio, puede deducirse a partir de la determinación del grado de reducción alcanzado en momentos sucesivos de la operación. En este capítulo se estudia la aplicación de resinas de intercambio al análisis de los líquidos en procesamiento. Se investigaron primero las condiciones para la fijación total en la resina de los cationes contenidos en una muestra, el lavado para la eliminación total del agua madre de fijación y la elución posterior específica del uranio(VI) por medio de un eluyente apropiado.

Se procedió luego a la puesta a punto del método de separación, estudiando en particular, primero la fijación y elución del uranio(VI), uranio(IV) y hierro(II), y luego del vanadio(III), (IV) y (V), molibdeno(IV) y (VI) y cobre (II) que se encuentran en menor cantidad en los líquidos de extracción naturales pero que pueden interferir en la colorimetría si son eluidos junto con el uranio(VI).

Con los resultados obtenidos se llega a la adopción de una técnica de trabajo, aplicándola luego al análisis de líquidos de extracción naturales.

Se trabajó con la resina y las condiciones de operación indicadas en III-34 y con la columna dimensionada según Fig. 3- tipo 1, salvo indicación en contrario.

A- FIJACION DE LA MUESTRA EN LA RESINA

Los líquidos de extracción que se obtienen normalmente por ataque del mineral con ácido sulfúrico 10 % p/v el cual es parcialmente neutralizado en esa operación, quedan finalmente con una acidez libre de 1 -2 % (ác. sulfúrico libre) y con una concentración en sulfatos de aproximadamente 1 M ( la conc. de otros aniones es despreciable).

La presencia de esta alta concentración de sulfatos y por formar este ión complejos aniónicos con el uranio del tipo  $[UO_2(SO_4)]^-$ .



hace que la fijación en la resina no sea total. Sin embargo, como su poder complejante disminuye con su concentración, puede diluirse la muestra hasta que su acción sea despreciable.

Esta solución plantea a su vez el problema de determinar, aún aproximadamente, la concentración en sulfatos del líquido a analizar, previendo la posibilidad de que ésta sea distinta de 1 M.

Los ensayos efectuados al respecto se resumen a continuación:

Se prepararon muestras de uranio(VI) (10 mg.) utilizando la solución III-13, de uranio(IV) (40 mg.) con la solución III-15 y de hierro(II) (350 mg.) con la solución III-16.

Estas muestras, conteniendo cada elemento por separado fueron diluidas 10 veces con agua destilada para bajar su concentración en sulfatos a 0,1 M, absorbidas en la columna de resina, y eluidas con ácido sulfúrico y con sulfato disódico a pH 1 de distintas molaridades, analizando en fracciones del mismo uranio y hierro. La elución se prolongó en los casos en que no aparecía el elemento hasta 250 ml. Los resultados obtenidos indican (Cuadro 6) que será necesario llevar la concentración de sulfatos debajo de 0,25 M, adoptándose con un margen de seguridad el valor de 0,2 M.

Eluyente	uranio(VI)	uranio(IV)	hierro(II)
	Aparece en el eluido después de los: (ml.)		
ác. sulfúrico 0,5 M	30	20	-
" 0,4 M	40	140	20
" 0,3 M	160	180	50
" 0,25 M	no sale	-	-
" 0,2 M	no sale	no sale	320
sulfatos 0,5 M- pH 1	10	10	-
" 0,3 M "	130	170	50
" 0,2 M "	no sale	no sale	no sale

Cuadro 6 - Capacidad de elución del ión sulfato a distintas molaridades.

La determinación aproximada de la concentración de sulfatos en la muestra original se resolvió tomando 1 ml. de la misma en tubo de

ensayo conteniendo 1 ml. de ácido clorhídrico 1 N. Se diluye a unos 10 ml. con agua destilada, se lleva a ebullición y en caliente se titula con solución de cloruro de bario ( 1 ml. equivalente a 50 mg. de sulfato)agitando y centrifugando brevemente antes de cada nuevo agregado, hasta que una nueva gota no produzca turbiedad. La dilución a efectuar se calcula así:

$$\text{Volumen final/ ml. inicial} = \frac{(\text{ml. gastados}) \cdot 50.5}{98} = (\text{ml. gast}) 2,55$$

Una serie de ensayos efectuados con líquidos de extracción naturales, indicaron una retención total de los elementos contenidos. Sin embargo, al hacer la dilución se produjo en algunas muestras una hidrólisis parcial, debido a una disminución excesiva de la acidez. El problema se resolvió agregando ác. sulfúrico 0,2 M hasta redisolución del precipitado.

#### B- LAVADO

La eliminación de los aniones contenidos en la muestra original, requiere un lavado de la columna para desplazar el líquido madre retenido en el espacio entre las partículas de resina. El volumen de líquido de lavado necesario se determinó tratándo la columna con los cationes absorbidos, con agua destilada y determinando sulfatos en el erluente. Resultaron necesarios 20 ml. (unos 3 volúmenes de columna) para obtener reacción negativa de ese anión.

Otro factor considerado fue el pH del líquido de lavado que no debe subir de 1 para evitar una posible hidrólisis en los lavados para la transferencia cuantitativa de la muestra a la columna. Por consiguiente se adoptó finalmente un lavado con 20 ml. de ácido sulfúrico 0,05 M, cuyo pH es cercano a 1 y su poder eluyente prácticamente nulo. El flujo es el mismo que en la fijación de la muestra. (2 ml./minuto).

#### C- ELUCION

El eluyente buscado debe separar en el menor volumen posible exclusivamente el uranio(VI) del resto de los cationes.

Las experiencias efectuadas para hallar tal eluyente se basaron en la determinación de las curvas de elución y su posición, especialmente del U(VI), U(IV) y Fe(II) buscando la separación completa de las mismas con distintas sustancias con capacidad complejante que llevaran a una forma aniónica preferentemente al U(VI). Se efectuó la elución por separado de 10 mg. de uranio(VI), 40 mg. de uranio(IV) y 350 mg. de hierro(II) procediendo en su dilución, fijación y lavado con la técnica ya adoptada. La velocidad de elución fue de 3 ml/minuto, recogiendo el eluido en fracciones de 5 ml. y analizando el catión ensayado en cada fracción.

Se comenzó con el empleo de ácido clorhídrico como eluyente de acuerdo con el método empleado por Seaborg (8) para separar entre sí uranio(IV) de (VI) y también de plutonio y otros elementos de fisión, pero no se obtuvieron buenos resultados (Cuadro 7-1) ni aún con amplias variaciones en la concentración del ácido, excepto el caso de ác. clorhídrico 2,6 M, el cual sin embargo, no permite la separación del hierro que es eluido junto con el uranio(VI) (Fig. 17).

El ácido sulfúrico (Cuadro 7-2) no permitió la separación de uranio (IV) de (VI) con ninguna de las concentraciones empleadas.

Ensayos con posibles complejantes como sulfato disódico, acetato de sodio, ácido acético, cloruro de sodio y cloruro de litio en distintas concentraciones dieron también resultados negativos (Cua-

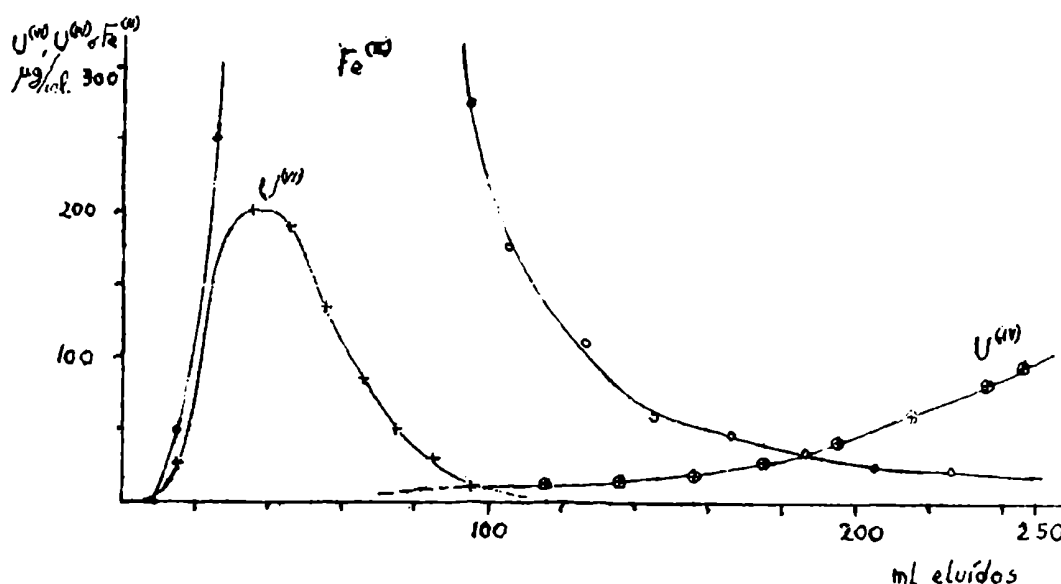


Fig. 17 - Curvas de elución del U(VI), U(IV) y Fe(II) con ClH 2,6

dro 7-3). El ác. fosfórico demostró efectividad en la elución del U(VI), pero el U(IV) se separa formando un precipitado de fosfato de uranio(IV) que obstruye la columna. Se trató de evitar este problema disminuyendo el pH del eluyente utilizando mezclas de ácidos fosfórico y clorhídrico, que si bien evitaron el problema de la precipitación indicado, presentaron el inconveniente de que el ión cloruro actúa como eluyente del Fe(II) (Cuadro 7-4) (Fig. 18). Se utilizaron entonces mezclas de ácidos sulfúrico y fosfórico con lo que se logró un pH suficientemente bajo sin el inconveniente mencionado. La mezcla con la que se logró mejor resultado fué la de ác. fosfórico 0,25 M - ác. sulfúrico 0,2 M, que permitió una separación neta de las bandas de elución del uranio(VI) y el hierro(II)

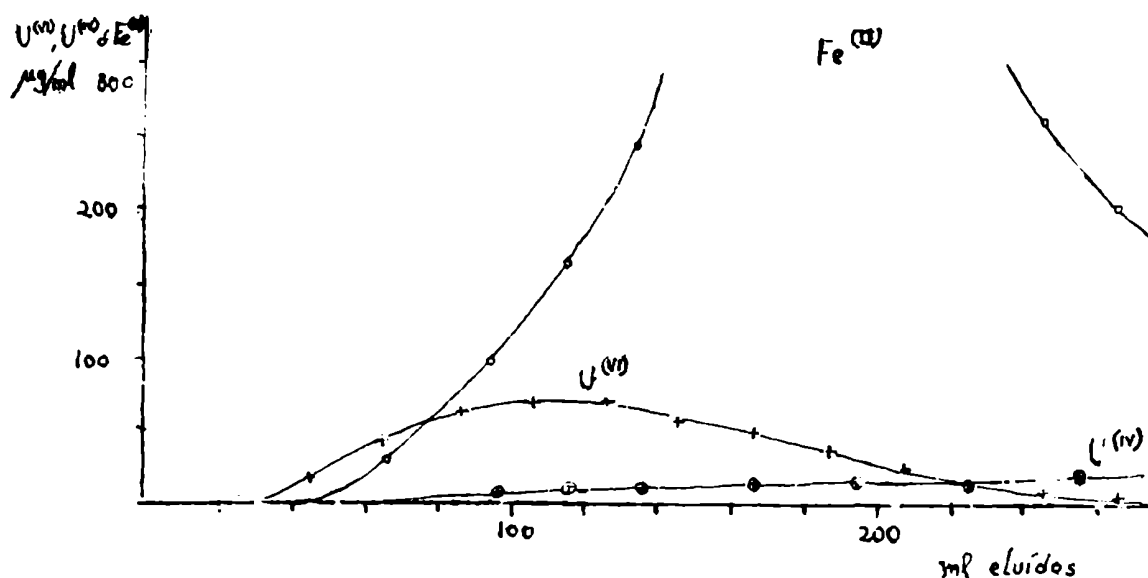


Fig. 18 - Curvas de elución de U(VI), U(IV) y Fe(II) con ác. fosfórico 0,25 M - ác. clorhídrico 0,4 M

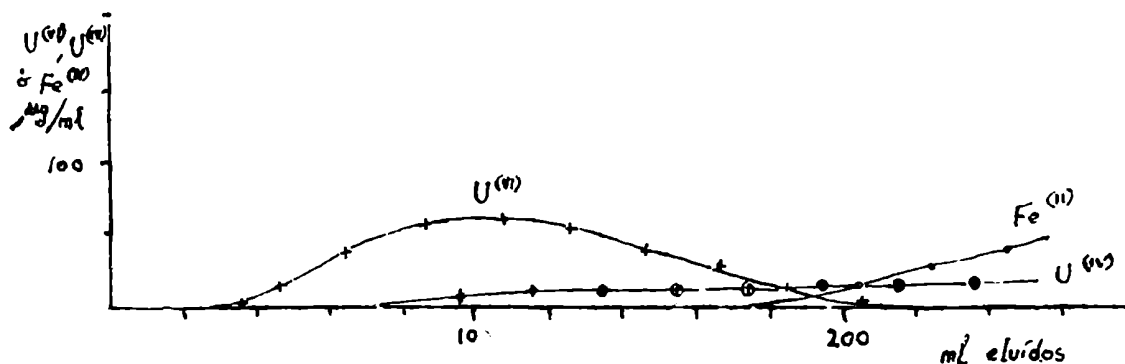


Fig. 19 - Curvas de elución de U(VI), U(IV) y Fe(II) con ác. fosfórico 0,25 M - ác. sulfúrico 0,2 M.

Sec- ción	Elución con:	Posición de la curva de elución del: (ml.)					
		U(VI) desde hasta		U(IV) desde hasta		Fe(II) desde hasta	
1	ClH 6 M	15	60	30	a	-	-
	" 4 M	20	70	40	a	-	-
	" 3 M	20	90	80	a	-	-
	" 2,6 M	20	120	160	a	20	220
	" 2 M	20	160	-	-	-	-
	" 1 M	100	300	-	-	70	a
2	SO <sub>4</sub> H <sub>2</sub> 0,5 M	30	180	20	a	-	-
	" 0,4 M	40	210	140	a	20	a
	" 0,38 M	40	280	-	-	-	-
	" 0,35 M	100	310	-	-	30	a
	" 0,3 M	160	280	180	a	50	700
	" 0,25 M	b	-	b	-	-	-
" 0,2 M	b	-	b	-	320	a	
3	SO <sub>4</sub> Na <sub>2</sub> 0,5 M pH 1,3	10	60	10	a	-	-
	AcOH 1 M	b	-	-	-	b	-
	" 2 M	b	-	-	-	-	-
	" 3 M	b	-	-	-	-	-
	" 4 M	b	-	-	-	-	-
	AcONa 1 M	60	160	-	-	50	a
	ClNa 2 M	20	90	-	-	10	a
	" 1 M	100	d	-	-	-	-
LiLi 2 M	20	80	-	-	-	-	
" 1 M	b	-	-	-	-	-	
4	PO <sub>4</sub> H <sub>3</sub> 2 M	10	100	-	-	-	-
	" 1 M	20	100	-	-	-	-
	" 0,7 M	20	150	c	-	b	-
	" 0,3 M pH 1,35	40	450	b	-	-	-
	" 0,3M-ClH 0,1M pH 0,9	20	280	-	-	-	-
	" 0,3M-ClH 0,2M pH 0,7	20	260	-	-	130	d
	" 0,25M-ClH 0,4M pH 0,5	30	260	70	d	160	a
	" 0,2M-ClH 0,5M pH 0,4	60	260	50	d	130	a
	" 0,3M-ClO <sub>4</sub> H 0,4M pH 0,5	20	240	-	-	40	a
	" 0,3M-ClH 0,2M-SO <sub>4</sub> H <sub>2</sub> 0,1M pH 0,6	30	230	-	-	120	a
	" 0,3M-SO <sub>4</sub> H <sub>2</sub> 0,2M pH 0,6	30	200	30	d	200	a
" 0,25M-SO <sub>4</sub> H <sub>2</sub> 0,2M	20	220	50	d	180	a	
" 0,25M-SO <sub>4</sub> H <sub>2</sub> 0,15M	20	260	-	-	-	-	

a - No se finalizó la elución.  
b - Se eluyeron 250 ml. sin que el elemento fuera detectado.  
c - El elemento precipita en la columna obstruyéndola.  
d - Aparecen vestigios del elemento, el que es eluido muy debilmente. No se finalizó la elución del mismo.

Cuadro 7 - Efecto de distintos eluyentes en la separación de uranio(IV), uranio(VI) y hierro(II).

apareciendo algo superpesto un vestigio de uranio(IV) que es eluido muy debilmente por el eluyente indicado (Fig. 19).

Obtenido el eluyente apropiado, el paso siguiente es afinar las

condiciones de trabajo para lograr una separación cuantitativa del uranio(VI) del resto de los cationes.

D- PUESTA A PUNTO DE LA SEPARACION DEL URANIO(VI)

Para obtener una separación cuantitativa del uranio(VI) se estudió la fijación y elución de los principales elementos que se encuentran normalmente presentes en un líquido de extracción real, trabajando con la columna indicada en la fig. 3- tipo 2 (III-6) y en las condiciones deducidas en las secciones anteriores de este capítulo, salvo indicación expresa.

1)-Fijación y elución de uranio(VI)

Se trabajó por duplicado, con dos muestras constituidas por 10 ml. de U(VI) 1 mg/ml. en ácido sulfúrico 1 M. Después de la fijación de las mismas se fraccionó una de las columnas de resina en porciones de 1 cm. de longitud desde el tope, se colocó cada fracción en un vaso de precipitado de 50 ml. conteniendo 5 ml. de ácido clorhídrico 6 M, dejando en contacto con agitación frecuente durante 10 minutos. Luego se filtró la resina, recogiendo el líquido en matraces de 25 ml., se llevó a volumen con agua destilada y determinó uranio en cada fracción, trazando con estos datos la curva de fijación (Fig. 20). Con la otra columna se efectuó la elución, recogiendo el eluido en fracciones de 25 ml. y determinando uranio en cada una de ellas. Con los datos obtenidos se trazó la curva de elución (Fig. 21).

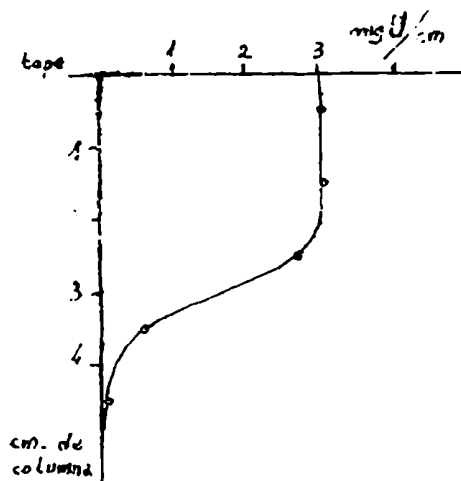


Fig. 20 - Fijación de U(VI)

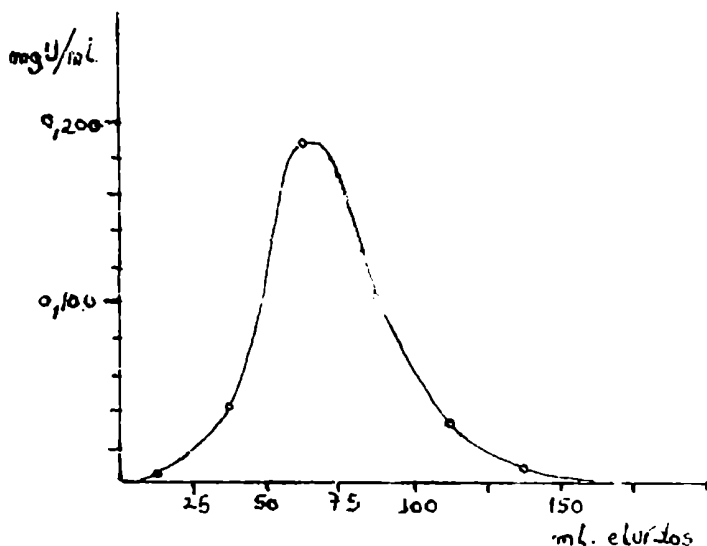


Fig. 21 - Elución de U(VI)

En las condiciones adoptadas, el U(VI) se fija en los primeros 4 cm. de columna y es separado entre los 10 y 150 ml. de eluido.

## 2)-Fijación y elución de uranio(IV)

se procedió como en 1), pero trabajando con dos muestras constituidas por 10 ml. de U(IV) 4 mg/ml. en ác. sulfúrico 1 M. Las fracciones de la primera columna de resina se recogieron en vasos de precipitado conteniendo 5 ml. de ác. clorhídrico 6 M y una gota de peróxido de hidrógeno 100 V, para oxidar el uranio tetravalente y facilitar su separación de la resina. En la misma forma que antes se obtuvieron los datos necesarios para el trazado de las curvas de fijación y elución (Fig. 22 y 23). Las fracciones de eluido fueron oxidadas con 200  $\mu\text{g}$ . de Fe(III) antes de ser analizadas por el método del tiocianato.

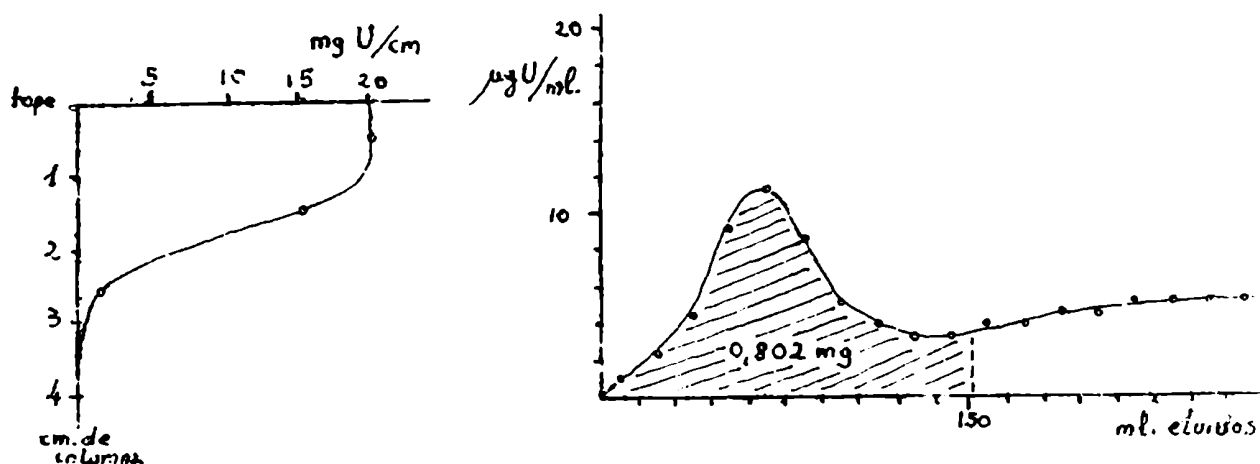


Fig. 22- Fijación de U(IV). Fig. 23- Elución de U(IV).

El uranio(IV) en estas condiciones, se fija en los primeros 3 cm de columna evidenciándose su mayor afinidad por la resina (mayor constante de distribución) respecto al uranio(VI), por la cantidad fijada por cm. de columna (unas 7 veces más). La fracción de columna que retiene el uranio(IV) puede determinarse visualmente por el color verde oscuro impartido.

La presencia de uranio en el eluato (2 % del fijado) y la forma de la curva de elución obtenida plantean un interrogante sobre el estado de valencia del uranio eluido y sobre la capacidad del eluyente para separar aunque debilmente el uranio(IV).

En ese sentido se efectuaron los siguientes ensayos:

- a) La columna sometida a elución fue fraccionada y analizada, obteniéndose una curva que describe la distribución del uranio absorbido después de una elución de 300 ml. (Fig. 24)

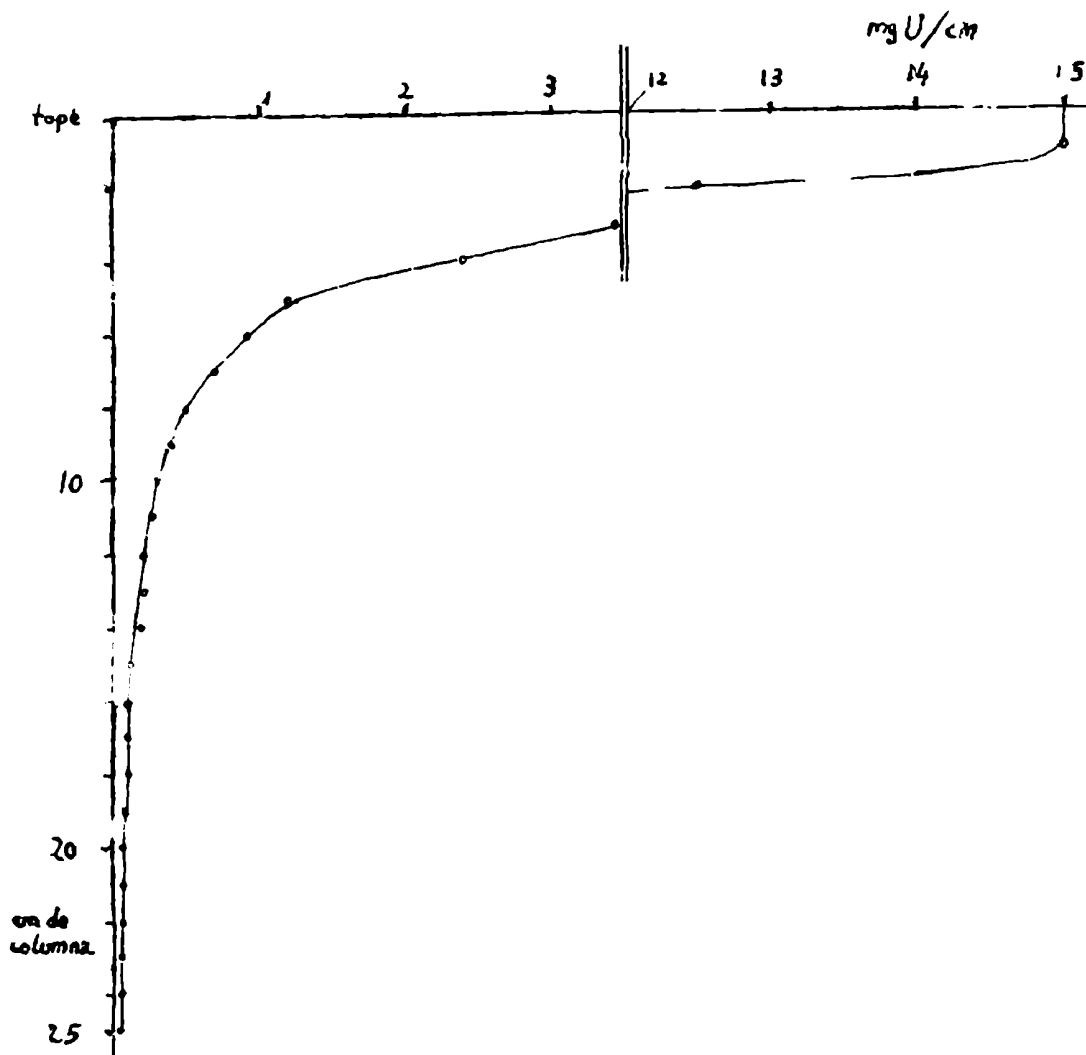


Fig. 24- Distribución del U(IV) en la columna después del pasaje de 300 ml. de eluyente.

Se observa que prácticamente todo el uranio permanece en los primeros 5 cm. de columna (35 mg.) distribuyéndose el resto a lo largo de toda la columna, alcanzando en los últimos 10 cm. sólo una concentración de 0,1 mg/cm. de columna.

No puede definirse en este caso si se trata de una elución débil del uranio(IV) ó de una oxidación progresiva del mismo acompañada por la separación de la fracción oxidada a U(VI)., o de los dos fenómenos juntos.

- b) Se pensó que el oxígeno disuelto en el eluyente podría causar la progresiva oxidación del U(IV) durante la elución. Para comprobarlo, se eliminó el oxígeno disuelto en el agua destilada.



lada utilizada en la dilución de la muestra original, y en el eluyente, por burbujeo de Nitrógeno durante una hora, repitiéndose la fijación y elución en la misma forma que antes. El resultado obtenido fue el mismo (Fig. 25) demostrándose que el oxígeno disuelto no interviene en el fenómeno

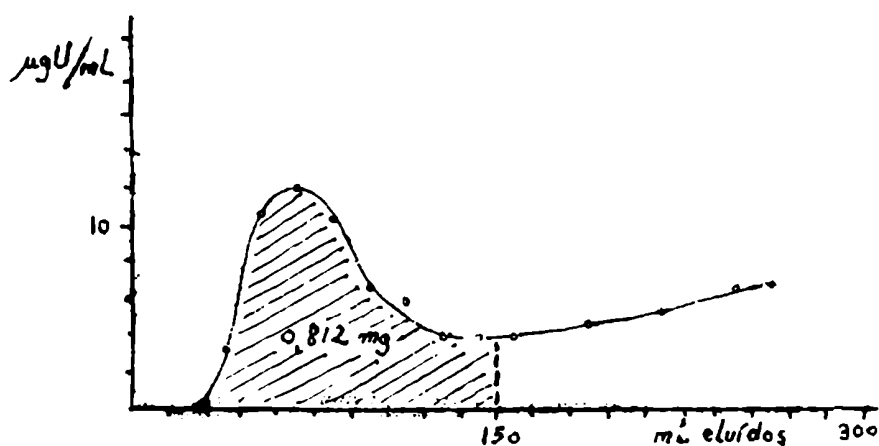


Fig. 25- Elución de uranio(IV) con eluyente libre de oxígeno.

c)-Si se trata de una debil elución de U(IV), un cambio en la composición del eluyente deberá influir en la cantidad de uranio separado. Para saberlo se repitió la experiencia en forma idéntica pero utilizando como eluyente ác. sulfúrico 0,2 M - ác. fosfórico 0,2 M (se disminuyó la concentración de fosfórico). Se observó una disminución en la cantidad de uranio separado en los primeros 150 ml. (0,530 mg.) pero por ser sólo ligeramente menor y teniendo en cuenta que el poder eluyente de la mezcla usada sobre el U(VI) es también menor (la curva puede

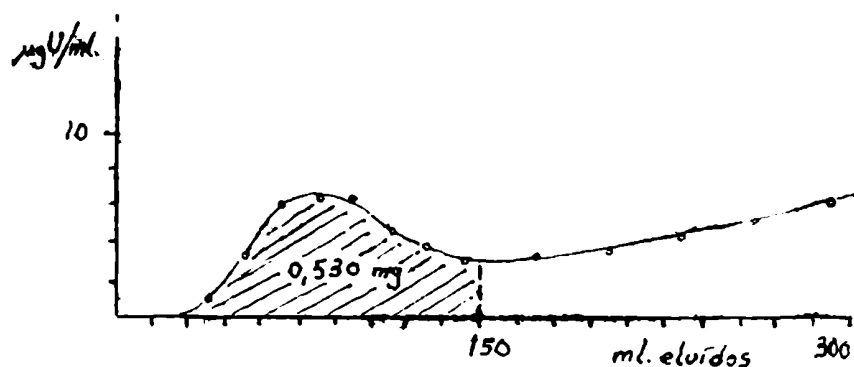


Fig. 26- Elución de U(IV) con ác. sulfúrico 0,2 M - ác. fosfórico 0,2 M

extenderse más allá de los 150 ml. achatándose consecuentemente) no puede afirmarse que el uranio(IV) sea eluido más debilmente (Fig. 26).

- d) La forma de las curvas obtenidas, constituidas por un pico entre 0 y 150 ml. seguido por una meseta, sugiere que se ha producido una ligera oxidación o una leve modificación en el equilibrio  $[U(VI)]/[U(IV)]$  en la dilución de la muestra original. Para comprobarlo, se utilizó una muestra de 10 ml. de solución de uranio 4 mg/ml. en ác. sulfúrico 1 M, reducida en parte a U(III); se la diluyó como de costumbre al quintuplo con agua destilada y recién entonces se eliminó el exceso de U(III) por burbujeo de aire para llevarlo a U(IV), procediendo a continuación con la técnica adoptada. La desaparición casi completa del pico de elución (Fig. 27) demuestra renacientemente lo previsto.

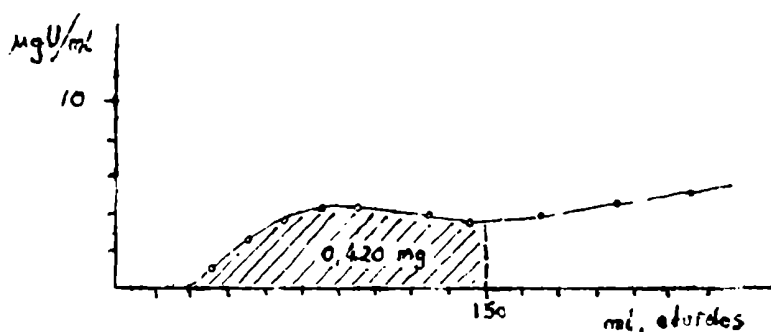


Fig. 27- Elución de uranio(IV). La muestra fue aereada después de la dilución.

- e) Para determinar el estado de valencia del uranio separado se efectuó una nueva experiencia idéntica a la primera realizada; se recogió el eluido en raciones de 30 ml., se dividió cada fracción en dos partes iguales, se agregó sólo a una de las partes 200  $\mu$ g. de Fe(III) para oxidar el uranio a hexavalente y se llevó a cabo la determinación del mismo en ambas fracciones. La coincidencia de los resultados obtenidos (Cuadro 8) indica que el uranio separado está al estado hexavalente en su totalidad.

Fracción	U $\mu\text{g.}/\text{ml.}$	
	con oxidación	sin oxidación
2	6,8	6,8
3	10,0	9,9
4	4,6	4,65
5	3,3	3,3

Cuadro 8.- Determinación de uranio en el eluido.

Resumiendo, y en orden de mayor significación:

- 1) Según b), el oxígeno disuelto en los líquidos no interviene en el fenómeno.
- 2) Según d), el pico de la curva de elución es debida a una modificación en el equilibrio oxidado/reducido al diluir la muestra original para su fijación en la resina.
- 3) De acuerdo con a) y c), la presencia de uranio (IV) en el eluido puede deberse a una elución débil del mismo.
- 4) Según e), el uranio separado está al estado hexavalente.

Con estos elementos de juicio se deduciría que la aparición de uranio en el eluido es debida, en la dilución de la muestra original, a una modificación del equilibrio entre la forma oxidada y la reducida, y en la elución tanto a una ligera oxidación a medida que el uranio (VI) es separado del medio, como a una débil elución del uranio (IV). Este último factor estaría de acuerdo con un ensayo posterior en el cual la cantidad de uranio (IV) separado disminuye a la tercera parte al aumentar la capacidad de la columna de resina.

No se continuaron las investigaciones sobre la interpretación de este fenómeno ni sobre la forma de evitarlo, por no ser ese el motivo del presente trabajo, pero se pensó en la posibilidad de efectuar una corrección en la determinación de uranio (VI), descontando el uranio (IV) eluido junto con aquel, siempre que la cantidad de uranio (IV) separado sea aproximadamente constante, independiente de la cantidad de uranio fijada. Se estudió esta dependencia efectuando una serie de experiencias idénticas,

variando solamente la cantidad de uranio(IV) fijado, y determinando el uranio separado en los primeros 150 ml. (Fig. 28).

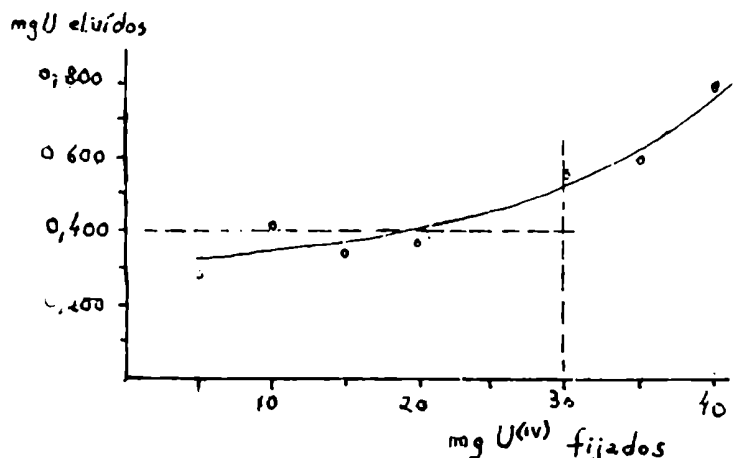


Fig. 28- Uranio eluido en función del uranio(IV) fijado en la resina.

Los resultados indican que para cantidades menores de 30 mg. la cantidad de uranio eluido depende muy poco de la cantidad inicial de uranio(IV). Como los líquidos de extracción a los que se ha de aplicar el método tienen normalmente una concentración entre 1 y 3 g./l. bastará a los fines de control perseguidos, hacer una corrección restando al valor de uranio(VI) obtenido la cantidad de 0,4 mg.. Para líquidos de extracción de mayor concentración en uranio la corrección se hará de acuerdo a la Fig. 28.

### 3) Fijación y elución de hierro(II).

Se trabajó con una muestra duplicada constituida por 10 ml. de solución de hierro(II) 35 mg/ml. en sulfatos 1 M, pH 1, liberada de hierro(III) por la técnica indicada en III-17. Se absorbieron en sendas columnas, fraccionando a continuación la primera para el análisis de hierro y determinación de la curva de fijación (Fig. 29) y efectuando en la segunda la elución (Fig. 30). Esta columna fué también fraccionada después del pasaje de 250 ml. de eluyente, para determinar la nueva distribución del hierro en la misma (Fig. 31).

Se observa que la aparición franca del hierro(II) en el eluido

comienza después de los 150 ml., obteniéndose así una separación neta de este elemento del uranio(VI). Además, la curva de fijación indica que queda retenido en los primeros 10 cm. de columna, indicando la cantidad retenida por cm. que su afinidad (ó su constante de distribución) es 2,5 veces mayor que la del uranio(IV) y 16 veces mayor que la del uranio(VI). Después del pasaje de 250 ml. de eluyente, la nueva distribución del hierro en la columna está de acuerdo a la aparición de la curva de elución del mismo observada entre los 150 y 250 ml.

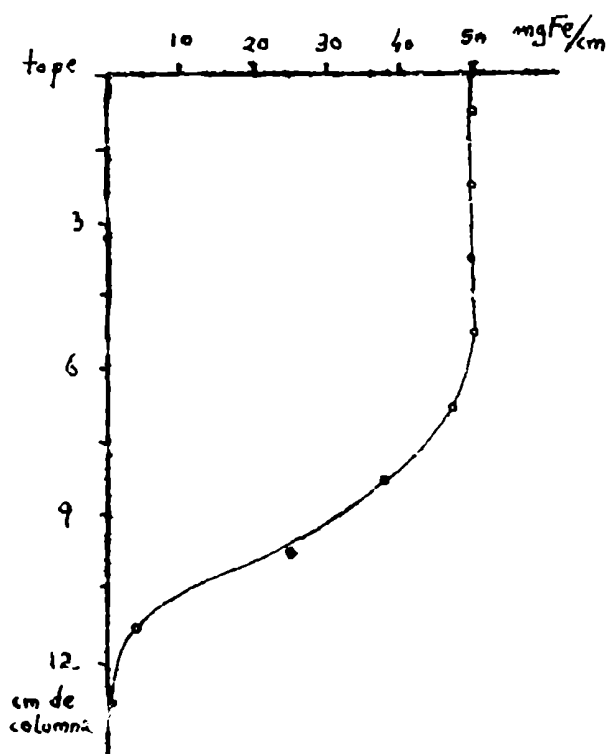


Fig. 29- Curva de fijación del hierro(II).

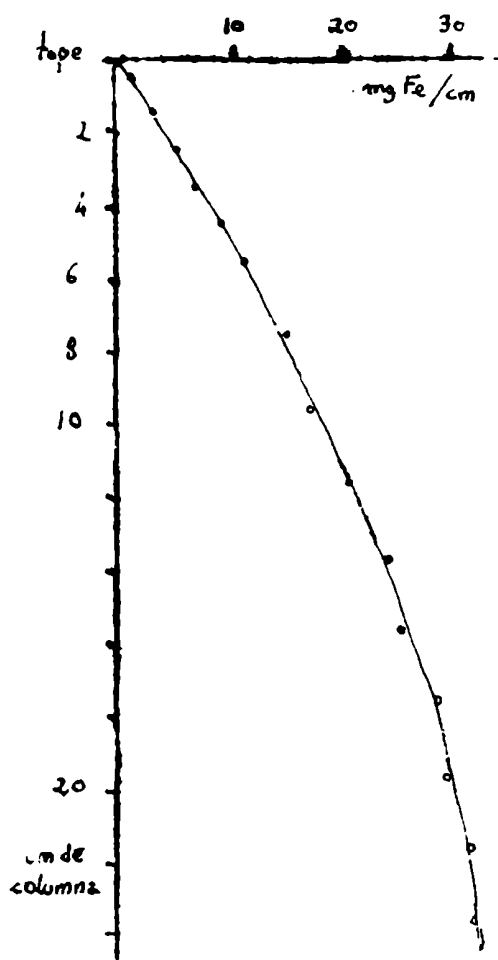


Fig. 31 - Distribución del hierro(II) en la resina después del pasaje de 250 ml. de eluyente.

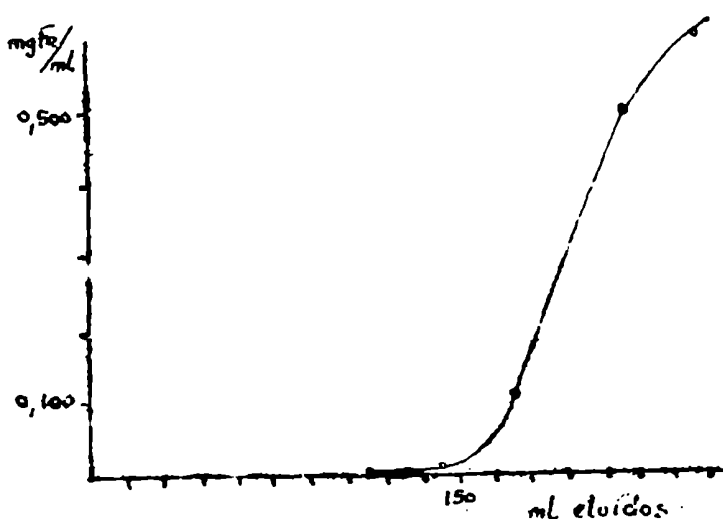


Fig. 30- Curva de elución del hierro(II).

Se observó además que todo el hierro eluido se encuentra al estado ferroso, pues fue necesario en la determinación de este elemento por el método del tiocianato la oxidación previa del eluyente con una gota de peróxido de hidrógeno antes del desarrollo del color.

4) Fijación y elución de una mezcla de Fe(II) y U(IV).

Se trabajó con una muestra duplicada constituida por 10 ml. de una solución de uranio(IV) 4 mg/ml. en ác. sulfúrico 1 M y 10 ml. de solución de Fe(II) 35 mg/ml. en sulfatos 1 M, libre de Fe(III). Se procedió como en los ensayos anteriores utilizando una de las columnas con la muestra absorbida para la determinación de las curvas de fijación (Fig. 32), fraccionándola y colocando cada porción en un vaso de precipitado conteniendo 5 ml. de ác. clorhídrico 6 M y una gota de peróxido de hidrógeno (estos elementos oxidados se separan más fácilmente de la resina). Después de 10 minutos de contacto con agitación frecuente se filtró, reco-

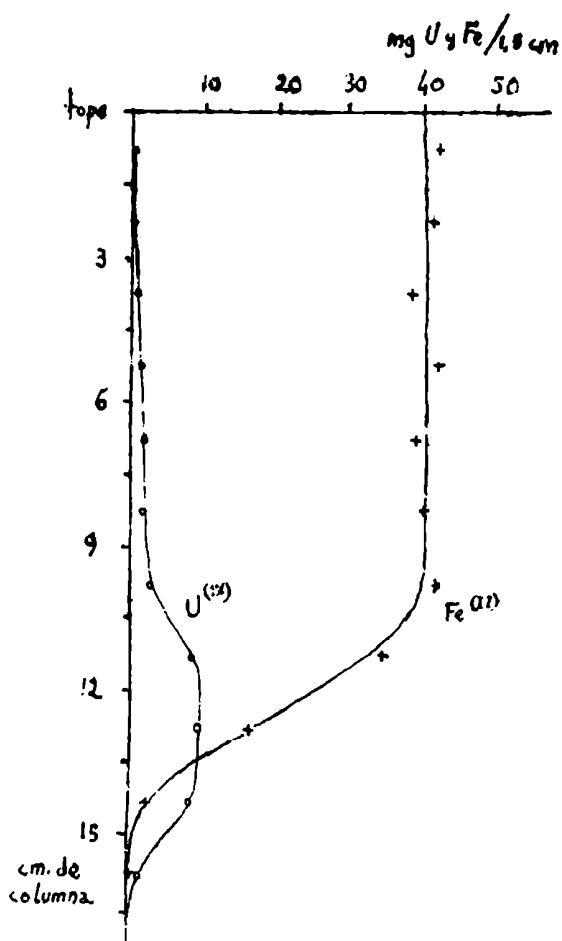


Fig. 32- Curvas de fijación simultánea de Fe(II) y U(IV)

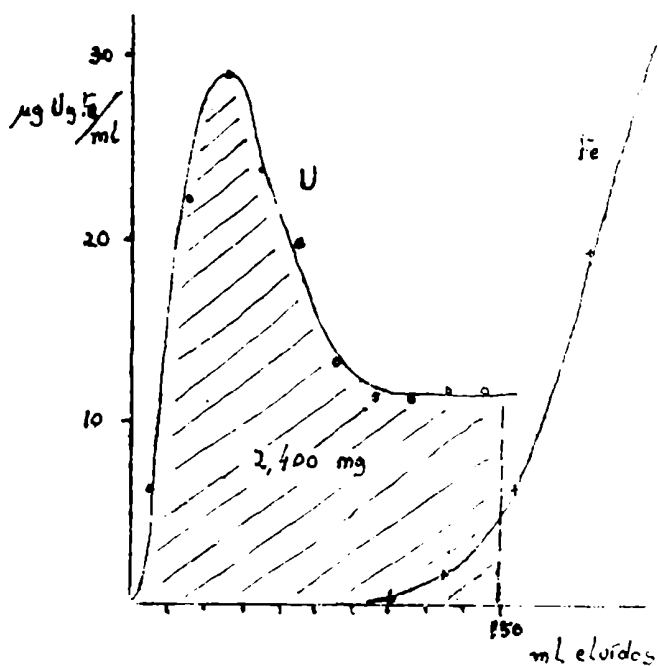


Fig 33- Elución de uranio(IV) y hierro(II)

giendo en matraces de 50 ml. y llevando a volumen con agua destilada. En distintas alícuatas de cada matraz se determinó hierro y uranio.

En la otra columna se efectuó la elución, se determinaron ambos elementos en cada fracción de eluido, obteniéndose las curvas respectivas (Fig. 33). La cantidad de uranio separado es aquí mayor que en los casos anteriores (2,4 mg.). Este hecho puede explicarse si se tiene en cuenta que el hierro(II) presente tiene una constante de distribución  $K_d$  2,5 veces mayor que el uranio (IV) y se fija preferentemente a aquel ocupando los primeros 10 cm de columna, fijándose a continuación en los siguientes 3 cm. el uranio(IV). Este problema se resolvió aumentando la capacidad de la columna por aumento del diámetro de la misma de 0,9 cm. a 1 cm., ya que un aumento en la altura disminuiría excesivamente la velocidad de escurrimiento libre.

Se repitieron los ensayos con la nueva columna obteniéndose las curvas de fijación y de elución indicadas en las Fig. 34 y 35. Se puede ver que el hierro(II) ocupa los primeros 7 cm. y el uranio(IV) los siguientes 2 cm de columna, quedando disponibles para la cromatografía 16 cm. cuya capacidad es equivalente a los 22 cm de que se dispondrían si el uranio(IV) estuviera sólo, fijado en los primeros 3 cm de la anterior columna.

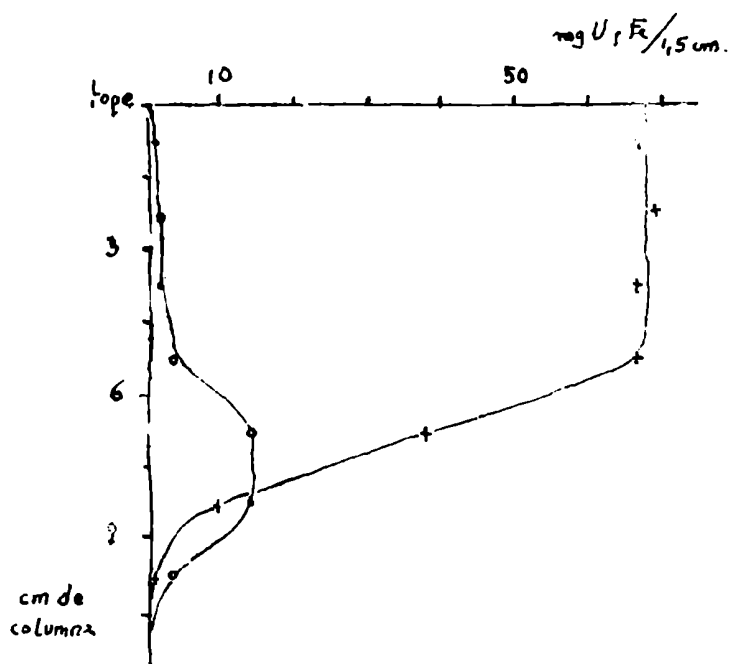


Fig. 34- Curvas de fijación de hierro(II) y uranio(IV) en la nueva columna.

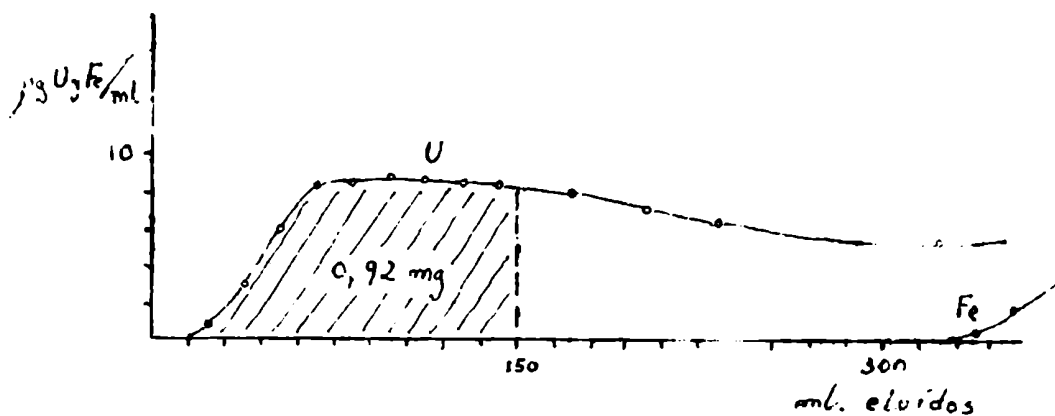


Fig 35- Curvas de elución de U(IV) y Fe(II) con la nueva columna

Además, la separación de las curvas de elución de ambos es aún más neta ya que el hierro comienza a aparecer en el eluido después del pasaje de 330 ml. La cantidad de uranio separado es de 0,92 mg. en los primeros 150 ml.

Por otra parte, debido al cambio en las dimensiones de la columna se volvió a determinar la curva de elución del uranio(VI), llevando a cabo un ensayo duplicado con 10 mg. de U(VI) 1 mg/ml en ác. sulfúrico 1 M (Fig. 36) observándose que este elemento es eluido totalmente entre los 20 y 140 ml.

Fue también necesario volver a estudiar la dependencia del uranio separado con la cantidad de uranio(IV) fijado, llevándose a cabo una serie de ensayos trabajando con una solución de U(IV) 4 mg/ml. y Fe(II) 35 mg/ml en sulfatos 1 M a pH 1, tomando para cada ensayo distintas alícuotas conteniendo 5, 10, 20, 30, y 40 mg de U(IV). Con los datos obtenidos se construyó la curva de la

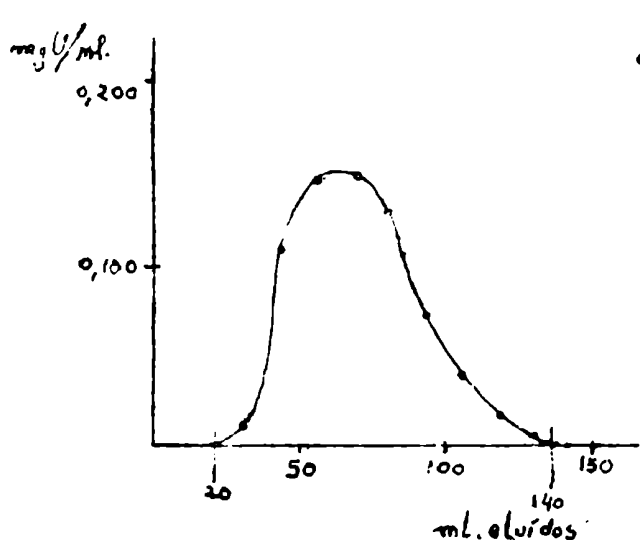


Fig. 36- Curva de elución del U(VI) en la nueva columna.

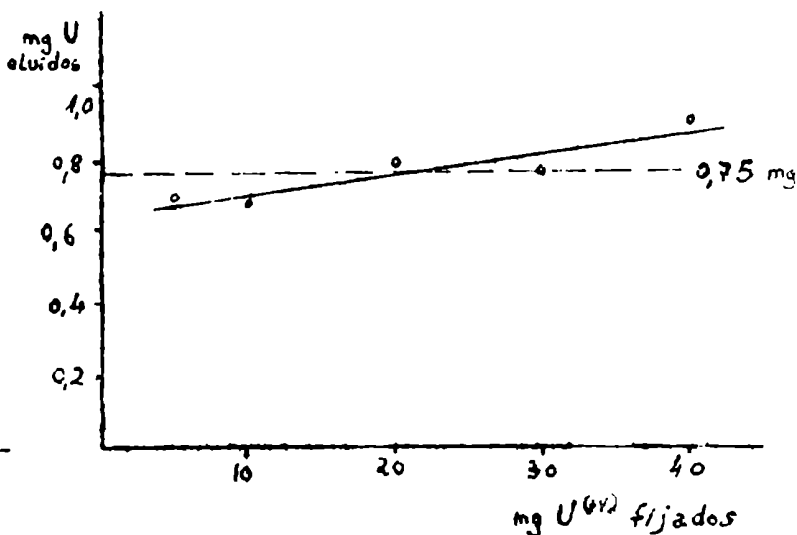


Fig. 37- Uranio separado entre 20 y 140 ml. de eluido en función del U(IV) fijado.



Fig. 37, que muestra que la cantidad de uranio separada en los primeros 140 ml. es casi independiente de la cantidad de uranio(IV) fijado (en el rango estudiado) alcanzando un valor medio de 0,75 mg.. Esta será la corrección a aplicar a los datos de análisis de uranio(VI) separado.

5) Fijación de una mezcla de Fe(II), U(IV) y U(VI).

Se trabajó en las condiciones adoptadas, con una muestra constituida por 350 mg. de Fe(II), 40 mg. de U(IV) y 10 mg. de U(VI). La columna fué fraccionada y analizada por el procedimiento indicado en IV-D obteniéndose las curvas de fijación de estos tres elementos(Fig. 38) donde se observa que, de acuerdo a lo previsto el valor de las constantes de distribución están en el orden  $Fe(II) > U(IV) > U(VI)$ .

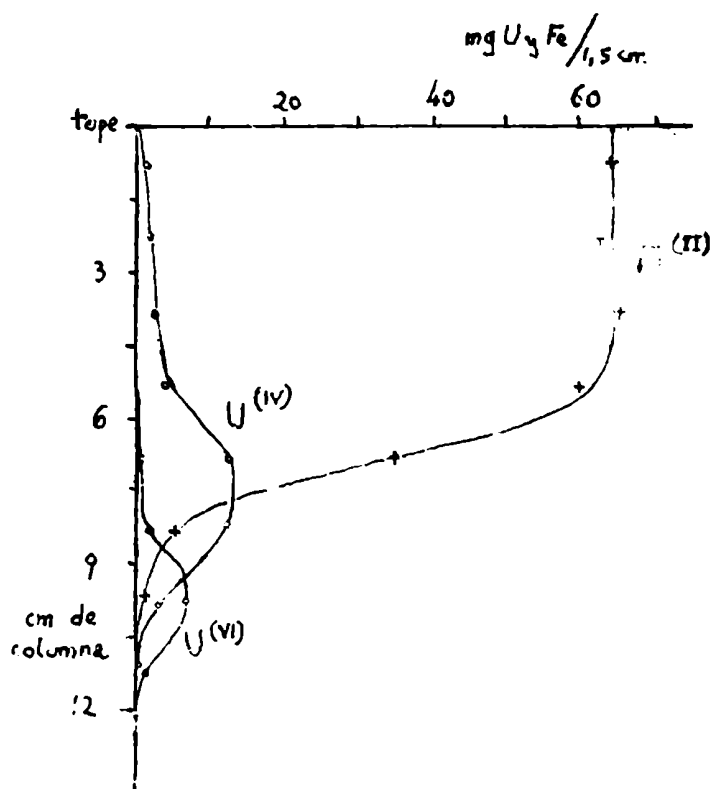


Fig. 38- Curvas de fijación de Fe(II), U(IV) y U(VI).

6) Ensayos de recuperación de uranio(VI)

Utilizando la técnica adoptada se efectuaron una serie de ensayos trabajando con muestras conteniendo 350 mg. de Fe(II),

40 mg. de U(IV) y cantidades variables de U(VI) desde 1 a 10 mg. Se recogió la fracción de eluido comprendida entre 20 y 140 ml. y se determinó uranio, efectuando la corrección indicada (-0,75 mg.) y tabulando los resultados (Cuadro 9) se encontró que el error es inferior al 5 % en el dato de uranio(VI) obtenido.

U(VI) agregado mg.	U(VI) hallado mg.	Idem con corrección (-0,75 mg)	Error relativo %
1	1,80	1,05	5,0
2	2,77	2,07	3,5
3	3,80	3,05	1,6
5	5,75	5,00	0,0
8	8,70	7,95	0,6
10	10,55	9,80	2,0

Cuadro 9 - Recuperación de uranio(VI).

#### 7) Vanadio (III) y (IV).

En los líquidos de extracción cementados o reducidos este elemento puede encontrarse como una mezcla de vanadio(III) y (IV). Para imitar las condiciones naturales, se trabajó con una muestra constituida por 5 ml. de solución de vanadio(V) 2 mg/ml. en ác. sulfúrico 1 M y 5 ml. de solución de Fe(II) 35 mg/ml.. Se agregaron entonces 175 mg. de hierro en polvo (cantidad suficiente para que la concentración final de la muestra sea de 35 mg./ml. en Fe(II)), dejando en contacto con agitación frecuente hasta total disolución.

Se observó que el vanadio queda fijado en una banda verde azulada que se corre lentamente llegando a 18 cm. del tope de la columna de resina al final de la elución. No se encontró vanadio en el líquido madre de fijación ni en el eluido (la absorbancia de las muestras y del blanco coincidieron).

#### 8) Molibdeno (IV) y (VI)

Este elemento se encuentra en los líquidos sometidos a cementación y/o a reducción, como una mezcla de molibdeno(IV) y (VI)

con predominio del último.

Se trabajó con una muestra preparado como en 7) pero utilizando en lugar del vanadio una solución de molibdeno(VI). Se encontró que la mayor parte de este elemento no se fija en la resina (posiblemente por estar como anión), siendo eliminado con el líquido madre de fijación en un 80 %, separándose el resto en el eluido junto con el uranio(VI).

Se repitió el ensayo con menor cantidad de molibdeno( 2 mg.) y se determinó por el método del tiocianato para molibdeno(9) encontrándose en la fracción de eluido comprendida entre los 20 y 140 ml. (fracción en que se separa el U(VI)), 0,4 mg. de este elemento (20 % del total).

9) Mezcla de molibdeno(IV) y (VI) y vanadio(III) y (IV)

Se repitieron los ensayos anteriores pero trabajando con una mezcla de 10 mg. de cada uno de estos elementos. Se reprodujeron exactamente los hechos observados.

10) Hierro(III)

Se trabajó con una muestra de 10 ml. de Fe(III) 35 mg./ml. observándose que queda totalmente retenido en los primeros 8 cm. de columna, lo que indica una constante de distribución prácticamente igual a la del hierro(II). La fracción de columna saturada de hierro(III) puede determinarse visualmente por el color rojo oscuro impartido. En la fracción de 20 a 140 ml. de eluido se encontraron sólo vestigios de este elemento.

11) Molibdeno (VI)

Se trabajó con una muestra de 10 mg. de este elemento en ácido sulfúrico 1 M. Aquí también se encontró que el 80 % aproximadamente no se fija y es eliminado en el agua madre de la muestra original; el resto es eluido en la fracción que lleva el uranio(VI) pero esto no es un inconveniente en la colorimetría posterior con peróxido.

12) Vanadio(V)

Se emplearon 5 ml. de una muestra conteniendo 10 mg. de vanadio(V) en sulfatos 1 M.

No se halló vanadio en el agua madre de fijación.

El líquido eluido fue recogido en fracciones de 5 ml. y se analizó vanadio en cada fracción. De acuerdo a lo indicado en la Fig. 39, el vanadio(V) es eluido entre los 5 y los 30 ml., superponiéndose un poco su curva de elución con la del uranio(VI).

La experiencia indicada fué repetida, recogiendo ahora el eluido entre los 20 y 140 ml., tomada una alícuota y desarrollado el color como si fuera uranio. La absorbancia obtenida fué de 0,010, equivalente a 0,2 mg de uranio.

Aunque el error introducido no es muy grande, el inconveniente se obvia agregando a la muestra original un ml. de Fe(II) 35 mg/ml., con lo que se reduce el vanadio a tetravalente, el cual es completamente retenido por la resina.

Como comprobación se preparó una muestra triplicada conteniendo en 10 ml. de sulfatos 1 M, 350 mg. de Fe(III), 10 mg de vanadio(V) y 10 mg. de uranio(VI). Se agregó un ml. de Fe(II) 35 mg./ml. en sulfatos 1 M, se diluyó al quintuple y se procedió como de costumbre. Los valores obtenidos ( 10,05 , 9,96 y 10,08 mg de U(VI)) demuestran la total eliminación de la interferencia del vanadio(V). Por otra parte, en los casos en que debe analizarse uranio total en muestras de líquidos de extracción reducidos, habrá que oxidar el U(IV) a (VI) sin oxidar el vanadio a pentavalente. Esto se re-

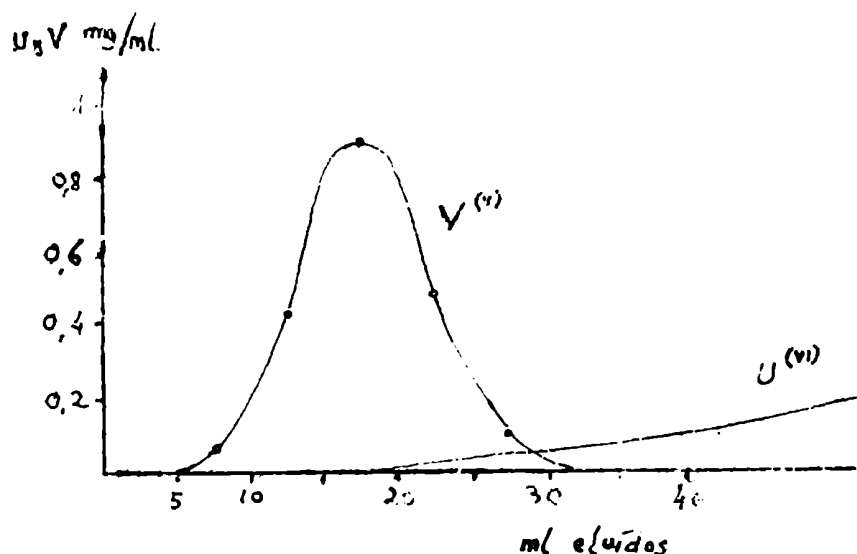


Fig. 39- Curva de elución del V(V).

suelve oxidando selectivamente el primero con Fe(III). Como comprobación se preparó una muestra triplicada, conteniendo en 10 ml. de sulfatos 1M, 350 mg de hierro(II), 10 mg. de vanadio(IV) y 10 mg de uranio(IV). Se agregó un ml. de Fe(III) 35 mg/ml. en sulfatos 1 M, (unas 6 veces la cantidad estequiométrica para la oxidación de 10 mg de U(IV)) y se procedió como en el ensayo anterior. Los valores obtenidos (10,0 , 10,1 y 9,98 mg de U) muestran la total oxidación del uranio sin la del vanadio, lo que por otra parte se confirmó por la presencia de la banda verde del vanadio(IV) que se corre en la columna hasta los 18 cm del tope.

### 13) Cobre(II)

Se utilizó una muestra conteniendo 100 mg. de cobre en 10 ml. de solución de ác. sulfúrico 1 M. Este elemento queda fijo en la columna, siendo visible en una banda azul verdosa que se mueve muy poco. No se halló cobre en el eluido.

### 14) Mezcla de Fe(III), Mo(VI), V(V) y Cu(II).

Se trabajó con una mezcla conteniendo 350, 10, 10 y 100 mg. de estos elementos respectivamente en solución de sulfatos 1 M. y pH 1 . Se agregó un ml de Fe(II) 35 mg/ml. y se procedió con la técnica adoptada.

De acuerdo al orden de fijación observado el valor de la constante de distribución de estos elementos es:  $Fe(II) = Fe(III) > Cu(II) > V(IV)$  . El molibdeno es eliminado en un 80 %.

La banda del cobre descendió durante la elución sólo 2 cm.

Por otra parte se tomaron 60 ml. de eluido y se desarrolló el color como para uranio. La absorbancia medida fué practicamente nula.

## E- TECNICA DE TRABAJO ADOPTADA

### a- APARATOS Y REACTIVOS

- 1- Fotocolorímetro Hilger Spekker a filtros (III-4).
- 2- Columna cromatográfica (III-6, Fig. 3- tipo 2)
- 3- Solución de uranio(VI) 1 mg/ml. (III-9).

- 4- Solución de hidróxido de sodio 50 %
- 5- Peróxido de hidrógeno 10 V. p.a.
- 6- Solución de carbonato de sodio 10 %.
- 7- Acido sulfúrico 1 M.
- 8- Acido fosfórico 1 M.
- 9- Solución eluyente (ác. sulfúrico 0,2 M- ác. fosfórico 0,25 M)
- 10- Acido sulfúrico 0,2 M.
- 11- Acido sulfúrico 0,05 M.
- 12- Solución de cloruro de bario (1 ml. equivalente a 50 ng. de sulfatos).
- 13- Resina de intercambio catiónica Dowex 50-X8 malla 50-100.
- 14- Solución de hierro(II) 35 mg/ml. en sulfato 1 M pH 1 (III-16)
- 15- Solución de hierro(III) 35 mg/ml. en sulfato 1 M pH 1.

b- PROCEDIMIENTO

1- Preparación de la muestra

a) Para uranio reducido

Si la concentración de sulfatos es 1 M, diluir al quíntuple con agua destilada.

Si no se conoce la concentración, tomar 1 ml. de la muestra en tubo de ensayo conteniendo 1 ml. de ác. clorhídrico 1 N. Diluir con unos dos ml. de agua destilada, llevar a ebullición incipiente y en caliente titular con solución de cloruro de bario(VI-a-12) hasta que una nueva gota no de turbiedad. Calcular la dilución a efectuar con la siguiente fórmula:

Volumen final/ ml. muestra tomada = (ml. gastados) x 2,55

Si al diluir aparece turbiedad agregar ác. sulfúrico 0,2 M hasta redisolución.

b) Para uranio total

Si se conoce ~~la presencia~~ la presencia de vanadio en la muestra original proceder, previamente a la dilución a calcular según a), como sigue:

Si el uranio está todo como hexavalente( lo que se con-

firma determinando cualitativamente presencia de Fe(III) (con tiocianato) y no hay Fe(II) (el ensayo cualitativo anterior no intensifica su color con una gota de peróxido de hidrógeno) agregar 1 ml. de solución de Fe(II) 35 ng/ml..

Si el uranio no está todo como hexavalente (no se detecta Fe(III)) y hay Fe(II), agregar 1 ml. de solución de Fe(III) 35 ng/ml.. Si no hay Fe(II), agregar también 1 ml. de solución de Fe(II) 35 ng/ml..

No habiendo vanadio, y si el uranio no está totalmente al estado hexavalente, agregar 1 ml. de Fe(III) 35 ng/ml. y proceder luego a la dilución calculándola según a).

## 2- Fijación en la resina

Agregar la solución preparada en 1) a la columna y lavar el vaso que la contenía con un mínimo de solución de ácido sulfúrico 0,05 M. El líquido debe fluir a razón de 2 ml/minuto, hasta alcanzar justamente el nivel superior de la resina.

## 3- Lavado

Agregar por las paredes de la copa superior de la columna 20 ml. de solución de ácido sulfúrico 0,05 M, dejando fluir a la misma velocidad hasta que el líquido alcance el nivel superior de la resina.

## 4- Elución

Instalar sobre la columna la ampolla de decantación conteniendo 140 ml. de solución eluyente (III-30) y eluir a la misma velocidad recogiendo la fracción comprendida entre 20 y 140 ml. en vaso de precipitado de 150 ml..

## 5- Colorimetría

Colocar en matraz aforado de 100 ml., 60 ml de eluido, y agregar sucesivamente y agitando 6 ml. de hidróxido de sodio 50 %, 10 ml. de carbonato de sodio 10 % y 1 ml. de peróxido de hidrógeno 100 V., llevando a volumen con agua destilada. Leer contra blanco de reactivos (incluidos 60 ml. de eluyente fresco) en aparato Hilger Spekker, con cubetas de 40 mm. de

paso óptico a 420 milimicrones.

El dato de uranio se halla comparando la absorbancia obtenida con una curva de calibración (Fig. 12), multiplicando el resultado por dos para referirlo al total eluido, y restando luego 0,75 mg. (para  $U_{total}$  no se aplica corrección)

#### 6- Cálculos

Conocido el dato de uranio(VI) y el de uranio total, el porcentaje de uranio reducido se halla con la fórmula:

$$U(IV) \% = \frac{(U_{total} - U(VI))}{U_{total}} \times 100$$

#### F- APLICACION A LIQUIDOS DE EXTRACCION NATURALES Y DE LA PLANTA INDUSTRIAL.

El método de control estudiado fue aplicado a líquidos de distinta procedencia, además de los utilizados en la planta industrial.

En el caso del mineral de Malargüe, si este proviene de vetas superficiales en contacto con el aire, se lo denomina "secundario", pues el azufre contenido se ha oxidado a sulfatos, y si es de vetas profundas se lo llama "primario" y se caracteriza por contener azufre como sulfuros. Si el contenido es elevado suele tostársele, denominándosele entonces "tostado". Así, aunque proveniente de la misma mina, estos minerales conducen a líquidos de distinta composición.

Algunos de estos líquidos de extracción fueron sometidos a cementación y reducción en condiciones semejantes a las existentes en planta, efectuando las determinaciones de uranio reducido cada hora (Cuadro 10).

Otro líquido de extracción cementado, analizado por el método de la columna de celulosa-peróxido(11) y por el método aquí estudiado, fue sometido a reducción, tomando muestras y mi-



Líquido extracción		Malargüe primario g/l.	Malargüe secundario g/l.	Cosquin g/l.	Malargüe primario g/l.
U total, método celulosa-peróxido (x)		2,45	1,34	0,98	3,12
U total método de la resina.		2,40	1,36	0,99	3,05
U(VI) g/l.	hora 1	2,15	1,28	-	-
	" 2	-	1,20	0,87	2,94
	" 3	1,80	1,18	-	-
	" 4	-	0,82	0,31	2,10
	" 5	1,20	-	0,12	1,10
	" 6	0,70	0,40	0,03	0,40
	" 7	0,40	0,10	0,0	0,18
	" 8	0,10	0,0	-	0,07
	" 9	0,0	-	-	0,01
	" 10	-	-	-	0,02
<p>(x)- El método nombrado celulosa-peróxido es utilizado en este laboratorio (CNEA) para analítica de rutina, y consiste en separar el uranio del resto de los elementos por elución en columna de celulosa activada con ácido nítrico al 5 % en éter, determinando colorimetricamente el uranio aislado por el método del peróxido. La precisión de este método fue a su vez verificada con el método Nº 1 del Manual of Analytical Methods for the Determination of U and Th in their ores, New Brunswick Laboratory.</p>					

Cuadro 10 - Control de la reducción de distintos líquidos de extracción naturales.

diendo el potencial de la solución cada hora. Los datos obtenidos indican una total reducción (dentro del error del método) a las 8 horas (Cuadro 11) (Fig 40), en concordancia con el potencial de -320 mV. con respecto a electrodo de calomel saturado, calculado en planta para ese líquido de extracción en particular. La posterior precipitación del mismo con fosfato, dió un rendimiento de precipitación del 99 %, de acuerdo con los datos de experiencias en planta.

Para la determinación de uranio total, se tomaron tre alícuotas de 5 ml. de un líquido de extracción natural obtenido del mineral de Malargüe secundario, cuya composición básica es la siguiente: Sulfatos, 0,92 M ; hierro, 15 g/l. ; acidez libre, 2 y uranio, 1,40 g/l.

Líquido de extracción cementado obtenido de mineral de Malargüe primario tostado. U total por método celulosa-peróxido : 2,54 g/l. U total por método de la resina : 2,48 g/l. Acidez en ác. sulfúrico : 2,78 % p/v				
hora	pH	U(VI) g/l.	U(IV) %	Potencial mV (Pt (+) )
0	0,80	2,20	11,0	+388
1	0,85	2,25	10,0	+320
2	0,90	2,22	10,5	-200
3	0,90	1,86	25,0	-240
4	0,92	1,08	56,0	-270
5	0,95	0,74	70,0	-290
6	0,92	0,46	82,0	-280
6,5	0,96	0,41	84,0	-305
7	0,95	0,20	92,0	-310
8	0,98	0,0	100,0	-330

Cuadro 11- Reducción de un líquido de extracción natural y control por el método estudiado y por medida de potenciales.

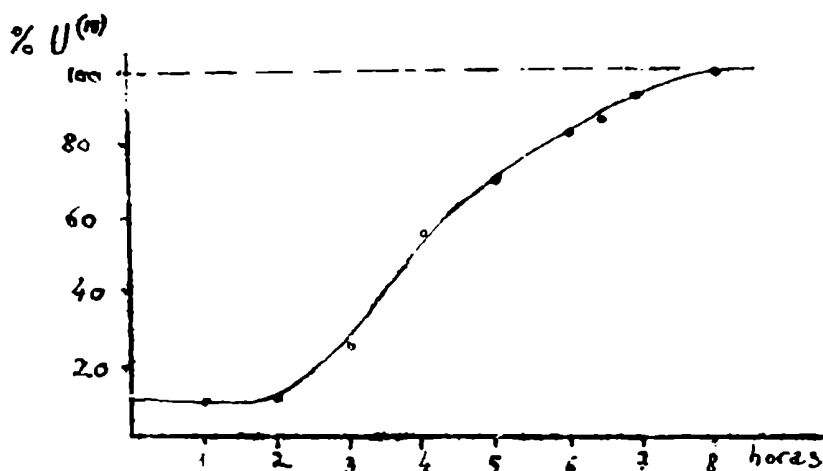


Fig. 40- Control de la reducción de un líquido de extracción natural.

Se analizó una por el método de la columna de celulosa-peróxido (M 1) , otra por el método de la resina (M 2) y la tercera (M 3) también por la resina pero agregando previamente 5 mg. de vanadio(V) y 5 mg. de molibdeno(VI). Los datos obtenidos( 1,38 g/l., 1,40 y 1,41 respectivamente) resultaron concordantes.

El análisis de otros líquidos de extracción también arrojaron resultados correctos dentro de un 2 % de error (Cuadro 12).

Líquido de extracción	Método celu- losa-peróxido g/l.	Método de la resina g/l.
Malargüe primario	2,45	2,40
Malargüe secundario	1,34	1,36
Cosquin	0,98	0,99
Malargüe primario sin cementar	3,12	3,05
Malargüe secundario sin cementar	1,74	1,75

Cuadro 12- Análisis comparativos de uranio total en  
líquidos de extracción naturales.

## VII - CONCLUSIONES

La consideración del proceso industrial para la obtención de uranio a partir de minerales, fundado en la separación selectiva de este elemento por insolubilización como fosfato de uranio(IV), exige, para la obtención de altos rendimientos de precipitación, el control analítico de la reducción del uranio previa a su insolubilización.

Como conclusiones de los estudios realizados sobre este problema, se ha llegado a establecer lo siguiente:

- 1) La reducción en la planta industrial del uranio contenido en los líquidos de extracción, debe alcanzar a 99,5 % como mínimo, para lograr un rendimiento de precipitación con fosfato, superior al 98 %.
- 2) El control del proceso de reducción debe efectuarse cada dos horas y puede considerarse completado cuando el último análisis acuse un porcentaje de reducción de 90 %, pues durante las dos horas requeridas por el método analítico, la reducción habrá alcanzado el límite práctico establecido, de acuerdo a la fig. 39.
- 3) El método estudiado de control por resinas, permite la determinación del porcentaje de uranio reducido, con un error menor de  $\pm 0,5$  unidades por ciento. El tiempo requerido para el análisis varía entre  $1\frac{1}{2}$  y 2 horas, según el volumen de la alícuota tomada.
- 4) Ese mismo método permite también la determinación del uranio total, si la muestra es oxidada antes del análisis, en el mismo tiempo y con un error menor de  $\pm 2$  %.

Para alcanzar estos resultados fué necesario resolver previamente los siguiente puntos:

- 1) Obtención de soluciones de uranio(IV) libres de uranio(III) y (VI) por medio de reducción electrolítica y medición de potenciales de cátodo.
- 2) Obtención de soluciones de hierro(II) libres de hierro(III)

por medio de amalgama líquida de zinc.

- 3) Adaptación de la colorimetría con peróxido de hidrógeno para determinar uranio en presencia de hasta 1,5 g. de ácido fosfórico y 1,2 g. de ácido sulfúrico.
- 4) Adaptación de la espectrofotometría con tiocianato para determinar uranio, en presencia de hasta 0,8 g. de ácido fosfórico.
- 5) Separación del uranio hexavalente por medio de una resina de intercambio catiónica, del uranio(IV) (hasta 40 mg.), del hierro(II) y (III) (hasta 350 mg.), del vanadio(III), (IV) y (V) (hasta 10 mg.), del molibdeno(IV) y (VI) (hasta 10 mg.) y del cobre(II) (hasta 100 mg.).

La aplicación del método estudiado a líquidos de extracción naturales conteniendo además sílice, calcio, aluminio, manganeso, plomo, arsenico, magnesio y torio en cantidades entre 0,1 y 1 g/l., no presentó anomalías.

---

VIII - BIBLIOGRAFIA

- (1) - Extraccion del mineral de cerro Huemul (Malargüe). Informe de la División Tecnología del Uranio, CNEA, julio 1956.
- (2) - J.H. PANNEL- Some properties of uranous phosphates. USAEC, MITG-245 (1950)
- (3) - S. BAILEY - The precipitation of uranium by inorganic acids of groups V and VI. USAEC, MITG-A44 (1943)
- (4) - G.D. VAN ARSDALE : Hidrometalurgy of Base Metals. Mc Graw Hill Book Co, N.Y. (1953)
- (5) - TOOHEY J. G. and KAUFMAN D.: The relationship between oxidation reduction potentials and valence state of iron, vanadium and uranium in sulfuric acid leach liquors, USAEC, ACCO-60 (1954)
- (6) - PANNEL J. H.: Air oxidation of uranous solutions. USAEC, MITG-261 (1956)
- (7) - McLEAN D. C.: Technique of Acid Pugging and Curing of Ores. Appendix A. USAEC, TID-5156 (1953)
- (8) - SEABORG G.T. AND OTHERS; Ion Exchange Studies. J. Am. Chem. Soc. 76, 1461 (1954)
- (9) - RODDEN C.J.: Analytical Chemistry of the Manhattan Project Mc Graw Hill Book Co., N.Y. (1950)
- (10) - VOGEL A. : Quantitative Inorganic Analysis. Longmans Green and Co., N.Y. (1951 ).
- (11) - AGUILO A. y HUGET J.L.: CNEA, PUBLICACION INTERNA Nº 2 (1956).
- (12) - BLAY J.A.: Determinacion de microcantidades de uranio en procesos de extracción liquido-liquido(Dapex). Anales Asoc. Quim. Arg. , 48 , 89 (1960)
- (13) - NEILL W.J. and HIGGINS I.R.:The recovery of uranium and Plutonium from stainless steel sulphate decladding solutions by ion exchange. USAEC, ORNL-2592 (1959)
- (14) - KLEMENT R.: Separation of uranium from iron by ion exchange. Z. Anal. Chem. 145, 9-12(1955)
- (14) - OLIVER R.T. and FRITZ J.S.: Ion exchange separation of

- metals by a single pass method, USAEC, ISC-1056 (1959)
- (16) - BOWER O.D. and SMITH L.L.: A selective scale for some bivalent cations on Dowex 50. J. Phys. Chem. 61, 325-9(1957)
- (17) - BLANCO R. and others: Separation of fission products from aluminium waste solutions. USAEC, ORNL-301 (1956).
- (18) - BAILES R. Y LONG R.: Recovery of uranium and vanadium from phosphoric acid. U.S. 2,756,123 (1956)
- (19) - ARNFELT A.L.: A rapid method for determination of uranium. Acta Chem. Scand. 9, No 9, 1484-91 (1955)
- (20) - SEIM H.J.: Rapid routine method for determination of uranium in ores. Anal. Chem. 29, 443-6(1957)
- (21) - FISHER S.: Application of the ion exchange separation of uranium to the analysis of ores. USAEC, RMO-2531(1956)
- (22) - ARDEN J. and WOOD L.: Adsorption of copper and uranium from sulphate solutions by anion exchange resins. J. Chem. Soc. 1956, 1596-1603.
- (23) - KRAUS M. and others: Anion exchange studies. J. Am. Chem. Soc. 78, 2692-5 (1956)
- (24) - MURTHY T.: Separation of uranium from vanadium by ion exchange. Anal. Chim. Acta 15, 25-8(1957)
- (25) - SOITO N. and SEKINE T.: On the anion exchange behavior of some quadrivalent actinide elements. Bull. Chem. Soc. Japan, 30, 561-2(1957)
- (26) - ARDEN T.V.: Recovery of uranium by ion exchange. Nuclear Eng 3, No 24, 136(1958)
- (27) - FREILING E.C.: Anion exchange studies in phosphoric acids solutions. USAEC, USNRDL-TR-231(1958)
- (28) - SCHUBERT J. and NACHOD F.C.: Ion exchange technology. Academic Press Inc. N.Y. (1956)
- (29) - SCHUBERT J.: Ion exchange. USAEC, TID-7512 (1959)
- (30) - Dowex Ion Exchange. Publication of the Dow Chemical Co.
- (31) - KUNIN R. and MYERS R.J.: Ion exchange resins. John Wiley and Sons Inc N.Y. (1952)

- (32) - MANNING L. and WHITE J.C.: An indirect colorimetric method for the determination of uranium. USAEC, ORNL-1476(1959)
- (33) - RAO G. and VENKATANUMA U.: Estimation of uranium through photochemical reaction. Z. Anal. Chem. 150, 178-85(1956)
- (34) - GOPALA RAO G. and others: Chemical action of light on volumetric determination of uranium.  
Anal. Chim Acta 15, 97-101(1956)

*K. Varma*  
\_\_\_\_\_  
Dr. Renato Venossi

*J. Blay*  
\_\_\_\_\_  
J. BLAY