

Tesis de Posgrado

Estudio de la separación analítica de uranio (y molibdeno) de lixiviados sulfúricos de sus menas, por intercambio iónico

Gonzalez, Milena

1964

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. 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. It should be used accompanied by the corresponding citation acknowledging the source.

Cita tipo APA:

Gonzalez, Milena. (1964). Estudio de la separación analítica de uranio (y molibdeno) de lixiviados sulfúricos de sus menas, por intercambio iónico. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.

http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_1216_Gonzalez.pdf

Cita tipo Chicago:

Gonzalez, Milena. "Estudio de la separación analítica de uranio (y molibdeno) de lixiviados sulfúricos de sus menas, por intercambio iónico". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1964.

http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_1216_Gonzalez.pdf

RESUMEN

La aplicación de resinas de intercambio iónico a la hidrometalurgia del uranio, ha sido desarrollada ampliamente en los últimos años. Así, se ha puesto en evidencia la eficiencia de las mismas en los procesos de recuperación, purificación y concentración del uranio contenido en lixiviados de menas uraníferas. Tales procesos permiten llegar a la obtención de uranio de alta pureza.

El presente estudio tiene por objeto obtener un método de separación analítica de uranio y molibdeno mediante resinas de intercambio iónico. El procedimiento se basa en la sorción de los complejos uranílico sulfato y del molibdeno (como molibdato), en resinas aniónicas. Se empleó con ese fin la resina de base amonio cuaternario "Amberlite IRA 400".

Los ensayos experimentales se efectuaron con el criterio de aprovechar al máximo las posibilidades de purificación que puedan obtenerse de las tres etapas sucesivas: sorción, lavado y elución. Al mismo tiempo se trató de obtener condiciones que permitan la reutilización de la resina.

Se adoptaron condiciones de concentración salina y ácido, cercanas a las del líquido de lixiviación sulfúrica del mineral de Malargüe (Mendoza) que procesa la Comisión Nacional de Energía Atómica, y que son convenientes para la sorción eficaz del uranio y del molibdeno.

Se controló la totalidad de la sorción del uranio mediante análisis fluorescenciastróicos en los efluentes de elución. Para esto, se elaboró una técnica sencilla que permite obviar los inconvenientes que la alta concentración salina produce en dicha técnica analítica. Se determinó el tiempo de retención adecuado para la sorción cuantitativa, compatible con un tiempo de operación razonable.

La etapa del lavado tiene como finalidad eliminar de la resina los elementos que además del uranio y del molibdeno han quedado retenidos mecánicamente, como aniones o en forma de complejos aniónicos. Se adoptó como criterio de la totalidad de esta operación, la eliminación del hierro, cuyo complejo aniónico con sulfato sigue al uranio en orden de sorción.

Se ensayaron distintos líquidos de lavado: neutros (agua, solución de sulfato de sodio) y ácidos (soluciones ácidas de sulfato de sodio). Finalmente se adoptó un líquido cuya concentración en iones sulfato e hidronio es igual a la del líquido influente, seguido por un lavado con una cantidad de agua igual al volumen libre de columna. Se determinó el tiempo de elución más conveniente para esta etapa. Se constató la no elución de molibdeno y uranio durante el lavado. Este último control se efectuó en la misma forma que en la etapa anterior.

El estudio de la etapa del lavado consistió en la elección de un líquido tal que permitiera efectuar la separación selectiva del uranio, dejando al molibdeno retenido en la resina para su elución posterior. Con ese fin se ensayaron los siguientes eluentes:

- Solución 1 M de ácido perclórico: resulta eficaz como eluente del uranio pero no permite la regeneración de la resina.

- Solución 1M de ácido nítrico: es más eficaz que el anterior para eluir el uranio pero produce la elución del molibdeno de modo tal que la curva de elución de este elemento se superpone en buena parte con la del uranio.

- Solución 1M en nitrato de amonio y 0,1M en ácido nítrico: este líquido resulta también eficaz en cuanto a la elución del uranio pero produce un efecto semejante al eluente anterior aunque menos pronunciado, con respecto al molibdeno.

- Solución 1,5M en nitrato de amonio y 0,05M en ácido nítrico: resulta satisfactori pero conduce a una exagerada concentración salina, molesta para la posterior etapa determinativa.

- Solución 0,5M en nitrato de amonio y 0,05M en ácido nítrico: este líquido, aunque algo menos eficiente que los anteriores en cuanto al volumen requerido para la elución del uranio, no produce elución del molibdeno significativa, ni presenta el inconveniente del anterior.

En cada caso se determinó la curva de elución.

Se efectuaron ensayos con líquidos sintéticos con relaciones variables de uranio a los elementos presentes en un líquido de lixiviación ácida típico, y luego con distintos volúmenes de un líquido de lixiviación real.

El método propuesto podrá presentar eventualmente ventajas de rapidez y economía con respecto a los usuales, aunque su precisión es algo inferior a la de éstos.



UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES

ESTUDIO DE LA SEPARACION ANALITICA DE URANIO (Y MOLIBDENO)
DE LIXIVIADOS SULFURICOS DE SUS MENAS, POR INTERCAMBIO IONICO

MILENA GONZALEZ

TESIS PRESENTADA PARA OPTAR AL TITULO
DE DOCTORA EN QUIMICA

AÑO 1964

AGRADECIMIENTOS

Desee expresar mi agradecimiento al Dr. Jorge R. Capascioli, padrino de Tesis, quien me guió y alentó en todo momento en la ejecución de este trabajo.

De modo especial quiero testimoniar mi agradecimiento a los Dres. Antonio A. Sañer y Edmundo G. Macchiaverna, Jefes respectivamente del Servicio de Hidrometalurgia y de la División de Estudios Básicos de la Gerencia de Materias Primas de la Comisión Nacional de Energía Atómica, quienes me brindaron su valioso asesoramiento.

Finalmente, agradezco a las autoridades de la Comisión Nacional de Energía Atómica en cuyos laboratorios se realizó el trabajo experimental.

INDICE GENERAL

	Página
I - INTRODUCCION.	1
A - Hidrometalurgia del uranio.	2
B - Discusión de los métodos existentes para la determinación de uranio en lixiviados . . .	4
C - Características de las resinas de inter- cambio iónico.	7
D - Química del intercambio iónico de los lixi- viados ácidos	10
II - PARTE EXPERIMENTAL.	14
A - Plan de trabajo	15
B - Reactivos y equipos	16
1- Resina	16
a- Elección de la resina	16
b- Características de la resina "Amber- lite IRA 400"	16
c- Columna de intercambio y su acondi- cionamiento.	17
d- Determinación del volumen libre de columna	17
2- Soluciones y reactivos	18
3- Instrumental.	18
C - Composición de las soluciones ensayadas . .	19
D - Elección de las condiciones operativas . .	20
1- Estudio de la sorción.	20
a- Control de la sorción del uranio. . .	20
b- Tiempo de retención	21
c- Eficiencia de sorción	22
d- Conclusiones.	22
2- Estudio del lavado	22
a- Criterio para el control del lavado .	23
b- Composición de la solución de lavado	23
i - Soluciones neutras.	23
ii- Soluciones ácidas	24
c- Elección del tiempo de retención. . .	26
d- Lavado final de la columna.	26
e- Conclusiones.	27

3-	Estudio de la elución del uranio.	25
a-	Condiciones generales.	28
b-	Condiciones de los ensayos.	29
i-	Acido perclórico 1 M.	30
ii-	Acido nítrico 1 M.	32
iii-	Nitrato de amonio 1 N-Acido nítrico 0,1N	35
iv-	Nitrato de amonio 15 N-Acido nítrico 0,05 N	35
v-	Nitrato de amonio 0,5 N-Acido nítrico 0,05 N	35
v'	Control del uranio remanente en la resina.	35
c-	Conclusiones.	39
4-	Estudio de la elución del molibdeno.	40
E -	Ensayo del método con distintos líquidos.	43
III -	CONCLUSIONES.	46
IV -	APÉNDICE- Métodos analíticos utilizados.	49
V -	BIBLIOGRAFIA.	55

A. HIDROMETALURGIA DEL URANIO

La importancia mundial del uranio, hasta el año 1940, en que se produce el advenimiento de la tecnología nuclear, estaba condicionada a la de un subproducto de la recuperación comercial del vanadio y del radio.

A raíz de ese cambio, el interés por el mismo ha sufrido un vuelco espectacular en los últimos veinte años, pasando a constituir uno de los elementos críticos tanto por su valor energético como militar, en todos los países.

La demanda creciente ha obligado a la creación de una serie de nuevas técnicas de explotación y recuperación del uranio de sus menas, aún en manifestaciones de muy bajo contenido (de hasta un orden del 0,05 %).

Los procesos que se utilizan actualmente son divididos en dos grandes grupos, que son el de lixiviación ácida y el de lixiviación alcalina. La utilización de cada uno de ellos está condicionada a una serie de distintos factores, como lo son la naturaleza y la ley del mineral, costo de reactivos, solubilidad de impurezas interferentes, problemas de manejo físico de barros, materiales de construcción y sobre todo métodos de recuperación disponibles.

La lixiviación por vía ácida es la más aplicada. Así en el año 1957 (1) eran tratadas en occidente, unas 100.000 toneladas de mineral por día y de ellas un 90 por ciento por ataque ácido. Si bien es un método no selectivo que incorpora al líquido muchos contaminantes, permite una alta recuperación del uranio, siendo el costo del reactivo de ataque suficientemente bajo.

El ataque alcalino es más selectivo, pero presenta diversos inconvenientes de manipulación.

La recuperación del uranio en los lixiviados, tanto ácidos como alcalinos, en los que aún con buenos rendimientos de extracción su concentración es en general baja, ha movido a la creación de nuevas técnicas de recuperación y concentración.

A este fin se utilizan intercambiadores iónicos sólidos y líquidos.

Los mismos permiten una alta recuperación del uranio de los lixivios, obteniéndose en la etapa de elución soluciones de alta concentración en dicho elemento.

Existen en nuestro país una serie de instalaciones para el procesamiento por vía ácida de menas uraníferas. Por esta razón se debe disponer de normas analíticas para responder a las necesidades de producción.

En los lixivios ácidos, como hemos dicho, el uranio está acompañado por una serie de impurezas, muchas de las cuales resultan altamente interferentes en los métodos de determinación.

Dado que la aplicación de las resinas de intercambio iónico para la recuperación del uranio en líquidos de lixiviación sulfúrica, constituye un método selectivo, que proporciona una separación muy satisfactoria (2), se ha decidido estudiar una técnica analítica de separación del uranio de las interferencias por medio de intercambiadores aniónicos.

B. DISCUSION DE LOS METODOS EXISTENTES PARA LA

DETERMINACION DE URANIO EN SUS LIUVIADOS

Como resultado de las necesidades de distintos países en sus programas de energía atómica, en los últimos 15 o 20 años se han desarrollado muchos métodos para la determinación de uranio. En este campo la obra clásica de referencia continúa siendo la de Rodden (?) pese a haber aparecido hace ya 14 años. De todos los métodos existentes, desarrollados antes y después de esa fecha, sólo unos pocos se utilizan en la industria del procesamiento de menas.

De acuerdo con el término del proceso, los métodos posibles pueden ser:

-Gravimétricos. El compuesto que se pesa es el octóxido U_3O_8 ; son muy poco selectivos y, para este caso, poco o nada utilizados.

-Volumétricos. Las mayores posibilidades las ofrecen los procesos de óxido-reducción y, de entre éstos, los que - previa reducción del uranio a IV - emplean un agente oxidante fuerte (osrato, permanganato, dicromato). Se puede operar - con menor o mayor dificultad - desde la escala "macro" (orden del gramo) hasta la "micro" (pocos microgramos). La exactitud es habitualmente muy grande, en especial para cantidades del orden de las decenas de mg o más. Sin embargo acá también se tiene muy poca selectividad y deben introducirse etapas separativas, más o menos complejas de acuerdo con la naturaleza de la muestra; y que por lo general resultan largas, difíciles y costosas, tanto en productos químicos como en la utilización de mano de obra calificada.

-Espectrofotométricos (o colorimétricos). Hay varias posibilidades, las principales son:

peróxido. Poco sensible (por ejemplo un ámbito conveniente puede ser 2 a 25 mg). Generalmente requiere separación previa.

tiocianato. Ejecución relativamente difícil y color no muy estable. Se puede aplicar en distintos medios (los más corrientes son acuoso y acético) que de todos modos no eliminan la interferencia de numerosas especies aniónicas y catiónicas.

1,3-difenil-1,3-propanodiona. Muy sensible, pero sujeto a gran número de interferencias que hacen imperiosa la separación previa. Varios otros reactivos orgánicos (piridilazoresorcinol, "arsenazo") son

comparables al primero, pero han sido menos estudiados.

medición de la absorbancia del uranio, en general aplicados luego de una extracción (habitualmente con fosfato de tri-*n*-butilo disuelto en un diluyente).

-Fluorescimetría. Se basa en la medición de la intensidad luminosa de fluorescencia emitida cuando se irradia con luz ultravioleta una pastilla obtenida por fusión del residuo de una alícuota de solución con un fundente apropiado. El método está muy difundido y por su gran sensibilidad es adecuado para el análisis de soluciones que contengan menos de 1 g de uranio por litro. Sin embargo, la reproducibilidad no es demasiado grande y por otra parte un número alto de elementos interfiere produciendo una disminución ("extinción") de la intensidad de fluorescencia, lo que obliga en la mayoría de los casos a efectuar una separación previa.

-Polarográficos. La determinación puede hacerse tanto en medios acuosos (complejados con tartrato, oxalato, etc.) como no acuosos (ácido acético, etc.). Los métodos ofrecen pocas ventajas para estos casos: el vanadio (generalmente presente en menas uraníferas) es una interferencia muy seria, el procedimiento para uranio es complicado y además deben considerarse las dificultades generales asociadas con el método polarográfico.

-Emisión. El método espectrográfico no es demasiado sensible, su precisión es pobre y el equipo necesario es complicado.

-Fluorescencia X. Se pueden analizar soluciones que contengan de 0,1 a 5 g de uranio por litro con una exactitud del orden del 1%. Sin embargo el procedimiento no ha sido aún elaborado hasta el punto de poder competir con otros, y el equipo que se necesita es muy costoso.

De los métodos determinativos señalados, se ha hecho uso en el presente trabajo principalmente de la volumetría (dicromatimetría), de la colorimetría (peróxido) y de la fluorescimetría. Sus aplicaciones se detallan en el Apéndice.

En cuanto a los métodos separativos, que deben preceder necesariamente a casi todos los métodos determinativos reseñados hasta acá, pueden considerarse dentro de dos categorías generales:

1. Aquellos que separan del uranio a distintos elementos acompañantes. Así se aplican precipitación de sulfuros en medio ácido, que elimina al segundo grupo del esquema analítico clásico; precipitación (que puede ser seguida por filtración o extracción por cloroformo) de cupferratos, que separa hierro, titanio, vanadio, antimonio, estaño, niobio, tantalio, wolframio, molibdeno, circonio, etc., dejando en solución al uranio VI (el U IV precipita) junto con otros cationes

(aluminio, cromo, níquel, cinc, alcalinos y alcalino-térreos) y aniones (entre otros, fosfato).

La electrólisis con cátodo de mercurio es un buen método separativo; se amalgaman (o separan) alrededor de treinta elementos, mientras que el uranio se reduce (a mezcla de tetra- y trivalente) pero queda en solución.

2. Métodos de separación del uranio. En este caso las posibilidades son múltiples.

La precipitación por alcalización en general da separación de un grupo, lo mismo que la del fosfato. La del peróxido es más selectiva pero el precipitado es bastante soluble. Pueden separarse por coprecipitación (con óxido hidratado de hierro, aluminio, calcio) pequeñas cantidades de uranio.

La precipitación con carbonato de amonio ofrece la posibilidad (formación de uranil-tricarbonato soluble) de separarlo de hierro, aluminio, etc. Otros complejos de uranio (con oxalato, citrato, tartrato) son de aplicación más limitada.

El uranio se puede electrodepositar (como óxido) de "buffer" acetato o del complejo con carbonato. Así el molibdeno no se separa.

La extracción por solventes es muy utilizada; el uranilo se puede extraer con éteres, ésteres, cetonas, fosfatos de alquilo, aminas de alto peso molecular, óxidos de fosfina, etc., con mayor o menor selectividad. Cada caso particular podrá requerir el uso de agentes salinos, diluyentes, etc. En otros casos la extracción es de complejos (tiocianato, oxinato, cupferrato ya mencionado).

Otra posibilidad es la separación cromatográfica sobre celulosa (o, a veces, celulosa y alúmina); las limitaciones y las interferencias son semejantes al caso de la extracción etérea del nitrato.

El método de separación que en cada caso se aplica en la práctica depende de la cantidad de uranio presente, de la cantidad y naturaleza de los elementos que lo acompañen, de la exactitud que sea necesaria y de los posibles efectos que los reactivos que se utilizan puedan tener sobre las etapas analíticas subsiguientes.

C. CARACTERISTICAS DE LAS RESINAS DE INTERCAMBIO IONICO

Las resinas de intercambio iónico pueden ser consideradas como polielectrolitos de alto peso molecular, insolubles en agua. Consisten en polímeros entrecruzados en los que se han introducido grupos funcionales iónicos(14,15,16).

Estructura: las resinas utilizadas para la recuperación del uranio, son de tipo aniónico y son obtenidas por aminación de un copolímero de estireno y divinilbenceno.

Características químicas:

Capacidad de intercambio: es función de los grupos iónicos que tiene la resina y puede determinarse por el número de iones que pueden ser intercambiados por una cierta cantidad de resina.

Las utilizadas en hidrometalurgia tienen capacidades del orden de 3 a 5 miliequivalentes por gramo de resina seca y de 1 a 1,8 miliequivalentes por mililitro de resina.

Hidratación: las resinas de intercambio son hidrofílicas por la presencia de iones fijos en su estructura o por iones móviles, que se hidratan aproximadamente como los iones libres en soluciones de características semejantes. La hidratación y expansión de la resina son función de la capacidad de intercambio, de la naturaleza de los grupos funcionales, de los iones intercambiados y del grado de entrecruzamiento del polímero. En general la humedad de equilibrio oscila entre un treinta y sesenta por ciento.

selectividad: cuando se coloca una cierta cantidad de intercambiador con una cantidad limitada de electrolito en solución, se lleva a cabo una reacción de intercambio y luego de un tiempo suficiente que puede variar de segundos a semanas, se llega al equilibrio.

En resinas modernas la posición de equilibrio es reproducible, y el intercambio estequiométrico, dependo de lado pequeños efectos de adsorción y de entrada de electrolitos permeables..

Las resinas muestran "selectividad" fijando unos iones más fuertemente que otros, en una solución que los contenga en igual concentración.

El problema es explicar la selectividad en términos de las propiedades fundamentales de la resina y de los iones.

En los primeros tiempos trató de hallarse la solución en base a las ecuaciones de adsorción del tipo de la de Freundlich proponiéndose luego otras formas de encaramiento del problema. Hoy se considera que el tratamiento del equilibrio de intercambio iónico, con resinas, puede ser hecho por:

- a) Ley de acción de masas
- b) Tratamiento termodinámico de las soluciones
- c) Teoría de Donnan
- d) Teoría mecánico estadístico

En general la "afinidad" de un intercambiador por un ion, aumenta con la carga ionica de éste. Dentro de un tipo dado de valencia, la "afinidad" es proporcional a la masa atómica creciente, al volumen creciente del ión no hidratado o al radio decreciente del ión hidratado. Para iones de diferente carga, Gluckauf (17) expresa que el ión de mayor valencia se absorbe más en solución diluida y que aumentando la concentración de la solución crece la "afinidad" por el de menor valencia.

Velocidad de intercambio: Boyd, Adamson y Myers (16) orden el proceso en los siguientes pasos:

- a) Transporte del ión A a través de la solución hasta la superficie de las partículas del intercambiador.
- b) Difusión del ión A desde la superficie del intercambiador hasta los sitios de reacción.
- c) Intercambio entre A y RB, en las posiciones de reacción en el interior de las partículas.
- d) Difusión de los iones desplazados B, desde esos sitios hasta la superficie de las partículas.
- e) Transporte de los iones B, desde la superficie del intercambiador, hasta el seno de la solución.

Métodos de operación: hay dos métodos fundamentales de operación y son los métodos en "batch" y los métodos en columna.

Etapas de absorción: las características de esta etapa, se representan en la denominada curva de carga o curva de "break-through". Esta es trazada en un par de ejes, por la concentración del ión que interesa, a la salida de la columna, en función de la cantidad de líquido circulado.

Etapas de lavado: finalizada la absorción se debe efectuar el lavado para remover el líquido que ocupa el volumen libre entre las partículas de resina y lavar la misma.

Etapas de lavado en contracorriente: lleva por fin eliminar la materia extraña acumulada y acomodar la resina. Su ubicación en la operación, no es necesariamente obligatoria luego de la etapa de lavado e incluso no siempre es imprescindible efectuarla en cada ciclo.

Etapas de elución: consiste en la eliminación del ión fijado, por otro que pueda desplazarlo por mayor "afinidad" o concentración. Si se dosa el ión que interesa a la salida de la columna en función del volumen de líquido eluido, se puede representar la curva de elución.

Etapas de lavado: finalizada la elución puede efectuarse un lavado para eliminar el agente eluente, si es que interfiere en la operación de absorción siguiente.

Tiempo de retención: es el de duración del contacto de un cierto volumen de líquido con la resina en la columna.

Puede tomarse como volumen el total del lecho de resina o el denominado volumen "libre", es decir el espacio entre las esferillas del intercambiador. Para el tipo de las utilizadas en la hidrometalurgia del uranio, es del orden del 38 al 42 % del volumen total del lecho, tomándose como valor promedio el 40 %.

El tiempo de retención es igual al cociente entre el volumen libre de lecho y el caudal.

QUIMICA DEL INTERCAMBIO IONICO EN LOS LIXIVIADOS ACIDOS

En los procesos industriales de lixiviación ácida de menas uraníferas, si bien la extracción es por lo general eficiente, el líquido resulta contaminado con cantidades altas de diversos elementos. La separación industrial del uranio y paralelamente su determinación analítica presenta por lo tanto mayores inconvenientes que en los líquidos resultantes de la lixiviación alcalina. En la Tabla 1, y a los fines de referencia, se indican las composiciones de lixiviados ácidos de distinto origen.

TABLA 1
Composición de distintos lixiviados ácidos

	Malargüe (Mendoza) C.H.E.A(19)	V. de Cardena (Córdoba- España)(20)	Rand (S.Africa) (21)	Promedios según L. Godra y J. Jona(22)
U ₃ O ₈ g/l	1,57	0,41	0,2-1	0,5-2
H ₂ SO ₄ "	3,0	—	3-7	—
SO ₄ "	48,5	7,50	20-40	15-150
PO ₄ "	0,43	0,25	—	0-10
Fe ₂ O ₃ "	6,48	0,50	1-4	0,5-10
Mg O "	0,15	0,5	—	0,1-4
Al ₂ O ₃ "	2,26	0,35	—	0,5-10
Si O ₂ "	0,44	0,35	1-2	0 - 5
Ca O "	0,06	0,25	—	—
Ca O "	21,2	0,06	—	0 - 40
Na O "	2,32	0,05	5-10	0,2-7
V O ₂ "	0,52	0,004	—	0 - 4
PbO "	—	0,001	—	0 - 0,5
pH	1,5	—	—	0,2-1,8

La aplicación del intercambio iónico ha permitido salvar las dificultades encontradas para la recuperación del uranio de las soluciones pobres, perfeccionando un método de trabajo capaz de recuperar cuantitativamente el uranio de sus soluciones, al mismo tiempo que lo separa de los elementos que no forman complejos aniónicos, reduciendo

de veinte a treinta veces el volumen de líquido que pasa a la etapa de precipitación. El método se ha extendido también a la recuperación de uranio en las disoluciones de lixiviación alcalina.

Esquemáticamente el proceso consiste en la sorción del uranio sobre la resina y su posterior desplazamiento mediante una solución adecuada.

El proceso depende entre otros factores de las características de la solución uranífera, de la naturaleza de la resina empleada, del tipo de equipo utilizado, de la temperatura, de las soluciones utilizadas para el lavado y la elución.

En el aspecto químico dicho proceso está basado en la formación de complejos aniónicos por el ion uranilo.

En solución sulfúrica estos complejos se fijan sobre resinas de intercambio aniónico según el equilibrio:



que se desplaza hacia la derecha durante la etapa de sorción y hacia la izquierda en la de elución. Los complejos formados y la cinética del proceso son aun hoy día objeto de discusión (23,24,25). Para las soluciones de lixiviación ácida podemos considerar que los complejos existentes son los siguientes:



Considerando las características de los lixiviados ácidos podemos establecer la siguiente influencia para cada uno de los factores.

Uranio: El uranio sorbido en condiciones de equilibrio aumenta con su concentración en la fase acuosa, hasta una concentración en la misma de 2 g/l (26). Para mayores concentraciones la sorción no aumenta en forma significativa (Isoterma de sorción).

Acidez: El pH del líquido influente es una variable muy importante en la sorción del uranio en resinas aniónicas. En general la sorción aumenta con el pH.

Se han hecho estudios (27,28) con soluciones de uranio cuyo pH varía desde 0 hasta 6,5, punto de precipitación del uranio.

Para valores superiores a éste aumenta muy lentamente y finalmente alcanza una meseta que se continúa hasta el pH que precipita. Paracería según este estudio que el pH 3,5 fuera el óptimo para la sorción del uranio. No obstante, para los líquidos reales, el pH óptimo para la sorción, depende de diversos factores. Esos líquidos contienen normalmente iones fosfato y/o arsenato que producen la precipitación de algunos metales pesados a pH relativamente bajos, pudiendo obstruir la columna de intercambio.

Experimentalmente se ha comprobado que algo de uranio puede ser arrastrado por tales precipitados. Se hace necesario por lo tanto mantener el pH a un valor suficientemente bajo como para prevenir la precipitación de sales hidrolizables. En general, valores de pH entre 1,3 y 1,5 parecen ser satisfactorios para diversos tipos de lixiviados aunque en casos particulares se podrá operar con mayores valores.

Equilibrio Sulfato-Bisulfato: El efecto del pH en la sorción de uranio está vinculado además con el efecto de la acidez en el equilibrio sulfato-bisulfato. En soluciones de bajo pH, la mayor parte se halla como bisulfato y el aumento de éste tiene dos efectos con respecto a la sorción de uranio. Uno de ellos, porque en las concentraciones habituales de los lixiviados, el bisulfato, que tiene mayor afinidad por la resina que el sulfato, está en concentraciones tales que compite con éste en la ocupación de los lugares disponibles. El otro, porque el desplazamiento del equilibrio sulfato-bisulfato hacia éste último, se traduce en una disminución en la cantidad de sulfato disponible para formar el complejo uranio-sulfato. En soluciones de pH elevado, la mayor parte del sulfato se encuentra como tal y este anión compite menos que el bisulfato con el uranio y además asegura la formación del complejo uranio-sulfato, favoreciendo por lo tanto la sorción del uranio.

Concentración de sulfato: La sorción de uranio es función de la concentración de sulfato. (Esto es previsible dada la dependencia del tipo de anión en que queda incluido el uranio) de la cantidad de sulfato presente y de la relación de uranio a sulfato. Es probable que a medida que la concentración de sulfato de la solución aumente hasta una relación de dos equivalentes de sulfato para uno de uranio, la primera reacción sea aumentar la concentración de anión complejo con uranio, aumentando así, la cantidad de uranio que puede ser sorbido. Sin embargo, por arriba de esa relación, el aumento de sulfato se traducirá en exceso de iones que pueden competir con el complejo uranio-sulfato en los lugares disponibles de la resina.

Hierros: Este puede encontrarse como sal ferrosa o férrica. La primera no forma complejos aniónicos con el sulfato y por lo tanto no interfiere en el proceso.

El férrico puede dar complejos aniónicos (del tipo $\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$) y sorbibles en resinas en función del pH de la solución. Con todo la afinidad de los intercambiadores por los mismos, es menor que la que presentan hacia el uranio.

El hierro comienza a ser interferente a pH superiores a 1,8 y a concentraciones superiores a los 5-6 g/l y cuando la relación en peso Fe/U supera el factor 2.

Vanadio: Es interferente solamente al estado de Vanadio (V) (VO_3^- ; VO_4^{3-}). Pueden llegar a fijarse pequeñas cantidades que son eluibles con el uranio, sin presentar acumulación en la resina.

Comienza a ser interferente a concentraciones superiores a 1 g.l. Puede obviarse el problema reduciéndolo a Vanadio con sal Ferrosa ++ y otro medio (potencial de la elución inferior a -484 mvolt).

Fosfato : Puede ser fijados por las resinas como tales o como complejos con U.

Esto hace necesario utilizar una elución ácida para evitar su precipitación en la resina, al efectuar la elución. Al existir sales de Fe +++ la interferencia es mucho menor.

Silices: Altas concentraciones pueden dar una disminución paulatina de la capacidad de la resina, por precipitación de la misma, ayudado en general por los eluentes muy ácidos. La resina puede ser rápidamente regenerada y llevada a su capacidad original, por lavados con soluciones alcalinas.

Molibdeno: Es fuertemente fijado por las resinas y no es eluido por los eluentes ácidos. Su afinidad por la resina es mayor que la del uranio.

Un lavado alcalino elimina completamente la interferencia.

Aluminio: Una disminución del pH puede dar lugar a una precipitación en la resina. Esta reacción es difícil de producirse en las condiciones ácidas del lixiviado.

Cloruro: Concentraciones aún más bajas de cloruro (0,5 g/l) afectan en forma apreciable la sorción del uranio en la resina.

Concentraciones de 4 g/l pueden disminuir la capacidad en un 40%

Fluoruro: El efecto de este ión es menor que el del cloruro. Una concentración de 5 g/l puede disminuir la capacidad para el uranio en un 7%.

A. PLAN DE TRABAJO

Dadas las posibilidades expuestas en la introducción, considerando los inconvenientes de los métodos separativos actualmente existentes y las posibilidades que ofrece en este sentido la aplicación del intercambio iónico, se propone elaborar un método de separación analítica que pueda servir como etapa previa común a la determinación del elemento (uranio), por el método que resulta adecuado a la cantidad presente.

Para esto se trata de aprovechar al máximo las posibilidades de purificación que puedan obtenerse de las tres etapas: sorción, lavado y elución. Eventualmente, y del estudio hecho con ese propósito, surgió la posibilidad de efectuar la separación analítica del melibidoma contenido en esos lixivios.

La ventaja que puede ofrecer un sistema de separación tal es la posibilidad de analizar simultáneamente un gran número de muestras con un mínimo de material especial, espacio y mano de obra. Un sólo operador puede atender con toda facilidad no menos de 50 columnas una vez que el laboratorio esté provisto del equipo adecuado. Así, si bien la operación con unas pocas columnas no resultaría ventajosa en cuanto al tiempo empleado, sí lo es para un alto número simultáneo de ellas.

Los ensayos experimentales que se exponen en esta sección se efectuaron con el criterio de obtener los fines señalados estudiando, de acuerdo con un criterio lógico en trabajos con resinas intercambiadoras, sucesivamente las etapas de sorción, lavado, eluciones y regeneración, controlando la separación y purificación alcanzadas en cada una de ellas a fin de escoger las condiciones operativas óptimas.

B. REACTIVOS Y EQUIPOS

1. RESINA

a. Elección de la resina

Para las condiciones de extracción del uranio en los lixiviados ácidos, se conoce por la literatura el uso de diversas resinas aniónicas, presentando casi todas un comportamiento semejante. (1, 2, 3, 4).

Pueden utilizarse a este fin las siguientes resinas aniónicas: Dowex 1, Dowex 21-K, Ionac A-540, De-Acidite MF-510, De-Acidite MF-530, Amberlite IRA 400.

La última de ellas, Amberlite IRA 400, es una de las más utilizadas en los procesos hidrometalúrgicos, existiendo un buen cúmulo de experiencia sobre sus propiedades de intercambio, siendo además de fácil obtención en plaza.

Estas razones han llevado a su elección para la realización de este ensayo.

Se utilizó resina Amberlite IRA 400, de malla 50- 100 del sistema U.S. Standard (de tamaño de grano entre 0,297 mm y 0,149 mm).

b. Características de la resina Amberlite IRA 400(Grado analítico)

Tipo: es una resina aniónica fuerte, de poliestireno y divinilbenceno, con grupos funcionales de amonio cuaternario (obtenida por amination con trimetil amina de un copolímero clorometilado de estireno y divinilbenceno).

Forma física: Partícula esféricas

Densidad: 0,65 g/ml (para la resina lavada en contracorriente y posterior sedimentado)

Humedad: 42-48 %

Malla : 50- 100 U.S. Standard (entre 0,297 y 0,149 mm)

Hinchamiento: Aproximadamente un 20 % en la conversión cloruro a hidróxido.

Volumen libre: 40 al 45 %

Capacidad de intercambios: 3,0 miliequivalentes por gramo de resina seca ; o bien 1,0 miliequivalente por mililitro de resina húmeda y sedimentada.

pH de trabajo: estable en toda la escala.

Resistencia química: insoluble e inerte en ácidos concentrados, álcalis, hidrocarburos aromáticos o alifáticos u otros solventes.

Estabilidad a la temperatura: estable hasta 60 °C

Contenido en metales pesados: Fe 0,02 %, Cu 0,01 % (máximos)

c) Columnas de intercambio y su acondicionamiento

Se utilizan para el ensayo columnas de intercambio de tipo clásico (Figura 1).

Las características de las mismas se indican en la tabla 2.

Las columnas son cargadas con resina húmeda, siendo soportada la misma sobre un lecho de lana de vidrio. Luego es acondicionada por un lavado en contracorriente de diez minutos, con una expansión del lecho de aproximadamente un cincuenta por ciento, y posterior decantación.

TABLA 2

Características de las columnas utilizadas

Diámetro.	1,2 cm
Altura	20 cm
Altura de lecho	15 cm
Volumen de lecho.	12 ml

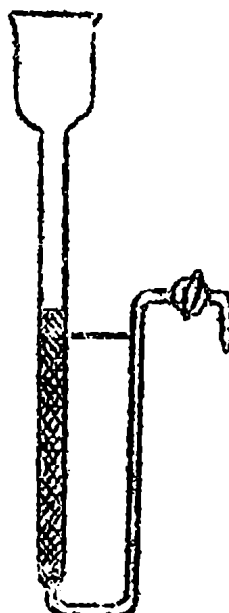


Figura 1
Columnas utilizadas

d) Determinación del volumen libre de columna

Como ha sido ya definido el tiempo de retención es igual a la relación:

$$T.R. = V.L.C. / C$$

donde V.L.C. es el volumen libre de columna y C el caudal utilizado.

El volumen libre de columna puede estimarse en un 40% del volumen total, habiéndose realizado una serie de ensayos para su determinación efectiva.

Para ello se utilizó el siguiente método de R. KUBIN y E. J. MYERS (5).

-Técnica: Se carga una columna como las descritas con 20 ml de agua destilada y se va agregando la resina húmeda en pequeñas porciones dejando sedimentar cada vez hasta alcanzar la altura indicada. Se deja escurrir el líquido y se agregan 30 ml de solución normal de ácido clorhídrico. Se deja escurrir el ácido utilizando el flujo de la operación normal (en este caso 1 ml / minuto) y se recoge en una probeta graduada que contenga 2 gotas de fenolftaleína y 1 ml de solución normal de hidróxido de sodio. Se detiene el goteo cuando vira el indicador. El volumen recogido menos el volumen de álcali colocado en la probeta (1ml) da el volumen libre de columna;

-Resultados obtenidos: en una serie de varios ensayos realizados, se obtuvieron valores perfectamente concordantes en un volumen libre de columna de 4,8 ml. El mismo está en perfecto acuerdo con el que se obtiene considerando al V.L.C. igual a un 40 % del volumen total de lecho.

2. SOLUCIONES Y REACTIVOS

-Soluciones de uranio (VI): estas soluciones se prepararon a partir de óxido (U₃O₈) patrón primario (obtenido en la Comisión Nacional de Energía Atómica). El óxido se disolvió en el mínimo de ácido nítrico, se transfirió en sulfato por evaporaciones con ácido sulfúrico y la solución se diluyó convenientemente.

-Soluciones de molibdato: éstas se prepararon a partir de molibdato de sodio dihidratado p.a.

El resto de los productos químicos utilizados fué de calidad reactivo analítico.

3. INSTRUMENTAL

-Fluorómetro, modelo GALVANEK - MORRISON, "Jarrell-Ash", para medición de fluorescencia por reflexión en sólidos.

-Espectrofotómetro "Beckman", modelo "B".

-Colector automático de muestras (Research Specialties Co.), calibrado para tomar fracciones de 5 ml.

C. COMPOSICION DE LAS SOLUCIONES ENSAYADAS

Dado lo expuesto anteriormente el presente estudio fue hecho tomando como tipo el líquido procedente del tratamiento ácido de un mineral de uranio como el de Malargüe (Mendoza).

Las soluciones tienen las siguientes características:

Uranio: La concentración de uranio, no es un factor que afecte ordinariamente la aplicación analítica de los métodos de intercambio iónico, supuesto que se trabaje a concentraciones tales que no se llegue a la saturación de la resina. Además las concentraciones habituales en estos lixiviados son relativamente bajas. Por ello se decidió trabajar en este estudio con soluciones de concentración de hasta 1 g U (expresado como U_3O_8 por litro).

Sulfato: El hecho de que la relación óptima sulfato a uranio sea de 2:1 para la sorción del uranio, no tiene gran importancia en cuanto a la aplicación analítica, supuesto que se mantenga la concentración de sulfato debajo de una concentración tan alta como para competir con el complejo, en la sorción sobre el intercambiador.

La concentración finalmente elegida para los ensayos de 0,7 M (como sulfato de sodio), que es la habitual en estos lixiviados. La concentración total de sulfato (sulfato sodio más ácido sulfúrico) se ajustó a ca. 0,8 M.

Acidez: Por lo expuesto en I.B. y no siendo crítica una variación de pH entre 1,5 y 2 se elige el primer valor para realizar el trabajo, por ser este el del lixiviado real.

Hierro: Las concentraciones ensayadas varían entre 1 y 10 g/l.

Molibdeno: Se utilizan concentraciones de 0,02 a 0,2 g/l.

Vanadio: Soluciones de hasta 0,6 g/l

Cobre: Concentraciones de 10 a 20 g/l

Silicato: Concentraciones de 0,1 a 0,2 g/l

Fosfato: Soluciones de 0,2 a 0,5 g/l

D. ELECCION DE CONDICIONES OPERATIVAS

Se decide encarar el estudio de las condiciones operativas para la realización del método. Estos ensayos son realizados en cuatro etapas:

1. Estudio de la sorción
2. Estudio del lavado
3. Estudio de la elución del uranio
4. Estudio de la regeneración de la resina
5. Estudio de la elución del molibdeno

1. ESTUDIO DE LA SORCION

A los efectos de poder considerar comparativamente los ensayos realizados y habiendo sido ya fijado el volumen de resina a utilizar, se debe establecer igualmente el volumen de solución uranífera a sorber, a fin de realizar los ensayos a volumen de sorción constante.

Todos los ensayos son realizados con 100 ml de solución, que contienen 25 a 100 mg de U_3O_8 , siendo la misma 0,7 M en H_2SO_4 y 0,5% (v/v) en H_2SO_4 .

a. Control de la sorción del uranio

Se controla la eficiencia de sorción del uranio mediante análisis fluorescimétrico de los líquidos efluentes.

La determinación fluorescimétrica se efectúa:

- por método directo (ver Apéndice) con técnica de adición.
- por método de extracción con acetato de etilo.

La cantidad de sulfato en el líquido de extracción es excesiva para la determinación fluorescimétrica; si ésta se efectúa por la técnica directa porque produce inconvenientes de carácter mecánico, y si se efectúa por la técnica de extracción previa porque interfiere en ésta. Para obviar estos inconvenientes se elaboró una técnica simple de eliminación de la mayor parte del sulfato presente, que consiste en una primera etapa de evaporación a humos sulfúricos y una segunda etapa de precipitación con sal de bario. La no coprecipitación del uranio en el sulfato de bario se comprobó con una muestra sintética que contenía 50 μg de uranio (como U_3O_8) en solución de sulfato de sodio 0,7 M y pH 1,5; la cual se sometió al mismo tratamiento que la muestra de efluentes de sorción. La determinación por fluorescimetría se efectúa en el líquido sobrenadante por cualquiera de ambos métodos.

Los resultados se indican en la Tabla 3.

TABLA 3

Control de la coprecipitación del uranio en sulfato de bario

U ₃ O ₈ agregado mg	Fe ⁺⁺⁺ agregado mg	SO ₄ = agregado mg	Ba ⁺⁺ agregado mg	U ₃ O ₈ recuperado %
50	0,5	50	50	49,7
50	0,5	100	100	50,0
50	0,5	200	200	50,3
50	0,5	300	200	49,8

b. Tiempo de retención

La elección del tiempo de retención (TR) está condicionada al compromiso de trabajar con el menor tiempo posible (rapidez del ensayo) compatible con la menor pérdida de uranio en los efluentes de sorción.

Para ello se realizan ensayos a fin de determinar el tiempo de retención a volumen de sorción constante. Para los mismos se eligen tiempos adecuados a la condición expuesta antes y que fueron de 1, 2,5 y 5 minutos.

El equipo, volumen de solución y control de uranio fueron los ya indicados. Los resultados obtenidos se indican en la Tabla 4.

TABLA 4

Determinación del tiempo de retención

Sorción de 100 ml de solución con 25 mg U₃O₈, 0,7 M Na₂SO₄, 0,5% v/v H₂SO₄.

Columna 12 ml de resina "Ambasrlite IRA 400".

TR min	U ₃ O ₈ en el efluente mg/ ml
1	0,1
2,5	0,01
5	0,0001

Se concluye que evidentemente un T R de 5 minutos es el más adecuado, dada la baja pérdida de uranio en los efluentes y que con los volúmenes de muestra normalmente utilizados (100 ml), sólo se emplearía en la sorción 1 h 40 minutos.

c. Eficiencia de sorción

En las condiciones de sorción elegidas y con los métodos de control indicados, se realizaron los ensayos para determinar la eficiencia de sorción, en soluciones de concentración variable de uranio.

La solución empleada es la indicada anteriormente, variando solamente la concentración de U_3O_8 .

Los resultados se indican en la Tabla 5.

TABLA 5

Eficiencia de la sorción con concentración variable de uranio

Sorción de 100 ml de solución 0,7 N de H_2SO_4 : 0,5% v/v H_2SO_4
Columna de 12 ml de resina "Amberlite IRA 400"
Tiempo de retención: 5 minutos

mg U_3O_8 entrados	µg U_3O_8 en efluente de sorción
25	0,8
50	0,4
100	0,5

De los mismos puede establecerse que la variación de concentración del uranio, no afecta la sorción en las condiciones elegidas.

d. Conclusiones

De los ensayos realizados surge que para las concentraciones de uranio utilizadas (de 25 a 100 mg de U_3O_8 en 100 ml), conviene emplear un tiempo de retención de 5 minutos, con el cual la pérdida de uranio en los efluentes no es significativa.

2. ESTUDIO DEL LAVADO

El lavado tiene por objeto realizar una primera purificación del

uranio, eliminando el líquido intersticial y parcialmente el interno de la resina. Podría en cierto modo expresarse que el líquido de lavado debe ser una solución tal que actúe sin eluir el uranio sorbido en la resina, eliminando todos los otros iones que se encuentran en la solución intersticial o que, fijados en la resina, puedan ser eluidos posteriormente.

Evidentemente solo serán eliminables en cantidad apreciable, por lavado, aquellos iones cuya afinidad por la resina sea menor que la del complejo de uranio sorbido. Los iones como el molibdato, que tienen mayor afinidad que el complejo uranífero, no podrán ser eliminados por simple lavado.

a. Criterio para el control del lavado

Dado que el líquido de lavado no debe eliminar uranio y si los iones de menor afinidad para la resina, es lógico utilizar como criterio para el control del lavado, el de eliminación del ión que siga al uranio en una escala decreciente de afinidades. Estos son los complejos de Fe(III) (6).

Es decir que el control de la eficiencia del lavado será realizado sobre el Fe(III) efluente en esta etapa. Los métodos utilizados para el uranio y el hierro están indicados en el apéndice.

b. Composición de la solución de lavado

Se realizaron los ensayos detallados a continuación sobre columnas de resina cargadas con uranio en las condiciones ya expuestas (solución de sorción 25 mg U_3O_8 ; 0,5 g Fe(III) en 100 ml de solución H_2SO_4 0,7 M + H_2SO_4 0,5%).

Se ensaya el lavado con:

- i) Soluciones neutras
 - agua
 - H_2SO_4 1 M
- ii) Soluciones ácidas
 - H_2SO_4 1 M, pH 2 (acidez sulfúrica)
 - H_2SO_4 0,7 M, pH 1,5 (acidez sulfúrica)

- i) Soluciones neutras
 - Lavado con agua

Del ensayo realizado se demuestra la poca utilidad del agua como líquido de lavado, dada la poca eliminación de hierro que realiza. El efluente de lavado se lleva inicialmente una gran cantidad de hierro (ya observable a simple vista) y que corresponde al volumen del líquido intersticial, pero luego la eliminación se hace muy lenta. Aún con volúmenes de lavado de 50 VLG (aproximadamente 250 ml), la cantidad de hierro en el efluente es de aproximadamente 0,8 mg/ml, quedando en la resina una cantidad que no se separaría del uranio. Por

otra parte, ya a partir de 20 VLC se observa la presencia de cantidades crecientes de uranio en los líquidos efluentes de la columna.

- Solución neutra de sulfato de sodio 1 M

Con este líquido, si bien no se produce elución notable del uranio, la eliminación de hierro es aún más deficiente que en el caso anterior. No obstante, si el lavado se prolonga mucho (40 o 50 VLC), produce también elución de uranio. La determinación de hierro en fracciones del líquido de lavado después de los 20 VLC indica la presencia de cantidades muy pequeñas (menos de 0,1 mg/ml) pero la posterior elución del uranio con líquido ácido produce, juntamente con la de este elemento, la elución del hierro sorbido que no se había eliminado por lavado.

ii) Soluciones ácidas

- Solución de sulfato de sodio 1 M a pH 2 (acidez sulfúrica)

Este líquido resulta eficiente en cuanto a la no eliminación de uranio y en cuanto a la eliminación de hierro. Después de los 20 VLC la elución del hierro se produce muy lentamente y con unos 50 VLC puede considerarse total.

La determinación de hierro se efectuó sobre fracciones de 1 VLC tomadas cada 5 VLC pasados. Los resultados obtenidos se indican en la Tabla 6.

TABLA 6

Control del lavado con solución de Na_2SO_4 1 M, pH 2

V.L.C.	Fe/g/ml	U/g/ml
20	95	< 0,2
25	80	< 0,2
30	75	< 0,2
35	60	< 0,2
40	45	< 0,2
45	28	< 0,2
50	20	< 0,2

Estos valores permiten afirmar que aun supuesto que para cada uno de los 50 V.L.C. de la lavado, la elución del uranio fuera de 1 g, la pérdida total sería de 0,2%, lo que es aceptable.

El inconveniente de este líquido es que eluye el molibdeno muy lentamente, requiriendo por lo tanto un gran volumen.

- Solución de sulfato de sodio 0,7 M a pH 1,5(acidez sulfúrica)

Se ensayó este líquido porque siendo más ácido que el anterior, se puede prever que será más eficiente para eliminar el hierro y como tiene la misma concentración en ión sulfato que el líquido influente, no deberá producir elución de uranio.

Las determinaciones de hierro y uranio se efectuaron con idénticas técnicas y criterio que en el caso anterior, cada dos fracciones recogidas. En la Tabla 7 se indican los resultados obtenidos.

TABLA 7

Control del lavado con solución de Na_2SO_4 0,7 M, pH 1,5

V.L.C.	Fe $\mu\text{g/ml}$	U $\mu\text{g/ml}$
20	0,5	< 0,2
22	0,3	< 0,2
24	0,2	< 0,2
26	0,2	< 0,2
28	0,1	< 0,2
30	0,1	< 0,2
32	0,1	< 0,2

Los valores obtenidos permiten afirmar que el lavado respecto al hierro puede considerarse total con 30 V.L.C. . La pérdida de uranio es despreciable.

Dado que el complejo hierro- sulfato sigue al de uranio en orden de preferencia para la sorción, puede considerarse que una vez eliminado éste, se habrán eliminado también los que le siguen en orden de sorción. Por lo tanto es válido tomarlo como índice de lavado. Experimentalmente se comprobó este supuesto.

De todos los líquidos ensayados el que cumple en mejor grado con el criterio elegido es la solución de:

Sulfato de sodio 0,7 M, a pH 1,5 (acidez sulfúrica)

En ensayos posteriores efectuados con soluciones que contienen diversas iones interferentes, se comprobó que estos se eliminan eficazmente con este líquido de lavado, excepción hecha del molibdeno. Esto es de esperar dado que el molibdeno es sorbido con preferencia al uranio por las resinas aniónicas fuertes(6). En consecuencia es normal que no aparezca en el efluente de sorción ni en el de lavado.

c. Elección del tiempo de retención en el lavado

Se estudia la influencia del tiempo de retención sobre la eficiencia del lavado, con la solución propuesta.

Fue estudiada la variación de la concentración del hierro en los efluentes con el tiempo de retención.

En los ensayos realizados resultó una eliminación masiva del mismo en los volúmenes iniciales disminuyendo luego. Cuanto mayor es el tiempo de retención se elimina el hierro en los primeros volúmenes, pudiendo considerarse su concentración luego del pasaje de veinte volúmenes libres de columna, prácticamente despreciable. Es decir que con tiempo de retención de cinco minutos pueden utilizarse mucho menores volúmenes de lavado.

En la Tabla 8 se indican los resultados obtenidos

TABLA 8

Control de la eliminación del Fe(III) en función del tiempo de retención

V.L.C.	Fe(III) mg/VLC		
	TR:1 minuto	TR:2 minutos	TR: 5 minutos
20	0,37	0,20	$2,5 \cdot 10^{-3}$
22	0,23	0,12	$1,5 \cdot 10^{-3}$
24	0,12	0,08	$1 \cdot 10^{-3}$
26	0,075	0,06	$1 \cdot 10^{-3}$
28	0,07	0,04	$5 \cdot 10^{-4}$
30	0,06	0,06	$5 \cdot 10^{-4}$
32	0,07	0,05	$5 \cdot 10^{-4}$

De estos ensayos resultó adoptado un tiempo de retención de cinco minutos (coincidente con el tiempo de retención de la etapa de sorción) y un volumen de lavado de treinta volúmenes libres de columna.

d. Lavado final de la columna

Es conveniente efectuar un lavado con un volumen libre de columna de agua deionizada, que tiene por objeto eliminar la mayor cantidad posible de líquido intersticial, el cual por su alta concentración en sulfato, aumentaría en forma indeseable la cantidad de sales en la elución del uranio.

Este lavado puede efectuarse en las mismas condiciones que en las operaciones anteriores.

Para comprobar que no hay pérdida de uranio, se recogió el V.L.C. desplazado por el agua y se sometió al tratamiento descrito en el Apéndice. El valor obtenido para el total fue de 0,20 μg de U_3O_8 .

c. Conclusiones

Se concluye que para la etapa de lavado debe utilizarse la siguiente técnica:

Solución de sulfato de sodio 0,7 M a pH 1,5 (ácido sulfúrico)

Tiempo de retención: 5 minutos

Volumen de lavado: 30 V.L.C.

Se debe finalizar el lavado con un desplazamiento del líquido intersticial con 1 V.L.C de agua destilada.

3. ESTUDIO DE LA ELUCIÓN DEL URANIO

a. Condiciones generales

La etapa de adsorción del uranio en la resina intercambiadora proporciona de por sí una separación de ese elemento de la mayor parte de los que lo acompañan en la solución influente. La etapa del lavado los ha eliminado, tanto de la solución intersticial que queda en la columna como, en algunos casos, de la resina donde también se han intercambiado (y con menor afinidad para la resina que el uranio).

La última etapa, tendiente a recuperar el uranio fijado a la columna, es decir la elución, puede proporcionar una última purificación si se aplica un líquido que sea selectivo para uranio, lo cual permitirá separarlo de los elementos que quedan sorbidos junto con él.

De acuerdo con la ley de acción de masa se puede efectuar la elución si se pasa por la columna una solución que contenga otro ión que desplace al complejo uranio-sulfato y a su vez sea sorbido. La adición de un anión (por ejemplo cloruro) al agua, aumentará la velocidad de elución del uranio y cuanto mayor sea la concentración, más rápidamente se eliminará el uranio, siempre que no se alcancen concentraciones a las que el anión del líquido eluyente forme cantidades significativas de complejos aniónicos con el uranio, lo cual naturalmente tendría efecto inverso.

Aún dentro de esta condición los sistemas de elución que involucren sólo el desplazamiento del uranio por otro ión, requieren grandes volúmenes, o tiempos de retención altos, o ambas condiciones, para alcanzar la eliminación total del ión a eluir.

La otra condición que se puede aplicar para efectuar la elución del uranio es la creación de un medio desfavorable a la formación del complejo sorbible. En general, los sistemas que crean medios desfavorables son los que contienen ácidos fuertes, por ejemplo clorhídrico entre 0,5 y 0,3 M, y soluciones con ión nitrato cuya concentración sea mayor que 0,5 M.

En todos los casos es necesario mantener una acidez suficiente como para impedir la precipitación del uranio dentro de la columna, aunque no mucho más de lo estrictamente indispensable.

Quando la elución del uranio depende de la presencia de un ión que compite con él, el tiempo de contacto entre la resina y la solución eluyente estará regido por la velocidad con que se alcanza el equilibrio entre el ión eluyente y el uranio que está en la resina.

En los sistemas en los que la elución depende de la presencia de un medio desfavorable, el establecimiento del mismo es casi instantáneo y el problema se reduce a lavar la columna para separar el uranio que ya no se encuentra como complejo uranio-sulfato. La velocidad a que debe efectuarse esta operación de lavado, depende fundamentalmente de la velocidad de difusión del uranio en su forma no

sorbible de la resina a la solución en contacto. En realidad, en estos sistemas el efecto de acción de masa del anión desplazante influye también, de modo que se produce una combinación de los dos efectos.

Es importante que el anión eluente no se sorba muy firmemente ya que deberá ser eluido a su vez, durante el proceso de regeneración de la resina.

S. FISHER (8) recomienda como término medio para el trabajo analítico, un flujo de $\frac{1}{4}$ del volumen de resina por minuto.

El eluente debe cumplir una serie de condiciones relacionadas con los iones sorbidos y la purificación deseada. Las primeras están vinculadas con la composición de la solución que se ensaya. La cantidad de cada anión que se fija en la resina depende de lo que en la literatura se llama "afinidad relativa" del anión. Según KAUFMAN (9) el orden de afinidad relativa de los más importantes es:



lo cual indica que el molibdeno tiene mayor afinidad por la resina que el uranio y se fija a ella. Se puede prever que con líquidos adecuados para sorción de uranio, no aparecerá molibdeno en el efluente de sorción. La posibilidad de separar este elemento (como anión molibdato) del uranio, radica en el empleo de un líquido de elución tal que:

- 1°) en muestras que contengan uranio solamente, se obtenga en la elución recuperación cuantitativa del elemento;
- 2°) en muestras que contengan molibdeno solamente, no se produzca su elución;
- 3°) en muestras que contengan uranio y molibdeno, se obtengan simultáneamente las condiciones 1°) y 2°).

Con este criterio se ensayaron varios líquidos de elución comenzando con algunos de los recomendados al respecto en la literatura (10,11,12,13) hasta hallar uno satisfactorio.

Tipos de eluentes. Los eluentes más comunes son soluciones de ácidos y las sales de sodio o de amonio de los ácidos clorhídricos, nítricos o sulfúricos.

Desde el punto de vista práctico, no convienen las soluciones con alta concentración en ácido porque, como se comprobó posteriormente, producen la elución simultánea de molibdeno y pueden dificultar la regeneración de la resina. Conviene asimismo evitar el uso de grandes volúmenes de líquidos de elución.

b. Condiciones de los ensayos

Se utilizan columnas preparadas como se indica en II.B.1 y cargadas con soluciones con 25 mg de U_3O_8 en 100 ml de sulfato de sodio 0,7 M a pH 1,5 (acidez sulfúrica). Para los ensayos con molibdeno la elución contiene además 10 mg de molibdeno (VI).

Las etapas de sorción y lavado son efectuadas de acuerdo con los

métodos ya elegidos, efectuándose los correspondientes controles.

Con cada eluyente ensayado se efectúan cuatro ciclos sucesivos (cada ciclo incluye sorción, lavado, elución y regeneración de la resina) a fin de comprobar la reproducibilidad del proceso.

Se ensayan los siguientes eluyentes:

- HClO₄ 1 N
- HNO₃ 1 N
- NH₄NO₃ 2 M + HNO₃ 0,1 N
- NH₄NO₃ 1,5 M + HNO₃ 0,05 N
- NH₄NO₃ 0,1 M + HNO₃ 0,05 N.

1) Ácido perclórico 1 N.

La solución 1 N de este ácido, propuesta originalmente por FREUSE (29) como eluyente del perrenato sorbido en resina "Amberlite IBA 400", es recomendada por diversos autores (30,31) para la elución del uranio. Tiene la ventaja de ser muy eficiente y de permitir la determinación directa del uranio en el eluido por colorimetría con hidróxido - peróxido sódico (7).

Se utiliza en la elución 30 VLC.

El uranio en el efluente de elución se determinó por volumetría con dicromato de potasio previa eliminación de la materia orgánica y posterior ajuste de la acidez (ver Apéndice).

Después de cada ciclo la columna se lava con 2 VLC de agua y se regenera con 10 VLC de solución de ácido sulfúrico al 10% (v/v). Finalmente se pasan por la columna 5 LC de la solución 0,7 N en sulfato a pH 1,5, para volverla a las condiciones de sorción.

Los resultados obtenidos para cuatro ciclos sucesivos en una misma columna se consignan en la Tabla 9.

Tabla 9
Elución con ácido perclórico 1 N
Regeneración con 10 VLC de ácido sulfúrico 10%

Líquido	U ₃ O ₈ mg			
	1er ciclo	2do ciclo	3er ciclo	4to ciclo
Influyente	25	25	25	25
efluente de sorción	< 10 ⁻³	3 x 10 ⁻¹	2,1	2,2
efluente de lavado	< 10 ⁻³	8 x 10 ⁻²	5 x 10 ⁻¹	8 x 10 ⁻¹
efluente de sorción	24,7	24,6	23,3	22,0

De esos valores surge que en el primer ciclo no hay pérdida total importante de uranio, pero ya a partir del segundo ésta aumenta rápidamente haciendo inaceptable el proceso. En un principio se atribuyó el problema a deficiente recuperación de la resina por emplear un volumen escaso de líquido de regeneración.

Con dos nuevas columnas, iguales a la anterior, se efectuaron otras dos tandas de ciclos completos, una con 25 mg y otra con 50 mg de uranio (expresado como U_3O_8). En estos casos, después de la elución, la columna se lavó con 2 VLC de agua y se regeneró con 20 VLC de solución de ácido sulfúrico al 10% (v/v). Finalmente se padaron por la columna 10 VLC de la solución 0,7 N en sulfato a pH 1,5. Los volúmenes de influente, de lavado y del líquido para elución son iguales que para el ensayo anterior.

Los resultados obtenidos se indican en las Tablas 10 y 11.

TABLA 10
Elución con ácido perclórico 1 N
Regeneración con 20 VLC de ácido sulfúrico 10% (v/v)

Líquido	U_3O_8 , mg			
	1er ciclo	2do ciclo	3er ciclo	4to ciclo
influenta	50	50	50	50
efluente de sorción	10^{-3}	8×10^{-2}	1,1	2,7
efluente de lavado	10^{-3}	6×10^{-2}	0,4	1,2
efluente de elución	49,3	49,2	48,6	46,0

TABLA 11
Elución con ácido perclórico 1 N
Regeneración con 20 VLC de ácido sulfúrico 10% (v/v)

Líquido	U_3O_8 , mg			
	1er ciclo	2do ciclo	3er ciclo	4to ciclo
influenta	25	25	25	25
efluente de sorción	10^{-3}	4×10^{-1}	1,35	2,01
efluente de lavado	10^{-3}	9×10^{-2}	5×10^{-1}	8×10^{-1}
efluente de elución	24,8	23,5	23,1	22,8

De los valores obtenidos se deduce que la regeneración de la resina es deficiente, lo cual explica porqué en los numerosos trabajos en los que se emplea solución 1 N de ácido perclórico como eluyente la resina se utiliza una sola vez. Como en nuestro país tal proceder sería poco conveniente, se trató de resolver el problema variando el eluyente.

ii) Ácido nítrico 1 N.

En diversos trabajos (32, 33, 34) se emplea como eluyente para uranio el ácido nítrico o sus sales de sodio o de amonio en diversas concentraciones. Se dió preferencia al ácido nítrico porque por evaporación no deja residuo salino. Se empleó solución 1 N.

En una misma columna se efectuaron seis ciclos sucesivos para probar si se produce el inconveniente del caso anterior.

En cada ciclo el influente contenía 25 mg de U_3O_8 disueltos en 100 ml de la solución de sulfato 0,7 M a pH 1,5.

El lavado se efectuó como en el ensayo con ácido perclórico y la elución del uranio con 30 VLC de solución de ácido nítrico 1 N.

La regeneración de la resina se efectuó como en los casos anteriores, con 20 VLC de solución de ácido sulfúrico 10% (v/v) y finalmente se lavó la columna con 5 VLC de la solución 0,7 M de sulfato a pH 1,5.

Los resultados se indican en la Tabla 12.

TABLA 12
Elución de uranio con ácido nítrico 1 N

Líquido	U_3O_8 , mg en ciclo					
	1ero	2do	3er ^o	4to	5to	6to
influyente	25	25	25	25	25	25
efluente de sorción	0,006	0,008	0,005	0,010	0,005	0,002
efluente de lavado	0,0012	0,0015	0,0008	0,0012	0,0017	0,0008
efluente de solución	24,7	24,6	24,7	24,5	24,3	24,5

La recuperación de uranio en el eluido es prácticamente cuantitativa, lo cual indica que en este caso la regeneración de la resina es eficiente.

Con otra muestra de 25 mg de U_3O_8 en las mismas condiciones que

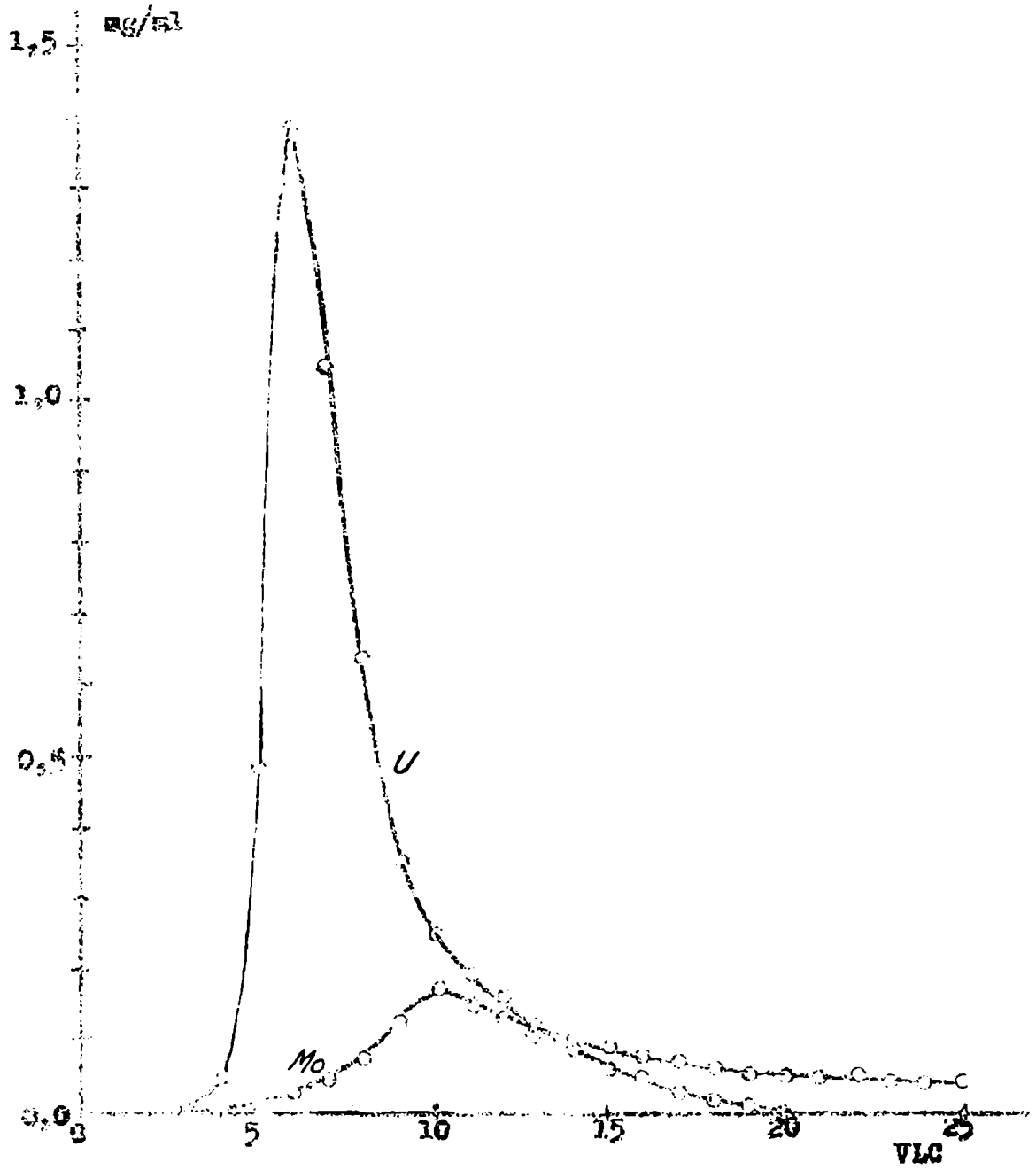


FIGURA 2

Curvas de elución con HFO_3 1 N

las anteriores, se determinó la curva de elución de uranio, para lo cual el efluente de esta etapa se recogió mediante un tomador automático de muestras, en fracciones de 5 ml (VLC). Las determinaciones de uranio se efectuaron - tal como se describe en el Apéndice - por colorimetría con peróxido en medio alcalino en las fracciones más concentradas, y por fluorescimetría en las más diluidas. Los resultados obtenidos son los representados en la figura 2.

De los resultados obtenidos puede considerarse que se cumple la condición 1^o) (página 2^o) para la solución 1 M de ácido nítrico como eluente.

Se trató a continuación de probar si se cumple también la condición 2^o) (de aquella página). A partir de la solución de molibdeno (VI) se prepararon muestras que contenían 5, 10, 15 y 20 mg de molibdeno en 100 ml de solución de sulfato de sodio - ácido sulfúrico de la concentración adoptada.

Se emplearon columnas de resinas iguales a las utilizadas para los ensayos con uranio, cubiertas con papel oscuro para evitar la acción de la luz que induce la reducción del molibdeno VI a azul de molibdeno, el cual se deposita en la resina (35). Las etapas de sorción, lavado y elución se realizaron en forma idéntica a la empleada para uranio. Se determinó molibdeno separadamente (ver Apéndice) en los efluentes de sorción, lavado y elución.

Los resultados obtenidos están consignados en la Tabla 13.

TABLA 13
Elución de molibdeno con ácido nítrico 1 M

Líquido	Molibdeno, mg			
influyente	5	10	15	20
efluente de sorción	0,05	0,08	0,1	0,07
efluente de lavado	0,03	0,02	0,02	0,04
efluente de elución	2,9	7,7	12,4	14,8

Estos resultados indican que tal como se podía prever, el molibdeno se fija bien en las condiciones dadas y que no hay pérdida apreciable en la etapa de lavado. En la etapa de elución por el contrario, se elimina en gran parte, lo cual hace que el presente eluente resulte inapto para muestras que contengan uranio y molibdeno. Esto se confirmó determinando la curva de elución de molibdeno, con una solución que contenía 10 mg Mo (VI) en 100 ml de sulfato - ácido sulfúrico (figura 2).

iii) Solución de nitrato de amonio 1 M - ácido nítrico 0,1 M.

Se ensayó esta solución eluente con el criterio de emplear alta concentración de ión nitrato y baja concentración de ácido nítrico.

En las mismas condiciones que en los casos anteriores, se efectuó la sorción de una solución de 25 mg de U_3O_8 en 100 ml de la solución de sulfato de sodio - ácido sulfúrico, el lavado de la columna y finalmente la elución del uranio sorbido con 30 VLC de solución de nitrato de amonio 1 M - ácido nítrico 0,1 M.

Se determinó el uranio en el efluente de elución por volumetría, obteniéndose recuperación cuantitativa. La operación se repitió dos veces más, previa regeneración de la resina en la forma adoptada en los ensayos anteriores. En el último ciclo, se recogió el eluido en fracciones de 5 ml mediante el tomador automático de muestras mencionado, a fin de determinar la curva de elución de uranio.

En la misma columna, luego de regenerar la resina, se repitió la secuencia de operaciones con una solución de 10 mg de molibdeno en 100 ml de sulfato - ácido sulfúrico, a fin de determinar su curva de elución. En la figura 3 se presentan las curvas de elución de uranio y molibdeno.

iv) Solución de nitrato de amonio 1,5 M - ácido nítrico 0,05 M.

Se ensayó este líquido de elución que tiene mayor concentración en ión nitrato y menor en ácido que los anteriores. Tal como cabía esperar, resultó muy eficaz para la elución de uranio y satisfactorio en cuanto a la separación de molibdeno. El inconveniente que presenta es la alta concentración salina en el efluente de elución, que produce inconvenientes de carácter mecánico en las etapas de preparación para la determinación final.

Las curvas de elución se presentan en la figura 4.

v) Solución de nitrato de amonio 0,5 M - ácido nítrico 0,05 M.

Este líquido de elución, aunque algo menos eficiente que el anterior en cuanto al volumen necesario para la elución del uranio, resulta satisfactorio porque no produce casi elución del molibdeno y deja menor residuo salino que el mencionado arriba.

En la figura 5 se representan las correspondientes curvas de elución.

vi) Control del uranio remanente en la resina.

Para una mayor seguridad en el balance se controló la cantidad de uranio remanente en la resina, luego de la elución.

Estos ensayos se realizaron retirando la resina de la columna y mineralizándola por vía térmica seguida de tratamiento ácido oxidante, determinándose uranio en el residuo.

Estos ensayos se realizaron con soluciones de uranio puro, o bien en presencia de los iones ya estudiados (hierro y molibdeno). Los resultados se indican en la Tabla 14.

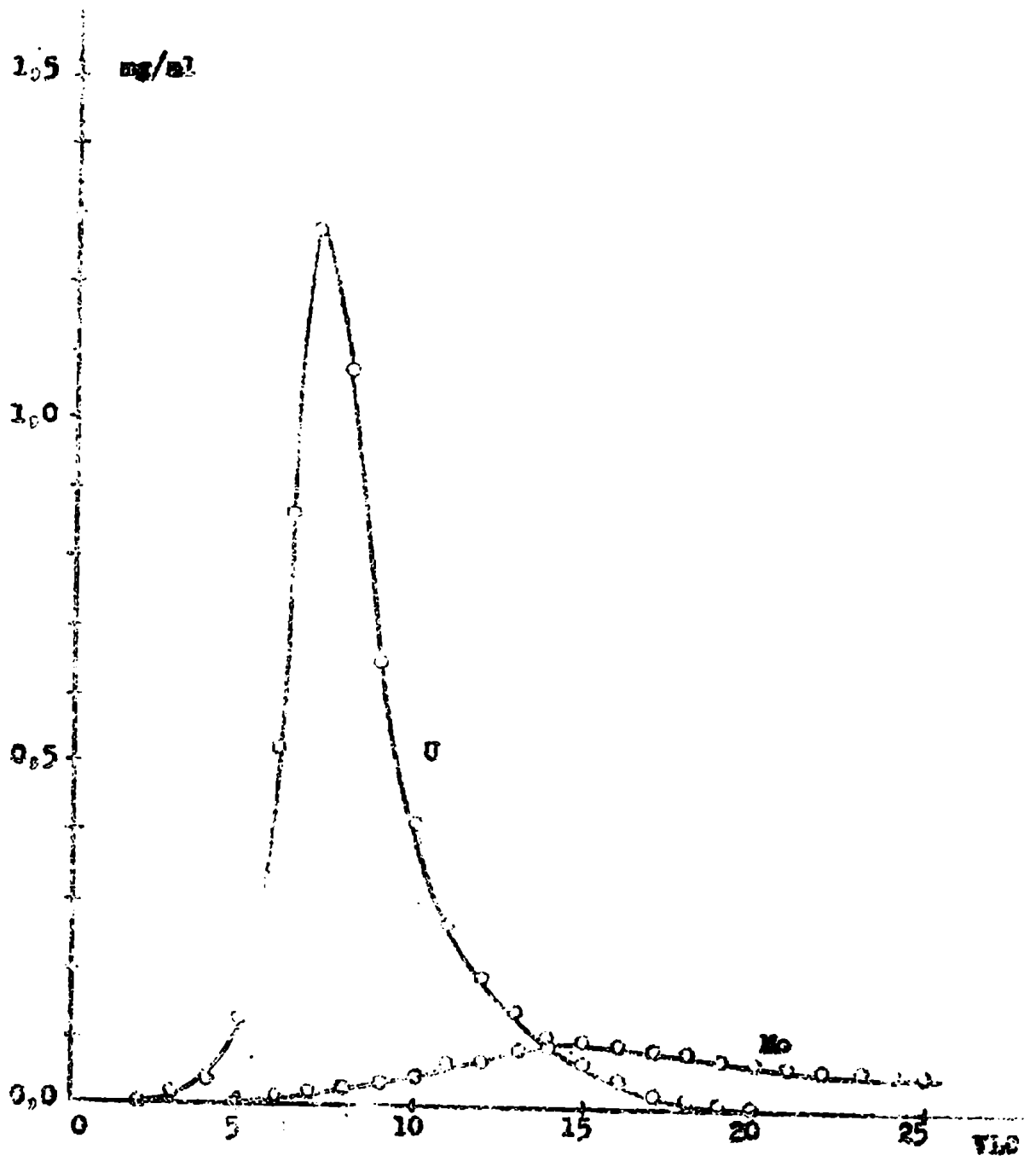


Figura 3

Curvas de elución con NH_4NO_3 1 M + HNO_3 0,1 M.

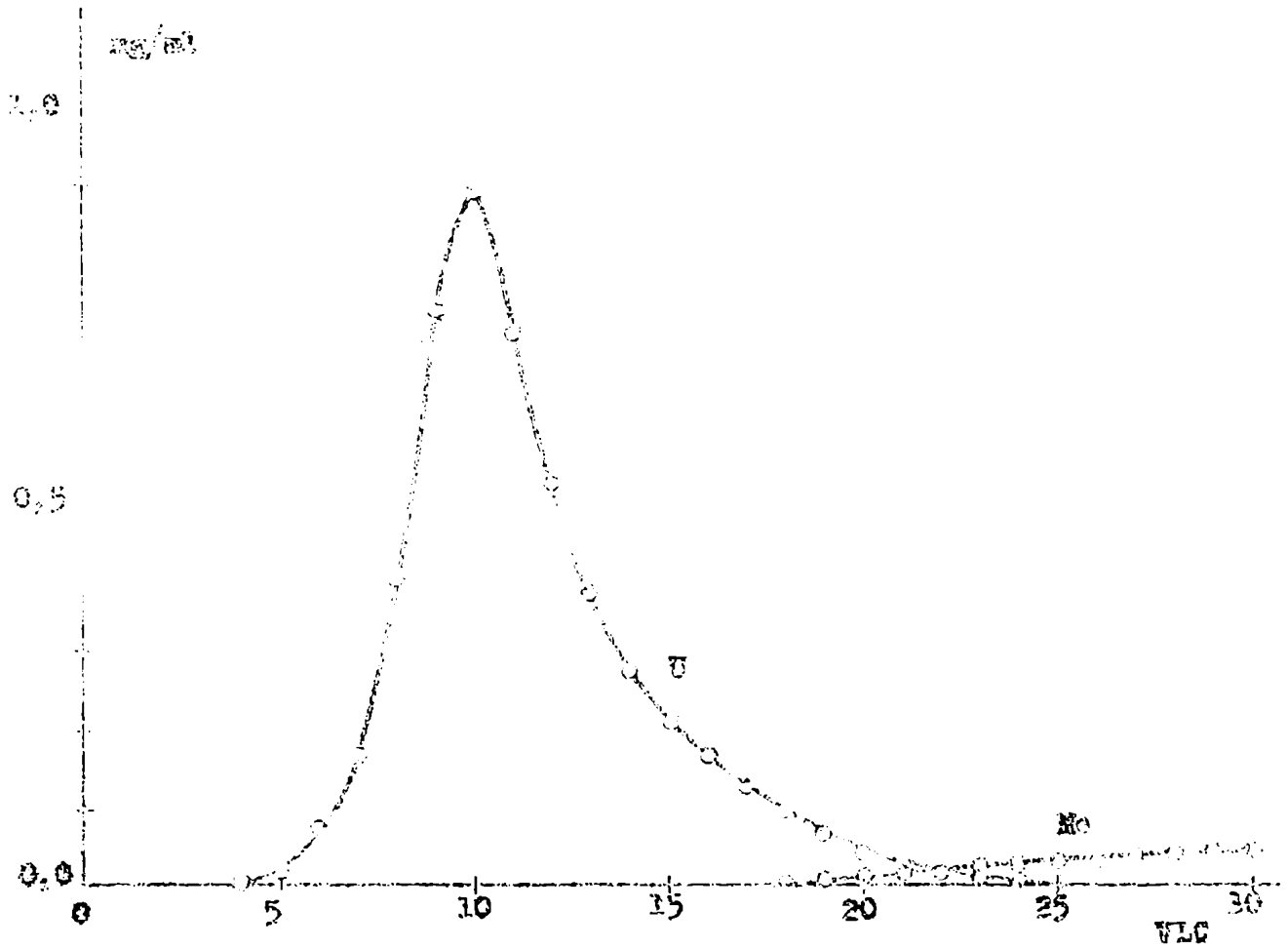


Figura 5

Curvas de elución con NH_4NO_3 0,5 M + HNO_2 0,05 M.

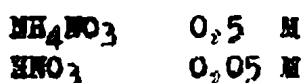
TABLA 14
Control de uranio residual en la resina eluida

Composición del influente			Uranio en el residuo eluido (, g)
Uranio (mg)	Hierro (mg)	Molibdeno (mg)	
10	—	—	0,12
10	100	10	0,07
25	—	—	0,22
25	500	10	0,16
50	—	—	0,25
50	500	10	0,32
100	—	—	0,09
100	500	10	0,17
500	—	—	0,23
500	500	10	0,31

Los valores obtenidos muestran que en todos los casos la cantidad de uranio retenida en la resina es lo suficientemente pequeña como para no introducir un error relativo apreciable sobre la determinación posterior del uranio.

c. Conclusiones

La solución eluente con la composición



cumple con los requisitos indicados en 3.b., y se adopta en consecuencia para el procedimiento.

Por otra parte, este eluente permite la regeneración de la resina, lo que se comprobó experimentalmente determinando el uranio eluido en seis ciclos consecutivos con resultados satisfactorios.

4. ESTUDIO DE LA ELUCION DEL MOLIBDENO

En la sección 3.b.ii) se determinó la ausencia de molibdeno en los efluyentes de sorción y lavado, y en la 3.b.v) se encontró un eluyente que produce simultáneamente la elución cuantitativa del uranio y la no elución del molibdeno.

Obtenidas estas condiciones cabe esperar que si el molibdeno ha quedado retenido en la resina se podrá lograr su elución mediante una solución adecuada a fin de determinarlo posteriormente.

En numerosos trabajos de índole industrial e analítica (34,36,37) se recomienda lavar las columnas con solución de hidróxido de sodio 1 N después de varias operaciones, con el fin de eliminar el molibdeno que ha ido quedando sorbido ya que éste disminuye la capacidad de la resina. De acuerdo con estudios realizados sobre elución de molibdeno (38, 39) se ensayó con éxito una solución 1 N en nitrato de sodio y 0,5 N en hidróxido.

Una vez que la elución del uranio, realizada con la solución adoptada a tales fines, se consideró finalizada (la determinación por fluoroscimetría indicaba una concentración menor de 0,002 mg/ml en el efluente de elución), se lavó la columna con agua hasta reacción neutra y luego se efectuó la elución del molibdeno con la solución propuesta.

Se determinó la curva de elución del molibdeno para una muestra que contenía 10 mg de dicho elemento en 100 ml de solución 0,7 N en sulfato de sodio a pH 1,5 (figura 6).

A fin de estudiar la influencia de la cantidad total de molibdeno y de la presencia de uranio y de hierro, se efectuaron luego ensayos:

- con muestras que contenían molibdeno (como molibdato) únicamente;
- con muestras que contenían molibdeno y uranio;
- con muestras que contenían molibdeno, uranio y hierro.

En todos los casos la solución influente estaba constituida por 100 ml de solución 0,7 N en sulfato de sodio a pH 1,5 (acidez sulfúrica), con el agregado de las alícuotas correspondientes a las cantidades de uranio, molibdeno y hierro que se indican en las Tablas 15, 16 y 17.

Las etapas de sorción y lavado se llevaron a cabo en la forma ya adoptada. La elución del molibdeno se efectuó con la solución descrita más arriba, hasta reacción negativa de este elemento (ver Apéndice). La elución pudo considerarse completa con 25 - 30 VLO, ya que para el VLO N° 30 la cantidad de molibdeno contenida era inferior a 5 microgramos por ml.

En las Tablas 15, 16 y 17 se indica para cada uno de los ensayos la recuperación de molibdeno lograda, en las condiciones elegidas.

EL ENSAYO DEL METODO CON DISTINTOS LIQUIDOS

El método se ensayó con soluciones de uranio a las que se agregaron cantidades variables de elementos presentes en un líquido de lixiviación (tal como el de Malargüe, Mendoza; ver I.D., Tabla 1), que por su comportamiento en las condiciones del presente trabajo o simplemente por su concentración, constituyen interferencias en la separación propuesta (Tabla 18) y con un líquido de lixiviación real (Tabla 19).

Hierro(III): el problema de la sorción del hierro (III) ya ha sido mencionado en I.D. Los ensayos se realizaron con cantidades variables entre 0,1 y 1,0 g de Fe (III) y relaciones U/Fe que oscilan entre 0,5 y 0,05.

Molibdeno: las condiciones de intercambio del molibdato ya han sido estudiadas. Se ensayó un máximo de 12 mg de Mo (VI).

Vanadio: De acuerdo con numerosas citas en la literatura al respecto (34, 35, 2) el vanadio (V) (anión vanadato) se sorbe en resinas amónicas, si bien con menor afinidad que el uranio. El inconveniente que esto podría provocar, se evita por reducción a (IV) (anión vanadilo) con sal ferrosa.

Los ensayos se efectuaron con un máximo de 60 mg de V(V) y permitieron demostrar que el elemento reducido se elimina con las primeras porciones de lavado. La reducción a V(IV) se efectuó con sulfato ferroso heptahidratado, empleando un exceso de 10% sobre la cantidad necesaria. Esto significó un aumento de 30 mg de Fe (III) para los ensayos efectuados con 30 mg de vanadio, y de 72 mg de Fe (III) para los efectuados con 60 mg de vanadio.

Cobre: este elemento no es sorbido sobre resinas amónicas en las condiciones del presente trabajo. La cantidad que queda en el líquido intersticial se elimina en las primeras porciones del lavado como se comprobó con soluciones que contenían hasta 80 veces más que uranio.

Otros cationes que están presentes en el lixiviado sulfúrico del mineral proveniente de Malargüe, no constituyen problema sea por su baja concentración (por ejemplo el manganeso 0,1 g/l) o porque no son sorbidos por la resina y/o finalmente, porque no interfieren en los métodos de determinación adoptados.

Amiones: se estudió la influencia que podrían tener sobre el proceso la presencia de silicatos y fosfatos.

Silicatos: los silicatos pueden ser sorbidos en el tipo de resina que acá se utiliza, pero no son retenidos muy fuertemente y son desplazados por otros aniones. No se observaron dificultades debidas al silicato agregado.

Fosfatos: ya se ha hecho referencia a la posible influencia de fosfatos en el líquido influente. Dadas las condiciones de acidez adoptadas, y posiblemente a la baja concentración en el líquido ensayado,

no se observaron líneas características de este anión. Por otra parte el sulfato forma con el hierro (III) un compuesto no soluble (34).

TABLA 18
Ensayos con soluciones sintéticas

Muestra No	Fe III mg	V (ml) mg	Ca mg	SO ₄ ²⁻ mg	PO ₄ ³⁻ mg	U ₃ O ₈		No (VI)	
						agreg. mg	hallad. mg	agreg. mg	hallad. mg
1	100	30	1000	10	20	25	24,5	2	1,95
2	100	30	1000	10	20	50	49,2	2	1,89
3	100	30	1000	10	20	100	98	2	2,05
4	100	30	1000	10	20	500	498	2	1,87
5	100	30	1000	10	20	25	24,3	5	4,87
6	100	30	1000	10	20	50	48,7	5	4,75
7	100	30	1000	10	20	100	103	5	4,81
8	100	30	1000	10	20	500	497	5	4,80
9	500	60	2000	20	50	25	24,0	12	10,9
10	500	60	2000	20	50	50	48,7	12	11,5
11	500	60	2000	20	50	100	98,5	12	11,4
12	500	60	2000	20	50	500	498	12	---

(e) Reducido a (IV) con Fe (II).

TABLA 19
Ensayos sobre líquido de lixiviación real

Volumen de muestra tomado (ml)		25	50	100
Uranio (a) (mg)	Contenido (c)	39,2	78,5	157
	Hallado	37,8	76,3	156
	Diferencia %	3,6	2,8	1,9
Molibdeno (b) (mg)	Contenido (c)	2,25	4,50	9,0
	Hallado	2,14	4,42	8,84
	Diferencia %	4,9	1,8	2,0

(a) Expresado como U₃O₈.

(b) Expresado como MoO₃.

(c) Determinado por método químico independiente.

Sobre las muestras cuya composición se describe en la Tablas 18 y 19 se efectuaron las determinaciones de uranio y molibdeno según el método que ha sido objeto de este estudio, para comprobar la eficiencia de las separaciones.

En el primer caso (soluciones sintéticas) los resultados se comparan con las cantidades de uranio y molibdeno agregadas (Tabla 18, columnas 7, 8, 9 y 10).

Luego de considerar el resultado obtenido para la muestra No 9, se efectuaron ensayos con soluciones en las que la relación Mo/U fue de 20, 50 y 100, respectivamente. Los resultados obtenidos para uranio demuestran que en estos casos se producen pérdidas de este elemento, que son mayores a medida que aumenta aquella relación.

Por consiguiente, para dejar un margen de seguridad, no conviene que ese valor sea superior a 10 - 15.

En el caso del líquido de lixiviación real, se efectuó además la determinación de esos elementos por métodos independientes (ver Apéndice) para comparar los resultados (Tabla 19).

En todos los casos se obtienen resultados que pueden considerarse satisfactorios; las diferencias máximas (en valores relativos) para el uranio no rebasan en ningún caso el 4% y para el molibdeno el 5%.

—-oo00oo—-

Se estudia un método de separación analítica de uranio y molibdeno a partir de lixiviados sulfúricos de menas uraníferas. Este tipo de lixiviados contiene, además de numerosos cationes, una alta concentración de sulfato (ca. 1 M) y su pH es bajo (aprox. 1,5 a 2).

La separación se efectúa en columnas con resina aniónica de base de amonio cuaternario "Amberlite IRA 400" y se basa en la sorción del uranio como anión complejo uranil-sulfato, y la del molibdeno como anión molibdato. Se propone obtener condiciones de trabajo que permitan la reutilización de la resina.

Para la etapa de sorción se adopta una concentración de sulfato 0,7 M y pH 1,5 (ácido sulfúrico).

En esas condiciones se comprueba que quedan retenidos cuantitativamente en la resina, el molibdeno y el uranio sorbidos.

Se estudia el lavado de la resina para la separación, previa a la elución de uranio y molibdeno, de otros elementos que habitualmente acompañan a aquellos en estos lixiviados. Esos elementos pueden fijarse en la resina bien como aniones normales (caso de fosfatos, vanadatos, etc.) o bien porque forman aniones complejos con sulfato (caso del hierro III). Se contempla además la separación de otros elementos que no se intercambian (caso del cobre) pero que, dada su alta concentración, quedan en cantidad notable en la columna después de la etapa de sorción.

Para esta etapa de lavado se adopta finalmente, luego de ensayar varios líquidos, uno cuya concentración en sulfato y ácidos sea iguales a las del líquido de sorción. Esta solución es eficiente por cuanto no produce elución de uranio ni de molibdeno, pero sí la de otros elementos que se han intercambiado o que han quedado en el líquido intersticial.

Se selecciona un eluyente para uranio tal que no produzca simultáneamente la elución del molibdeno. Se adopta como tal una solución 0,5 M en nitrato de amonio y 0,05 M en ácido nítrico.

Finalmente se efectúa la elución del molibdeno con un eluyente adecuado, solución 1 M en nitrato de sodio y 0,5 M en hidróxido de sodio.

Estos eluyentes permiten la reutilización de la resina.

Se determinan las curvas de elución para uranio y para molibdeno.

Se seleccionan las diversas condiciones operativas con soluciones de uranio, puras y con los componentes que constituyen las interferencias presentes en los lixiviados ácidos, tanto en la etapa de lavado (hierro) como en la etapa de la elución (molibdeno).

Finalmente, una vez decididas las condiciones operativas, se ensaya el procedimiento con muestras sintéticas de composición compleja y con líquido de lixiviación real.

Si bien el número de determinaciones efectuadas en el ensayo del procedimiento que se estudia no es lo suficientemente grande como para aplicar algún criterio estadístico, la dispersión de los valores obtenidos para el uranio indica que la precisión del conjunto de operaciones: separación por intercambio iónico (método en ensayo) - determinación volumétrica, es inferior a la de métodos precedidos por una etapa separativa "clásica" (precipitación de sulfuros y sulfatos, extracción del uranio por solventes, etc.) .

Si bien el método estudiado no puede recomendarse para su aplicación general, podrá ofrecer ventajas en algunos casos.

En particular no conviene para efectuar una o unas pocas determinaciones aisladas, sí en cambio para trabajo en serie, donde deban realizarse gran número de determinaciones analíticas vinculadas a procesos industriales o semi-industriales. Acá la ventaja será la posibilidad de efectuar simultáneamente un elevado número de análisis con manipulación simple (y en la mayor parte de las operaciones, con personal relativamente poco calificado). Esto será especialmente válido en el caso en que la composición de los sistemas que serán sometidos al análisis no sea muy compleja; las concentraciones de los iones que interfieren en la separación del uranio, particularmente hierro, vanadio, molibdeno y fósforo, no deberán ser demasiado elevadas.

Por otra parte - para muestras de composición muy compleja, o cuando se requiera una precisión mayor que la que este procedimiento pueda dar (y tal es la situación con respecto a un gran número de muestras provenientes de ensayos de procesos, donde se requiere una reproducibilidad bastante alta) podrá ser no sólo recomendable sino imperioso continuar recurriendo a los métodos actualmente en uso.

MÉTODOS ANALÍTICOS UTILIZADOS

1. URANIO

Las determinaciones se efectuaron por volumetría, colorimetría o fluorescimetría.

a. Volumetría

La volumetría se aplicó para la determinación del total de uranio en los efluentes de elución, lo cual significó la titulación de entre 25 y 500 mg de uranio.

Se utilizó el dicromato de potasio en solución 0,03 N o 0,1 N según la cantidad a determinar, y difenilaminosulfonato sódico como indicador. Las condiciones operativas fueron las descriptas por RODDEN (7).

La reducción previa del uranio (VI) a (IV) se efectuó con cinc amalgamado (40). Esta puede conducirse en medio sulfúrico o perclórico (aprox. 1 M). El ión nitrato debe estar ausente, por lo cual en las soluciones provenientes de eluciones con nitrato, éste se eliminó cuidadosamente por repetidas evaporaciones con ácido sulfúrico.

Se titularon alícuotas de la solución valorada de uranio iguala a las tomadas para los ensayos. Los valores obtenidos para las fracciones de 25 y 50 mg se corrigieron teniendo en cuenta que el título en uranio de la solución de dicromato varía con la cantidad de uranio presente (42, 42).

Para la determinación de uranio en el líquido real de lixiviación la volumetría fue precedida por las etapas separativas del método para la determinación de uranio en minerales (43). Dichas etapas consisten en la separación con sulfuro de hidrógeno de los elementos del segundo grupo, incluyendo el molibdeno, precipitación del cupferrato en medio sulfúrico (5%) y extracción con cloroformo de los mismos.

b. Colorimetría

La colorimetría se aplicó a la determinación de uranio en las fracciones más concentradas de las tomadas para el trazado de las curvas de elución.

Se empleó el método del peróxido en medio alcalino (carbonato hidróxido de sodio) (7). En las fracciones coleccionadas en las eluciones con nitrato, éste se eliminó por evaporaciones con ácidos perclórico y sulfúrico. En las provenientes de la elución con ácido perclórico se evaporó la mayor parte de éste. La posible interferencia del hierro que pueda persistir luego de la etapa de lavado se elimina por la filtración antes de efectuar la lectura fotométrica y la del molibdeno, que pueda eluirse junto con el uranio, se obvia dejando la solución dos horas después de desarrollado el color, antes de efectuar dicha lectura.

Con esta técnica se determinó la curva de calibración para cantidades entre 1 y 25 μg de U_3O_8 / 100 ml.

e. Fluorescimetría

En las fracciones más diluidas de la determinación de las curvas de elución y para el control de pérdida de uranio en las etapas de sorción y lavado, se aplicó el método fluorescimétrico.

Este método es el más sensible para la determinación de uranio. Con el aparato empleado, se alcanza a determinar 0,001 microgramo. Para las cantidades determinadas en el presente trabajo, que fueron del orden de 1 a 0,01 microgramo, se encontró que la precisión es de 5 a 10%.

De las diversas técnicas mencionadas en la literatura (44, 45, 46), se seleccionaron las siguientes condiciones de operación:

-Fundente compuesto por 45,5% de carbonato sódico, 45,5% de carbonato potásico y 9% de fluoruro de sodio,; fusión ejecutada en cápsulas de oro puro.

-Según la muestra sea relativamente pura o contenga alta concentración de iones extraños, se aplican respectivamente los siguientes procedimientos:

-Fluorescimetría "directa" y técnica de adición: una alícuota de la muestra se transfiere a la cápsula, se seca, se agrega el fundente y se funde. Después de un período de enfriamiento en determinadas condiciones, se determina la fluorescencia por comparación contra una pastilla "tipo" preparada en las mismas condiciones. Una vez hecha la lectura, se agrega a la pastilla de la muestra una alícuota de solución patrón de uranio, se seca y se vuelve a fundir. Si la diferencia entre ambas lecturas corresponde a la cantidad de uranio agregada, la muestra no contiene cantidades significativas de los iones que pueden producir "extinción" de la fluorescencia.

-Separación del uranio previa a la determinación fluorescimétrica: se adoptó la extracción con acetato de etilo, usando nitrato de aluminio como agente salino.

Para ambos casos se tuvo en cuenta el exceso de sales según se expuso en II.D.1.a., y se aplicó la técnica cuyos resultados se expusieron en la Tabla 3.

Los distintos constituyentes iónicos agregados a las soluciones sintéticas ensayadas en este trabajo (hierro (III), vanadio (V), molibdeno (VI), cobre (II), manganeso (II), titanio (IV) y fosfato) se determinaron en los distintos líquidos efluentes de lavado (y el hierro y molibdeno además en los líquidos de elución de uranio) para precisar en que momento debía darse por terminado aquel proceso, tal como se indicó en la parte experimental. Con esos fines se aplicaron

distintos métodos (colorimétricos o espectrofotométricos) adecuados a la composición de los distintos sistemas y a la concentración de cada elemento. Estos distintos procedimientos se sintetizan a continuación.

2. HIERRO

Se utilizaron dos procedimientos clásicos: el del tiocianato y el que aplica el 2,2'-dipiridilo. Siendo las sensibilidades absolutas de ambos métodos aproximadamente iguales ($0,006 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ para el primero y $0,007 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ para el segundo (47)), el criterio fundamental tenido en cuenta para su selección fue la consideración de posibles interferencias: en particular en caso de presencia de exceso de fosfato se dió preferencia al 2,2'-dipiridilo; en cambio si el sistema contenía cobre (caso típico de ertión divalente que interfiere con el anterior) se optó por el tiocianato.

En los casos de líquidos de elución (que contenían distintas concentraciones de uranio) se aplicó el procedimiento con 2,2'-dipiridilo utilizado para el análisis de uranio de alta pureza (48).

En cuanto a los métodos en sí, en el caso del dipiridilo se utilizó la hidroxilamina para llevar el hierro a valencia (II) y acetato de amonio para la regulación del pH. En el caso del tiocianato, el procedimiento se aplicó en la forma corriente (49) para los ensayos de orientación; en cambio cuando la concentración de hierro en los efluentes de la resina alcanzaba valores pequeños, el procedimiento se sensibilizó mediante extracción del complejo coloreado con un pequeño volumen (2 ml) de acetato de etilo (50).

3. VANADIO

La determinación de este elemento se llevó a cabo mediante el método basado en la formación del ácido fosfotungstovanádico. Las concentraciones de ácido fosfórico y de tungstato fueron las recomendadas (51). En los casos en que la solución contenía vanadio trivalentes, se efectuó una oxidación - previa a la colorimetría - con peróxidosulfato sódico en presencia de sal de plata (52) para convertir la totalidad del vanadio en pentavalente.

En las condiciones en que se aplicó este procedimiento, se estima que su sensibilidad (absoluta) es de 5 a 10 microgramos de vanadio.

4. MOLIBDENO

Este elemento se determinó, tanto en líquidos de lavado como de elución que contenían uranio, mediante el método con cloruro estañoso - tiocianato, seguido por extracción con acetato de butilo; este procedimiento está adaptado para su aplicación en presencia de uranio. Su sensibilidad (absoluta) es del orden de 5 - 10 microgramos.

5. COBRE

Dado que las cantidades cuya determinación interesaba no eran demasiado pequeñas, se utilizó por su simplicidad el complejamiento con amoníaco; la concentración de éste fué de 3 N.

6. MANGANESO

La colorimetría del permanganato es muy sensible y el proceso es simple; en este caso el oxidante utilizado fué el peróxido de potasio (52).

7. TITANIO

Se aplicó el método del peróxido (54), en medio de ácido sulfúrico. En caso de necesidad, el elemento se separó del vanadio, molibdeno y fosfato por doble precipitación del hidróxido.

8. FOSFATO

Se utilizó el método de reducción con sulfato de hidrazina del ácido heteropolimolibdofosfórico, en medio acuoso (55). Las mediciones fotométricas se efectuaron a 830 milimicrones.

V. BIBLIOGRAFIA

- (1) CLEGG, J.W. y FOLEY, D.D.: Uranium Ore Processing - Addison - Wesley Pub., Mass. - (1958) p. 115.
- (2) SUTHER, A.A. y LAGOS, A.L.: 2a. Conf. Int. Us. Pac. E. At., Ginebra (1958), P/1533.
- (3) Uranium in South Africa - Symposium of Ass. Sc. & Tech. Soc. of S. Africa - Johannesburg - S. Africa (1957).
- (4) PREUSS, A y KUNIN, R: 1a. Conf. Int. Us. Pac. E. At. - Ginebra (1955) - P/527.
- (5) KUNIN, R. y MYERS, R.J.: Ion Exchanger - J.Wile & Sons - London (1952).
- (6) KAUFFMAN, D. y LOWER, G.W. - U.S.A.E.C. - Report ACCO-68 (1954).
- (7) RODDEN, C.L.: - Analytical Chemistry on the Manhattan Project - Mc-Graw Hill. Co. - N.Y. - 1er. Ed. (1950).
- (8) FISCHER, S.: U.S.A.E.C. - Report HMO-2531 (1954).
- (9) KAUFFMAN, D y LOWER, G.W. = U.S.A.E.C. - Report ACCO-68 (1959).
- (10) BAILES, R.H.: U.S.A.E.C. - Report DOW-40.
- (11) BAILES, R.H.: U.S.A.E.C. - Report DOW-42.
- (12) BAILES, R.A.: U.S.A.E.C. - Report DOW-44.
- (13) ELLIS, D.A; GRINSTEAD, R.R.; RAGEN, R.M.: U.S.A.E.C. - Report DOW-73
- (14) KUNIN, R.: Ion Exchange Resins - J. Wiley & Sons - London (1957) pg. 73.
- (15) AUSTERWEIL, G.V.: L'Echange d'ions et les échangeurs - Prem. Ed. Gauthier et Villars - Paris (1955) - pp. 25-74.
- (16) KITCHENER, J.A.: Ion Exchange Resins - Methuen & Co - London (1957) p. 15.

- (17) GLUECKAUF, E.: *Endeavour* 10, 40, (1951).
- (18) BOYO, G. E.; ADAMSON, A. W. y MYERS, L. S. : *J. Am. Chem. Soc.* 63, 2836 (1947).
- (19) GONZALEZ, M.: Informe Interno CNEA. - G. Mat. Primas (1962).
- (20) LOPEZ PEREZ, B; URIARTE A.; PERARNAU, M y JODRA, L. G. - 2a. Conf. Int. Us. Pac. E. At. - Ginebra (1958) - P/1412.
- (21) PINKNEY, E. T.; LURIE, W y van ZYL P. C. N. - Chemical Processing of Uranium Ores. - AIRA - Review Series N° 23 (1962).
- (22) JODRA, L. G. y JOSA, J. M.: Tratamiento de minerales de uranio A. E. A. - Series N° 24 (1962).
- (23) ARDEN, T. V - Woo D-6. A. - Jour. of Chem. Soc. June (1956) - pp. 1596 - 1603.
- (24) WATSON, J. S.: U. S. A. E. C. - Report ORNL - 3296.
- (25) STEIN P. E.: U. S. A. E. C. - Report 4-1398.
- (26) TRIVISONO, N.: U. S. A. E. C. - Report GAT - L - 421.
- (27) Progress Report - Jan. 1961 - U. S. A. E. C. Report ACCO-1.
- (28) LOWER, G. W.: MITG-108 (1951) - U. S. A. E. C. Report MITG-108 (1951).
- (29) PRYDE, A. F.: Ph.D. Thesis, University of Wisconsin (1952).
- (30) A. J.; MORRIS, R. J. y FRIW, D. F.: *Anal. Chem.* 29, 443 (1957).
- (31) FISHER, S y KUNIN, R; *Anal. Chem.* 29, 400 (1957).
- (32) BAILLES, R. H.: U. S. A. E. C. - Report DOW-44.
- (33) KAZANJAN, A. R.: U. S. A. E. C. ACCO-17 (1954).
- (34) TRIVISONO, N.: U. S. A. E. C. Report GAT - L-421.
- (35) LOWER, G. W.: U. S. A. E. C. - Report ACCO-68.
- (36) FISHER y KUNIN, R.: 1er. Int. Conf. Pac. Us. At. En. - Ginebra 1955 - P/818.

- (37) C.E.A. - D.P. N° 22 (1963) - Analyse des Minerais.
- (38) SUÑER A.A.: Comunicación privada.
- (39) QUINLAN, K.P. y BARRY, R.J. - U.S.A.E.C. - Report "IN-27.
- (40) HILLKBRAND, W.F., LUNDELL, G.E.F., BRIGHT, H.A. y HOFFMAN, J.I.; Applied Inorganic Analysis, 2nd. Ed., J. Wiley and Sons, New York, (1953).
- (41) RODDEN, C.L.; First Conference in Nuclear Reactor Technology, Gatlinburg, Tenn., ERSU (1957); U.S.A.E.C. Report TID-7555, pág. 25.
- (42) De SESA, M.; *ibid.*, pág. 58.
- (43) RODDEN, C.L. y TREGONING, J.J.; Manual of Analytical Methods for the Determination of Uranium and Thorium in their Ores. U.S.A.E.C., Washington (1955).
- (44) PRICE, G.R., FERRETI, R.J. y SCHWARTZ, S.; U.S.A.E.C. Report CC-2985 (1950).
- (45) CENTRANI, F.A., ROSS, A.M., DeSESA, M.A.; Anal. Chem. 28, 1651 (1956).
- (46) FLETCHER, M.H. y MAY, I.; U.S. Geological Survey Bulletin 1006 (1954).
- (47) SANDELL, E.B.; Colorimetric Determination of Metals, Interscience Publishers, Inc., 3rd. Ed. (1959), pág. 525.
- (48) C.N.E.A.; Método interno.
- (49) SANDELL, E.B.; *Op. cit.*, pág. 534.
- (50) VANOSSE, R.; Anales soc. quim. argentina, 29, 48 (1941).
- (51) WRIGHT, E.R. y MELLON, M.G.; Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 9, 251 (1937).
- (52) BLANDEL, W.J. y MELOCHE, V. W.; Elementary Quantitative Analysis, Row, Peterson and Co., Evanston, Ill., EEUU, (1957).
- (53) C.N.E.A.; Método interno.
- (54) SANDELL, E.B.; *Op. Cit.*, pág. 870.
- (55) C.N.E.A.; Método interno.

