

F. OBERHAUSER, P. PEIRANO Y H. BÁEZ

De la Cátedra de Química Analítica. Escuela de Química y Farmacia. Universidad de Chile

## II EXTRACCION DE NITRATO DE URANILO POR SOLVENTES Y LA DETERMINACION DE LOS COEFICIENTES DE PARTICION

**E**L ENRIQUECIMIENTO y más aún la extracción y recuperación del uranio, separándolo de otros elementos que lo acompañan tanto en los minerales como en el combustible extinguido de reactores, es un asunto que conserva una posición de preferencia entre los trabajos de investigación científica y técnica-industrial.

La literatura describe diversos métodos para la separación del uranio, tanto desde el punto de vista analítico como del industrial. Nos han parecido de gran interés aquellos procedimientos que utilizan solventes orgánicos y es en este sentido que hemos orientado el presente trabajo, con el objeto de estudiar la separación y extracción del uranio en presencia de hierro. Hemos efectuado un estudio comparativo de la acción extractiva de algunos solventes sobre sales de uranio y de hierro y en forma simultánea hemos determinado la acción favorecedora de extracción de algunas sales que tienen anión común con la sal de uranio.

Por la sencillez y el rendimiento de la operación, la extracción por solventes está llamada a reemplazar a muchas otras separaciones analíticas y técnicas actualmente en uso.

Para determinar la acción de diferentes solventes orgánicos sobre sales de uranio y de hierro en soluciones acuosas, se realizó en primer término un ensayo cualitativo. En un embudo de decantación se agitaron soluciones acuosas al 1% de sales de uranio y de hierro trivalente (nitrato, cloruro, sulfato) con diversos solventes no miscibles con el agua, algunos de ellos orgánicos; se separaron las capas y se procedió luego al reconocimiento del uranio en la fase del solvente. Para esto se colocó el solvente junto a unos 50 ml de agua en un matraz de destilación y se eliminó el solvente por destilación. La sal de uranio pasó por esta operación nuevamente a la fase acuosa, donde se la reconoció posteriormente por su reacción con ferrocianuro de potasio y por la reacción microquímica con cupferrón hidroalcohólico.

Pudo comprobarse que ninguno de los solventes ensayados, a saber: éter etílico, alcohol amílico, tolueno, benceno, tetracloruro de carbono, cloroformo, sulfuro de carbono y acetato de etilo, eran capaces de extraer el uranio de la solución acuosa.

En un segundo ensayo cualitativo se repitió la experiencia anterior, pero agregando a las soluciones de las sales de uranio y de hierro el correspondiente anión común ( $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{--}$ ), sea como ácido, sea como sal sódica, potásica, amónica y alumínica. Desde luego, se observó que ni el sulfato de uranio ni el sulfato férrico eran extraíbles por alguno de los solventes utilizados, tampoco lo fueron en presencia de los favorecedores de extracción, vale decir, de sulfatos o de ácido sulfúrico.

Trabajando con los cloruros correspondientes, se observó una diferencia importante en su comportamiento frente a los solventes, hecho que puede servir para separar hierro de uranio, ya que el cloruro férrico es extraído por el éter etílico, el alcohol amílico y el acetato de etilo; en cambio, el cloruro de uranio no abandona la fase acuosa.

Finalmente, se pudo comprobar que el nitrato de uranio es extraído en presencia de ácido nítrico o de nitratos por el éter etílico, el alcohol amílico y el acetato de etilo, no así el nitrato férrico, de modo que el empleo de estos tres solventes sirve para la separación del uranio en presencia de hierro cuando están en forma de nitratos.

El estudio cualitativo anterior permite deducir que el nitrato de uranio es el que mejor puede ser separado del hierro mediante la extracción con diversos solventes. Por tal motivo se prefirió a los nitratos para la continuación del trabajo, esto es, para la determinación de la constante de distribución del nitrato de uranio entre el agua y solventes tales como éter etílico, alcohol amílico y acetato de etilo. Se determinó el coeficiente de partición para cada solvente indicado y la concentración óptima de algunos favorecedores de extracción. Como tales fueron probados:

ácido nítrico, nitratos de sodio, de potasio, de amonio y de aluminio. La constante de distribución *K* se calculó con ayuda de la fórmula

$$K = \frac{C_1}{\frac{C_2}{\frac{Vol.1}{Vol.2}}}$$

siendo *C*<sub>1</sub> la concentración en el solvente orgánico y *C*<sub>2</sub> la concentración en la fase acuosa. Vol.<sub>1</sub> y Vol.<sub>2</sub> representan el volumen de cada fase.

La parte experimental cuantitativa se realizó siguiendo esta técnica: De una solución tipo de nitrato de uranio se midieron partes alícuotas de 5 ml con un contenido de 4,63 mg de uranio como ion uranilo y se las llevó a un matraz aforado de 100 ml. Se agregaron diferentes cantidades de los diversos favorecedores de ex-

tracción que fueron ensayados y se completó el volumen con agua. Estos 100 ml de solución se transvasaron a un embudo de decantación de 250 ml de capacidad con tapa esmerilada de ajuste perfecto y se procedió a extraer con 20 ml de uno de los solventes orgánicos seleccionados (éter etílico, alcohol amílico, acetato de etilo), agitando con energía durante unos dos minutos. Después de un tiempo de reposo se separó cuidadosamente la fase acuosa de la orgánica y se procedió a dosificar el uranio en ambas fases por el método colorimétrico del tiocianato, según SANDELL.

Los resultados obtenidos fueron reunidos en diferentes tablas que constituyen un resumen de lo más significativo de las experiencias realizadas. En ellas se indicó el solvente orgánico empleado, el favorecedor que fué agregado, el uranio encontrado en una y otra fase y finalmente los respectivos coeficientes de partición.

C U A D R O 1

Solventes: Eter etílico, alcohol amílico, acetato de etilo.  
Favorecedor: Acido nítrico (normalidad del medio entre 0,05 y 2,25 N).

Normalidad del medio	Uranio encontrado (mg)						Coeficientes de partición		
	Agua	Eter	Agua	Alcohol amílico	Agua	Acet. etilo	Eter	Alcohol amílico	Acetato etilo
0,05	4,55	0,060	4,57	0,076	4,55	0,063	0,066	0,084	0,069
0,10	4,50	0,130	4,45	0,208	4,50	0,143	0,146	0,244	0,158
0,30	4,28	0,370	4,24	0,430	4,28	0,356	0,432	0,507	0,415
0,70	3,95	0,676	3,96	0,665	4,00	0,645	0,856	0,839	0,806
1,00	3,80	0,815	3,88	0,735	3,90	0,765	1,070	0,947	0,980
1,10	3,77	0,837	3,85	0,750	3,84	0,790	1,110	0,974	1,020
1,30	3,75	0,870	3,84	0,776	3,78	0,830	1,160	1,010	1,100
1,40	3,75	0,885	3,82	0,786	3,75	0,850	1,180	1,020	1,130
1,80	3,73	0,895	3,84	0,791	3,77	0,865	1,200	1,030	1,150
2,25	3,73	0,895	3,83	0,786	3,77	0,865	1,200	1,020	1,150

La máxima extracción se produjo al alcanzar y sobrepasar la concentración 1,8 veces normal de ácido nítrico.

El mejor solvente extractor en presencia de ácido nítrico es el éter etílico, siguiéndole en eficiencia el acetato de etilo y en menor grado el alcohol amílico. Los coeficientes de partición máximos obtenidos para los tres solventes utilizados fueron: éter - 1,20; acetato de etilo - 1,15; alcohol amílico - 1,03.

En la prosecución de esta investigación se procedió a estudiar la acción de los favorecedores salinos separadamente para cada uno de los tres solventes orgánicos seleccionados. Se empleó los nitratos en soluciones al 50% (g/v), o sea, en 100 ml de

solución hay 50 g de sal, con excepción del nitrato de amonio, que se usó como solución saturada en frío (aproximadamente 80% g/v). La extracción se ensayó con cantidades progresivamente crecientes de nitratos, siguiendo las técnicas de extracción y de dosificación como se indicaron anteriormente.

Se pudo observar desde un principio que la extracción de nitrato de uranio con los diferentes solventes fué mayor al utilizar n i t r a t o s en lugar de ácido nítrico como favorecedores de extracción. Los valores más significativos de las tres diferentes series correspondientes a los solventes éter, alcohol amílico y acetato de etilo fueron reunidos en el cuadro N<sup>o</sup> 2, agru-

pando en columnas los favorecedores y su concentración en la fase acuosa, además de los coeficientes de partición máximos obtenidos.

Al emplear éter, se observó que los nitratos de sodio y de potasio son los que más favorecen la extracción, teniendo menor efecto el nitrato de aluminio y menor aún el de amonio en las extracciones etéreas. Escaso es también el efecto del ácido nítrico.

Utilizando alcohol amílico, también se consiguió un enriquecimiento de la sal de uranilo en la fase orgánica por la adición

de nitratos, siendo el de mayor acción el nitrato de potasio, siguiéndole en eficiencia el nitrato de sodio y el de aluminio y en escala muy inferior el nitrato de amonio y el ácido nítrico.

El acetato de etilo es otro solvente de singular eficiencia en la extracción del nitrato de uranilo, especialmente en presencia de nitrato de aluminio. En cambio, la retención de la sal de uranilo en la fase orgánica fué baja al utilizar ácido nítrico o nitrato de amonio, tal como en el caso del éter y del alcohol amílico.

C U A D R O 2

Favorecedor de extracción	Concentración en fase acuosa			Coeficientes de partición		
	I	II	III	I (éter)	II (alc. am.)	III (ac. et.)
Acido nítrico	1,8 N	1,8 N	1,8 N	1,20	1,03	1,15
Nitrato de sodio	8,5 %	6,5 %	9,0 %	1,58	1,56	1,64
Nitrato de potasio	8,5 %	8,0 %	9,0 %	1,56	1,64	1,62
Nitrato de aluminio	7,0 %	6,0 %	7,0 %	1,47	1,50	1,68
Nitrato de amonio	11,0 %	11,0 %	11,0 %	1,25	1,30	1,14

#### *Determinación de los coeficientes de partición en extracciones sucesivas.*

Una vez determinados los coeficientes de partición del nitrato de uranilo entre el agua y los tres solventes seleccionados en presencia de diferentes favorecedores de extracción, se procedió a efectuar una nueva serie de experiencias, en las cuales se aumentó el número de extracciones y posteriormente también el volumen del solvente. Se ensayó primero la adición de 20 ml de solvente a la misma solución standard de nitrato de uranilo de los ensayos anteriores, realizando cuatro extracciones sucesivas. Se determinó el coeficiente de distribución en cada una de las etapas de extracción. En seguida, se aumentó el volumen del solvente, manteniendo constantes la concentración de la sal de uranilo y el volumen de la solución. También se efectuaron cuatro extracciones sucesivas, determinándose en cada etapa la correspondiente constante de distribución.

Pudo comprobarse que ni el mayor número de etapas de extracción con la consiguiente pérdida paulatina de concentración del nitrato de uranilo en la fase acuosa, ni el aumento del volumen del solvente

de extracción en cada una de las etapas producen cambio alguno en el coeficiente de partición. Pudo corroborarse así los anteriores valores experimentales.

#### RESUMEN:

*Se ensaya la extracción de nitrato de uranilo con diversos solventes. Se determina las condiciones óptimas de extracción con éter etílico, alcohol amílico y acetato de etilo en presencia de ácido nítrico y de algunos nitratos favorecedores de extracción, indicando los respectivos coeficientes de partición.*

*Se establece que los nitratos favorecen en mayor grado que el ácido nítrico la extracción del nitrato de uranilo con los solventes citados. En la extracción con éter, los favorecedores de mayor acción son los nitratos de sodio y potasio. Usando como solvente al acetato de etilo, el favorecedor de mayor acción es el nitrato de aluminio. Con alcohol amílico, el nitrato más efectivo es el de potasio. De acuerdo con nuestras experiencias, el mejor solvente extractor entre los tres que fueron ensayados, es el acetato de etilo.*