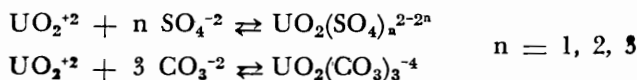


F. OBERHAUSER, E. SCHALSCHA Y J. MORALES

### III. ESTUDIO DEL COMPORTAMIENTO DE URANIO, MOLIBDENO Y OTROS ELEMENTOS EN COLUMNAS DE RESINA DE INTERCAMBIO ANIONICO

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

LOS METODOS de valoración de minerales de uranio son generalmente complejos, pues requieren de procesos de separación que a menudo hacen fracasar la determinación, especialmente cuando se trata de minerales de baja ley. Por este motivo, se ha tratado de encontrar un método de separación más rápido y sencillo utilizando resinas de intercambio iónico.



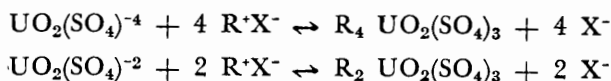
Estos complejos, cargados negativamente, son retenidos por resinas de intercambio aniónico fuertemente básicas que tienen en su molécula grupos de amonio cuaternario; en cambio, no son adsorbidos en estas condiciones los iones metálicos que no forman complejos. En el método industrial, los constituyentes que pasan al eluido son separados por precipitación química cambiando el pH de la solución. En esta etapa se producen variados fenómenos de coprecipitación que bajan el rendimiento de uranio, hecho que se subsana industrialmente mediante un nuevo ciclo de purificación.

Basado en estos procesos, se realiza en este trabajo un estudio del comportamiento de numerosos cationes frente a una re-

En la actualidad, los Estados Unidos y Canadá utilizan un procedimiento para la extracción de este elemento de sus minerales, basado en la formación de complejos sulfúricos o carbonatados de uranio, tratando el mineral con ácido sulfúrico o fundiéndolo con carbonato de sodio:

sina de intercambio aniónica fuertemente básica (Dowex 1) en ácido sulfúrico, determinándose las constantes y curvas de elución con diversas normalidades sulfúricas, elegidas en este trabajo como eluyentes.

Entre las resinas de base fuerte, las más usadas son la Dowex 1 y 2 (a base de poliestireno divinilbenceno, con 7% de divinilbenceno), la Wofatit L y la Amberlita IRA-400. Su acción es independiente del pH de la solución y cuando están saturadas de hidroxilos se comportan como una base fuerte, considerándose las completamente disociadas. Con los complejos de uranio se producen las siguientes reacciones (3):



El presente trabajo se ha basado en los conocimientos industriales de extracción de uranio de sus minerales, en que con una recuperación de aproximadamente un 80% del uranio presente, se efectúa la separación en columnas de resinas aniónicas utilizando diversas mezclas eluyentes, tales como  $\text{NaCl-H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl-HNO}_3$  ó  $\text{NH}_4\text{Cl-HCl}$ , siendo especialmente los factores económicos los que determinan las elecciones de éstas.

#### PARTE EXPERIMENTAL

##### I. Aparato empleado (Fig. 1).

Consta de una columna de vidrio provista de una placa de vidrio poroso en su base, con dos llaves en su parte inferior. Por el extremo superior termina en una boquilla esmerilada a la cual se adapta un dispositivo más ancho con un rebalse en su parte media, con el objeto de mantener constante la altura del líquido. Regulando

las llaves se logra mantener un flujo uniforme durante todo el desarrollo del trabajo.

Por otra parte, entre ambos dispositivos queda una cámara de aire (B) que facilita la mantención de sólo una pequeña cantidad de solución sobre la resina, evitando con ello fenómenos de difusión de las sustancias en el eluyente.

## II. Características de la resina y su transformación en ciclo sulfato

Se ha utilizado en este trabajo una resina de intercambio aniónico fuertemente básica denominada Dowex 1 (fabricada por la Dow Chemical Company, Michigan), que posee una capacidad total de 3,5 Meq. por gramo de resina seca, una humedad aproximada de 39-45%, una porosidad media y un tamaño del gránulo de 20-50 mallas.

La resina viene en ciclo cloruro y su transformación en ciclo sulfato se efectúa dejando en contacto la resina con ácido sulfúrico 6N durante 24 horas. Se hace

no dé reacción de cloruro con  $\text{AgNO}_3 + \text{HNO}_3$ . En seguida se hace pasar agua destilada hasta reacción negativa de sulfato. La resina se conserva sumergida en agua.

Se utilizan 7,5 gramos de resina seca (determinada por pesada, a 105°C durante tres horas), que ocupan un volumen de 14,13 ml. El volumen intersticial de la resina es de 6,5 ml y a éste se le designa comúnmente con el nombre de volumen columna (6). Esta unidad es la medida utilizada para expresar los resultados de los trabajos con resinas de intercambio iónico.

El volumen real que ocupa la resina es de 7,63 ml.

**Constante de elución.** Es una relación existente entre la distancia (d) que recorre una banda de adsorción (en cm) al pasar por  $A \text{ cm}^2$  de sección transversal de la columna, cuando han pasado  $V \text{ ml}$  por ella. Se expresa según la siguiente ecuación (4, 5):

$$E = \frac{D \cdot A}{V}$$

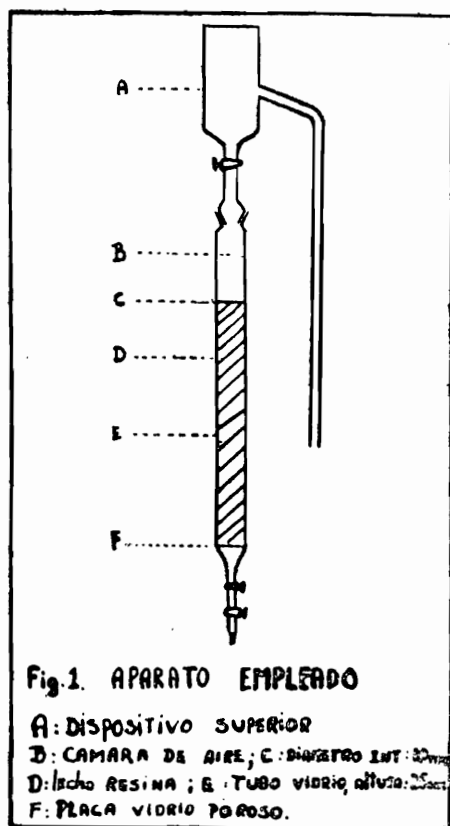
Se distingue la constante de elución inicial ( $E_1$ ) y la constante de elución final ( $E_2$ ), cuyo valor depende de numerosos factores: del complejo respectivo, de la concentración del ácido, de la concentración de otros complejos, de la concentración del elemento, velocidad de flujo, forma de la columna, tamaño del grano de la resina, de la temperatura, tipo de intercambiador y tiempo de uso de éste.

## III. Técnica general de trabajo.

Dispuesta la resina en la columna, se hacen pasar 100 ml de ácido sulfúrico de igual normalidad que el ácido que se usará posteriormente para eluir. Durante esta operación se ajusta el flujo, que en estas experiencias se fijó en  $3,8 \text{ ml/cm}^2$  de sección de la columna por minuto (este corresponde a un flujo de 3 ml/minuto en las columnas utilizadas por nosotros).

Luego se agrega la solución del elemento en estudio (5-10 mg del ion en el mínimo de solvente), cuya normalidad debe ser la misma que la del ácido usado como eluyente y se la deja penetrar lentamente en la columna hasta que sólo quede un pequeño volumen sobrenadante; se añade luego 1 ml de eluyente y se repite la operación con el objeto de arrastrar posibles partículas adheridas a las paredes de la columna.

En el eluido se detecta mediante reacciones a la gota, el momento en que apa-



escurrir luego el ácido 6N y se lava con ácido sulfúrico normal hasta que el eluido

rece y desaparece respectivamente, el primer y último rastro del elemento.

En ambos casos se anota el número de ml de eluyente necesarios para alcanzar esos puntos. Con estos datos y las características de la columna, se establecen las constantes de elución inicial ( $E_i$ ) y final ( $E_f$ ).

Estos ensayos se completaron luego con determinaciones cuantitativas, efectuadas en las mismas condiciones, recogiendo el eluido en fracciones sucesivas y determinando en cada una de ellas la cantidad del elemento en estudio. Luego, mediante estos datos, se establecieron las curvas de elución y los porcentajes de recuperación. Estas últimas experiencias sólo tienen importancia en el estudio de los elementos que sufren una fijación parcial o total en la resina. Finalizada la experiencia, se hacen pasar por la columna 100 ml de ácido sulfúrico 4 N y luego agua hasta pH 4-5, quedando listo el lecho intercambiador para un nuevo uso.

*IV. Soluciones, métodos de detección y determinación*

Las soluciones de los elementos estudiados (aproximadamente 10 mg del elemento por ml) se prepararon disolviendo los sulfatos correspondientes o utilizando el compuesto resultante de la disolución del elemento en ácido sulfúrico (por ejemplo, ácido molibdico). Luego se valoró la solución mediante los métodos indicados más abajo.

*Reacciones de detección utilizadas:*

- Cu<sup>II</sup> : alfa benzoinoxima (cuprón)-NH<sub>3</sub> (7). Sensibilidad: 0,1 gamma.
- Ni<sup>II</sup> : dimetilglioxima (7). Sensibilidad: 0,16 gammas.
- Zn<sup>II</sup> : ditizona (7). Sensibilidad: 5 gammas.
- Cd<sup>II</sup> : difenilcarbazona (8). Sensibilidad: 4 gammas.
- Mn<sup>II</sup> : bencidina (7). Sensibilidad: 0,15 gammas.
- Co<sup>II</sup> : alfa nitroso-betanaftol (7). Sensibilidad: 0,006 gammas.
- Cr<sup>III</sup> : difenilcarbazona-AgNO<sub>3</sub>-K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> (7).
- V<sup>IV</sup> : oxina (7). Sensibilidad: 0,1 gamma.
- Fe<sup>III</sup> : ferrocianuro de potasio (7). Sensibilidad: 0,1 gamma. sulfocianuro de amonio (7).

- W<sup>VI</sup> : cloruro estannoso-ácido clorhídrico (7).
- Mo<sup>VI</sup> : ferrocianuro de potasio (7). Sensibilidad: 6 gammas.
- U<sup>VI</sup> : oxina (8). Sensibilidad: 1 gamma. ferrocianuro de potasio (7). Sensibilidad: 1 gamma.

*Métodos de determinaciones cuantitativas empleados*

*Uranio:* Método colorimétrico con tiocianato de amonio y cloruro estannoso (9). Rango: 30-750 gammas.

Método volumétrico con KMnO<sub>4</sub>-Reductor de Jones (10).

*Hierro:* Determinación colorimétrica con alfa-alfa dipiridilo (11). Rango: 5-300 gammas.

En los métodos colorimétricos utilizados para valorar estas sustancias existe una marcada interferencia del ion sulfúrico, especialmente de grandes cantidades de él, como es el caso en estas experiencias. Para subsanar este inconveniente se eliminó el exceso de ácido sulfúrico por evaporación a sequedad.

*Molibdeno:* Método colorimétrico con tiocianato de potasio y cloruro estannoso. Rango: 20-300 gammas (9).

*V. Determinación de las constantes de elución inicial ( $E_i$ ) y finales ( $E_f$ ).*

Estas experiencias se efectuaron con ácido sulfúrico de diversa normalidad, siendo la altura "d" de la columna 18 cm y la sección "A" de ella 0,785 cm<sup>2</sup>, utilizando cada vez más o menos 10 mg del elemento en estudio.

$$E = \frac{d \cdot A}{V}$$

Todos los elementos estudiados, a excepción del U<sup>VI</sup> cuyo comportamiento se comenta en especial más adelante, tienen una constante de elución inicial ( $E_i$ ) bastante alta. Esta fluctúa dentro de ciertos límites para las diversas normalidades de ácido sulfúrico, lo que indica que no hay una retención significativa de ellos por parte de la resina. Las constantes de elución final ( $E_f$ ) señalan que son eliminados totalmente de la columna con cierta rapidez el Cu-Ni-Zn-Mn-Co, velocidad de eliminación que aumenta con la normalidad del eluyente en el caso del Cu-Ni y Zn,

disminuye para el Co y es independiente de ella para el Mn. La eliminación del Cd-Cr-Fe y U con baja normalidad de ácido sulfúrico es lenta, pero se hace más rápida al tratar con ácido sulfúrico de normalidades mayores.

Estos datos indican que los complejos sulfúricos que forman estos elementos son muy inestables (a excepción del U<sup>VI</sup>) y no son capaces de desplazar las cargas negativas (iones sulfúricos) de la resina, y por lo tanto, son eliminados más o menos rápidamente. Los datos obtenidos indican que los elementos estudiados no son fijados por la resina y que su eliminación es completa con todas las normalidades de ácido sulfúrico, variando sólo el volumen de ácido necesario para ello. La única excepción es el U<sup>VI</sup>, que es retenido al utilizar ácido sulfúrico de baja normalidad. La fijación de U<sup>VI</sup> con bajas normalidades de ácido sulfúrico y la retención pequeña, aunque significativa de Fe<sup>III</sup> con iguales concentraciones y el hecho de que el Fe<sup>III</sup> acompaña corrientemente al uranio en sus minerales en una relación bastante elevada

(aproximadamente 1 : 400-500), lo que podría interferir su separación del uranio, nos indujo a realizar un estudio detallado del comportamiento del Fe<sup>III</sup>.

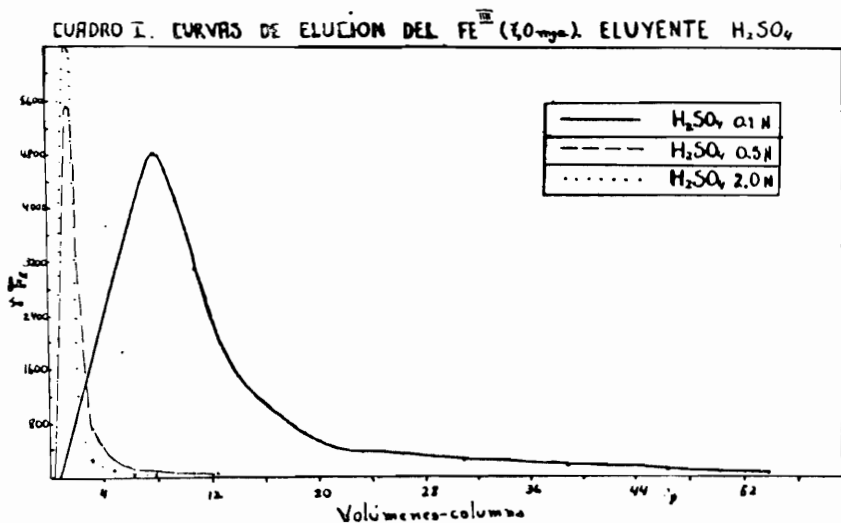
#### VI. Constantes y curvas de elución del ion férrico.

En la tabla I se indican las constantes de elución inicial y final del Fe<sup>III</sup>, con diferentes concentraciones de ácido sulfúrico.

Tabla I

Eluyente		E <sub>i</sub>	E <sub>f</sub>
H <sub>2</sub> O		1,570	0,031
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,01N	1,570	0,0084
"	0,1 N	2,826	0,0148
"	0,25N	3,532	0,0883
"	0,5 N	4,347	0,0672
"	1,0 N	4,347	0,1009
"	2,0 N	4,281	0,1766
"	3,0 N	4,281	0,1935
"	4,0 N	4,281	0,2173
"	5,0 N	4,281	0,2173
"	6,0 N	4,281	0,2569

*Conclusiones.* Las constantes de elución del Fe<sup>III</sup> aumentan con la concentración



del ácido, manteniéndose constante con concentraciones superiores a 2 N. Las constantes de elución final señalan que la rapidez de eliminación del Fe<sup>III</sup> fijado en la resina aumenta con la normalidad. Al eluir con ácido sulfúrico hasta 0,5 N la fijación es mayor, lo que indica la existencia de un complejo sulfúrico del hierro y explica el retardo en la elución total. Al utilizar agua como eluyente se observa que la constante de elución final es mayor que la obtenida con ácido sulfúrico 0,01 N, lo que puede deberse a una hidrólisis

parcial del sulfato férrico, que al transformarse en sal básica queda fuertemente fijado en la resina, encontrándose que aproximadamente un 20% del Fe<sup>III</sup> no puede ser eluido ni aun con grandes volúmenes de agua.

En vista de los resultados obtenidos se realizó un estudio de la elución y recuperación del Fe<sup>III</sup>, utilizando aquellas normalidades de ácido sulfúrico, que son de interés para separar hierro de uranio. En el cuadro I se dan curvas de elución del Fe<sup>III</sup>, utilizando 7,0 mg del elemento.

Los porcentajes de recuperación de Fe<sup>III</sup> con diversas normalidades de ácido sulfúrico se indican en la tabla II.

Tabla II

Eluyente Vol.-col.	H <sub>2</sub> O % Rec.	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,1N % Rec.	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,5N % Rec.	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1N % Rec.	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 2N % Rec.
1,5			79,2	91,4	93,2
3,1			89,5	95,4	97,0
4,6			93,1	96,8	98,5
6,1			94,7	97,3	98,9
7,7	28,7	69,1	96,0	97,8	99,3
9,2			97,1	98,2	99,6
10,7			97,9	98,6	99,7
12,3			98,3	98,9	99,8
13,8			98,7	99,2	
15,4	53,8	85,5	99,0	99,4	
16,9			99,3	99,6	
20,0			99,5	99,8	
23,0	66,4	91,0			
28,5			99,7		
30,7	74,6	94,5			
38,5	77,2	96,6			
46,1	77,9	97,9			
53,8	78,2	98,8			
61,5	78,5	99,4			

**Conclusiones:** La elución de Fe<sup>III</sup> es cuantitativa, cualquiera que sea la normalidad de ácido sulfúrico empleada, sólo varía el número de volúmenes-columna de eluyente para ello. Los resultados obtenidos indican que se consigue una eliminación cuantitativa del Fe<sup>III</sup>, utilizando aproximadamente 61 volúmenes-columna de ácido sulfúrico 0,1 N; este volumen disminuye apreciablemente al aumentar la normalidad del ácido. Puede observarse que utilizando ácido sulfúrico 0,5 N, se re-

duce el volumen necesario a sólo un 60% y se disminuye también el tiempo necesario para esta operación en un 60%; con ácido 2 N la disminución es del 80%.

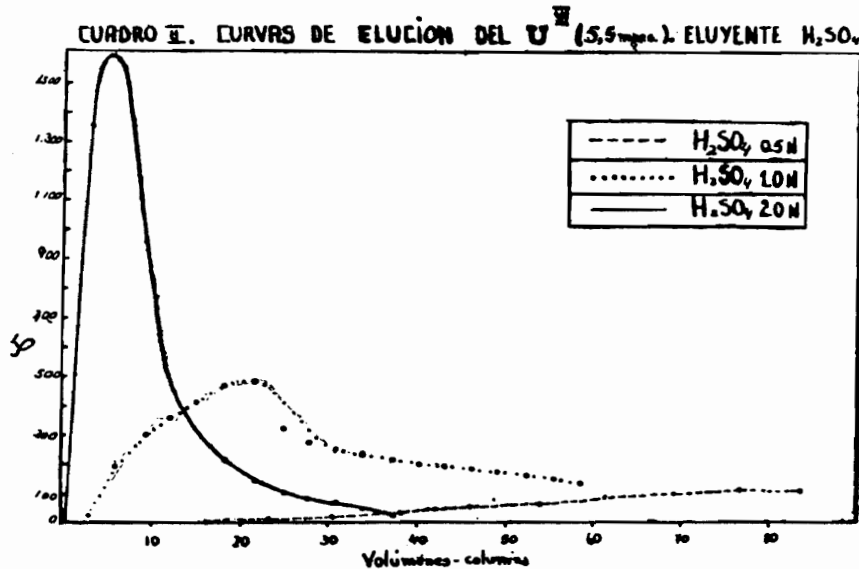
VII. Constantes y curvas de elución del U<sup>VI</sup>.

Las experiencias preliminares justificaban un estudio detallado de las constantes de elución inicial y final del U<sup>VI</sup>. Las experiencias se resumen en la siguiente tabla:

Tabla III

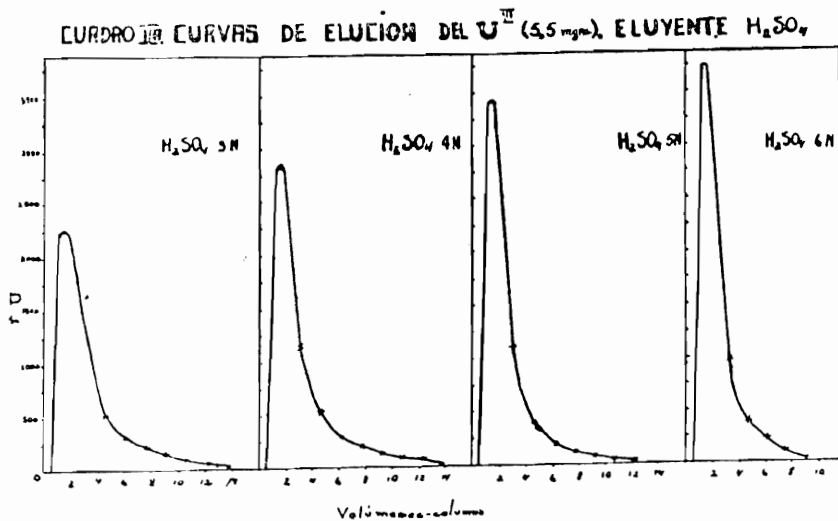
Eluyente		E <sub>i</sub>	E <sub>f</sub>
H <sub>2</sub> O		—	—
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,1 N	—	—
"	0,5 N	0,113	0,0094
"	0,75 N	0,1283	0,0128
"	1,0 N	0,743	0,0353
"	1,25 N	1,1759	0,0353
"	1,5 N	2,826	0,0471
"	2,0 N	2,826	0,0565
"	3,0 N	3,532	0,1086
"	4,0 N	3,532	0,1284
"	5,0 N	3,532	0,1567
"	6,0 N	3,532	0,2012

**Conclusiones:** Se puede observar que el sulfato de uranilo es fijado cuantitativamente con ácido sulfúrico hasta 0,1 N. Las constantes de elución inicial y final crecen con el aumento de acidez. E<sub>i</sub> alcanza su valor máximo con una concentración de 3 N, para luego mantenerse constante; en cambio, E<sub>f</sub> continúa aumentando con la normalidad del ácido eluyente y esto significa que a mayor concentración del ácido corresponde una mayor velocidad de elución del U<sup>VI</sup>.



Las curvas de elución del  $U^{VI}$  con diversas normalidades de ácido sulfúrico, utili-

zando 5,5 mg del elemento son las siguientes: Cuadros II y II A.



Los porcentajes de recuperación de  $U^{VI}$  se indican en la tabla IV.

Como se desprende de la tabla IV, el número de volúmenes columna necesarios para obtener una elución cuantitativa decrece notablemente con el aumento de la normalidad del eluyente. Con concentraciones de ácido bajo 1 N, el volumen de eluyente necesario para eluir totalmente aumenta de tal manera que hace impracticable su aplicación. Por lo tanto, igual que en el caso del  $Fe^{III}$ , conviene utilizar ácido de una normalidad alta, ya que así, disminuye considerablemente el tiempo de operación.

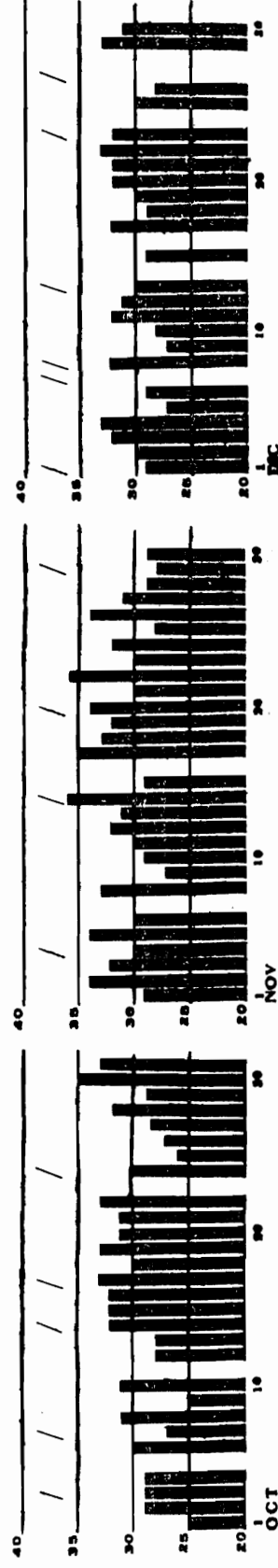
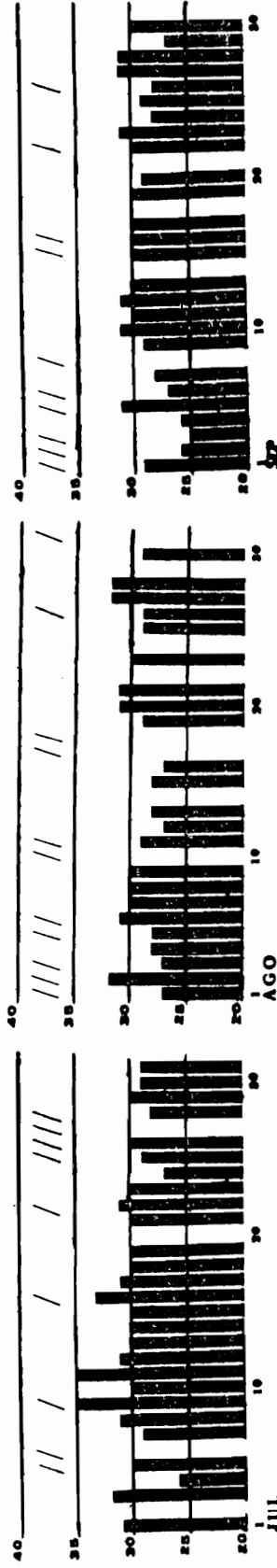
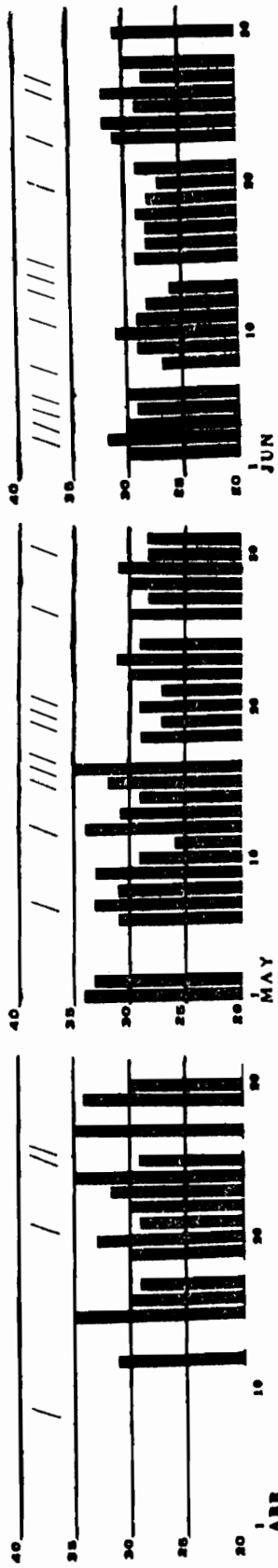
Considerando los factores que afectan la fijación del  $U^{VI}$  (3, 12) en una resina de tipo amonio cuaternario, como son: a) pH de la solución efluente (cuyo óptimo es 1,2-1,7, ya que al bajar, por ejemplo, a 0,5 los sulfatos libres disminuyen, aumentando los bisulfatos que no son completamente adsorbibles); b) concentración de ion sulfato (óptimo 20-30 g por litro); c) concentración de  $Fe^{III}$ , y d) los venenos de la resina (iones no removibles totalmente por la elución y que se acumulan reduciendo la capacidad de la resina: molibdeno, sílice, politionatos, etc.) y los factores de los cuales depende el volumen de eluyente para la remoción completa del  $U^{VI}$  (tipo de resina utilizada, tipo de eluyente, flujo de trabajo, altura de la columna y tipo del intercambiador), se puede concluir que la fijación del  $U^{VI}$  debe efectuarse en una resina en ciclo sulfato, con

Tabla IV

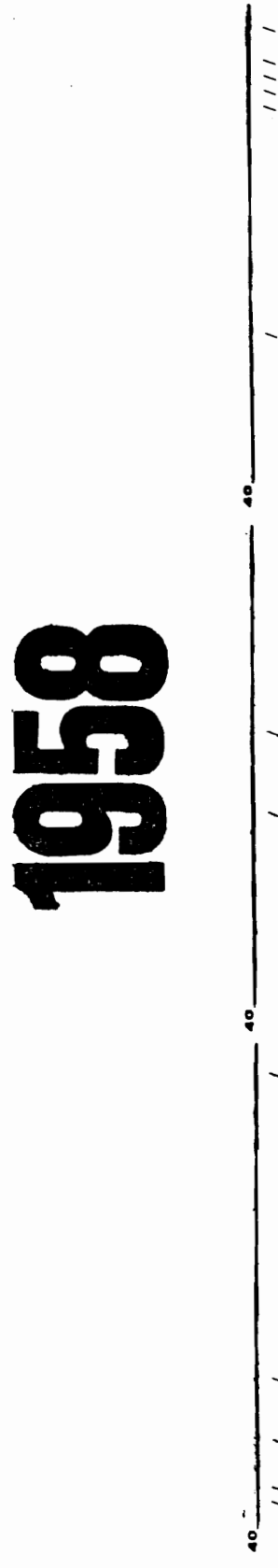
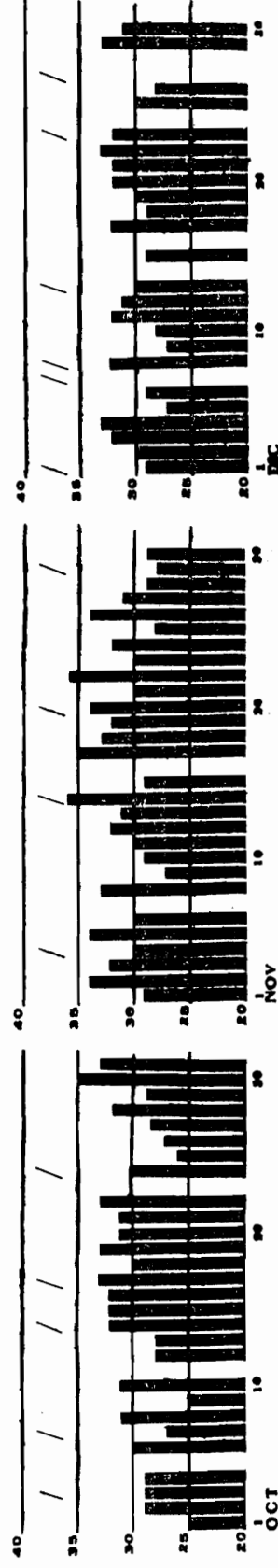
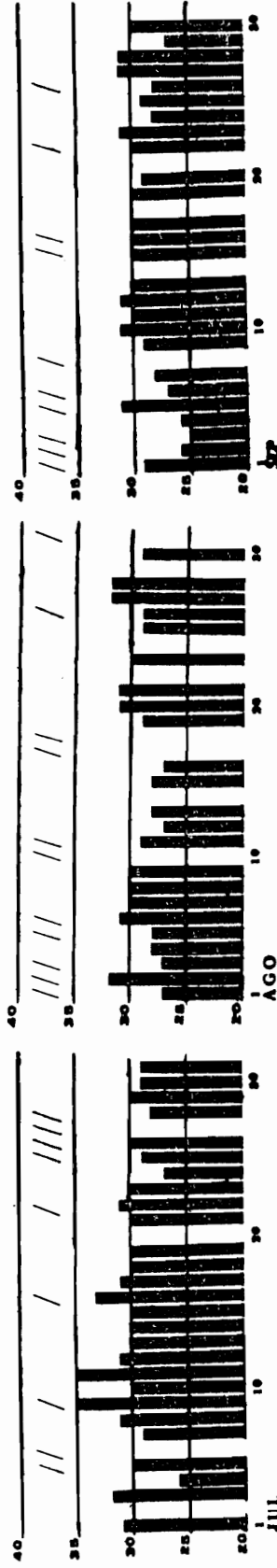
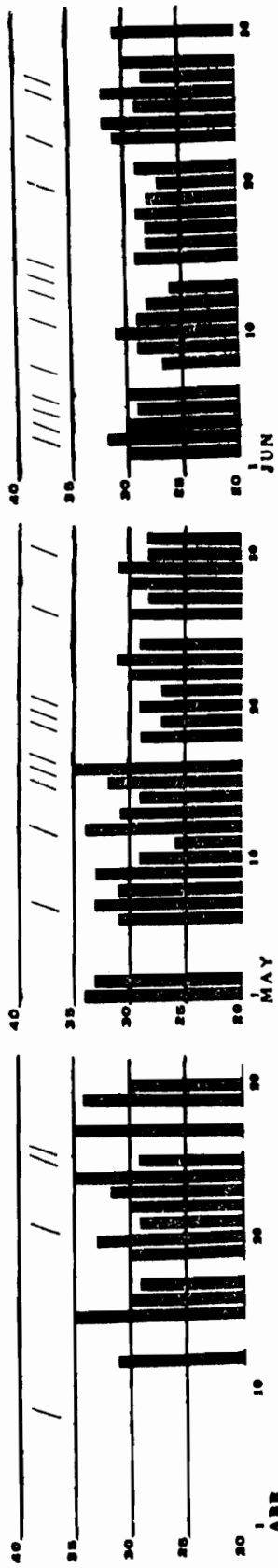
Eluyente Vol.-col.	$H_2SO_4$ 0,5N % Rec.	$H_2SO_4$ 1N % Rec.	$H_2SO_4$ 2N % Rec.	$H_2SO_4$ 3N % Rec.	$H_2SO_4$ 4N % Rec.	$H_2SO_4$ 5N % Rec.	$H_2SO_4$ 6N % Rec.
1,5				41,3	51,8	62,3	68,1
3,1		0,5	24,5	71,3	74,5	82,7	85,6
4,6				81,1	82,6	90,4	93,0
6,1		4,3	53,1	86,7	87,8	93,4	97,0
7,7	0,0			90,6	91,5	95,6	99,0
9,2		9,8	70,6	93,0	94,0	97,0	99,6
10,7				94,9	95,5	98,0	
12,3		16,1	79,3	96,3	96,9	98,5	
13,8				97,2	97,1		
15,4	0,0	23,8	84,6	97,8	97,2		
16,9				98,4			
18,5		32,4	88,7	98,9			
20,0				99,4			
21,5		41,0	91,4				
23,1	0,18						
24,6		47,0	93,2				
27,7		52,0	94,9				
30,7	0,72	56,7	96,3				
33,8		61,0	97,2				
36,9		65,0	97,8				
38,5	1,32						
40,0		68,8					
43,1		72,4					
46,1	2,38	75,8					
49,2		79,0					
52,3		82,1					
53,8	3,56						
55,4		84,8					
58,5		87,2					
61,5	5,1						
69,2	6,9						
76,9	8,9						
84,6	10,7						
92,3	12,4						

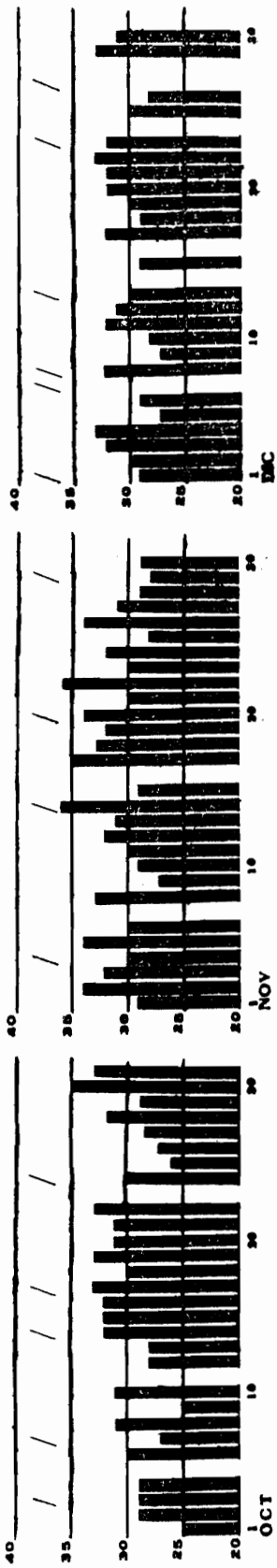
líquido efluente de una normalidad en ácido sulfúrico próxima a 0,1 N y la elución

# 1957

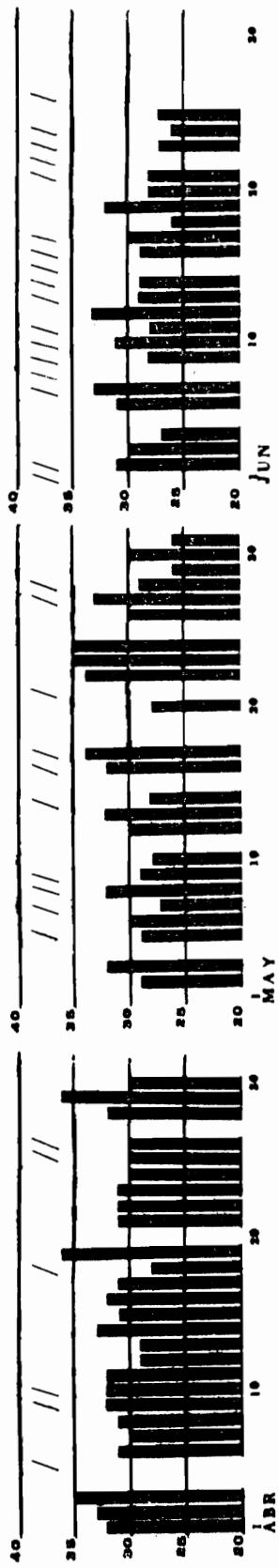
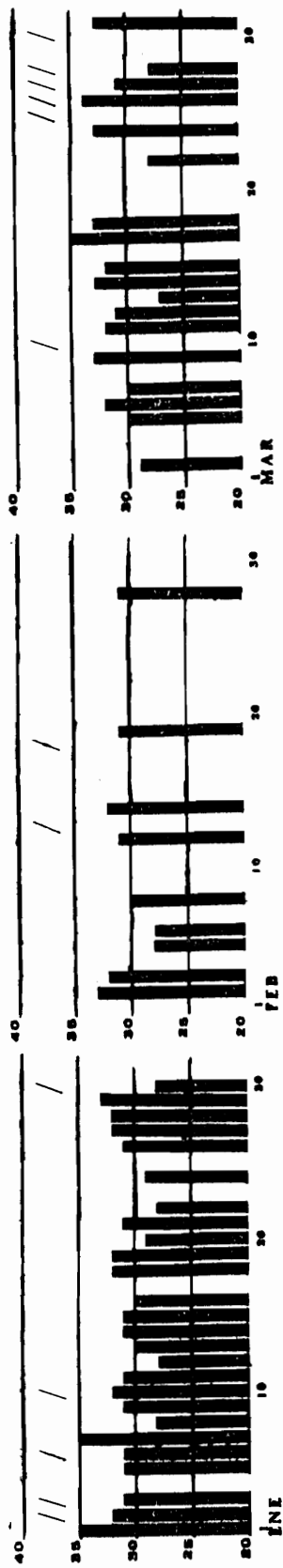


# 1958





# 1958



CUADRO Nº 2: Representación gráfica de la radiactividad medida entre abril 1957 y junio 1958. No hubo medición en los días que aparecen en blanco. Lluvias registradas al sur de Santiago son indicadas mediante marcas en las líneas superiores.



debe realizarse con ácido de una normalidad elevada.

### VIII. Separación de hierro y uranio.

Con los antecedentes sobre el comportamiento de  $\text{Fe}^{\text{III}}$  y  $\text{U}^{\text{VI}}$ , proporcionados por los estudios anteriormente realizados, se logró conseguir una separación cuantitativa de estos elementos, aplicando la siguiente técnica: se pasa a través de la resina en ciclo sulfato la mezcla de estos elementos con una normalidad de ácido sulfúrico cercana a 0,1 N y se eluye con este ácido hasta eliminación total del  $\text{Fe}^{\text{III}}$ , para luego eluir el  $\text{U}^{\text{VI}}$  con ácido sulfúrico 6 N. Se obtuvo para ambos elementos una recuperación cuantitativa.

### IX. Separación de otros elementos interferentes.

Establecida la fijación del  $\text{U}^{\text{VI}}$  en soluciones de ácido sulfúrico 0,1 N se estudió a continuación el comportamiento de otros elementos que, al igual que el uranio, sufren cambios de valencia tales como: vanadio, molibdeno y wolframio que acompañan a aquél en muchos de sus minerales.

De estos tres elementos el  $\text{W}^{\text{VI}}$ , utilizando wolframato de sodio en solución de ácido sulfúrico 0,1 N, no presenta ninguna afinidad por la resina y su paso a través de ella se produce sin retención. El vanadio como tetravalente no es fijado en la resina, en cambio, en su estado pentavalente se fija fuertemente y es eluido junto con el uranio. Para subsanar este inconveniente se recurre a una reducción previa de él con  $\text{SO}_2$  (3) o  $\text{H}_2\text{SO}_3$  (13).

Por último, se comprobó que el  $\text{Mo}^{\text{VI}}$  tiene un comportamiento muy semejante al  $\text{U}^{\text{VI}}$  en el tipo de resina utilizada y es difícil su separación mediante eluyentes selectivos. En la literatura consultada se encontró solamente una publicación sobre este problema; según ella se puede utilizar para la separación una mezcla de ácido fluorhídrico-ácido clorhídrico (14), pero esto requiere aparatos y precauciones especiales, que hacen dificultosa su aplicación. En trabajos recientes (15, 16) se demuestra que reduciendo previamente con gran exceso de ácido sulfuroso, el Mo no es retenido por la resina.

En el presente trabajo se efectuaron una serie de experiencias con el objeto de obtener una separación en la columna misma,

utilizando diversos eluyentes que pudieran formar complejos con el  $\text{U}^{\text{VI}}$  o el  $\text{Mo}^{\text{VI}}$ , o con ambos, pero de distinta constante de inestabilidad.

Fijando estos elementos en una columna de intercambio iónico en solución de ácido sulfúrico 0,1 N, se ensayaron las siguientes sustancias: ácido oxálico (0,05-0,5-1-1,5 N), ácido fosfórico (0,1-3-12 N), ácido clorhídrico (0,1-1-5 N), ácido sulfúrico (0,1-1-3-6 N), ácido salicílico, mezclas de ácido salicílico-ácido sulfúrico, ácido salicílico-salicilato de sodio, ácido sulfúrico-sulfato de amonio y las diversas mezclas industriales de elución de  $\text{U}^{\text{VI}}$ . Todas estas soluciones dieron resultados negativos, pues con su uso no fue posible separar uranio de molibdeno.

Esto puede deberse a que el  $\text{Mo}^{\text{VI}}$  en medio ácido se encuentra como un poliácido o ion complejo (17) de propiedades semejantes a los complejos sulfúricos de uranio.

Considerando las escasas posibilidades de encontrar un camino adecuado para la separación de uranio de molibdeno, usando soluciones ácidas, se utilizaron eluyentes básicos, ya que en este medio el  $\text{Mo}^{\text{VI}}$  existe al estado de ion simple (17). Una publicación sobre un esquema de separación de molibdeno y renio, en que se eluye cuantitativamente el molibdeno, usando hidróxido de sodio, carbonato de sodio (18) u oxalato de potasio (19), fijados en resinas aniónicas en ciclo perclórico, nos indujo a ensayar la posibilidad de separar también en ciclo sulfato y con estos eluyentes el uranio y molibdeno. La única sustancia aplicable a nuestro caso es el oxalato de potasio, pues con él no precipita uranio.

En vista de estos antecedentes, se utilizó una solución molar de oxalato de potasio para estudiar su acción sobre el uranio fijado en resinas sulfúricas y se comprobó cuantitativamente que el  $\text{U}^{\text{VI}}$  no era eluido en estas condiciones. Estudiado el molibdeno en condiciones similares, pudo comprobarse que éste es eluido parcialmente y que la parte que queda retenida no era posible removerla, aun utilizando ácido sulfúrico 6 N. Este molibdeno sólo es posible eluirlo con soluciones fuertemente alcalinas.

Se ensayó en seguida la siguiente técnica de separación: en la resina en ciclo sulfato se fijó una mezcla de sulfato de uranio y molibdato de amonio en solución de ácido sulfúrico 0,1 N, se lavó con agua

y se eluyó el molibdeno con 250 ml de oxalato de potasio molar, se eliminó el exceso de oxalato con agua y se eluyó luego el UVI con 250 ml de ácido sulfúrico 6 N. Utilizando una mezcla de 12 mg de molibdeno y 12 mg de uranio, se obtuvieron los siguientes resultados promedios: Tabla V.

Tabla V

Eluyente	% Rec. Mo	% Rec. U
H <sub>2</sub> O	9,4	0
oxalato de K molar	53,1	0
H <sub>2</sub> O	0	0
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 6N	0	99,6
Total	62,5% Mo	99,6% U

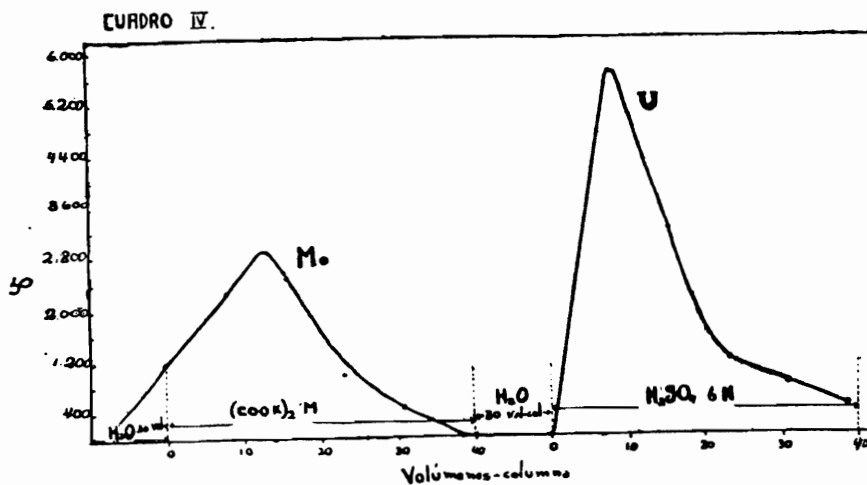
De estos resultados se deduce que en las condiciones de trabajo escogidas es posible separar uranio de molibdeno.

El molibdeno que queda retenido en la columna no constituye un problema analítico en la determinación de uranio, pues no es removido en estas condiciones por el eluyente utilizado. Las curvas de elución de uranio y molibdeno obtenidas en las condiciones antes estipuladas son las siguientes: Cuadro IV.

*Conclusiones:* Se desprende del cuadro anterior que el uranio es obtenido libre de molibdeno y puede ser determinado por cualquier método colorimétrico. El molibdeno retenido constituye un veneno de la resina que disminuye la capacidad del intercambiador; antes de volver a usarlo, conviene eluir con soluciones fuertemente alcalinas que remueven por completo el molibdeno.

#### X. Aplicación del método de intercambio iónico al análisis de minerales de uranio.

Una determinada cantidad de mineral de uranio se trata con 20 ml de ácido sul-



fúrico al 20% y 2 g de dióxido de manganeso (para oxidar el UIV a UVI). Se calienta a ebullición, se enfría y se diluye a aproximadamente 50 ml con agua. Se ajusta el pH de la solución a 1-1,5 con hidróxido de sodio al 20% y se filtra por papel lavando con dos porciones de 10 ml de agua. Se agregan gotas de solución de azul de metileno al 0,1% y ácido sulfuroso hasta descoloración (3, 13, 15, 16) y luego 5 ml de exceso de ácido sulfuroso. Se hace pasar luego esta solución lentamente por

una columna de resina preparada en ciclo sulfato, se lava con agua para eliminar los cationes que no se fijan (ver antes). En seguida se eluye el uranio con 400 ml de ácido sulfúrico 6 N y se determina por alguno de los métodos colorimétricos corrientes.

En el caso de existir molibdeno en el eluido de uranio, es necesario realizar un nuevo ciclo de intercambio con esta solución, aplicando la técnica descrita en el capítulo anterior.

Aplicada esta técnica a un mineral de uranio, cuyo análisis químico indicó un contenido de 0,3256% de  $U_3O_8$ , se obtuvo un resultado promedio de 0,3188% de  $U_3O_8$ .

### Resumen

1. Se estudian las constantes de elución de diversos elementos en resina de inter-

cambio aniónico en ciclo sulfato, encontrándose que solamente se fijan en estas condiciones el  $U^{VI}$ ,  $Mo^{VI}$ ,  $V^{V}$  y parcialmente el  $Fe^{III}$ .

2. Se establece un procedimiento de separación de  $U^{VI}$  y  $Fe^{III}$  y otro de  $U^{VI}$  y  $Mo^{VI}$ .

3. Con los resultados obtenidos se señala un método para la separación y determinación de uranio en minerales que lo contengan.

### BIBLIOGRAFIA

1. ARNOLD W. Exchange resins. *The New England Journal of Medicine*, 45, 331 (1951).
2. SAMUELSON O. *Ion exchange in Analytical Chemistry*. New York, John Wiley and Sons. (1954).
3. MINDLER A. AND TERMINI J. The vital role of ion exchange in Uranium production. *Engineering and Mining Journal*, 100-105 (1956).
4. JENTZSCH D. AND PAWLIK I. Anwendung von Ionenaustauschern in der Analytischen Chemie. *Fresenius' Zeitschrift für Analytische Chemie*. 146, 88 (1955).
5. MOORE G. AND KRAUSS K. Adsorption Hydrochloric Acid by Anion exchange. *Journal of the American Society*. 75, 147 (1935).
6. SURLS J. AND CHOPPIN G. Ion exchange study of thiocyanate complexes of the Actinides and Lanthanides. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*. 4, 64 (1957).
7. HALL W. Química Analítica Cualitativa. Vol. 1. Buenos Aires. Editorial Hispano-Americana (1948).
8. WENDT H. *Handbuch der Analytischen Chemie*. Berlin. Fresenius und Gander (1955).
9. SANDELL E. *Colorimetric Determination of Traces of Metals*. 595-604. London.
10. KOLTHOFF I. AND SANDELL E. *Química Analítica Cuantitativa*. 714. Buenos Aires. Editorial Nigar (1943).
11. KOENING D. AND JOHNSON C. *Spectrometric Determination of Iron*. Use of 2,2 Bipyridine. *J. Biol. Chem.* 143, 159 (1942).
12. LENNEMANN W. Uranium in Anion exchange. *Engineering and Mining Journal*. 128-132 (1956).
13. FISHER S. *U. S. Atomic Energy Comm. RMO-2531*, 14 pp. (1954).
14. KRAUSS K. NELSON F. AND MOORE G. Anion exchange studies. *Journal of the American Society*. 77, 3972 (1955).
15. FISHER S. AND KUNIN R. Use of ion exchange resins for determination of Uranium in ores. *Analytical Chemistry*. 443-446 (1957).
16. SEIM H., MORRIS R. AND FREW D. Rapid routine method for determination of Uranium in ores. *Analytical Chemistry*. 443-446 (1957).
17. EPHRAIM F. *Inorganic Chemistry*, 496-510. New York. Mordeman Publishing Co. (1943).
18. FISHER S. AND MELOCHE V. Ion exchange separation of Rhenium from Molybdenum. *Analytical Chemistry*. 24, 1100 (1952).
19. MELOCHE V. AND PREUSS A. Analytical separation of Rhenium and Molybdenum by ion exchange. *Analytical Chemistry*. 26, 1911 (1954).