

MX 8700005



*Universidad Autónoma del Estado  
de México*

**FACULTAD DE QUIMICA**

INIS-mf--10905

**"SEPARACION DE TULIO, ITERBIO Y LUTECIO DE URANIO"**

**T E S I S**

**QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:**

**QUIMICO**

**PRESENTA :**

**HILARIO LOPEZ GONZALEZ**

**Toluca, México**

**1987**



*Universidad Autónoma del Estado  
de México*

---

FACULTAD DE QUÍMICA

**“SEPARACION DE TULIO, ITERBIO Y LUTECIO DE URANIO”**

**T E S I S**

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:

**QUÍMICO**

PRESENTA :

**HILARIO LOPEZ GONZALEZ**

**Toluca, México**

**1987**



**Universidad Autónoma del Estado de México**  
**UAEM**

Facultad de Química

DEPENDENCIA: SECRETARIA ACADEMICA  
OFICIO No. 028/87

TOLUCA, MEXICO  
ENERO 21, DE 1987

SR. HILARIO LOPEZ GONZALEZ  
PASANTE DE LA LICENCIATURA DE: QUIMICO  
FACULTAD DE QUIMICA, U.A.E.M.

P R E S E N T E:

La Secretaría Académica de la Facultad de Química, de la U.A.E.M. comunica a usted que después de haber reunido - las firmas de los profesores miembros de su jurado para - evaluación profesional, y después de haber hecho las ob - servaciones y correcciones al trabajo escrito, le autori - za a imprimir su tesis.

PATRIA, CIENCIA Y TRABAJO.



*S. Pavon Romero*  
Q.F.B. SERGIO H. PAVON ROMERO  
SECRETARIO ACADEMICO

Recv.

---

Este trabajo se realizó en el Departamento de Química Nuclear de la Gerencia de Investigación Básica del Centro Nuclear de México del Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares, bajo la dirección de la Dra. Melania Jiménez Reyes de éste Instituto y del Quím. Jesús Morales Juárez de la Facultad de Química de la U. A. E. M.

---

Mucho agradezco la ayuda económica y las facilidades proporcionadas por el Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares.

Con todo cariño para el amor más grande de mi existencia:

A TI, MADRE.

por toda la comprensión que me proporcionas.

A mi hermana Carmen por su ayuda, buena orientación y -  
consejos para que me forjara.

A mi hermano Juan con quien comparto las alegrías y --  
tristezas de la vida cotidiana, por brindarme su apoyo  
moral y económico.

A mis hermanos:

Bartolomé

Alicia.

A mi Padre y Tíos,

A las doctoras:

Silvia Bulbulian Garabedian

y

Nuria Segovia Aguilar.

Agradezco infinitamente la valiosísima ayuda económica y moral que me brindaron para que me forjara en la vida profesional, así como la amistad que recibo de ellas.

A la Doctora Melania Jiménez Reyes por su brillante e inapreciable dirección, por haber puesto todo su empeño para la realización de éste trabajo, así como por la orientación, conocimientos, buena disposición y amistad que me brinda.

Al Químico Jesús Morales Juárez, por su buena disposición, apoyo y sugerencias para la realización de este trabajo.

Agradezco al Departamento de Fluorescencia de rayos X, especialmente al Quím. Eliud Moreno Benítez y a la M. en C. Ana María Pérez Novara, por el apoyo brindado.

Para:

Dra. Silvia Bulbulian Garabedian.

Dr. Marcos J. Solache Ríos.

M. en C. Fernando Ureña Núñez.

Por sus sugerencias y orientación para éste trabajo.

A todo el personal de Química Nuclear, especialmente a:

mi tío Camilo Montes.

Ignacio Flores.

Flor de María Ramírez.

Por la colaboración que encontré en ellos y por su amistad.

Al Honorable Jurado:

PRESIDENTE: I.Q. Luz María Solís Segura.

SECRETARIO: M. en C. Fernando Ureña Nuñez.

VOCAL: Q. Jesús T. Morales Juárez.

VOCAL: Q. Vicente Bolaños Chombo.

VOCAL: M. en C. Hermilo Goñi Cedeño.

SUPLENTE: Q. Ignacio Vera Jiménez.

SUPLENTE: Q. Pedro Villanueva González.

A mis verdaderos amigos y a mis compañeros.



CONTENIDO.

INTRODUCCION.

Capítulo I	LANTANIDOS, URANIO.
Capítulo II	EXTRACCION CON DISOLVENTES, ESPECTROSCOPIA DE FLUORESCENCIA DE RAYOS X, Y ESPECTROSCOPIA UV-VIS.
Capítulo III	PARTE EXPERIMENTAL.
Capítulo IV	RESULTADOS Y DISCUSION.
Capítulo V	CONCLUSIONES.
Capítulo VI	REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS.

## I N T R O D U C C I O N .

Los métodos de separación físicos y fisicoquímicos con que se cuenta en la actualidad son muy variados, la extracción con disolventes es sin lugar a dudas uno de los métodos más utilizados en la química contemporánea; la rapidez, eficacia y simplicidad con que puede llevarse a cabo y el amplio campo de investigación que ofrece, son sus méritos principales. Otra de las ventajas no menos importante de este método es que puede llevarse a cabo en todas las escalas de trabajo; desde el microanálisis hasta procesos industriales, tanto para macrocomponentes, como para elementos en muy bajas concentraciones.

Actualmente existe una corriente fuerte, tendiente a estudiar a los lantánidos y buscar nuevos usos de estos elementos.

Para ello, es necesario contar con técnicas de separación adecuadas, ya que las propiedades de cada uno de ellos, aunque semejantes entre sí, muestran sus particularidades que podrían derivar hacia algún uso en especial.

En el presente trabajo se estudió el comportamiento de los iones uranio, tulio iterbio y lutecio en el sistema de extracción con disolventes: M - agua - ácido clorhídrico - fosfato de tributilo, donde M representa a cualquiera de los iones mencionados.

El objetivo de este trabajo fué establecer que el sistema de extracción mencionado, permite la separación cuantitativa del uranio de los tres elementos más pesados del grupo de los lantánidos.

Es importante separar a estos elementos, debido a que, el grupo de los lantánidos pueden estar mezclados en la naturaleza con el uranio; o formar parte de los productos de decaimiento radiactivo, cuando el uranio se usa como combustible nuclear. Además existe actualmente un gran interés en aprovechar a los elementos más pesados (tulio, iterbio y lutecio), para lo que es indispensable contar con técnicas de separación adecuados para ellos.

Esta memoria de tesis queda integrada por un capítulo que describe las propiedades físicas y químicas y los usos más relevantes de los iones estudiados, así como los fundamentos de la extracción con disolventes y de las técnicas de análisis cuantitativo utilizados; -- espectroscopía fluorescente de rayos X y espectroscopía UV-VIS.

En los siguientes capítulos se describe la metodología utilizada y se presentan y discuten los resultados obtenidos.

Al final se reúnen las referencias bibliográficas que fueron consultadas.

## CAPITULO I

### LANTANIDOS, URANIO.

#### 1.- LOS LANTANIDOS.

##### 1.1 **Presencia** en la naturaleza.

Este grupo de elementos a los que también se les conoce como tierras raras <sup>(1,2,3)</sup>, son los 14 elementos que le siguen al lantano, se encuentran en el sexto período y en el tercer grupo del sistema periódico desde los números atómicos 58 al 71; el tulio, el iterbio y el lutecio son los 3 elementos más pesados de esta serie. Dentro del grupo se consideran también al itrio con número atómico 39 y al escandio con número atómico 21, ya que frecuentemente se encuentran en la natura leza junto con los demás lantánidos.

Una división secundaria de estos elementos y que suele emplearse para los estudios de separación es la siguiente:

1) Elementos de la Cerita.	{ Lantano Cerio Praseodimio Neodimio Prometio Samario.	2) Elementos del Terbio	{ Europio Gadolinio Terbio Disprobio.
	3) Elementos de la Itria.	{ Itrio Holmio Erbio Tulio Iterbio Lutecio.	

En 1787 Carl Axel Arrhenius <sup>(4)</sup>, descubrió un nuevo mineral de color oscuro en la cantera de feldespató de Itria Suecia, cuando J. Gadolin examinó este mineral en 1794, reportó la presencia de la itria y de la gadolinita en estos minerales; lo que había separado era una mezcla de óxidos con aspecto de tierra.

El descubrimiento de los 14 elementos del grupo de los lantánidos, se demoró casi un siglo y medio desde 1814, cuando Berzelius aisló al cerio, hasta 1947 año en que fué descubierto el prometio por Marinski y sus colaboradores.

En la tabla 1 se presentan una recopilación histórica de las fechas de descubrimiento, el nombre del investigador, así como el origen de los nombres de los elementos - de los lantánidos

TABLA I

Algunos datos históricos de los lantánidos. (3,4)

NOMBRE	SIM- BOLO	No.ATO- MICO.	DESCUBRIDOR Y FECHA	ORIGEN DEL NOMBRE.
Cerio	Ce	58	Berzelius, 1814	Planeta Ceres.
Disprosio	Dy	66	Boisbaudran, 1886	Del griego: Dificil de descubrir.
Erbio	Er	68	Berlín, 1860	Iterbia, pueblo sueco.
Europio	Eu	65	Demarcay, 1896	Europa.
Gadolinio	Gd	64	Marignac, 1886	Gadolin, Químico finlandés
Holmio	Ho	67	Cleve, 1879	Del Latín Holmia; Estocolmo.
Lantano	La	57	Mosander, 1837	Del griego Lanthano: esconder.
Lutecio	Lu	71	Urbain y Welsbach, 1907	Lutecia, antiguo nombre de París.
Neodimio	Nd	60	Welsbach, 1885	Del griego noes: nuevo y didymos: gemelo.
Praseodimio	Pr	69	Welsbach, 1885	Del griego Praseo: verde y didymos: gemelo.
Prometio	Pm	61	Marinski, Glendenin y Coryell, 1947	Del griego Prometeo.
Samario	Sm	62	Boisbaudran, 1879	Samarki, oficial del ejército ruso.
Escandio	Sc	21	Nilson, 1879	Escandinavia.
Terbio	Tb	65	Boisbaudran, 1895	Iterbia, pueblo sueco.
Tulio	Tm	69	Cleve, 1879	Thule: tierra del norte.
Iterbio	Yb	70	Urbain y Welsbach 1907-1908	Iterbia, pueblo sueco
Itrio	Y	39	Mosander, 1842	Iterbia, pueblo sueco.

Las fuentes naturales<sup>(1)</sup> de los elementos de los lantánidos contienen mezclas de todas ellas, pero las concentraciones de los grupos de esta serie son diferentes en cada tipo de mineral.

Los minerales que contienen mayor cantidad de lantánidos son la arena monacítica y la monacita masiva, junto con la bastnesita que contienen cerio, los minerales donde predomina el itrio son raros y de poca importancia comercial.

La monacita es un ortofosfato de lantánidos y de torio (Ce, La, Th)  $PO_4$ ; estos minerales contienen sílice y se ha considerado que el torio se presenta como silicato. Se encuentra en forma de placeres y en algunos depósitos de pegmatita como monacita masiva.

La bastnesita es un fluorocarbonato de cerio y lantano (Ce, La)  $FCO_3$ , con cantidades variables de neodimio y praseodimio, algo de torio, samario, gadolinio y europio. Efervesce con HCl lo que la distingue de la xenotita.

La proporción de lantánidos en las monacitas es uniforme pero en la bastnesita varían de una fuente de extracción a otra; el 50% de lantánidos en la monacita y en la bastnesita corresponde al cerio pero la cantidad de lantano que contiene la bastnesita es mayor.

La xenotima es un ortofosfato del grupo del itrio con pequeñas cantidades del grupo del cerio y torio, es un mineral raro por lo que no es de importancia económica. No es isomorfo con la monacita, pero al igual que ésta, se encuentra en pegmatitas y placeres de aluvión.

La gadolinita es un silicato de berilio y hierro con óxido de la itria:  $\text{Fe}(\text{TY}_2)\text{Be}_2(\text{Si}_2\text{O}_{10})$ , TY denota a los óxidos de la itria. Este mineral es poco abundante en la naturaleza y se utiliza a veces como fuente de gadolinio y de los lantánidos más pesados.

## 1.2 Propiedades Físicas y Químicas<sup>(1,4,5 y 10)</sup>.

Muchas de las propiedades<sup>(10)</sup> de los lantánidos pueden ser explicadas en base a su configuración electrónica.

Como puede observarse en la tabla 2, para la mayoría, la configuración en el estado base es  $4f^{n+1}6s^2$ , con excepción de La, Gd y Lu para los que la configuración es:  $4f^n5d6s^2$ : todos ellos pueden presentarse como iones trivalentes. Existen sin embargo configuraciones poco usuales para Ce, Pr y Tb, que pueden ser tetravalentes y para Sm, Eu e Yb, que pueden ser divalentes. Esas diferencias de electrones de valencia tienen un efecto significativo sobre las propiedades físicas y químicas de los lantánidos.

Los radios atómicos decrecen al aumentar el número atómico de éstos, con excepción del Eu e Yb cuyos radios son mayores debido a su naturaleza divalente y el del Ce, --- ligeramente menor debido a su carácter tetravalente. En general, los radios atómicos de los lantánidos son superiores a los de casi todos los elementos de la tabla periódica. Los lantánidos son muy electropositivos (de baja electronegatividad) y son excedidos solamente por los metales alcalinos y alcalinotérreos.

Los puntos de fusión de los lantánidos en forma elemental, aumentan con el número atómico desde 920°C para el La hasta 1700°C para el Lu con las excepciones del Eu, Yb y Ce, cuyos puntos de fusión son menores que 900°C.



TABLA 2

(3,4)  
 Algunas propiedades de los elementos de los lantánidos.

Elemento	Configuración atómica externa	Estados de oxidación	Electronegatividad	Densidad g/cm <sup>3</sup>	Radio atómico A°	Radio iónico M <sup>+3</sup> (A°)	Potenciales de ionización(V)	Punto de fusión °C	Punto de ebullición °C
La	5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>	+ 3	1,1	6,162	1.8852	1.061	2.52	920±5	4500
Ce	4f <sup>2</sup> 6s <sup>2</sup>	+3,+4	1.1	6.768	1.8248	1.034	2.48	805±5	3600
Pr	4f <sup>3</sup> 6s <sup>2</sup>	+3,+4	1.1	6.769	1.8363	1.013	2.47	935±5	3450
Nd	4f <sup>4</sup> 6s <sup>2</sup>	+3	1.2	7.007	1.8290	0.995	2.44	1025±5	3300
Pm	4f <sup>5</sup> 6s <sup>2</sup>	+3	- -	- - -	- - -	0.979	2.42	- - -	- -
Sm	4f <sup>6</sup> 6s <sup>2</sup>	+2,+3	1.2	7.540	1.8105	0.964	2.41	1052±5	1900
Eu	4f <sup>7</sup> 6s <sup>2</sup>	+2,+3	- -	5.166	1.994	0.950	2.41	900	1700
Gd	4f <sup>7</sup> 5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>	+3	1.2	7.868	1.810	0.938	2.40	1350±20	3000
Tb	4f <sup>9</sup> 6s <sup>2</sup>	+3,+4	1.2	8.253	1.8005	0.923	2.39	1400	2800
Dy	4f <sup>10</sup> 6s <sup>2</sup>	+3	- -	8.565	1.7952	0.908	2.35	1400	2600
Ho	4f <sup>11</sup> 6s <sup>2</sup>	+3	1.2	8.799	1.7887	0.894	2.32	1400	2700
Er	4f <sup>12</sup> 6s <sup>2</sup>	+3	1.2	9.058	1.7794	0.881	2.30	1500	2600
Tm	4f <sup>13</sup> 6s <sup>2</sup>	+3	1.2	9.318	1.7688	0.869	2.28	1500	2400
Yb	4f <sup>14</sup> 6s <sup>2</sup>	+2,+3	1.1	6.959	1.9397	0.858	2.27	825±5	1800
Lu	4f <sup>14</sup> 5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>	+3	1.2	9.849	1.7516	0.848	2.25	1700	3500

Los puntos de ebullición y los calores de sublimación de los lantánidos no presentan una variación sistemática; sin embargo, las diferencias que se observan se deben a los cambios en la configuración electrónica que tienen lugar durante el proceso de vaporización, en la mayoría de estos elementos. La alta presión de vapor del Eu y del Yb tiene una fuerte influencia sobre los métodos que se pueden usar, para medir en estos elementos, las impurezas no metálicas tales como al hidrógeno y al oxígeno. Es decir debido, a que son más volátiles que los otros, no se pueden utilizar los mismos métodos de análisis para ellos.

Los puntos de fusión de los sesquióxidos  $R_2O_3$ , muestran una disminución para los lantánidos ligeros y un aumento agudo de Eu a Gd y de Yb a Lu, al aumentar el número atómico; el  $Ce_2O_3$  tiene bajo punto de fusión debido a que el  $CeO_2$  es el óxido más estable; además, el  $Ce_2O_3$  puede presentarse como una mezcla de Ce y  $CeO_2$  en la ausencia de oxígeno o ser oxidado en la presencia de aire.

Los óxidos de los lantánidos son unos de los compuestos más refractarios, ya que algunos de los boruros, carburos, nitruros y fosfuros funden más rápidamente que los óxidos. Los puntos de fusión de los trifluoruros y tricloruros de lantánidos ( $RF_3$  y  $RCl_3$ ) disminuyen al aumentar el número atómico, hasta alcanzar un mínimo a la mitad de la serie; luego, el punto de fusión aumenta.

Los bromuros y yoduros muestran algo similar, excepto que ocurre al empezar la serie de los lantánidos.

Los puntos de fusión de los fluoruros son intermedios entre los de los óxidos que son de punto de fusión altos y los cloruros (bromuros y yoduros) de bajo punto de fusión.

Los metales de los lantánidos se disuelven rápidamente en las soluciones acuosas de los ácidos minerales, excepto con HF.

Los lantánidos son rápidamente convertidos a los óxidos estables:  $R_2O_3$ ; excepto el Ce, Pr y Tb, los cuales forman  $CeO_2$ ,  $Pr_6O_{11}$  y  $Tb_4O_7$ , por calentamiento en el aire a 800-900°C.

Los lantánidos forman esencialmente hidróxidos, fluoruros y oxalatos, insolubles en solución acuosa. El oxalato es usado para precipitarlos cuantitativamente, aislados o como grupo.

Los sesquióxidos de los lantánidos ligeros recogen lentamente humedad y dióxido de carbono y es por eso que para fines analíticos deben usarse los óxidos recién preparados.

Todos los elementos del grupo son agentes reductores fuertes y reducen a muchos óxidos metálicos.

Las propiedades espectrales (1, 10) de los lantánidos están basadas en los niveles internos de energía del electrón y en las transiciones electrónicas entre ellos; con excepción del lantano y el lutecio, todos ellos se caracterizan por dar intensas bandas de absorción en el ultravioleta, visible e infrarrojo cercano, propiedad importante para determinar cuantitativamente a estos elementos.

El tulio<sup>(16)</sup> en estado natural tiene un solo isótopo, el de masa atómica 169, es emisor alfa ( $\alpha$ ) y su vida media es mayor que  $5 \times 10^{16}$  años, por ellos es de muy difícil medición.

El iterbio<sup>(16)</sup> natural está compuesto por siete isótopos todos ellos estables y cuyas masas atómicas son, en orden decreciente de abundancia: 174, 172, 173, 171, 176, 170, 168.

En lo que respecta al lutecio<sup>(16)</sup>, en la naturaleza se encuentran dos isótopos de masas atómicas 175 y 176. El -- primero, con abundancia de 97.4%, es emisor alfa y tiene una vida media mayor que  $1 \times 10^{17}$  años, de muy difícil medición. El segundo, con una abundancia 2.6% tiene una vida media de  $3 \times 10^{10}$  años, es emisor beta (0.43 MeV, energía máxima) y -- gamma (88.202 y 306 KeV), y se puede medir la radiación que emite.

### 1.3 Usos.

En general los lantánidos son usados<sup>(3)</sup> en mezcla como se presenta en la naturaleza, derivada de la monacita conocida como "Mischmetal".

El uso<sup>(9)</sup> del mischmetal está determinado por su reactividad con los elementos no metálicos (oxígeno y nitrógeno -- entre otros).

Se usa en materiales cerámicos<sup>(11,12)</sup> como decolorante y pulimento de vidrios, en arcos de núcleo de carbón para incrementar la intensidad del arco, para el análisis de -- sangre y en investigaciones científicas.

En lo que se refiere al tulio<sup>(9,11)</sup>, se ha utilizado al isótopo de masa 170, emisor beta y gamma, en radiografías industriales, en teleterapia médica y en fuentes de alto -- voltaje y el isótopo 171, también emisor beta-gamma en fuentes de alto voltaje. El iterbio 169 emisor gamma se ha utilizado<sup>(11,12)</sup> en fuentes portátiles de rayos X y en radiografías.

Del iutecio no se conoce hasta ahora ningún uso específico. De tal manera, las aportaciones al conocimiento de estos elementos son indispensables para incrementar las posibilidades de utilización.

En lo que se refiere a su relación con el uranio y los lantánidos se encuentran con frecuencia asociados en la naturaleza con el elemento mencionado; además, de que tienen la probabilidad de formarse como producto de la -- fisión del uranio en los combustibles nucleares. A continuación se presentan las propiedades y usos del uranio.

## 2.- URANIO.

### 2.1.- Propiedades<sup>(5,17)</sup> y usos.

El uranio pertenece al grupo de los actínidos, su número atómico es 92, su masa atómica es de 238.05 u.m.a. promedio y su configuración electrónica en el estado fundamental es (Rn)  $5f^3$ ,  $6d^1$ ,  $7s^2$ ; se encuentra ampliamente distribuido en la corteza terrestre formando parte de minerales, los de mayor contenido son la pitchblenda y la carnotita. La pitchblenda es un óxido de uranio cuya composición se aproxima a  $UO_2$ , es de color negro y densidad elevada. La carnotita es un mineral sedimentario de origen granítico, que contiene generalmente potasio, vanadio y uranio y se encuentra mezclado con arena.

El uranio se separa del mineral<sup>(19)</sup>, por lixiviación con ácido sulfúrico o con carbonato de sodio. Se utiliza el tratamiento alcalino cuando el contenido de piedra caliza en el mineral es elevado, pero si ese contenido es bajo se prefiere el método ácido, ya que entonces el consumo de ácido sulfúrico no es elevado.

En los minerales donde se utiliza el procedimiento al calino, el uranio se disuelve mediante una lixiviación con una solución de carbonato de sodio y bicarbonato de sodio a una temperatura de 90°C, se filtra la solución para separar la ganga que acompaña al mineral, la cual se desecha.

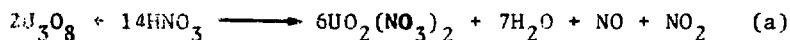
El uranio metálico se disuelve rápidamente en ácido clorhídrico y en ácido nítrico, pero lentamente en ácidos sulfúrico, fosfórico o fluorhídrico y no reacciona con los álcalis.

El uranio metálico es un agente reductor muy fuerte y forma compuestos binarios con la mayoría de los otros elementos, los más importantes son los hidruros, carburos, --nitruros, óxidos y haluros.

Los principales estados de oxidación del uranio son +3, +4 y +6. En solución acuosa, el uranio se encuentra con un estado de oxidación +6, ya sea en forma de ión uranilo  $(\text{UO}_2)^{2+}$ , de ión uranato  $(\text{UO}_2)^{2-}$ , o bien de ión diuranato  $(\text{U}_2\text{O}_7)^{2-}$ .

Las soluciones de uranio +4 son estables en presencia de aire pero cuando se calienta entre 60 y 80°C, o cuando se agitan con oxígeno, el  $\text{U}^{4+}$  pasa a  $\text{U}^{6+}$ : ésto sucede también con los agentes oxidantes más comunes.

Los principales óxidos de uranio son:  $\text{UO}_2$ ,  $\text{U}_3\text{O}_8$  y  $\text{UO}_3$ ; cada uno de ellos posee varias formas cristalinas, las cuales difieren entre ellos en el color y en la estabilidad térmica y termodinámica. Todos los óxidos se disuelven fácilmente en ácido nítrico, formando sales de uranilo, por ejemplo:



La más importante de las sales de uranilo es el nitrato, debido a que de él se extrae al uranio; es muy soluble en -- varios éteres, alcoholes, cetonas y esterés y esa propiedad se aprovecha en los procesos de purificación.

El uranio puede determinarse cuantitativamente por varios métodos <sup>(5,18)</sup>, gravimétricos, volumétricos, espectrofotométricos, polarográficos, por fluorescencia de rayos X y por - fluorometría, entre otros. El interés especial que presenta cada uno de ellos depende principalmente del tipo de muestra inicial, de la forma química del uranio, de su concentración y de la eventual presencia de otras sustancias en la muestra.

Los principales isótopos del uranio natural según su abundancia son:  $^{238}\text{U}$ ,  $^{235}\text{U}$  y  $^{234}\text{U}$ , todos son radiactivos.

El uso <sup>(19)</sup> más importante del uranio es como fuente de energía, por ello la química y la tecnología de éste elemento son de gran importancia. Se han producido aleaciones de uranio pero de poca importancia industrial.

## CAPITULO II

### EXTRACCION CON DISOLVENTES, ESPECTROSCOPIA DE FLUORESCENCIA DE RAYOS X, Y ESPECTROSCOPIA UV-VIS.

#### 1.- EXTRACCION CON DISOLVENTES. (4,6,7)

La extracción líquido-líquido es un proceso fisicoquímico que está basado en la distribución de un soluto entre dos líquidos inmiscibles, uno de ellos es generalmente un medio acuoso y el otro orgánico.

Consideremos que la solución acuosa de cierto soluto  $M$  se pone en contacto con un disolvente orgánico inmiscible con el agua, después de un tiempo de agitación y una vez que las fases están en reposo, el soluto se habrá distribuido entre ambas fases. El equilibrio de esta distribución se puede representar mediante la siguiente reacción:



Donde  $M$  es el soluto en la fase acuosa y  $\bar{M}$  el soluto en la fase orgánica:

La distribución del soluto puede expresarse cuantitativamente con el coeficiente de partición o de distribución  $D$ , que es el cociente de la concentración analítica de un elemento o compuesto  $M$ , en la fase acuosa entre la de la fase orgánica, después de que ha llegado a un equilibrio en la distribución; tal como se muestra en la siguiente ecuación:

$$D = \frac{(M)_{\text{orgánica}}}{(M)_{\text{acuosa}}} \quad (1)$$

La extracción de un elemento o compuesto  $M$  por un disolvente orgánico puede expresarse también mediante el porcentaje de extracción  $EXT(\%)$ , de la siguiente manera:

$$EXT(\%) = \frac{(M)_{\text{orgánica}}}{(M)_{\text{acuosa}}} \times 100 \quad (2)$$

La concentración en la fase orgánica puede a su vez expresarse:

$$M = (M)_i - (M)_f \quad (3)$$

Donde  $(M)_i$  corresponde la concentración de  $M$  en la fase acuosa inicial y  $(M)_f$  a la de la fase acuosa final.



El coeficiente de distribución D y el porcentaje de -- extracción están relacionados por la siguiente expresión:

$$D = \frac{\text{EXT}(\%)}{100 - \text{EXT}(\%)} \quad (4)$$

Para bajas concentraciones del soluto, el coeficiente de distribución D tiene un valor constante; sin embargo, cuando el soluto se encuentra en una concentración elevada D puede cambiar. Este cambio puede deberse, por ejemplo, a la polimerización del compuesto.

En las técnicas de separación, la selectividad del sistema debe ser lo más alta posible. El coeficiente de selectividad  $\beta$  es el cociente de los Coeficientes de distribución de dos sustancias diferentes en un mismo sistema:

$$\beta_{A/B} = D_A/D_B \quad (5)$$

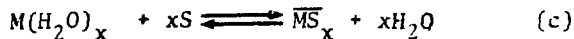
En la mayor parte de los casos, no es un solo mecanismo el que opera sino una combinación de ellos. Una clasificación de los métodos de extracción que toma en cuenta los mecanismos básicos de la separación es la siguiente:

- a) Distribución física del soluto entre las fases.
- b) Extracción por formación de complejos.
- c) Extracción por formación de pares de iones y
- d) Extracción por solvatación.

El método que se empleó en este trabajo se basa en la solvatación y por ello se describe este mecanismo.

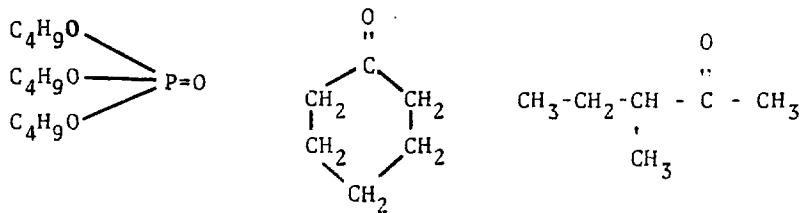
Cuando el disolvente orgánico utilizado tiene carácter donador, el soluto puede pasar a ese disolvente por solvatación; es decir, el soluto pierde las moléculas de agua que lo rodean y las sustituye por moléculas de disolvente.

El equilibrio que se efectúa puede representarse de la siguiente manera:



Donde  $M(H_2O)_x$  representa a las moléculas de soluto, -- solvatadas por un número x de moléculas de agua;  $xS$  representan un número x de moléculas de disolvente y  $\overline{MS}_x$  representa a las moléculas de soluto solvatadas con un número x de moléculas de disolvente, una vez que esa entidad se halla en la fase orgánica.

Para que la extracción se realice por solvatación, el disolvente utilizado debe contener en su estructura molecular átomos con electrones de tipo n, es decir, capaces de ceder electrones, aún de manera parcial; esos átomos pueden ser de oxígeno, de fósforo, o de azufre, entre otros. Se dice que un disolvente tiene carácter de donador cuando posee en su constitución uno o más de esos átomos, como ejemplo pueden citarse:



Fosfato de  
tri n-butilo  
(FTB)

Ciclohexanona

Metil isobutil cetona  
(Hexona)

El disolvente orgánico que se utilizó en este trabajo es el FTB.

En la tabla 3 se han reunido algunas de las propiedades físicas de ese disolvente.

TABLA 3

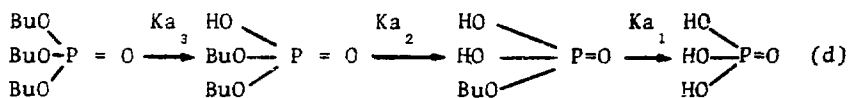
Propiedades físicas del fosfato de tri n-butilo (5)

Punto de ebullición	177-178°C a 27 mm Hg
Punto de encendido	145.5°C
Viscosidad.	3.4 cps.
Solubilidad FTB/H <sub>2</sub> O	0.41 g/l a 25°C
Densidad específica.	0.973 g/l
Momento dipolar	3.07 Debyes
Constante dieléctrica	8.05±5 a 25°C
Color	Blanco amarillento.
Corrosión que provoca	Escasa.

El fosfato de tributilo se utiliza en varios procesos tecnológicos debido a que es un disolvente bastante específico<sup>(7,13)</sup>, en lo que respecta al uranio, el FTB se aprovecha en la purificación de ese elemento en el ciclo del combustible nuclear<sup>(14)</sup>.

El FTB se hidroliza lentamente con ácido nítrico al 70%, a la temperatura del medio ambiente; sin embargo, es bastante lábil al ácido clorhídrico: el FTB que ha estado en contacto con ácido clorhídrico concentrado se hidroliza y después de 6 días del contacto se encuentra un 18.5% de descomposición<sup>(5)</sup>.

Las diferencias en la velocidad de descomposición del FTB con los diferentes ácidos ha sido atribuida al contenido del agua en la fase orgánica, entre mayor es ese contenido de agua más rápida es la hidrólisis. La hidrólisis conduce a la formación de los ácidos dibutil fosfórico, monobutil fosfórico y fosfórico, de acuerdo con las siguientes reacciones:



Los ácidos fosfóricos mono y disustituidos, son también extractantes y su presencia en el FTB puede alterar la selectividad del proceso. Los complejos que forma el uranio con los productos de esa hidrólisis son mucho más estables que el que forma con el FTB mismo y debido a esto se dificulta la reextracción del elemento en fase acuosa. Debido tal vez a que el FTB se hidroliza más rápidamente con el ácido clorhídrico que con el ácido nítrico, la literatura es muy vasta en lo que se refiere al sistema de extracción que incluye al FTB y al ácido nítrico y existen menos estudios realizados acerca del sistema de extracción: agua-ácido clorhídrico-fosfato de tributilo y de ese mismo sistema en presencia de un ión metálico<sup>(7,23-31)</sup>.

Los actínidos tetra y hexavalentes, tal como el uranio -- se extraen como solvatos anhidros es decir,  $UO_2Cl_2 \cdot 2FTB$ <sup>(7)</sup>. En el caso de los metales divalentes las especies metálicas pueden ser  $MCl_2$ ,  $HMCl_3$  ó  $H_2MCl_4$ , hidratados y con un número de solvatación igual a 2. Los metales de transición di y trivalentes se extraen fácilmente en la forma de complejos aniónicos protonados, del tipo de  $HFeCl_4 \cdot 2 FTB$ , mientras que otros cloruros de metales trivalentes pueden extraerse como trisolvatos anhidros ( $MCl_3 \cdot 3S$ ). El número de solvatación está regulado generalmente por el número de coordinación del metal, lo que sugiere una interrelación metal-oxígeno en esos solvatos.

## 2.- ESPECTROSCOPIA DE FLUORESCENCIA DE RAYOS X<sup>(20,21)</sup>.

La emisión de rayos X tiene su origen en las capas electrónicas de los átomos. El núcleo no interviene en el proceso de emisión. sin embargo, la fluorescencia de rayos X, pertenece a las técnicas analíticas nucleares: Los rayos X y los fotones tienen las mismas propiedades y para su detección se utiliza la misma instrumentación. Los nuevos métodos de excitación de fluorescencia de rayos X, utilizan fuentes radiactivas o aceleradores de partículas.

Los espectros de líneas características se producen, en la primera etapa por efecto fotoeléctrico; es decir, por la absorción de un haz de radiación, que puede ser electromagnética y cuya energía excede a la de enlace de un electrón interno, lo que provoca la ionización interna del átomo. En una segunda etapa, un electrón de una órbita más externa se traslada al hueco inicial, este proceso es exoenergético y se acompaña de la emisión de radiación X. El fenómeno se llama fluorescencia por analogía con el caso óptico y de -- aquí el nombre de análisis por fluorescencia de rayos X.

La energía de los rayos X no depende del estado químico del átomo, sino que es característica del número atómico, lo que permite el análisis cualitativo. Además el número de rayos X es proporcional al número de átomos, de donde -- resulta el análisis cuantitativo.

Para que estos análisis sean precisos es necesario preparar ordinariamente cierto número de patrones de referencia o patrones internos. Estos patrones se usan para preparar curvas de calibración de la intensidad de la fluorescencia de rayos X como una función de la concentración de los elementos. Una vez preparadas las curvas, el tiempo que se - invierte en el análisis es poco mayor que para las mediciones cualitativas y está determinado principalmente por la - preparación de la muestra y el tiempo de medición de 'as -- intensidades.

En la práctica, los límites inferiores de concentración y de tamaño que se pueden analizar cómodamente en las muestras están determinados por la relación entre el número de cuentas del pico con respecto a la radiación de fondo y el tiempo de recuento disponible. Con algunos métodos de concentración preliminares, físicos o por vía química húmeda, se pueden efectuar análisis con bastante precisión. La - muestra puede hallarse en estado de partículas grandes o

pequeñas, que deberán comprimirse para que presenten una superficie densa al haz de rayos X primario y para evitar los errores que pudiera producir la absorción por los espacios vacíos entre las partículas. Conviene observar que el análisis de fluorescencia de rayos X se basa en la superficie de la muestra y no en su volumen, por el hecho de que la penetración del haz primario es muy pequeña. Por consiguiente, deberán emplearse técnicas muy cuidadosas para elegir la muestra y para prepararla.

(32,33)

### 3.- ESPECTROSCOPIA UV-VIS.

La absorción de la radiación electromagnética por algunas especies M puede considerarse que es un proceso irreversible efectuado en dos pasos:



Donde  $M^*$  representa la partícula atómica o molecular del estado excitado que resulta de una absorción del fotón  $h\nu$ . La vida del estado excitado es breve ( $10^{-8}$  a  $10^{-9}$  seg), determinada su existencia por cualquier proceso de relajación. El tipo más común de relajación se representa en la reacción f, que consiste en convertir la energía de excitación en calor. Puede producirse también relajación por la descomposición de  $M^*$  para formar nuevas especies; proceso denominado "reacción fotoquímica".

Alternativamente, puede resultar relajación de la emisión de radiación fluorescente o fosforescente.

La medición de la absorción de radiación ultravioleta y visible proporcionan un medio cómodo para el análisis de numerosas especies inorgánicas y orgánicas, ya que la radiación en estas regiones es de suficiente energía para causar transiciones electrónicas de valencias exteriores. Por ello las determinaciones cuantitativas y las investigaciones --- espectrales proporcionan una útil información referente a - la presencia o ausencia de ciertos grupos funcionales en -- compuestos orgánicos, o la detección de impurezas altamente absorbentes en medios no absorbentes.

Los iones de muchos elementos lantánidos y actínidos - absorben en las regiones ultravioleta y visible, sus espectros constan de estrechos picos de absorción bien definidos y característicos que son poco afectados por el tipo de ligante asociado con el ión metálico.

En la serie lantánida las transiciones que producen absorción afectan a los distintos niveles de energía de electrones 4f, mientras que en los actínidos los electrones que actúan mutuamente con la radiación son electrones 5f. Estos orbitales internos están protegidos de influencia externas por orbitales ocupados con números cuánticos principales más altos. Como consecuencia las bandas son estrechas y casi - independientes de la naturaleza de la substancia enlazada - por los electrones exteriores.

Los espectros característicos <sup>(4,5)</sup> del  $UO_2^{2+}$ , tulio e iterbio en la región de la radiación visible y ultravioleta se muestran en las figuras 1, 2, y 3.

Al emprender un análisis de espectroscopía UV-VIS, es necesario establecer un conjunto de condiciones de trabajo y preparar una curva de calibración partiendo de una serie de soluciones patrón que deben aproximarse a la composición de

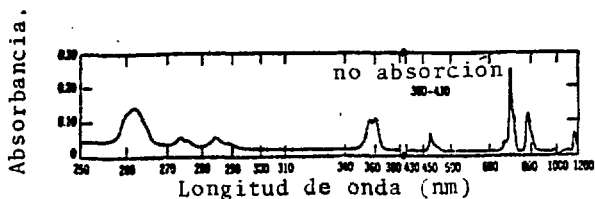


Figura 1. - Espectro de absorción del perclorato de tulio(II): 2.130 g. de  $Tm_2O_3$ /100 ml. de  $HClO_4$  1 N.

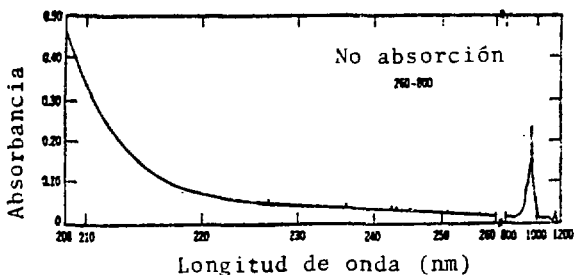


Figura 2. - Espectro de absorción del perclorato de iterbio(III): 2.086 g. de  $Yb_2O_3$ /100 ml. de  $HClO_4$  1 N.

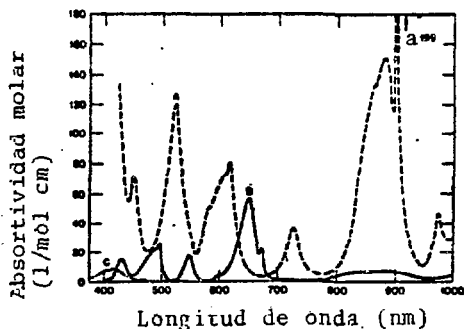


Figura 3. - Espectro de absorción del uranio(solución de uranio 0.01 M en  $HCl$  1 M). Curva A, U(III); curva B, U(IV); curva C, U(VI).



las muestras reales y abarcar una razonable escala de concentración de las especies que se determinen.

La medición de la absorbancia se hace ordinariamente en una longitud de onda que corresponde a un máximo de absorción porque el cambio de la absorbancia por unidad de concentración es mayor en este punto; obteniéndose la sensibilidad máxima, y para que las mediciones sean sensibles es necesario reproducir con precisión el --- ajuste del instrumento a la longitud de onda de máxima absorción.

### CAPITULO III

#### PARTE EXPERIMENTAL.

Para efectuar el estudio de la separación de los lantánidos más pesados, del uranio, se empleó el sistema de extracción con disolventes M-HCl-H<sub>2</sub>O-FTB, en donde los elementos uranio, tulio, iterbio y lutecio se analizaron por separado. En todos los casos se utilizaron reactivos de grado analítico. El uranio y el tulio se determinaron cuantitativamente por espectroscopia UV-VIS, tulio, iterbio y lutecio por espectroscopia de fluorescencia de rayos X, y el lutecio también mediante determinaciones de radiactividad.

La experimentación se desarrolló mediante el esquema -- siguiente:

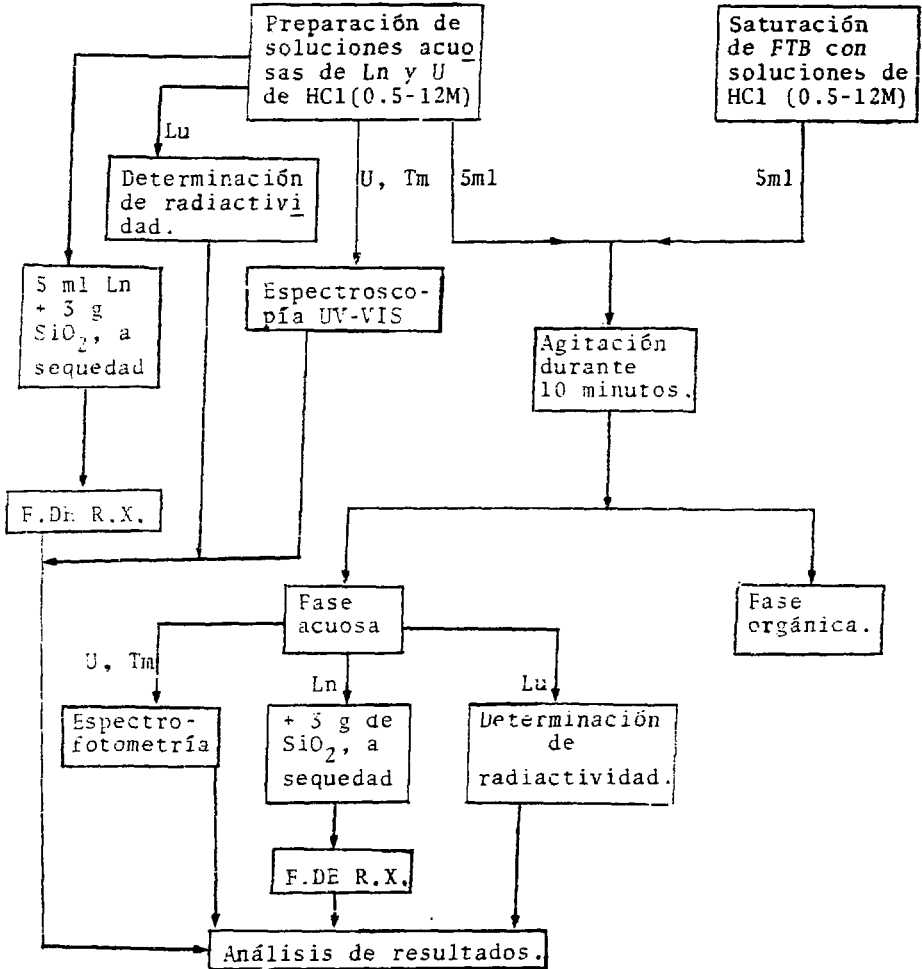


Diagrama de bloques de la experimentación realizada.

Ln= lantánidos ( $Tm^{+3}$ ,  $Yb^{+3}$ ,  $Lu^{+3}$ ),  $U = UO_2^{+2}$

F. DE R.X.-= Fluorescencia de rayos X.

### 1.- Extracción con disolventes.

Para las fases orgánicas se utilizó fosfato de tributilo (FTB) saturado previamente con soluciones de ácido clorhídrico. La preparación del FTB saturado se realizó de la siguiente manera: 100 ml de FTB se agitaron mecánicamente durante 30 minutos con 50 ml de solución de ácido clorhídrico 0.5 M, la fase acuosa final se desechó y el FTB así saturado se utilizó en los experimentos de extracción de uranio y lantánidos cuya fase acuosa contenía ácido clorhídrico, esto se hizo para cada una de las concentraciones de ácido.

Las fases acuosas en los experimentos de uranio fueron soluciones de nitrato de uranio hexahidratado 0.25 M, (1.25 g de  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ /10 ml de HCl), en ácido clorhídrico 0.5, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, y 12 M.

Con esas mismas concentraciones de ácido, se prepararon las fases acuosas de tulio 0.01 M (0.096 g de  $\text{Tm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ /5ml HCl 0.5 M), de iterbio y lutecio 0.01 M (1.0497 g  $\text{Yb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  en 5 ml de HCl 0.5 M y 1 g  $\text{Lu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 21\text{H}_2\text{O}$  en 5 ml HCl 0.5M)

Las determinaciones de tulio por espectroscopía UV-VIS se efectuaron con soluciones cuya concentración inicial de tulio fué de 0.07 M (0.15 g de  $\text{Tm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  en 5 ml de HCl).

Para todos los experimentos se mezclaron volúmenes iguales de fase orgánica y acuosa, de 5 ml cada una, se agitaron mecánicamente, las fases se separaron por centrifugación a 60 000 RPM durante 10 minutos; en las fases acuosas iniciales y finales, se efectuaron las determinaciones cuantitativas - por los métodos de espectroscopía UV-VIS (Tm), fluorescencia de rayos X (Ln) y por radiactividad natural (Lu).

Para determinar el tiempo de agitación más adecuado se utilizó la solución de nitrato de uranilo 0.25 M en ácido clorhídrico 4M(3.17 g de  $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O/25$  ml HCl 4M) y se agitó mecánicamente con la fase orgánica, durante 30 -- segundos, 5, 10 y 30 minutos.

Con los sistemas de extracción con FTB a partir de nitrato de uranilo 0.25 M y ácido clorhídrico 0.5 M y 5M se hicieron experimentos a diferentes temperaturas: 20,30,40, 50, 65°C. y para efectuarlos se agitó durante 30 minutos dentro de un baño de agua con temperatura controlada marca MAPSA modelo BMT-4.

## 2.- Determinaciones de espectroscopía UV-VIS.

Se utilizó un espectrofotómetro Beckman modelo 3500 con lámpara policromática. Previamente se indicó que el lutecio no absorbe ni en la región visible ni en la región ultravioleta. En lo que respecta al iterbio, éste absorbe en una longitud de onda mayor que 750 nm, por lo que las fluctuaciones de los resultados no permitieron el análisis de dicho elemento mediante esta técnica. El equipo se calibró para determinar cuantitativamente al uranio y al tulio.

En lo referente al uranio se utilizó una solución de nitrato de uranilo hexahidratado 0.25 M en HCl 4 M; el -- espectro obtenido en la región visible de una solución de  $UO_2^{+2}$  se muestra en la figura 4. A partir de la solución 0.25 M se efectuaron diluciones de 0.1:10, 0.5:10, 0.7:10, 1:10, 1.2:10, 1.5:10 y 2:10 para obtener la curva de calibración de la figura 5, la cual corresponde a un intervalo de concentración entre  $0.25 \times 10^{-2}M$  y  $5.04 \times 10^{-2} M$  de ion  $UO_2^{+2}$ . Las determinaciones de absorbancia de éstas diluciones se efectuaron a una longitud de onda de 420 nm.

ABSORBANCIA

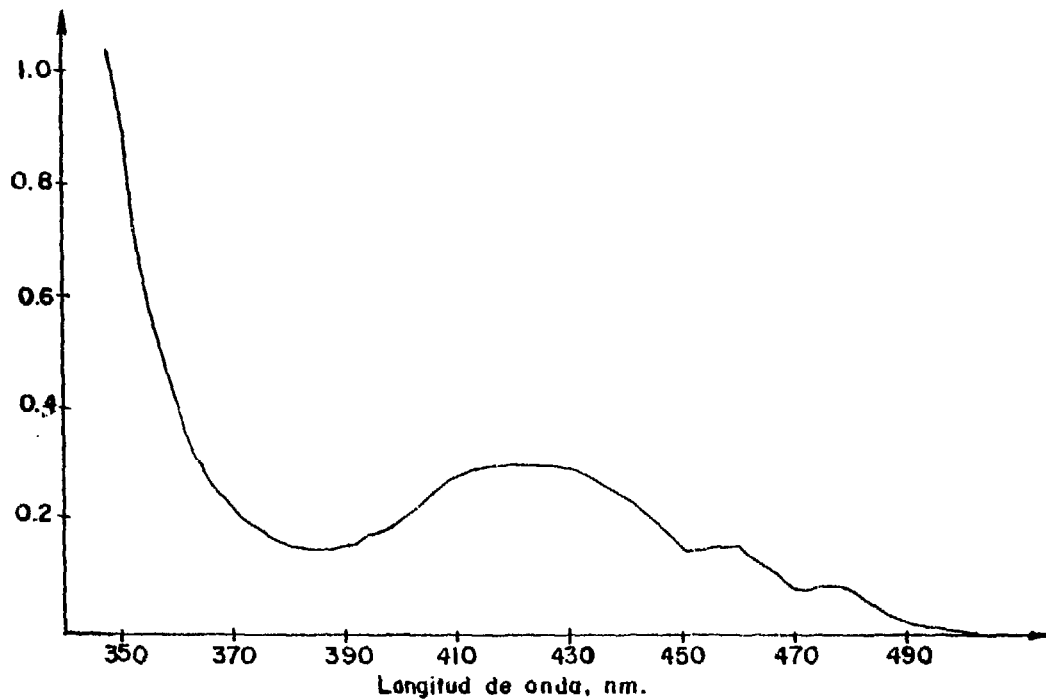


FIG. 4.- ESPECTRO DE ABSORCION EN LA REGION VISIBLE DE UNA SOLUCION DE:  
 $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  0.025 M EN ACIDO CLORHIDRICO 4 M.

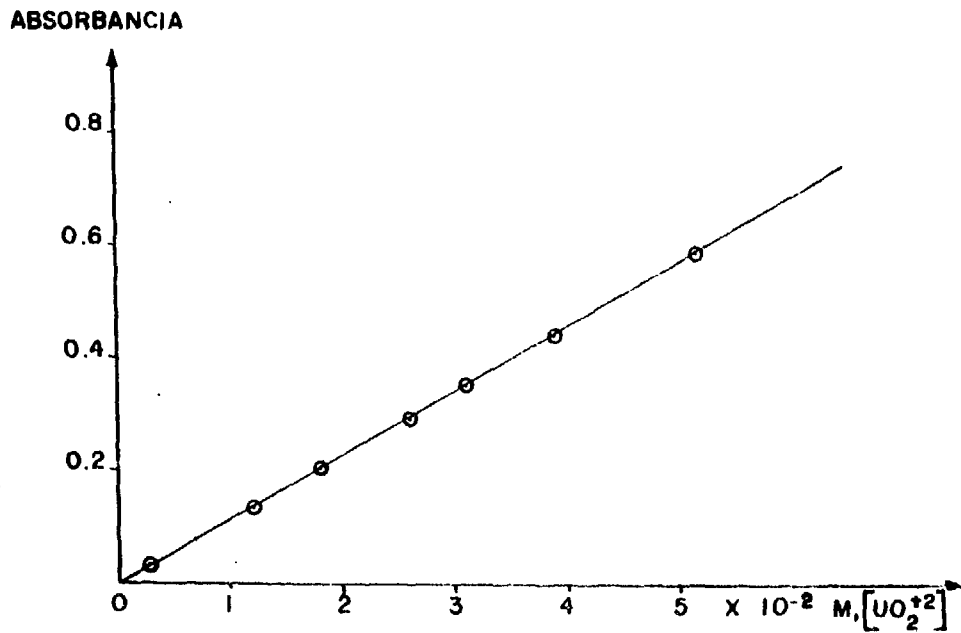


FIG. 5.- CURVA DE CALIBRACION ESPECTROFOTOMETRICA PARA URANILO OBTENIDA A UNA LONGITUD DE ONDA DE 420 nm.

$$Y = 11.22 X + 0.004$$

En el caso del tulio, se utilizó una solución de 1.82 g de óxido de tulio en 25 ml de ácido perclórico 1 M; el espectro de la solución obtenida se encuentra en la figura 6. Ambos espectros, el del uranio y el del tulio concuerdan con los reportados en la literatura <sup>(4,5)</sup>. De la solución de tulio se hicieron diluciones de 1:10, 2:10 y 5:10, el intervalo de concentración de la curva de calibración (figura 7) se sitúa de 0.0378 M a 0.4 M las lecturas se efectuaron a una longitud de onda de 686 nm.

Las curvas de calibración de uranio y tulio se ajustaron por el método de mínimos cuadrados.

Para determinar la desviación estándar que ofrece el espectrofotómetro utilizado se efectuaron 3 lecturas diarias, de una misma solución de nitrato de uranio 0.26 M en HCl 4M (1.69 g de  $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  en 10 ml de HCl 4 M), durante 7 días consecutivos, resultando una lectura promedio en absorbancia de  $2.681 \pm 0.009$ ; esto indica que el equipo se mantiene estable durante y entre las lecturas y por lo tanto que éstas son confiables.

Las determinaciones de espectroscopía UV-VIS de tulio y de uranio se efectuaron directamente en las fases acuosas inicial y final, provenientes de sus respectivos experimentos de extracción con disolventes.

### 3.- Determinaciones por fluorescencia de rayos X.

Estas determinaciones se efectuaron con un equipo Tracor Northern modelo - 4000, con una fuente de plutonio 238 y un detector Kevex-ray modelo 3000 de Si-Li.



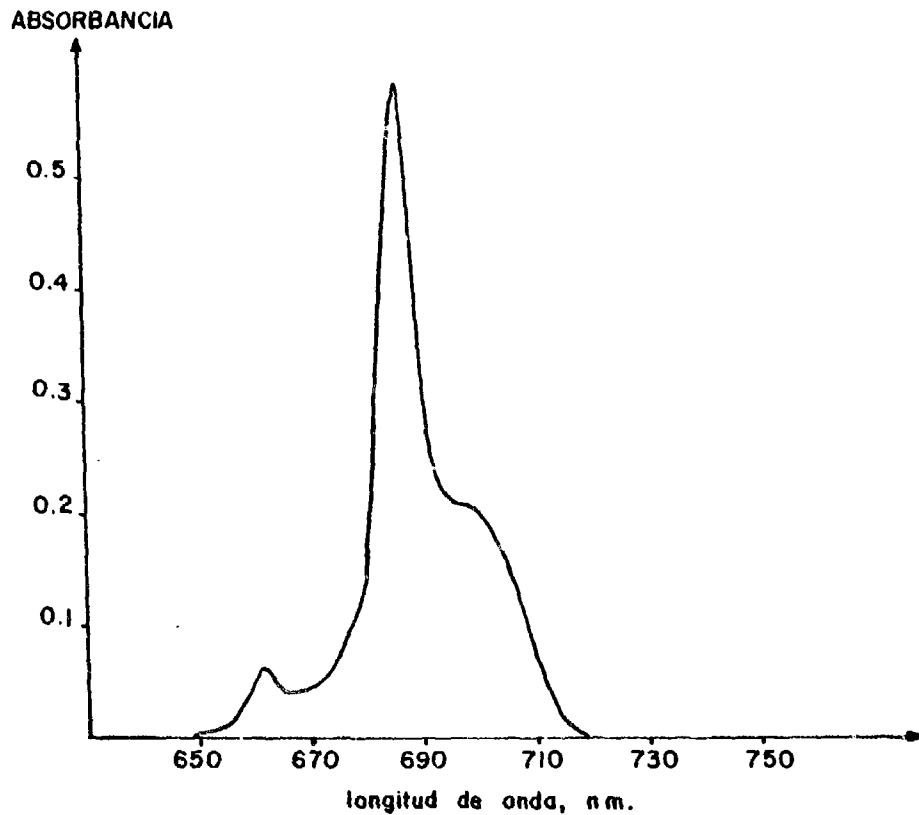


FIG. 6.- ESPECTRO DE ABSORCION EN LA REGION VISIBLE DEL PERCLORATO DE TULIO:  
1.82g  $Tm_2O_3$ /25 ml de  $HClO_4$  1M

ABSORBANCIA

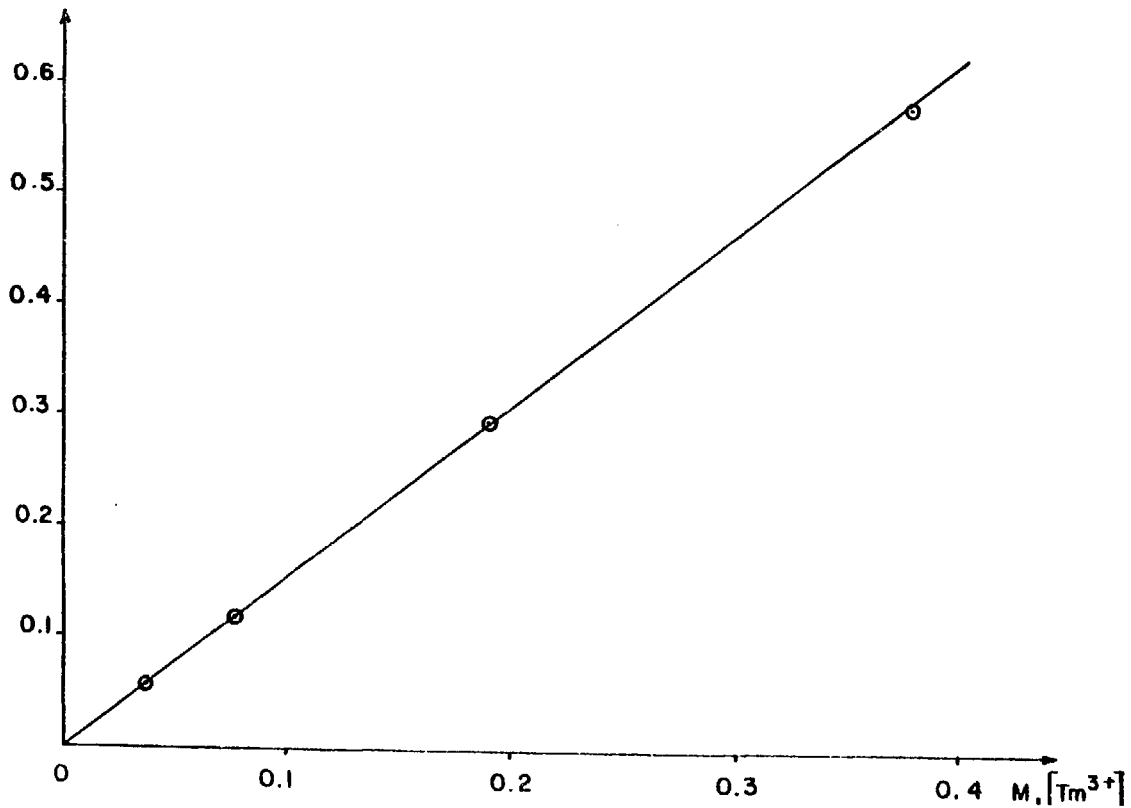


FIG. 7.- CURVA DE CALIBRACION ESPECTROFOTOMETRICA PARA TULIO OBTENIDA A UNA LONGITUD DE ONDA DE 686 nm.

$$Y = 1.54 X + 0.001$$

Los espectros que se muestran en las figuras 8, 9 y 10 fueron proporcionados por el laboratorio de Fluorescencia de rayos X del ININ., en donde se realizaron las determinaciones. En cada uno de los espectros se encuentran los picos característicos de los rayos X del tulio, iterbio y lutecio y en todos se aprecian además, los rayos X del uranio, provenientes de la fuente de plutonio que se utiliza para irradiar las muestras.

Las muestras para el análisis por Fluorescencia de rayos X, tanto de las fases acuosas iniciales y finales, se prepararon de la siguiente manera:

A las fases acuosas inicial y final provenientes de la experimentación de extracción con disolventes, se les adicionó 3 g de gel de sílice ( $\text{SiO}_2$ ), todo se secó en la estufa a  $100^\circ\text{C}$  durante 1 hora y se trituro después en un mortero, para homogenizarlas.

#### 4.- Determinaciones de radiactividad.

Las determinaciones de la radiactividad natural del lutecio se efectuaron con un detector de  $\text{NaI}(\text{Tl})$  Picker Nuclear en forma de pozo, acoplado a un analizador de altura de pulsos monocanal Picker Spectroscaler. La radiación de fondo se midió colocando en el interior del pozo tubos de ensaye limpios y fué de  $105.4 \pm 0.5$  cuentas por minuto.

Las muestras de fase acuosa inicial y final provenientes de la experimentación de extracción con disolventes se transfirieron a los tubos de ensaye y se les determinó la radiactividad durante dos horas a cada muestra.

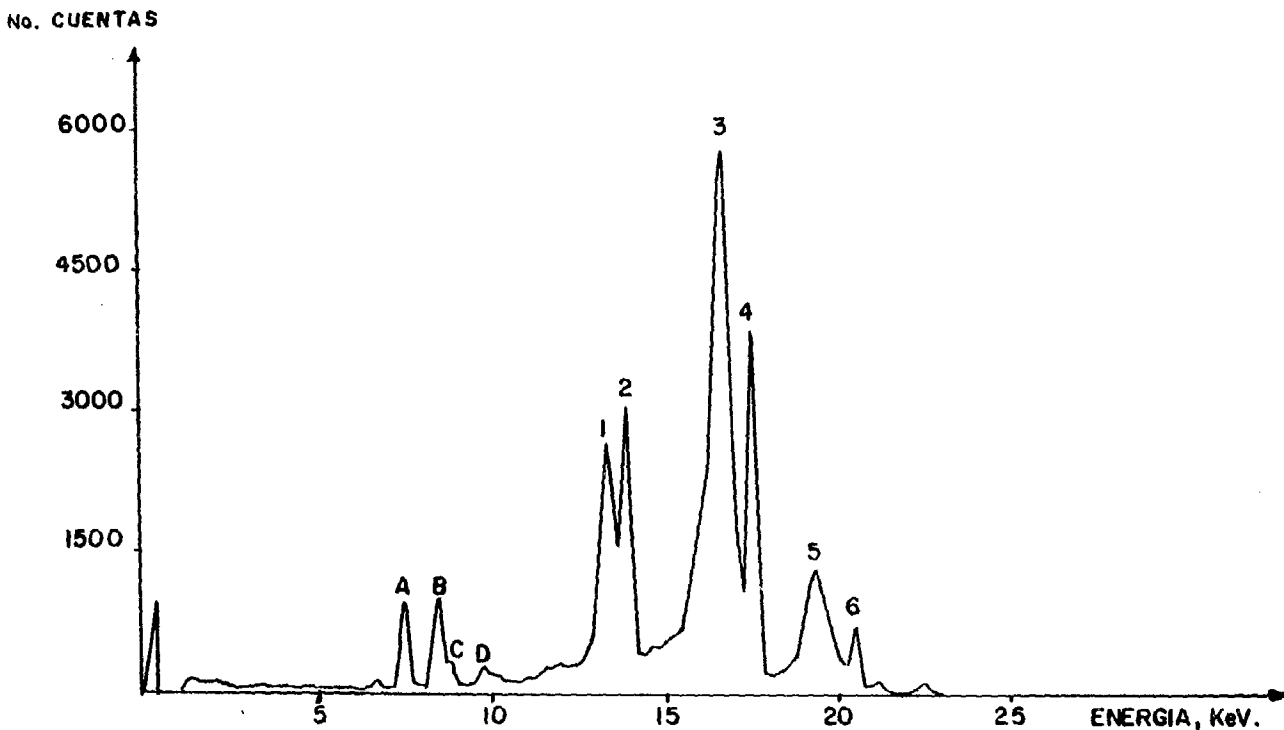


FIG. 8.- ESPECTRO DEL ANALISIS DE LAS MUESTRAS DE TULIO OBTENIDO POR FLUORESCENCIA DE RAYOS X.

A.  $L_{\alpha_1}$  Tm: 7.18 KeV, B.  $L_{\beta_1}$  Tm: 8.10 KeV, C.  $L_{\beta_2}$  Tm: 8.47 KeV, D.  $L_{\gamma_1}$  Tm: 9.43 KeV,  
 1.- Efecto Compton del Fotopico 2(fuente), 2.  $L_{\alpha_1}$  U: 13.648 KeV (fuente),  
 3.-  $L_{\beta_2}$  U: 16.336 KeV (fuente), 4.  $L_{\beta_1}$  U: 17.2 KeV (fuente), 5.- Efecto Compton del Fotopico 6 (fuente), 6.  $L_{\gamma}$  U: 20.16 KeV (fuente).

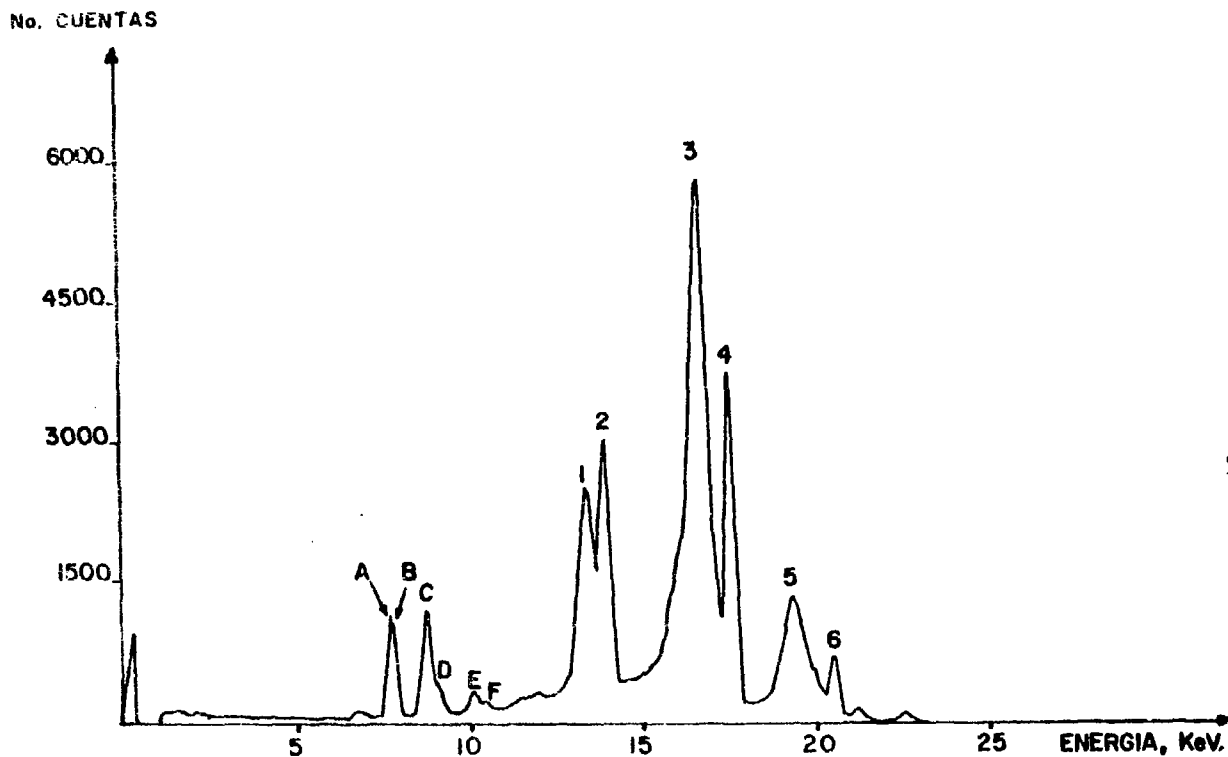


FIG. 9.- ESPECTRO DEL ANALISIS DE LAS MUESTRAS DE ITERBIO, OBTENIDO POR FLUORESCENCIA DE RAYOS X.

- A.  $L_{\alpha_2}$  Yb: 7.367 KeV, B.  $L_{\alpha_1}$  Yb: 7.41 KeV, C.  $L_{\beta_1}$  Yb: 8.40 KeV, D.  $L_{\beta_2}$  Yb: 8.76 KeV,  
 E.  $L_{\gamma_1}$  Yb: 9.78 KeV, F.  $L_{\gamma_3}$  Yb: 10.14 KeV, 1.- Efecto Compton del Fotopico 2 (fuente)  
 2.  $L_{\alpha_1}$  U: 13.648 KeV (fuente), 3.  $L_{\beta_2}$  U: 16.336 KeV (fuente), 4.  $L_{\beta_1}$  U: 17.2 KeV (fuente)  
 5.- Efecto Compton del Fotopico 6 (fuente), 6.  $L_{\gamma}$  U: 20.16 (fuente)

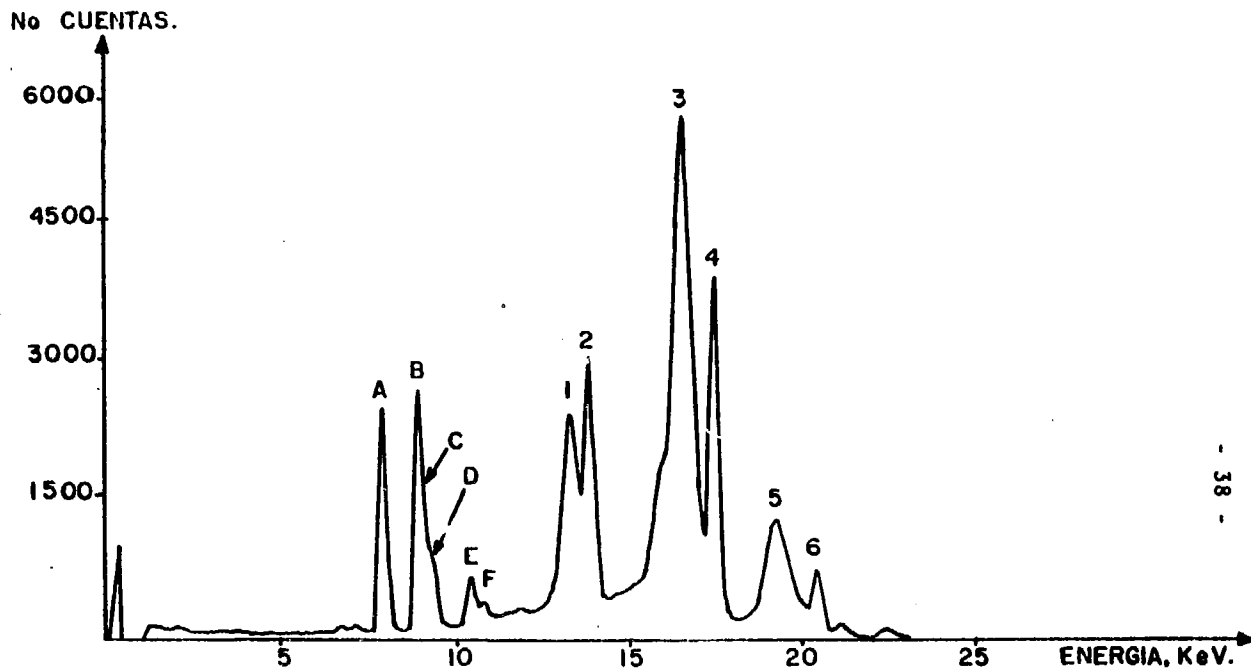


FIG. 10.- ESPECTRO DEL ANALISIS DE LAS MUESTRAS DE LUTECIO, OBTENIDO POR FLUORESCENCIA DE RAYOS X.

A.  $L_{\alpha}$  Lu: 7.65 KeV, B.  $L_{\beta_1}$  Lu: 8.71 KeV, C.  $L_{\beta_3}$  Lu: 8.89 KeV, D.  $L_{\beta_2}$  Lu: 9.05 KeV,  
 E.  $L_{\gamma_2}$  Lu: 10.15 KeV, F.  $L_{\gamma_3}$  Lu: 10.57 KeV, 1.- Efecto Compton del Fotopico --  
 2.  $L_{\alpha_1}$  U: 13.648 KeV (fuente), 3.  $L_{\beta_2}$  U: 16.336 KeV (fuente), --  
 4.  $L_{\beta_1}$  U: 17.2 KeV (fuente), 5.- Efecto Compton del fotopico 6 (fuente),  
 6.  $L_{\gamma}$  U: 20.16 KeV (fuente).

### 5.- Cálculos.

Todos los experimentos se hicieron por duplicado y se consideró un promedio de ellos. En general el promedio no varió en más de un 6% del valor extremo. Las desviaciones observadas en el trabajo indican este valor.

Se tomó siempre en cuenta, la concentración del elemento en la fase acuosa inicial  $(M)_i$  y acuosa final  $(M)_f$ , el porcentaje de extracción  $EXT(\%)$  del uranio se calculó mediante la siguiente ecuación:

$$EXT(\%) = \frac{(M)_i - (M)_f}{(M)_i} \times 100 \quad (6)$$

la cual toma en cuenta a las ecuaciones 2 y 3 dadas anteriormente.

Los porcentajes de los lantánidos que permanecieron en la fase acuosa se calcularon de la siguiente manera:

$$FA(\%) = 100 - EXT(\%) \quad (7)$$

Los coeficientes de distribución se calcularon de acuerdo con la ecuación 4.

Y por último, en base a la ecuación 5 dada anteriormente, el coeficiente de selectividad  $\beta$  se calculó de acuerdo con la ecuación que sigue:

$$\beta = \frac{D_{UO_2^{2+}}}{D_{Ln^{3+}}} \quad (8)$$

Donde  $D_{UO_2^{2+}}$  y  $D_{Ln^{3+}}$  son los coeficientes de distribución del uranio y de los lantánidos.

## CAPITULO IV.

### RESULTADOS Y DISCUSION.

#### 1.- El ión $UO_2^{2+}$

Los experimentos con diferentes tiempos de agitación (tag) entre 30 segundos y 30 minutos, cuyos resultados se muestran en la tabla 4, no mostraron diferencias apreciables en el porcentaje de extracción (EXT %) del uranilo, en el sistema  $UO_2^{2+}$  - HCl -  $H_2O$ -FTB; el valor promedio de porcentaje fué de  $97.8 \pm 0.5\%$ . Todos los experimentos restantes se efectuaron con 10 minutos de agitación, salvo los que se efectuaron a temperaturas distintas a la del medio ambiente.

Los experimentos efectuados a diferentes temperaturas, entre 20 y 65°C no mostraron tampoco diferencias debidas a ese parámetro (tabla 5); para una solución de ácido clorhídrico 0.5 M el porcentaje de extracción del uranilo con FTB fué de  $98.6 \pm 0.3\%$ . Por ese motivo todos los experimentos restantes se efectuaron a 20°C.

En la tabla 6 y figura 11, se encuentran los resultados correspondientes a la extracción del ión uranilo con FTB -- como una función de la concentración inicial del ácido clorhídrico. Tal como puede observarse con soluciones de ácido clorhídrico entre 5 y 9 M, se logra la mejor extracción.

El promedio en esa zona es de  $98.9 \pm 0.2\%$  y este valor corresponde a un coeficiente de distribución de 90.



TABLA 4

EXT (%) como una función del tiempo de agitación (tag).

$\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  0.25 M - HCl 4M -  $\text{H}_2\text{O}$ -FTB a 20 °C

t agitación (min)	EXT (%)
0.5	98.2 ± 0.8
5	97.9 ± 0.3
10	97.7 ± 0.0
30	97.5 ± 0.0

TABLA 5

EXT (%) como una función de la temperatura, tag = 30 minutos.

$\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  0.25M - HCl 4M -  $\text{H}_2\text{O}$  - FTB

HCl , M	Temperatura, °C	EXT (%)
0.5	20	82.0 ± 0.0
	30	81.0 ± 0.0
	40	83.0 ± 0.4
	50	83.1 ± 0.0
	65	83.2 ± 0.0
5	20	99.0 ± 0.0
	30	98.7 ± 0.0
	40	98.6 ± 0.1
	50	98.2 ± 0.1
	65	98.5 ± 0.0

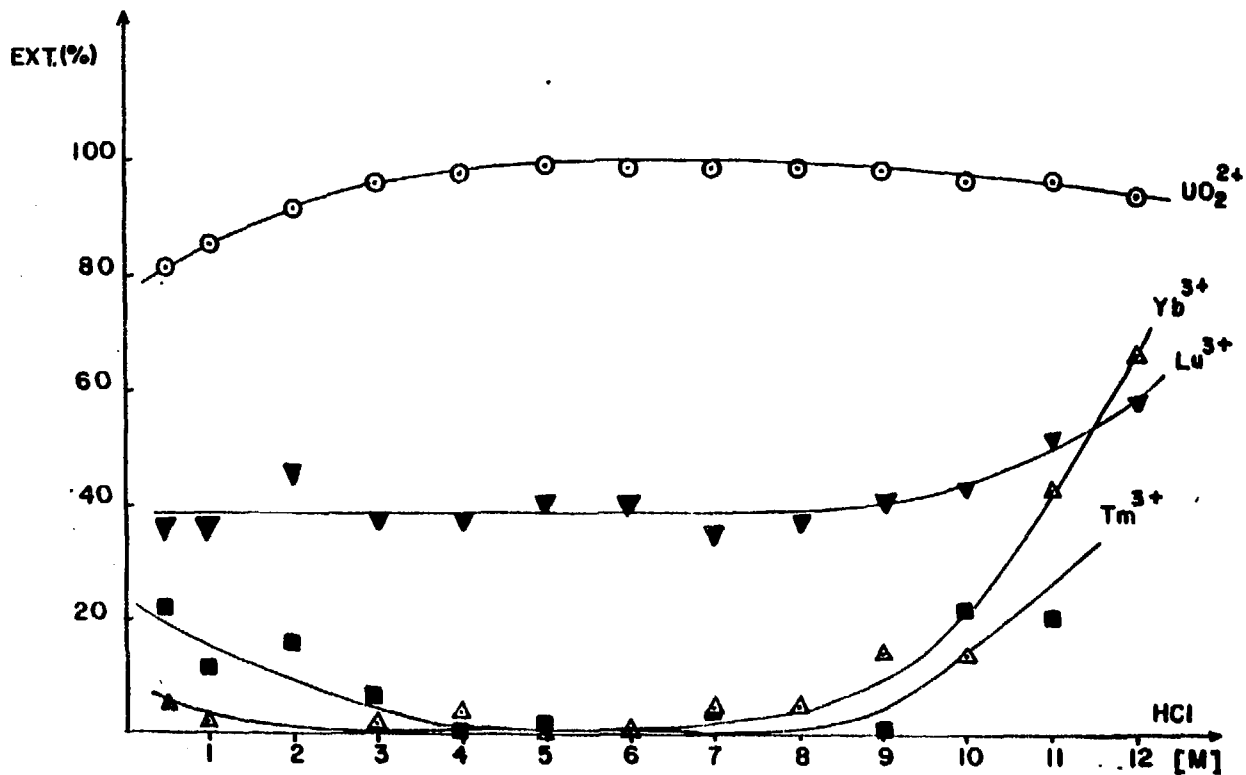


FIG. 11.- CURVA DE EXT (%) DE LOS IONES URANILO, TULIO, ITERBIO Y LUTECIO COMO UNA FUNCION DE LA CONCENTRACION INICIAL DEL ACIDO CLORHIDRICO.

TABLA 6

EXT(%) del ion uranilo como una función de la concentración inicial del ácido clorhídrico,  $t_{ag} = 10$  min.

$UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O - HCl - H_2O - FTB$ , a  $20^\circ C$ .

HCl , M	EXT(%)
0.5	82.6 ± 0.8
1	85.8 ± 0.2
2	91.9 ± 0.1
3	96.4 ± 0.8
4	97.8 ± 0.5
5	98.6 ± 0.3
6	99.2 ± 0.0
7	98.8 ± 0.2
8	99.0 ± 0.0
9	99.0 ± 0.0
10	97.2 ± 0.8
11	96.9 ± 0.1
12	95.0 ± 1.6

## 2.- Tulio.

Las determinaciones por espectroscopía UV-VIS de las soluciones acuosas de tulio antes y después de ser agitadas con fosfato de tributilo, mostraron prácticamente las mismas absorbancias, independientemente de la concentración inicial del ácido clorhídrico en las soluciones. Es decir, de acuerdo con estos resultados, se pudo calcular que el 100% del tulio permanece en la fase acuosa en todo el intervalo de concentración de ácido utilizado.

La técnica de fluorescencia de rayos X dió una información más específica del comportamiento del tulio en el sistema de extracción con disolventes estudiado. En la tabla 7 y figura 11, se encuentran los resultados obtenidos, cuando la concentración de ácido clorhídrico se sitúa entre 3 y 9 M, en la fase orgánica se puede extraer hasta un 3% de tulio, es decir, que un 97% del elemento permanece en la fase acuosa final. El coeficiente de distribución del elemento en esas condiciones es de 0.03 y por lo tanto el coeficiente de separación  $\beta$  del uranio con respecto del tulio en el sistema de extracción con disolventes estudiado es de 3000.

En lo que se refiere a los datos reportados en la literatura<sup>(22)</sup>, a partir de ácido clorhídrico 12 M, el coefi

ficiente de distribución del tulio es aproximadamente 2. La tendencia que se observa en la figura 11 sobre el comportamiento del tulio en el sistema de extracción con ácido clorhídrico 12 M, concuerda favorablemente con ese resultado.

TABLA 7

Porcentaje en fase acuosa del ión  $Tm^{3+}$  como una función de la concentración inicial de ácido clorhídrico,  $t_{ag} = 10$  min.

$Tm(NO_3)_3$  0.001 M - HCl -  $H_2O$  - FTB, a 20°C.

HCl , M	FA(%)
0.5	78.0 ± 2
1	87.9 ± 4
2	84.0 ± 6
3	92.9 ± 4
4	98.8 ± 1
5	96.6 ± 3
7	96.0 ± 6
9	99.6 ± 3
10	78.8 ± 6
11	78.8 ± 2

### 3.- Iterbio.

En la tabla 8 y figura 11, se encuentran los --- resultados obtenidos sobre el comportamiento de este elemento en el sistema de extracción que se estudió. Dentro del intervalo de concentración del ácido clorhídrico, de 1 a 8 M, el porcentaje de iterbio que permanece en la fase acuosa es de  $97.3 \pm 2.2\%$ , lo que equivale a un 2.7% de iterbio que se -- extrae en la fase orgánica.

El valor del coeficiente de distribución del elemento en ese intervalo de concentración de ácido clorhídrico es de 0.03.

Teniendo en cuenta el coeficiente de partición - del uranio en las mismas condiciones, se encontró que el coeeficiente de selectividad  $\beta_{UO_2^{2+}/Yb^{3+}}$  es de 3000.

El coeficiente de distribución obtenido con ácido clorhídrico 12 M, y que es de 2, se encuentra dentro del mismo orden de magnitud del reportado previamente en la li-teratura<sup>(22)</sup> el cual es de 5.

TABLA 8

Porcentaje en fase acuosa del ión  $\text{Yb}^{3+}$  como función de la concentración inicial del ácido clorhídrico,  $t_{ag}=10\text{min}$ .

$\text{Yb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$  0.01 M - HCl -  $\text{H}_2\text{O}$  - FTB, a  $20^\circ\text{C}$ .

HCl , M	FA(%)
0.5	95.0 ± 1.2
1	98.2 ± 0.4
3	97.8 ± 1.0
4	97.0 ± 0.7
5	100.0 ± 1.0
6	99.2 ± 0.0
7	95.0 ± 2.0
8	95.0 ± 1.0
9	86.2 ± 3.3
10	86.5 ± 1.5
11	57.5 ± 0.4
12	33.8 ± 0.0

#### 4.- Lutecio.

En la tabla 9 y figura 11, se han reunido los resultados obtenidos con el ion lutecio trivalente. Todos esos resultados se obtuvieron mediante la técnica de fluorescencia de rayos X.

Las determinaciones cuantitativas de este ion no resultaron sencillas. Los intentos efectuados para determinarlo --- cuantitativamente mediante la radiactividad natural del isótopo 176, ofrecieron desviaciones estadísticas tan elevadas que impidieron confiar en ellos. El número de cuentas obtenido fué, en promedio de 3 cuentas por minuto, teniendo en las --- muestras 1.5 mg de lutecio; por lo que aún con tiempos de --- acumulación largos no fué posible atenuar las fluctuaciones estadísticas. En lo que respecta a las determinaciones efectuadas con fluorescencia de rayos X, las fluctuaciones estadísticas de los resultados obtenidos con lutecio fueron mayores que las encontradas con los otros elementos.

A pesar de lo anterior, en la figura 11, puede apreciarse que el lutecio se comporta de manera diferente al tulio y al iterbio en el sistema de extracción con disolventes estudiado, ya que se extrae en la fase orgánica, en un 40% cuando la concentración de ácido clorhídrico en la fase acuosa inicial se sitúa entre 0.5 y 10 M. El coeficiente de distribución en esas condiciones es de 0.6 y el de selectividad s



del uranio con respecto al lutecio es de 140, muy inferior a los encontrados para el tulio y el iterbio.

En lo que se refiere al comportamiento del  $\text{Lu}^{3+}$  en ácido clorhídrico 12 M, la literatura no ofrece ningún dato -- preciso, solamente una tendencia a que el coeficiente de -- distribución de este elemento sea mayor que los de tulio y del iterbio; es decir, que se guarda alguna relación que es directamente proporcional, entre el número atómico del lantánido y el coeficiente de distribución <sup>(22)</sup>.

TABLA 9

Porcentaje en fase acuosa del ión  $\text{Lu}^{3+}$  como una función de la concentración inicial del ácido clorhídrico, tag = 10 minutos.

$\text{Lu}(\text{NO}_3)_3$  0.01 M - HCl -  $\text{H}_2\text{O}$  - FTB, a 20°C

HCl , M	FA (%)
0.5	64 ± 7
1	64 ± 7
2	54 ± 11
3	62 ± 7
4	62 ± 2
5	59 ± 12
6	59 ± 15
7	65 ± 10
8	63 ± 10
9	59 ± 15
10	57 ± 17
11	48 ± 21
12	42 ± 32

5.- El sistema de extracción con disolventes:

M - HCl - H<sub>2</sub>O - FTB.

El fosfato de tributilo es un extractante típico de grupos, por lo que podría esperarse que todos los lantánidos trivalentes se comportaran de manera muy similar en el sistema de extracción estudiado. Sin embargo, ya los datos presentados por Hyde, indican la tendencia de los lantánidos a tener mayor probabilidad de ser extraídos por el FTB, entre mayor es el número atómico. Esto implica que la estabilidad de los posibles complejos -- que se forman<sup>(7)</sup>;  $MCl_3 \cdot 3 FTB$  o  $HMCl_4 \cdot 2 FTB$  (donde M corresponde al lantánido) se incrementa como una función del número atómico.

El sistema de extracción con disolventes M-HCl-H<sub>2</sub>O-FTB es muy apropiado para la extracción del ión uranilo, ya que la formación de la especie química:  $UO_2Cl_2 \cdot 2FTB$ <sup>(7)</sup> favorece el paso del ión a la fase orgánica. En lo que respecta a los lantánidos, en ese sistema, el tulio y el iterbio se separan de manera bastante efectiva del uranio, no así el lutecio que en el mismo sistema no se separa completamente del uranio como los otros dos elementos.



CAPITULO V

C O N C L U S I O N E S .

Del presente trabajo se concluye que:

- 1.- El uranilo se extrae eficientemente con FTB, a partir de soluciones de ácido clorhídrico de 4 a 7 M, con 10 minutos de agitación y a 20°C.
- 2.- En esas mismas condiciones el tulio y el iterbio se separan del uranio en una proporción de 3000:1. Mientras que el lutecio con respecto al uranio se separa solamente en una proporción de 140:1
- 3.- Lo anterior se debe a que el coeficiente de distribución de los lantánidos en el sistema de extracción con disolventes estudiado depende de la basicidad de los elementos y se incrementa con ella.
- 4.- Los resultados obtenidos podrán ser aplicados en el análisis de los elementos del grupo de los lantánidos en -- muestras reales que contienen uranio, tales como minerales y concentrados de uranio, entre otros.

CAPITULO VI.

BIBLIOGRAFIA.

- 1.- Raymond E. Kirk, Donald F. Othomer, Enciclopedia de la Tecnología Química, Tomo X, Ed. Unión Tipográfica -- Hispano-Americana, pag. 783-800 (1963).
- 2.- Ernesto H. Riesenteld. Tratado de Química Inorgánica, Ed. Nacional, S.A. 2a. edición, México, pag. 539-546 (1947)
- 3.- F.H. Spedding y A. H. Daane. The Rare Earths. Ed. John Wiley, New York (1961).
- 4.- I.M. Kolthoff y Phillip J. Elving. Treatise on Analytical Chemistry. Volumen 8, Parte II, Sección A. Innerscience Publishers N.Y. (1963).
- 5.- C.J. Rodden. Analysis of Essential Nuclear Reactor - Materials, Ed. by Division of Technical Information U.S. Atomic Energy Commission (1964).
- 6.- Y. Valcárcel, M. Silva. Teoría y Práctica de la Extracción Líquido-Líquido, Ed. Alhambra (1984).
- 7.- Y. Marcus y A.S. Kertes. Ion Exchange and Solvent Extraction of Metal Complexes, Ed. Wiley Interscience (1969)
- 8.- M. Cassir, J. Cruces, G. Pérez, M. Jiménez-Reyes, A. Sánchez Ocampo. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 99 (1), 39-44 (1983).

- 9.- Karl A. Gschneidner, Jr. General Review of Scientific and Technological Aspects of the Utilization of RE Materials, Reporte Técnico IS-296565 (1972).
- 10.- Karl A. Gschneidner, Jr. Fundamental Properties of RE Elements and Their Implications on the Analytical Chemistry of RE Materials, Reporte Técnico IS-2966 (1972).
- 11.- Karl A. Gschneidner, Jr. Miscellaneous Uses of RE Material (Ceramics, glasses, nuclear applications, etc.), Reporte Técnico IS-2967 (1972).
- 12.- Karl A. Gschneidner, Jr. The Production, Quality Control and Applications of Pure RE Metals and Alloys, Reporte Técnico IS-2968 (1972).
- 13.- Teh C. L., Malcolm H.I. Baird, Carl Hanson. Handbook of Solvent Extraction. Ed. John Wiley & Sons Inc. 1983.
- 14.- J.R. Argandoña, R. Turnbull, A. Rios, Rev. Soc. Quím.Méx. 17(3), 133 (1973).
- 15.- A.S. Kertes, M. Halpern. Journal of Inorg. Nucl. Chem, 20, 117 (1961).
- 16.- C.M. Lederer, J.M. Hollander e I. Perlman. Tables of -- Isotopes, Ed. Wiley & Sons Inc. (1968).
- 17.- B. Pascal. Nouveau Traité de Chimie Minérale, Tomo XV, Ed. Masson et Cie (1962).
- 18.- H. Sorantin. Determination of Uranium and Plutonium in Nuclear Fuels, Ed. Verlag Chemie (1975).

- 19.- John R. Lewis. College Chemistry, Ed. Barnes y Noble Inc. New York (1967).
- 20.- J.P. Adloff, OIEA. Curso Regional de Capacitación en -- Radioquímica y Técnicas Analíticas Nucleares. 30 de Julio, 31 Agosto de 1984. Quito Ecuador.
- 21.- Raymond E. Kirk, Donal F. Othmer. Enciclopedia de la Tecnología Química, Tomo XII, Ed. Union Tipográfica Hispano-Americana (1963).
- 22.- Earl K. Hyde. Actas de la Conferencia Internacional Sobre la Utilización de la Energía Atómica con Fines Pacíficos. Volumen VII. Publicaciones de las Naciones Unidas. p. 311-336. Ginebra 1956.
- 23.- E. M. Indikov, A.S. Solovkin, E.G. Teterin, y N.N. Shesterikov Russian Journal of Inorganic Chemistry. Vol. 8 No. 9, 1143-1145 (1963).
- 24.- A.S. Kertes, Journal Inorganic Nuclear Chemistry. 12, 377-378 (1960).
- 25.- E. Hesford y H.A.C. Mckay, J. Inorg. Nucl. Chem. 13, 156-164 (1960).
- 26.- A.S. Kertes, J. Inorg. Nucl. Chem. 14, 104-113, (1960).
- 27.- H. Irving y D.N. Edgington, J. Inorg. Nucl. Chem. 10, 306-318 (1958)
- 28.- D.F.C. Morris y E.L. Short, J. Inorg. Nucl. Chem. 25, 291-301 (1963)
- 29.- A.L. Mills y W. R. Logan, J. Inorg. Nucl. Chem. 26, 2191-2193 (1964)

- 30.- A.S. Kertes y M. Halpern, J. Inorg. Nucl. Chem.  
20, 117-120 (1961)
- 31.- D.F. Peppard, J.P. Faris, P.R. Gray y G.W. Mason.  
J. Phys. Chem. 57, 294 (1953)
- 32.- Galen W. Ewing. Instrumental Methods of Chemical Analysis,  
Ed: Mc Graw-Hill Kogakusha, LTD. (1969)
- 33.- Douglas A. Skoog, Donald M. West. Análisis Instrumental.  
Ed: Interamericana (1975).