

EL SISTEMA DE EXTRACCIÓN :
Eu³⁺-AGUA-NaCl-HDBM-BENCENO.



MX0100290

M. Jiménez-Reyes, M. Solache-Ríos y A. Rojas-Hernández.^(*)

Departamento de Química. Gerencia de Investigación Básica. Dirección de Investigación y Desarrollo. Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares.

^(*)Area de Electroquímica. Universidad Autónoma Metropolitana - Iztapalapa.

RESUMEN

Se estudió el comportamiento, tanto en medio ácido como alcalino, del sistema de extracción con disolventes integrado por europio trivalente en un medio 2M de cloruro de sodio y dibenzoilmetano (HDBM) en benceno, a 303 K. Se estableció : el tiempo en el que se alcanza el equilibrio, la influencia de la hidrólisis del europio, la influencia del dióxido de carbono atmosférico, la influencia de un ligante competitivo tal como el ácido diglicólico y el número de moléculas de HDBM que se consumen por cada ion europio durante la extracción. Las constantes de hidrólisis del europio se determinaron por el método potenciométrico, en presencia y ausencia de iones carbonato y con esos datos se obtuvieron los diagramas de distribución de las especies químicas del europio, presentes en las fases acuosas de la extracción con disolventes.

1. INTRODUCCIÓN

La determinación de las constantes de estabilidad por el método de extracción con disolventes, normalmente considera la distribución de una especie metálica neutra entre una fase acuosa y una orgánica, la especie neutra es generalmente insoluble en esta fase orgánica. Las especies neutras se pueden distribuir en las dos fases, pero las especies iónicas se encuentran principalmente en la acuosa.

La interpretación de los resultados es difícil cuando las mediciones dependen de la concentración de varias especies presentes en un sistema. Los parámetros que dependen solamente del número total de especies se pueden determinar con certeza en un sistema sencillo. La interpretación de los resultados es mucho más difícil cuando varias especies modifican el parámetro que se quiere medir.

En varios artículos de la literatura,⁽¹⁻⁷⁾ se ha considerado que las especies hidrolizadas no se extraen a la fase orgánica, i. e. en extracciones de torio, europio y uranio que se han llevado a cabo con acetilacetona y dibenzilmetano. Por el contrario, Mohapatra y. Khopkar⁽⁸⁾ al estudiar el comportamiento de extracción de Am, Cm, La, Eu y Lu utilizando thenoyltrifluoroacetona (HTTA) en xileno, concluyeron que la especie extraída era probablemente el $M(OH)(TTA)_2$.

El objetivo del presente trabajo fue, por lo tanto, estudiar el comportamiento de la extracción del europio con HDBM en benceno, a partir de soluciones acuosas, en ausencia y presencia de hidrólisis. Este sistema de extracción ha sido importante herramienta para la determinación de constantes de hidrólisis y por ese motivo resulta interesante conocer todos los parámetros que influyen en él.

2. EXPERIMENTAL

Los reactivos que se emplearon fueron de grado analítico. En todas las soluciones se utilizó agua desionizada. Se realizó la síntesis del óxido de europio para tener un estándar primario⁽⁹⁾ y éste ya como nitrato, en solución se irradió en el reactor nuclear TRIGA MARK III, con un flujo de 1×10^{13} neutrones térmicos/cm² s. Ese isótopo se identificó por su vida media y su espectro de radiación gamma, en el cual no se observaron radiaciones interferentes.⁽¹⁰⁾ El pH en las fases acuosas, antes y después de la extracción fue medido con un electrodo combinado (vidrio - AgCl / Ag) acoplado a un potenciómetro (Orion).

Las extracciones del europio se hicieron a partir de soluciones acuosas 2M de cloruro de sodio de pC_H entre 7.062 y 9.171. En el presente trabajo, se denomina pC_H al logaritmo inverso de la concentración de los iones hidrógeno del medio, y pH a las mediciones potenciométricas, los valores de uno y otro parámetro son diferentes porque el segundo depende la fuerza iónica del medio. En las soluciones acuosas se utilizaron como reguladores : 0.01 M de ácido sulfónico N-tris [hidroximetil] metil-2-aminoetano, TES, ($pK = 7.4$) o de ácido sulfónico 4-morfolin etano-, MES, ($pK = 6.15$). En algunos experimentos se adicionó una solución de ácido diglicólico.

Las concentraciones idóneas del HDBM en benceno, se determinaron experimentalmente en cada caso para obtener coeficientes de distribución de entre 1 y 20. Las soluciones orgánicas y acuosas fueron equilibradas previamente entre ellas hasta que ya no se observó cambio en el pC_H .

Se utilizaron volúmenes iguales de cada fase. Las mezclas se agitaron en frascos de vidrio, dentro de un baño de agua (Cole Parmer Polystat, modelo 12050-00 circulator) a 303 K. Dichos frascos fueron tratados previamente para hacer sus paredes hidrófobas, y evitar así la adsorción del

europio en ellas, de acuerdo con una técnica encontrada en la literatura.⁽¹²⁾ Después de centrifugar se tomaron partes alícuotas de cada fase, a las cuales se les determinó su radiactividad con un detector de NaI (TI), acoplado a un analizador monocanal de altura de pulsos, (Picker Spectroscaler). También se midió la radiactividad de una referencia de la solución de europio irradiada. El pH de las fases acuosas finales se consideró como el de equilibrio.

El coeficiente de distribución se calculó dividiendo la radiactividad de la fase orgánica entre la de la fase acuosa y para cada valor de pC_H se obtuvo la recta del logaritmo del coeficiente de distribución como un función del logaritmo de la concentración del dibenzoilmetano en el benceno.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Cuando el pC_H es ácido, el 100% de la radiactividad debida al $^{152m1}\text{Eu}$ se distribuye entre las fases orgánica y acuosa ; mientras que en la presencia de las especies de hidrólisis, esta situación cambia.

El equilibrio se alcanza rápidamente en los medios ácidos, no así en medios alcalinos. La presencia del dióxido de carbono del ambiente influye también en el tiempo de agitación necesario para que se alcance el equilibrio de distribución.

La extracción del europio trivalente con HDBM, a partir de una solución acuosa, se representa generalmente mediante la ecuación siguiente :

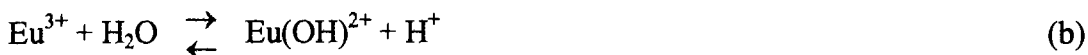


La recta obtenida al trazar el logaritmo del coeficiente de distribución, como una función del logaritmo de la concentración del dibenzoilmetano en la fase orgánica, debería tener una pendiente de 3, siempre y cuando sean tres las moléculas de HDBM que reaccionen con cada átomo de europio trivalente. Experimentalmente se encontró que esto es verdad sólo con valores de pC_H en los que la especie Eu^{3+} es la predominante.

El eliminar al dióxido de carbono de las soluciones, elimina también la posibilidad de contar con la presencia de especies carbonatadas en ellas, las cuales pueden influir en los valores de las pendientes de las rectas del log D como una función del logaritmo de la concentración del dibenzoilmetano. Esto pudo observarse experimentalmente.

En algunos trabajos, para determinar constantes de hidrólisis mediante extracción con disolventes, se utiliza un ligante competitivo y las especies químicas formadas con éste, de acuerdo con el método, deben permanecer en la fase acuosa y no extraerse a la orgánica. Tal es el caso del ácido diglicólico, por ese motivo, se hicieron algunos experimentos en presencia de dicho reactivo.

Las reacciones de hidrólisis del europio, que conducen a especies mononucleares (no se toman en cuenta otras, debido a la baja concentración del europio utilizada en el presente trabajo) pueden representarse de la siguiente manera :





Las constantes de hidrólisis del europio trivalente fueron determinadas en un medio 2M de cloruro de sodio a 303 K, por potenciometría. A partir de esas constantes se calcularon las fracciones mol de las especies químicas del europio, teniendo en cuenta el pC_H de las soluciones; el trazo de los datos permitió obtener el diagrama de distribución. Ese diagrama permite a su vez explicar el comportamiento del sistema de extracción con disolventes.

4. AGRADECIMIENTOS

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología el apoyo económico para la realización de este trabajo, mediante el proyecto CONACYT 3315P-E, 1997-1998, "La hidrólisis de los lantánidos en medios de alta fuerza iónica".

5. REFERENCIAS

- 1.- Caceci M. S. and Choppin G. R., *Radiochim Acta* 33, 101 (1983).
- 2.- Caceci M. S. and Choppin G. R., *Radiochim Acta* 33, 207 (1983).
- 3.- Choppin G. R. and Mathur J. N., *Radiochim Acta* 52/53, 25 (1991).
- 4.- Engkvist I. and Albinsson Y., *Radiochim Acta* 58/59, 109 (1992).
- 5.- M. Jiménez-Reyes and M. Solache-Ríos, *Radiochim Acta* 64, 201 (1994).
- 6.- Moucka V. and Sary J., *Coll. Czech. Chem. Comm.* 26, 763(1961).
- 7.- Keller C. and Schreck H., *J. Inorg. Nucl. Chem.* 31, 1121(1969).
- 8.- Mohapatra P. K. and Khopkar P. K., *Polyhedron* 8, 2071(1989).
- 9.- Ryabchikov D.I. and Ryabukhin V.A. "Analytical Chemistry of Yttrium and the Lanthanide Elements" Ann Arbor - Humphrey Science Publ., Ann Arbor, London, 1970.
- 10.- Lederer C.M., Hollander J.M., Perlman I. "Tables of Isotopes". Editorial J. Wiley & Sons, Inc., New York (1968).
- 11.- López-González H., Jiménez-Reyes M., Rojas-Hernández A. and Solache-Ríos M., *Talanta*, 44, 1891 (1997).
- 12.- Caceci M.S., Choppin G.R., *Radiochim. Acta*, 33, 113 (1983).