



UNIVERSIDAD DE CHILE
FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS Y MATEMÁTICAS
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA Y BIOTECNOLOGÍA

ABATIMIENTO DE URANIO EN DESECHOS LÍQUIDOS PROVENIENTES DE
INVESTIGACIÓN NUCLEAR

MEMORIA PARA OPTAR AL TÍTULO DE INGENIERA CIVIL QUÍMICA

CATALINA ANDREA LÓPEZ ESPEJO

PROFESOR GUÍA:

MARÍA ELENA LIENQUEO CONTRERAS

MIEMBROS DE LA COMISIÓN:

MELANIE ALEJANDRA COLET LAGRILLE
AZUCENA SANHUEZA MIR

Este trabajo ha sido parcialmente financiado por la Comisión Chilena de Energía Nuclear

SANTIAGO DE CHILE

2016

RESUMEN DE LA MEMORIA PARA OPTAR A

TÍTULO DE: Ingeniera Civil Química

POR: Catalina Andrea López Espejo

FECHA: 25 de julio de 2016

PROFESOR GUÍA: María Elena Lienqueo Contreras

ABATIMIENTO DE URANIO EN DESECHOS LÍQUIDOS PROVENIENTES DE INVESTIGACIÓN NUCLEAR

Producto de procesos principalmente ligados a la investigación nuclear, se tienen residuos líquidos con contenido de uranio natural que debe ser gestionado como desecho radiactivo de baja actividad. En particular, se tienen soluciones acuosas en diversos medios, entre los que se cuenta con medios del tipo fosfórico, los cuales deben ser tratados con el objetivo final de ser confinados como residuos sólidos en depósitos habilitados.

El objetivo de este trabajo es la elaboración de un método de reducción de volumen para soluciones del tipo fosfóricas habidas en la Sección de Residuos Radiactivos de la Comisión Chilena de Energía Nuclear (CCHEN), con el fin de lograr una nueva solución concentrada de uranio que pueda ser tratada en procesos posteriores para conseguir dicho radioisótopo en estado sólido. Esta metodología deberá ser aplicable y replicable en las instalaciones de la CCHEN y deberá permitir que la concentración de la solución madre a tratar sea lo suficientemente baja como para ser tratada como desecho industrial.

Para esto, se realiza una investigación de los distintos métodos de disminución de volumen de una solución con contenido de elementos radiactivos, concluyendo que la extracción por solventes con una mezcla sinérgica de ácido dietilhexil fosfórico (DEHPA) y óxido de trioctilfosfina (TOPO) en keroseno alifático y posterior descarga del reactivo en una mezcla con ácido fosfórico concentrado con contenido de ion ferroso es el método que más se adapta a las condiciones existentes dentro del laboratorio.

Posterior al estudio y aplicación del método de extracción por solventes con la mezcla sinérgica a las muestras pertenecientes a la CCHEN, se realizaron optimizaciones del proceso con el fin de disminuir el uso de reactivos orgánicos y proporcionar una efectiva disminución del volumen de la solución, determinando que un sistema compuesto de 7 etapas sucesivas de extracción por solventes con DEHPA 0,25 [M] y TOPO 0,031 [M] en una razón de fases orgánica e inorgánica de 0,09 y posterior re-extracción del uranio con ácido fosfórico 7 [M] con 30 [g/L] de sulfato ferroso y amonio logra el objetivo planteado de reducción de volumen de soluciones a un 31,8% del inicial.

Se ha considerado tratar 240 litros de solución dentro de los laboratorios de la CCHEN, donde se aplicarían 160 ciclos, cada uno de 1,5 litros de solución original a tratar, consiguiendo que el volumen final de la muestra sea de 75,6 litros. Considerando la reutilización del reactivo orgánico, se estima que el costo de reactivos a utilizar resulta 1.900 [CLP] por [L] de solución.

*Todo ser humano es teatro, aunque no todos hacen teatro.
El ser humano puede verse en el acto de ver, de obrar, de
sentir, de pensar. Puede sentirse sintiendo, verse viendo y
puede pensarse pensando. ¡Ser humano, es ser teatro!*

Augusto Boal.

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar, agradezco a mi familia por acompañarme en este proceso universitario. En particular, a mi madre Sandra Espejo Pérez que ha sido mi soporte emocional y económico desde que nací. También, agradezco a mi hermano, Mauricio López Espejo, por la complicidad y protección cuando lo he necesitado. Finalmente, agradezco a mis perritos y mi padre por darme tantas emociones a lo largo de mi vida.

Siguiendo en esta lista de agradecimientos, debo mencionar a mi profesora guía María Elena Lienqueo, quien siempre ha dado una solución perfecta para todas mis complicaciones y prerrogativas en este último tiempo. Ella fue la primera que confió en mis capacidades como profesional y espero que, en el futuro que se avecina, pueda retribuir la confianza que me dio. Aquí, le agradezco además su apoyo en el desarrollo de esta tesis, y junto con mi profesora coguía Melanie Colet, hicieron que mi tesis tomara el rumbo que deseaba.

A mis amigos y compañeros de vida, muchas gracias por ayudarme a sobrellevar este proceso: A los de siempre (Claudia, Javiera, Nicol, Valentina y Rodrigo), los que me acompañaron desde el primer año (Valeria, Paulina y Federico), mis amigos que conocí en IQBT (Paola, Constanza, Joaquín, Carlos, Diego, Federico, Cristian, y Eduardo) y tantos amigos que he tenido a lo largo de la vida, dentro y fuera de la universidad (Caballo e Ignacio). A ti, por no estar presente entre nosotros pero haber dejado una huella en mi corazón: Cumplí la promesa, amigo.

A Sebastián Contreras, por haber hecho de mi vida más bella. Por haberme acompañado, escuchar todas mis quejas y monólogos, por reír y llorar a mi lado y por ser un gran compañero. Gracias por nunca dejarme sola, por ser mi amigo y mi *purr*.

A cada uno de los profesores, compañeros y experiencias que me trajo la universidad. Desde los momentos más graciosos y agradables, hasta los instantes donde cuestioné la calidad tanto humana como profesional de los integrantes de Beauchef. Como prometí, debo agradecer al área de inglés, por tolerarme tantos años, y ser el fiel reflejo de mi vida universitaria: un vaivén de emociones.

Les doy las infinitas gracias a la Comisión Chilena de Energía Nuclear por hacer mi sueño realidad. A Azucena Sanhueza, por abrirme la posibilidad de poder desarrollar mi tesis dentro de las dependencias de la CCHEN, a los miembros de SEGEDRA por apoyarme tanto, y a Marcelo Mendoza por ser una gran persona, gran profesional y apoyar el desarrollo de este trabajo. Nunca olvidaré esto. Así como dije anteriormente, espero que en mi vida profesional pueda retribuir estos gestos de solidaridad.

Finalmente, no puedo dejar de agradecer a la gran pasión de mi vida. Todo esto, todos estos años, el sufrimiento y el alejamiento, me ha hecho amarlo más y sentir que todo lo recorrido ha valido la pena.

TABLA DE CONTENIDO

1	Introducción	1
1.1	Motivación y Problemática	1
1.2	Antecedentes Generales	3
1.2.1	Uranio: El elemento de interés	3
1.2.2	Recuperación de uranio en soluciones del tipo fosfórica	5
1.2.3	Extracción por Solventes.....	6
1.3	Objetivos	14
1.3.1	Objetivo General	14
1.3.2	Objetivos Específicos	14
2	Metodología	15
2.1	Materiales	15
2.1.1	Instrumentos de laboratorio:.....	15
2.1.2	Reactivos a utilizar	15
2.2	Seguridad en el laboratorio	16
2.3	Métodos.....	17
3	Resultados y Discusiones	21
3.1	Réplica de extracción por solvente de proceso teórico.	21
3.2	Estudio del efecto del Pretratamiento.....	23
3.3	Estudio del proceso de extracción por solventes del uranio en función de la concentración de reactivos orgánicos.....	25
3.4	Estudio del proceso de re-extracción del uranio	29
3.5	Proceso global y determinación de base de cálculo.	32
4	Estimación de costos del proyecto	33
5	Conclusiones	34
6	Bibliografía.....	35
7	Anexos.....	38
7.1	Anexos 1. Desechos radiactivos.....	38
7.2	Anexos 2. Antecedentes del uranio.	41
7.2.1	Compuestos de uranio	41
7.2.2	Isótopos del uranio	42
7.2.3	Reacciones asociadas al uranio-238.....	44
7.2.4	Recuperación de uranio en solución.....	45

7.3	Anexos 3. Extracción por solventes	46
7.3.1	Química de la extracción por solventes.....	46
7.4	Anexos 4. Resultados	51
7.4.1	Composición de muestra a tratar	51
7.4.2	Replica de extracción por solventes de proceso teórico	51
7.4.3	Análisis de Pretratamiento	52
7.4.4	Extracción por solventes	52
7.4.5	Re-extracción del uranio	53
7.5	Anexos 5. Ejemplo de cálculo.....	54
7.5.1	Cálculo de coeficiente de reparto	54
7.5.2	Concentración Molar de fosfato no adosado a los complejos de uranio	54
7.5.3	Cálculo del número de etapas para conseguir objetivo de extracción.....	54
7.5.4	Cálculo de actividad total de una solución.....	55
7.5.5	Pretratamiento	55
7.6	Anexos 6. Costo de Reactivos.....	56

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Composiciones de uranio, ácido fosfórico y actividad en muestras a tratar.	2
Tabla 2. Propiedades fisicoquímicas del uranio [3].	3
Tabla 3. Actividad específica de los distintos isótopos del uranio [4].	5
Tabla 4. Composición de roca fosfatada y concentración de uranio presente alrededor del mundo [5].	6
Tabla 5. Especiación de uranio presente en soluciones del tipo fosfórica y estado de oxidación del metal en estas [8].	10
Tabla 6. Actividad por litro y actividad total de muestra 330/00 a tratar con proceso DEHPA/TOPO.	22
Tabla 7. Coeficientes de reparto de réplica de extracción de uranio de proceso industrial.	22
Tabla 8. Molaridad de fosfato no adosado a complejos de uranio.	23
Tabla 9. Porcentajes relativos de las especies con uranio en la muestra a tratar promedio con molaridad de fosfato no adosado a complejos de uranio de 1,52 [M].	23
Tabla 10. Coeficiente de partición, número de etapas para conseguir 1,67 [ppm] de concentración de uranio en solución y volumen de orgánico a usar para tratar un litro de solución madre en función de razón entre fases orgánica e inorgánica. Para el tiempo de proceso se considera que cada etapa consiste en tiempos de reacción y decantación total de 14 horas.	26
Tabla 11. Coeficiente de partición para distintas razones de DEHPA y TOPO dentro de la fase orgánica en función de distintas razones entre las fases.	29
Tabla 12. Coeficiente de partición, número de etapas para conseguir 1,67 [ppm] de concentración de uranio en solución y volumen de orgánico a usar para tratar un litro de solución madre de muestras con razón de DEHPA TOPO de 8:1.	29
Tabla 13. Estimación de costos de reactivo para cada batch y costo total para tratar los 240[L] de solución inicial.	33
Tabla 14. Características generales de fuentes de desechos radiactivos. [17].	38
Tabla 15. Características generales de fuentes de desechos radiactivos (continuación). [17]	39
Tabla 16. Descripción de los tipos de desechos radiactivos [18].	40
Tabla 17. Principales compuestos de uranio y algunas de sus características [3].	41
Tabla 18. Isótopos del uranio (de ^{215}U a ^{233}U) [3].	42
Tabla 19. Isótopos del uranio (de ^{234}U a ^{242}U) [3].	44
Tabla 20. Técnicas de tratamiento de residuos radiactivos [19].	45
Tabla 21. Efecto de la extracción a partir de distintos diluyentes para DEHPA 3[M] en base clorhídrica [29].	49
Tabla 22. Composición de muestras a tratar. Datos entregados por la Comisión Chilena de Energía Nuclear.	51
Tabla 23. Resultados de réplica de extracción por solventes de proceso teórico.	51
Tabla 24. Resultados Análisis de Pretratamiento.	52
Tabla 25. Resultados de extracción por solventes con DEHPA 0,25 [M] TOPO 0,0625 [M].	52
Tabla 26. Resultados para distintas razones de DEHPA y TOPO dentro de la fase orgánica en función de distintas razones entre las fases	52

Tabla 27. Resultados de curva de tiempo de reacción de la etapa de re-extracción del uranio con los dos reactivos a analizar.	53
Tabla 28. Resultados de concentración de hierro con respecto al porcentaje de descarga del uranio.	53
Tabla 29. Costo de reactivos utilizados en el proceso de reducción de volumen de soluciones fosfóricas con contenido de uranio.	56
Tabla 30. Costo de reactivos utilizados en el proceso de reducción de volumen de soluciones fosfóricas con contenido de uranio (continuación).	57

ÍNDICE DE ILUSTRACIONES

Ilustración 1. Distribución global de recursos de uranio [4].	4
Ilustración 2. Esquema de proceso de extracción por solventes [6].	7
Ilustración 3. Diagrama de Bloques del proceso a realizar [5].	9
Ilustración 4. Cantidades relativas de especies de uranio en solución fosfórica en función de la molaridad de fosfato no adosado a estas [8].	10
Ilustración 4. Estructura organocompleja tras la reacción de extracción por solventes de UO_2^{2+} [10].	11
Ilustración 5. Representación de proceso de extracción por solventes (elaboración propia).	12
Ilustración 6. Diagrama de flujos del proceso realizado.	17
Ilustración 7. Pretratamiento de muestra del tipo fosfórica con contenido de uranio natural perteneciente a la Sección de Gestión de Desechos Radiactivos de la Comisión Chilena de Energía Nuclear.	18
Ilustración 8. Proceso de extracción por solvente. a) representa la reacción del proceso de extracción por solventes donde se incorporan a la solución del tipo fosfórica con contenido de uranio natural los reactivos orgánicos TOPO y DEHPA diluidos en keroseno. b) muestra el proceso de decantación de dicha reacción, donde la zona superior contiene el reactivo orgánico ahora con uranio y en la zona inferior se ve la solución fosfórica tratada, la cual debiese contener una menor concentración de uranio comparativamente con las condiciones iniciales.	19
Ilustración 9. Proceso de re-extracción del uranio. a) representa la reacción del proceso de re-extracción del uranio, donde se incorpora a la solución del tipo orgánica una nueva fase fosfórica con ion ferroso y se deja reaccionar a 45°C . b) muestra el proceso de decantación de dicha reacción, donde la zona superior contiene el reactivo orgánico libre de uranio y en la zona inferior se ve la nueva solución fosfórica con contenido de uranio natural.	20
Ilustración 11. El potencial normal de electrodo del par U(VI)/U(IV) y Fe(II)/Fe(III) en función de concentración molar de ácido fosfórico. [14]	30
Ilustración 12. Esquema de clasificación de los desechos radiactivos.	39
Ilustración 13. Decaimiento radiactivo del uranio-238 [3].	44
Ilustración 14. Reacción de generación de plutonio-239 [3].	45
Ilustración 15. Fenomenología de la extracción por medio de agentes quelantes [20].	47

ÍNDICE DE GRÁFICOS

Gráfico 1. Porcentaje de uranio natural dentro de la solución madre tras etapas sucesivas en la réplica del proceso DEHPA/TOPO (sin duplicado).	21
Gráfico 2. Porcentaje de extracción de uranio con o sin Pretratamiento de la muestra.	24
Gráfico 4. Porcentaje de extracción por fase acuosa de mezcla sinérgica de DEHPA 0,25[M] y TOPO 0,0625 [M] en función de la razón de fases orgánica e inorgánica.	26
Gráfico 5. Proporción de DEHPA y TOPO dentro de la componente orgánica en función de distintas razones entre fases orgánica e inorgánica. No se realizó duplicado de dicha experiencia.	28
Gráfico 6. Curva cinética de reacción de la etapa de re-extracción del uranio con los dos reactivos a analizar.	30
Gráfico 7. Concentración de hierro con respecto al porcentaje de descarga del uranio (sin duplicados).	31
Gráfico 7. Concentración de uranio natural en fase inorgánica tras serie de etapas sucesivas de extracción por solvente con proceso DEHPA/TOPO [5].	51

1 INTRODUCCIÓN

1.1 MOTIVACIÓN Y PROBLEMÁTICA

A consecuencia de distintas actividades, principalmente ligadas al área de la investigación, existen residuos líquidos con bajo contenido de uranio natural. El uranio es un elemento radiactivo, por lo cual surge la necesidad de establecer procesos donde se pueda abatir estos desechos y disminuir su volumen.

La Comisión Chilena de Energía Nuclear (CCHEN) es el organismo nacional encargado del tratamiento de este tipo de desechos. Debido a su bajo contenido en uranio, estos líquidos son considerados como “residuo radiactivo de muy baja actividad”. Ver Anexos 1 para mayores detalles sobre desechos radiactivos.

La CCHEN cuenta con soluciones acuosas y orgánicas con contenido de uranio natural para su disposición final. En particular, se cuenta con las siguientes soluciones inorgánicas con presencia de uranio natural:

- Fosfóricas
- Nítricas
- Sulfúricas
- Clorhídricas
- Y mezclas de las anteriores.

En este proyecto se busca establecer una metodología para la reducción de volumen de soluciones líquidas en medio fosfórico que contengan uranio natural pertenecientes a la Sección de Gestión de Desechos Radiactivos de la CCHEN, con el fin de que esta nueva solución se encuentre en condiciones óptimas para nuevos procesos que concluyan con la disposición final de un sólido con uranio. Por otro lado, se debe asegurar que la solución madre ya tratada contenga una concentración del radioisótopo lo suficientemente baja para poder disponer de ésta como residuo industrial. Esta concentración viene dada por el “límite derivado de vaciado para desechos líquidos” (LDVL) que consiste en la máxima concentración de radioisótopos tales que no superen un límite de actividad¹ específico. Para el caso del uranio natural, esta cifra es aproximadamente 5.000 [Bq]. [1]

Para la realización de este proyecto, se cuenta con una lista de soluciones del tipo fosfórica con contenido de uranio natural a tratar a nivel de laboratorio, representadas en la Tabla 1.

¹ Se define como actividad radiactiva a la tasa de desintegración de núcleos de un elemento radiactivo por unidad de tiempo. Su unidad de medida en el sistema internacional es el becquerel [Bq] que corresponde a una desintegración nuclear por segundo.

Tabla 1. Composiciones de uranio, ácido fosfórico y actividad en muestras a tratar.

Identificación de la muestra	Uranio total $\left[\frac{\text{g}}{\text{l}}\right]$	PO₄ $\left[\frac{\text{g}}{\text{l}}\right]$	Volumen de la muestra a tratar [l]	Actividad de la muestra a tratar [Bq]
305/93-RC	0,208	285	60	324.480
302/94-RC	0,455	221	60	709.800
330/00	3,110	301	60	4.851.600
331/00	1,830	386	60	2.854.800
	$\bar{X}=1,401$		240	8.740.680

Adicionando a esto, es importante la optimización de reactivos principalmente orgánicos, debido a su alto costo y complejidad de tratamiento en el caso de que éstos contuviesen uranio. Se debe obtener un sistema aplicable y replicable dentro de las dependencias de la CCHEN, analizando el costo que se requiere para la realización de éste.

1.2 ANTECEDENTES GENERALES

1.2.1 Uranio: El elemento de interés

El uranio es un elemento químico metálico perteneciente a los actínidos que es la base para los diversos programas de energía atómica a nivel internacional por ser un material altamente fisible o fisionable, dependiendo del tipo de isótopo de éste. [2]

El uranio descubierto el año 1789 por el científico alemán Martin Heinrich Klaporth en forma de óxido y es nombrado en honor al planeta Urano. En 1841, el científico francés Eugene-Melchior Pelligot pudo aislar por primera vez el metal a partir del polvo negro descubierto por el alemán. [2]

En la Tabla 2 se presentan las principales propiedades fisicoquímicas del uranio. [3]

Tabla 2. Propiedades fisicoquímicas del uranio [3].

Número atómico	92
Configuración electrónica	[Rn]5f ³ 6d ¹ 7s ²
Masa atómica $\left[\frac{\text{g}}{\text{mol}}\right]$	238,03
Densidad $\left[\frac{\text{g}}{\text{ml}}\right]$	19,07
Punto de fusión [K]	1.405,5
Punto de ebullición [K]	4.018
Estado de oxidación	3,4,5,6
Electronegatividad	1,7
Radio covalente [pm]	142
Radio iónico [pm]	97(IV) y 80(VI)
Primer potencial de ionización $\left[\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}\right]$	12,6

El uranio no es un elemento comúnmente encontrado en la corteza terrestre. Se estima que alcanza un $7 \cdot 10^{-8}$ a $8 \cdot 10^{-8}$ %, además de presentarse en trazas en aguas dulces y saladas. A pesar del bajo porcentaje, este elemento es más abundante que el oro, platino, plata, bismuto, mercurio, cadmio y antimonio. [3]

El uranio está distribuido alrededor de toda la superficie planetaria, pero su capacidad de generar soluciones con diversos elementos hace que su concentración se encuentre canalizada en ciertas zonas. Actualmente, la Organización para la Cooperación y el Desarrollo Económico (OECD) en conjunto con el Organismo Internacional de Energía Atómica (IAEA) han establecido un mapa de donde se tienen yacimientos con concentración apreciable de Uranio, mostrados en la Ilustración 1. [4]

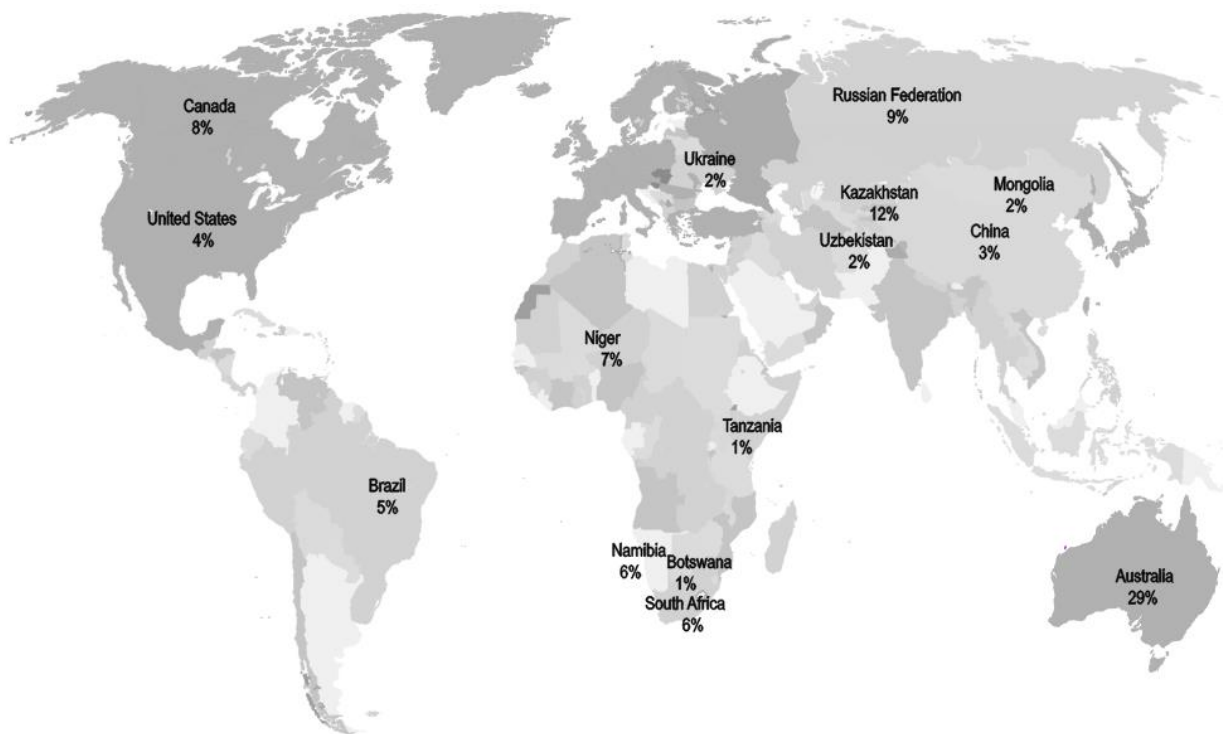


Ilustración 1. Distribución global de recursos de uranio [4].

Del mismo modo, existe una amplia gama de tipos de compuestos de uranio distribuidos alrededor de la corteza terrestre, lo que hace que la extracción de este elemento varíe con la ubicación en donde se realicen las faenas. En general, es encontrado en forma de óxido, sulfato, fosfato, vanadato, arsenato, carbonato o silicato. La Tabla 17 de Anexos 2, muestra los principales compuestos de uranio y algunas de sus características.

Adicionalmente, es importante mencionar otros compuestos de uranio que juegan un papel fundamental en la industria nuclear, como por ejemplo, el Diuranato de amonio ($\text{ADU} = (\text{NH}_4)_2\text{U}_2\text{O}_7$) y el Uranil tricarbonato de amonio ($\text{AUC} = (\text{NH}_4)_4\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3$). Estos compuestos son utilizados en instalaciones de enriquecimiento de uranio. La ventaja de usar este tipo de compuestos radica en que ambos producen UO_3 cuando se calcinan y los subproductos, CO_2 y NH_4 , pueden ser reciclados. En la literatura, ADU y AUC son componentes del conocido “yellow cake”, óxido de uranio concentrado utilizado en la generación de combustible nuclear. [3]

1.2.1.1 Propiedades nucleares del uranio

Como todo elemento químico, el uranio presenta una serie de isótopos. Estos son de vital importancia debido a los distintos usos de cada uno de éstos.

Hay 25 isótopos conocidos de uranio, que van desde el uranio-217 hasta el uranio-241. Sin embargo, solamente tres se producen de forma natural en la corteza terrestre: El uranio-238 (^{238}U), uranio-235 (^{235}U) y uranio-234 (^{234}U) y con una abundancia de 99,274%, 0,7204 %, y 0,00548%, respectivamente. En la Tabla 18 y Tabla 19 de Anexos 2 se presentan las principales características de los isótopos del uranio. [4]

En particular, el ^{238}U , es el isótopo más abundante de dicho elemento. Es un emisor de radiación alfa en estado natural y tiene una vida media sobre los 4 mil millones de años, el decaimiento radiactivo de dicho isótopo se puede ver en la Ilustración 13 de Anexos 2. El ^{238}U es un elemento fisionable, es decir, necesita capturar un neutrón para poder generar un elemento capaz de generar una fisión nuclear espontánea. En este caso, el ^{238}U al captar un neutrón y posterior a dos decaimientos beta sucesivos se convierte en la especie fisible Pu-239 como se aprecia en la Ilustración 14 de Anexos 2. [3]

En cuanto a la actividad radiactiva específica, definida como actividad por unidad de masa, el uranio tiene distintos valores de acuerdo al radioisótopo que se tenga, como se ve en la Tabla 3. [4]

Tabla 3. Actividad específica de los distintos isótopos del uranio [4].

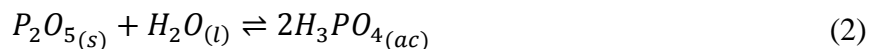
Isótopo de uranio	Actividad específica [Bq/g]
U-230	$1,011 \cdot 10^{15}$
U-232	$7,935 \cdot 10^{11}$
U-233	$3,589 \cdot 10^8$
U-234	$2,317 \cdot 10^8$
U-235	$8,014 \cdot 10^4$
U-236	$2,399 \cdot 10^6$
U-238	$1,245 \cdot 10^4$

Dado que el uranio se compone principalmente de ^{238}U , se considerará que el uranio natural posee una actividad específica de $1,245 \cdot 10^4 \left[\frac{\text{Bq}}{\text{g}} \right]$, por lo tanto, se puede calcular la actividad radiactiva, A [Bq], de una solución de volumen V_s [L] con una concentración $C_U \left[\frac{\text{g}}{\text{L}} \right]$ de uranio a partir de la ecuación (1):

$$A \text{ [Bq]} = 1,245 \cdot 10^4 \cdot C_U \cdot V_s \quad (1)$$

1.2.2 Recuperación de uranio en soluciones del tipo fosfórica.

Para comprender el proceso de recuperación de uranio en solución, es útil mencionar y comparar las principales operaciones utilizadas a nivel industrial para la extracción de residuos radiactivos en soluciones acuosas (ver Tabla 20 de Anexos 2). En particular, existen una serie de procesos asociados a la extracción del uranio desde los minerales con alto contenido de fosfato (P_2O_5). Considerando que este proceso es realizado en condiciones acuosas, la reacción (2) relaciona el contenido de roca fosfato con la concentración de ácido fosfórico en solución. [5]



La composición de la roca fosfatada con contenido de uranio natural varía respecto a la locación de donde se extrae. La Tabla 4 muestra la composición de la roca fosfatada con contenido de uranio natural en distintos puntos en donde se realiza su extracción y posterior tratamiento.

Tabla 4. Composición de roca fosfatada y concentración de uranio presente alrededor del mundo [5].

	$P_2O_5 \left[\% \frac{W}{W} \right]$	Uranio total $\left[\frac{ug}{l} \right]$
Estados Unidos	30	0,165
Taiwán	30	0,067
Irak	29	0,083
Siria	30	0,06

En cuanto a la técnica utilizada para la obtención de uranio natural, es la extracción por solvente el método de mayor uso a nivel industrial debido a su facilidad de operación, la posibilidad de reutilización de los reactivos participantes y alta selectividad de extracción del elemento radiactivo [5]. En base a este argumento, y considerando además a la disponibilidad de equipos en las dependencias de la Comisión Chilena de Energía Nuclear (CCHEN), se ha decidido trabajar con esta técnica para la reducción de volumen de soluciones del tipo fosfóricas con contenido de uranio natural.

1.2.3 Extracción por Solventes

La extracción por solventes (SX) es un proceso fisicoquímico de separación en donde una especie soluble en cierta fase líquida es transferida a una segunda fase, con la purificación de la primera y la concentración de la especie en la segunda. Por lo general, las fases que se ponen en contacto son de dos tipos, una primera portadora de la sustancia disuelta que esencialmente es una fase acuosa, y otra fase de naturaleza orgánica que se encarga de extraer esta sustancia, destacando que éstas son completamente inmiscibles entre sí. [6]

Esta técnica data del año 1842 con la extracción de nitrato de uranio de una solución de mineral de “pitchblenda” con éter etílico como solvente orgánico. La primera operación industrial de SX fue en año 1942 en el Proyecto Manhattan para la extracción de uranio como combustible nuclear de fines bélicos. [6]

En un sistema hidrometalúrgico, la extracción por solvente busca cumplir con al menos uno de estos tres objetivos

- 1.- Separación y purificación del metal de interés de las impurezas que los acompaña.
- 2.- Concentración de metales disueltos, para la reducción de volúmenes a procesar, y con esto reducir los costos asociados a los procesos posteriores.
- 3.- Transferencia de los metales disueltos a una nueva fase acuosa con el fin de simplificar el proceso siguiente.

Para el caso en estudio, la extracción mediante solventes del tipo orgánico es un proceso químico en el cual las especies metálicas presentes dentro de la fase acuosa, en este caso uranio, reaccionan con un reactivo orgánico, formando un complejo del tipo organometálico, consiguiendo que el metal abandone la fase acuosa y forme parte de la fase orgánica. Es importante destacar que estas reacciones son reversibles, por lo tanto, para poder reutilizar el reactivo orgánico, se realiza un proceso de re-extracción o descarga del reactivo orgánico que consiste en la reacción química

inversa con el fin de regenerar la capacidad extractiva del reactivo orgánico. Se puede ver este proceso en la Ilustración 2.

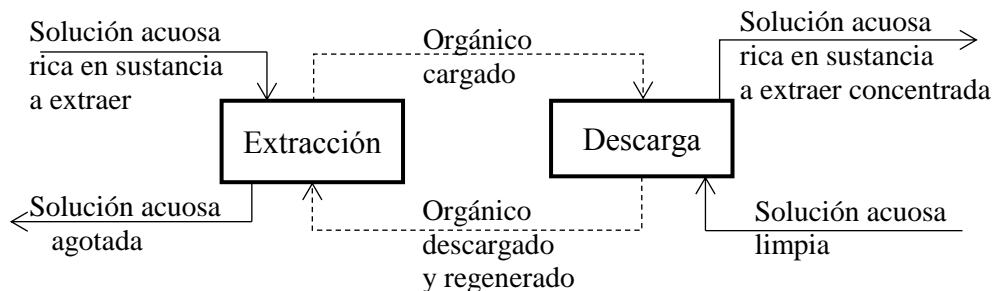


Ilustración 2. Esquema de proceso de extracción por solventes [6].

A nivel de operación, se aplica a tres tipos de procesos:

- Recuperación selectiva de un metal a partir de una solución de lixiviación.
- Separación conjunta de varios metales por similitud en sus propiedades químicas como, por ejemplo, el sistema V/U/Ti o Cu/Ni/Co, entre otros.
- La purificación de soluciones, por ejemplos aquellas contaminadas con arsénico o hierro.

Para poder realizar una extracción por solventes es importante determinar y comprender el mecanismo de acción de los distintos componentes que forman el sistema. De acuerdo a las características químicas del proceso, se debe tener en cuenta que el proceso cuenta con las siguientes componentes fundamentales:

- El compuesto o complejo a extraer.
- La matriz acuosa en donde el compuesto se encuentra inmerso.
- El reactivo utilizado para extraer dicho compuesto, denominado como extractante.
- El disolvente del extractante.

En Anexos 3 se encuentra una descripción de los criterios de elección de reactivo-disolvente (conocido como fase orgánica) a partir de la fase inorgánica en donde se extraerá el componente de interés.

La extracción de cierta sustancia se mide a partir del coeficiente de partición, D . Este representa, para condiciones fijas de temperatura y presión, las razones entre la concentración de la sustancia extraída en la fase orgánica versus la concentración de ésta en la solución acuosa ya tratada de acuerdo a la ecuación (3):

$$D = \frac{C_{e_{org}}}{C_{e_{ac}}} \quad (3)$$

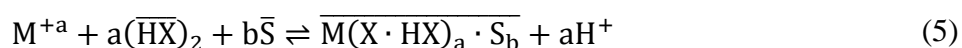
donde $C_{e_{org}}$ representa la concentración de la especie e en la fase orgánica y $C_{e_{ac}}$ es la concentración de la especie e en la fase acuosa tras el proceso.

De la misma forma, se define el coeficiente de descarga, D' como la razón entre la concentración de la fase acuosa versus la concentración en la fase orgánica tras la reacción de descarga, como se ve en la ecuación (4):

$$D' = \frac{C_{e_{ac}}}{C_{e_{org}}} \quad (4)$$

Es importante destacar que, a mayor coeficiente de reparto, mejor será la extracción por solventes, decreciendo a medida que el sistema aumenta su temperatura.

Por otro lado, es relevante definir el término de sinergia en la mezcla de reactivos. Una mezcla de dos o más reactivos se define como sinérgica cuando el comportamiento extractivo de cierta sustancia es mayor en comparación con el uso de solo uno de los reactivos participantes. La química de estas mezclas trata generalmente de la reacción (5):



donde M representa el metal a extraer con carga a , HX y S corresponde a los dos reactivos que participan en la reacción, a y b son coeficientes estequiométricos. La cinética de reacción dependerá de cada uno de los reactivos a participar y deberá ser analizada para así determinar el efecto sinérgico.

1.2.3.1 Extracción por solventes del uranio

En el caso del uranio, existe una vasta lista de reactivos utilizados para la extracción por solvente. Dependiendo del estado de oxidación en que se encuentra este metal será la elección de éstos.

- **Ácidos orgánicos [7]:** De acuerdo al estado de oxidación del uranio, se han desarrollado procesos de extracción por solvente de diversos ácidos orgánicos:
 - **OPPA (ácido octil pirofosfórico):** Extracción de U^{4+} . Se utiliza ácido pirofosfórico 3% v/v disuelto en keroseno y para la re-extracción ácido fluorhídrico, resultando Tetrafluoruro de uranio impuro.
 - **OPAP (ácido octilfenil fosfórico):** Extracción de U^{4+} . Se utiliza una mezcla de ácido mono-octilfenil fosfórico y ácido di-octilfenil fosfórico 0,3 [M] en keroseno, y para la re-extracción, ácido fosfórico al 40% v/v. Se produce una solución de uranio concentrada.
 - **DEHPA-TOPO (ácido dietilhexil fosfórico-óxido de trioctilfosfina):** Extracción de U^{6+} . Se utiliza una mezcla sinérgica de ácido dietilhexil fosfórico 0,5 [M] y óxido de trioctilfosfina 0,125 [M] en keroseno alifático. Para la re-extracción se usa ácido fosfórico al 30% v/v con agente reductor y se obtiene una solución de uranio concentrada.
- **Aniones (Formadores de par iónico):** Este tipo de solventes solamente se utiliza para extraer uranio tetravalente (U^{4+}). El principal es el compuesto *trillaurylamine* (TDDA), una amina terciaria. [7]
- **Neutros:** Los solventes neutros se han utilizado de manera exitosa para la extracción por solvente en medios con ácido nítrico. La razón para la utilización de estos reactivos se basa en que el uso de solventes iónicos podría dificultar el proceso de extracción. Estos reactivos se usan, además, para la extracción por solvente de las “tierras raras” y se ha demostrado que el

ácido resultante del proceso de extracción puede ser utilizado de manera efectiva como fertilizante. Se utilizan reactivos como fosfatos, fosfinatos, fosfitas y óxidos de fosfatos y, en particular, el tributil fosfato (TBT) se ha usado como solvente eficiente. [7]

Para poder realizar el procedimiento experimental, se decidió trabajar con la técnica de extracción por solventes utilizando ácidos orgánicos. En particular, se decidió trabajar con la mezcla sinérgica de ácido dietilhexil fosfórico (DEHPA) y óxido de trioctilfosfina (TOPO).

1.2.3.1.1 Procedimiento Experimental Teórico

En la Ilustración 3, se puede ver el diagrama de bloques asociado al proceso en la cual se inspirará el desarrollo experimental de este trabajo [5].

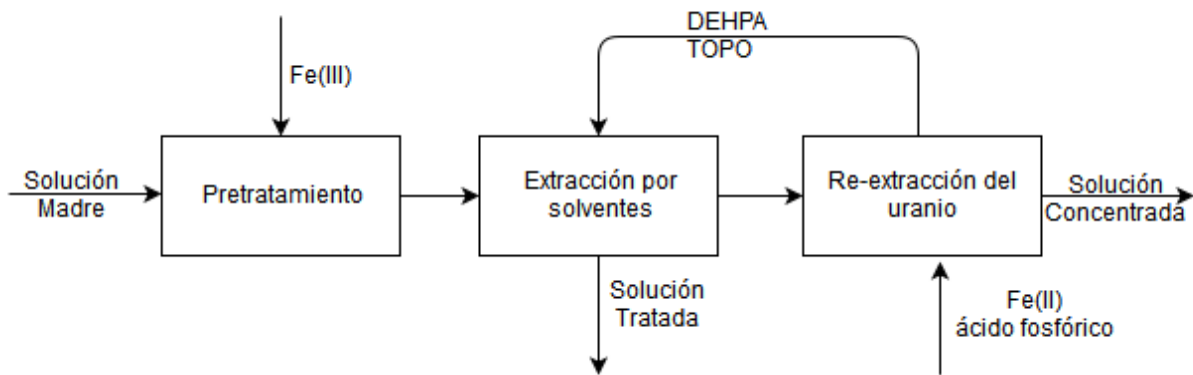
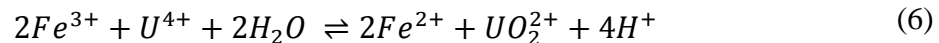


Ilustración 3. Diagrama de Bloques del proceso a realizar [5].

A continuación, se describirán las etapas presentes en este proceso.

1.- Pretratamiento: El objetivo de esta etapa es, en el caso de existir, oxidar el U^{4+} presente en la mezcla. Para esto se cumple la reacción (6):

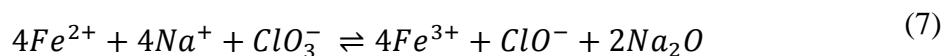


Para poder llevar a cabo esta reacción, se necesita contar con ión férrico, el cual cataliza la reacción de oxidación del uranio.

En el caso de no contar con Fe^{3+} , una posibilidad es contar con los siguientes reactivos:

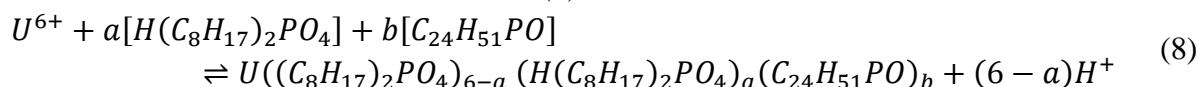
- Clorato de sodio 1 [M] ($NaClO_3$).
- Ion Ferroso (presente en reactivos como Fe_3O_2 y S_2Fe).

El clorato de sodio oxida el ion ferroso a ion férrico mediante (7):



A nivel operacional, se trabaja con $NaClO_3$ 1 [M] a una temperatura de reacción de $50^\circ C$ [5]. Posteriormente, se debe enfriar al rango de $25-40^\circ C$ previo al proceso de extracción por solventes.

2.- Extracción por solventes: Proceso en el cual se hacen interactúan dos mezclas inmiscibles: una fase orgánica la cual tiene una alta solubilidad con el metal de interés a extraer, y la solución acuosa que se debe tratar para reducir su contenido metálico. Para el caso del uranio, la extracción por solvente se realiza con una fase orgánica que contiene 0,5 [M] de DEHPA ($H(C_8H_{17})_2PO_4$) y 0,125 [M] de TOPO ($C_{24}H_{51}PO$) disuelto en keroseno alifático ($C_{12}H_{16}$). Se recomienda que la concentración de ácido fosfórico al interior de la fase acuosa sea de 4 a 6 [M]. La reacción general asociada con la extracción es la mostrada en (8):



Donde a y b corresponden a los coeficientes estequiométricos del DEHPA y TOPO respectivamente. Con el fin de simplificar el entendimiento, a partir de las siguientes ecuaciones, será denominado HL a $H(C_8H_{17})_2PO_4$ y TOPO a ($C_{24}H_{51}PO$).

De acuerdo a la molaridad del ácido fosfórico, se puede ver, en la Ilustración 4, el diagrama de distribución de las especies complejas con presencia de uranio en solución [8].

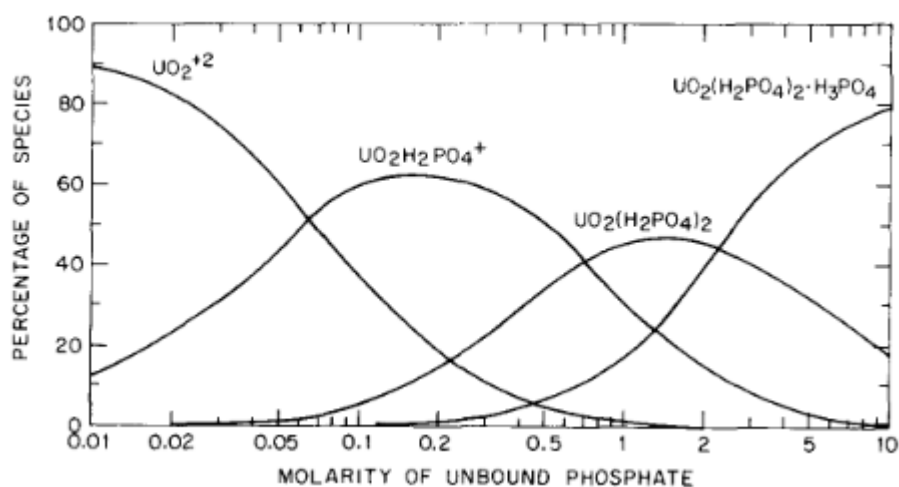


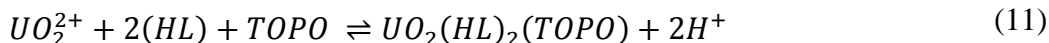
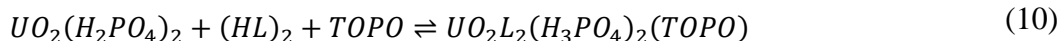
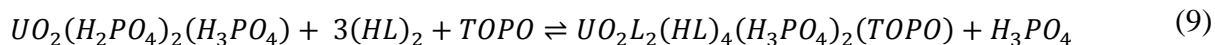
Ilustración 4. Cantidades relativas de especies de uranio en solución fosfórica en función de la molaridad de fosfato no adosado a estas [8].

En donde se pueden distinguir las especies representadas en la Tabla 5.

Tabla 5. Especiación de uranio presente en soluciones del tipo fosfórica y estado de oxidación del metal en estas [8].

Especie	Estado de oxidación del uranio
$UO_2H_2PO_4^+$	+4
$UO_2(H_2PO_4)_2H_3PO_4$	+6
$UO_2(H_2PO_4)_2$	+6
UO_2^{2+}	+6

Dicho esto, las posibles reacciones de extracción por solventes son las mostradas en las ecuaciones (9), (10) y (11) [9]:



La estructura organocompleja formada por la reacción (11) se puede ver en la Ilustración 5 [10].

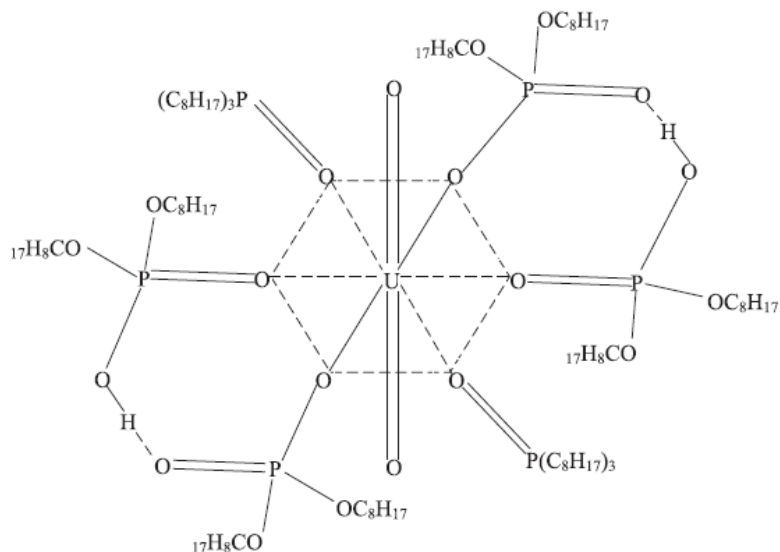
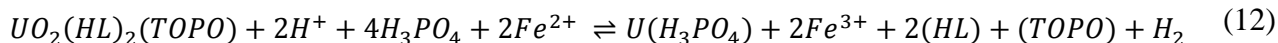


Ilustración 5. Estructura organocompleja tras la reacción de extracción por solventes de UO_2^{2+} [10].

3.- Re-extracción: Para recuperar la fase orgánica, se debe reducir el uranio. Para esto, se utiliza a 50°C una solución de 15 [g/l] de Fe^{2+} con alto contenido de ácido fosfórico, utilizando para esto una porción de acero. Sin embargo, debido a la presencia de oxígeno dentro de éste se recomienda saturar la solución burbujeando O_2 a la solución considerando la alta solubilidad que tiene el gas en el solvente. En este punto, se recomienda que el ácido fosfórico presente una molaridad entre 7 a 10 [M] para mejorar la cinética y así reducir la cantidad de hierro requerida para el proceso. Se le relaciona a este proceso la reacción (12):



Posteriormente, se puede realizar la segunda extracción a una temperatura de 25-35°C, 0,3 [M] de DEHPA y 0,075[M] de TOPO.

1.2.3.1.2 Balance de masa del proceso de extracción por solventes

Se presenta en la Ilustración 6, el balance de masa correspondiente al proceso de extracción por solventes utilizando una mezcla de DEHPA y TOPO.

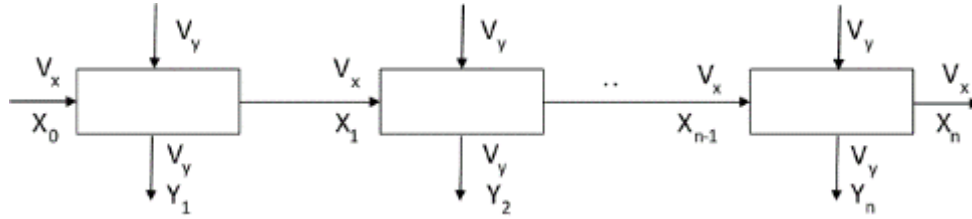


Ilustración 6. Representación de proceso de extracción por solventes (elaboración propia).

donde X_n simboliza el contenido de uranio natural en la fase acuosa en la etapa n. Y_n , a su vez, representa el contenido de uranio natural en la etapa n. V_x y V_y muestran los volúmenes de la fase inorgánica y orgánica respectivamente.

Para el desarrollo de esta tesis, se consideraron los siguientes supuestos:

- El coeficiente de partición es una función del volumen de la fase orgánica e inorgánica.
- El sistema recibe alimentación fresca de fase orgánica en cada etapa.
- Temperatura constante.
- Estado estacionario.

Para el primer ciclo, el balance de masa del uranio es:

$$V_x * X_0 + V_y * 0 = V_x * X_1 + V_y * Y_1 \quad (13)$$

$$Y_1 = \frac{V_x}{V_y} * (X_0 - X_1) \quad (14)$$

Además, de la ecuación (3) se tiene que:

$$D = \frac{Y_1}{X_1} \quad (15)$$

$$\frac{Y_1}{X_1} = D = \frac{V_x}{V_y} * \frac{X_0}{X_1} - \frac{V_x}{V_y} \quad (16)$$

$$X_1 = \frac{X_0}{\frac{V_y}{V_x} * D + 1} \quad (17)$$

Por inducción, se puede probar que para n etapas sucesivas:

$$X_n = \frac{X_0}{\left(\frac{V_y}{V_x} * D + 1\right)^n} \quad (18)$$

Finalmente, desarrollando la ecuación (18), el número de etapas teóricas para conseguir una concentración determinada está dada por la ecuación (19):

$$n = \frac{\log(X_0) - \log(X_n)}{\log\left(\frac{V_y}{V_x} * D + 1\right)} \quad (19)$$

1.3 OBJETIVOS

1.3.1 Objetivo General

Establecer un método aplicable de reducción de volumen de soluciones del tipo fosfórica que contengan uranio natural a partir de la operación de extracción por solventes pertenecientes a la Comisión Chilena de Energía Nuclear.

1.3.2 Objetivos Específicos

- Estudiar de manera teórica y práctica el proceso de extracción por solvente a nivel de laboratorio.
- Determinar, a partir de la disponibilidad y características de la solución a tratar, los factores que afectan la eficiencia del proceso.
- Replicar un método de extracción por solventes de uranio en solución adecuado para las soluciones fosfóricas con contenido de uranio natural que pertenezcan a la CCHEN.
- Optimizar desde el punto de vista del menor volumen de reactivos del tipo orgánico el proceso global.
- Conseguir una disminución de volumen apreciable de las soluciones fosfóricas con contenido de uranio natural.
- Determinar el valor de los reactivos a utilizar en el proceso de reducción de volumen de soluciones fosfóricas con contenido de uranio natural pertenecientes a la CCHEN.

2 METODOLOGÍA

2.1 MATERIALES

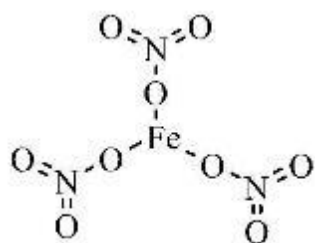
2.1.1 Instrumentos de laboratorio:

- Decantador de laboratorio: Se utilizaron decantadores de 100 [mL], 500 [mL] y 2 [L] para la realización de las distintas extracciones por solvente.
- Agitador Magnético: Se utilizaron agitadores magnéticos a una velocidad de 500 [rpm] para promover un buen contacto entre las fases
- Vasos precipitados de distintos tamaños.
- Pipetas de distintos tamaños.

2.1.2 Reactivos a utilizar

Para poder cumplir con las reacciones mencionadas en 1.2.3.1.1., es necesario contar con una serie de reactivos. De acuerdo a la disponibilidad dentro de la Comisión Chilena de Energía Nuclear, se usaron reactivos distintos que en su contenido tuviesen los iones o componentes necesarios para obtener las reacciones químicas mencionadas. A continuación, se enumeran los distintos compuestos utilizados en el desarrollo del trabajo experimental de esta tesis.

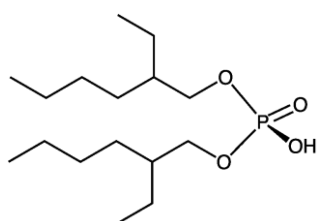
- Reactivo usado para el pretratamiento: Nitrato de hierro en agua.



Fórmula Química	Fe(NO ₃) ₃
Peso Molecular	241,86 [g/mol]
Densidad	1,68 [g/ml]
Punto de Fusión	47,2 [°C]
Punto de Ebullición	125 [°C]
Solubilidad	Agua

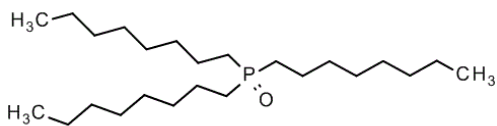
- Reactivos para la extracción por solvente: DEHPA y TOPO en keroseno.

- DEHPA



Fórmula Química	H(C ₈ H ₁₇) ₂ PO ₄
Peso Molecular	322,43 [g/mol]
Densidad	0,9758 [g/ml]
Punto de Fusión	-50 [°C]
Punto de Ebullición	393 [°C]
Solubilidad	Compuestos Orgánicos

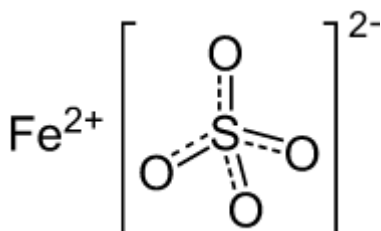
○ TOPO



Fórmula Química	C ₂₄ H ₅₁ OP
Peso Molecular	386,64 [g/mol]
Densidad	0,858 [g/ml]
Punto de Fusión	50 [°C]
Punto de Ebullición	411,2 [°C]
Solubilidad	Compuestos Orgánicos

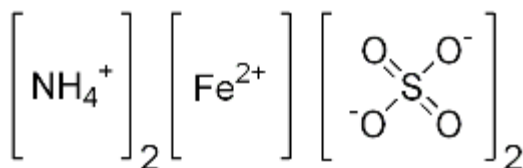
- Reactivos para la re-extracción del uranio: Sulfato de hierro (II) / sulfato de hierro (II) y amonio diluidos en ácido fosfórico.

○ Sulfato de hierro (II)



Fórmula Química	FeSO ₄
Peso Molecular	151,92 [g/mol]
Densidad	1,898 [g/ml]
Punto de Fusión	57 [°C]
Punto de Ebullición	90 [°C]
Solubilidad	Agua

○ Sulfato de hierro (II) y amonio



Fórmula Química	Fe(NH ₄) ₂ (SO ₄) ₂
Peso Molecular	284,05 [g/mol]
Densidad	1,86 [g/ml]
Punto de Fusión	110[°C]
Punto de Ebullición	-----
Solubilidad	Agua

2.2 SEGURIDAD EN EL LABORATORIO

Para el correcto desarrollo de la experiencia dentro de las instalaciones de la Comisión Chilena de Energía Nuclear, se debió seguir una serie de normas relativas a la seguridad al interior de las instalaciones de ésta, además de las tradicionales de todo trabajador ocupacionalmente expuesto a radiaciones ionizantes del país, como aquéllas que cubren el Programa de Protección Radiológica, indicadas en la reglamentación nuclear nacional mediante el cual cada operador de material radiactivo debe contar con autorización de operador y ser controlado tanto por dosimetría interna, mediante muestras de sangre y orina, y externa y el uso de dosímetro a cuerpo y manos.

En la Sección de Gestión de Desechos Radiactivos (SEGEDRA), área donde se realiza este estudio, se debió tener en cuenta las siguientes medidas de seguridad:

- 1.- Uso de equipo de dosimetría dentro de laboratorios de estudios: Al momento de ingresar a zonas en donde exista o pudiese existir elementos radiactivos se debe contar con el control dosimétrico con el fin de cuantificar la radiación que pueda impactar en el cuerpo. Para el caso de estos estudios, se cuenta con dos tipos de dosímetros: Un dosímetro personal externo que

debe ser portado en la zona torácica sobre la vestimenta utilizada, y un dosímetro en forma de anillo que debe usarse en contacto directo con los dedos.

- 2.- Vestimenta adecuada para el trabajo al interior del área de trabajo: De la misma forma como se debe contar con el equipo dosimétrico, para poder ingresar al laboratorio se debe vestir de pantalón largo, zapatillas que impidan el contacto con alguna superficie o reactivo del sector donde se trabaje, cotona de laboratorio y el uso de elementos de protección personal como antiparras, mascarillas y guantes.

2.3 MÉTODOS

En la Ilustración 7 se puede ver el diagrama de flujos asociado al proceso experimental.

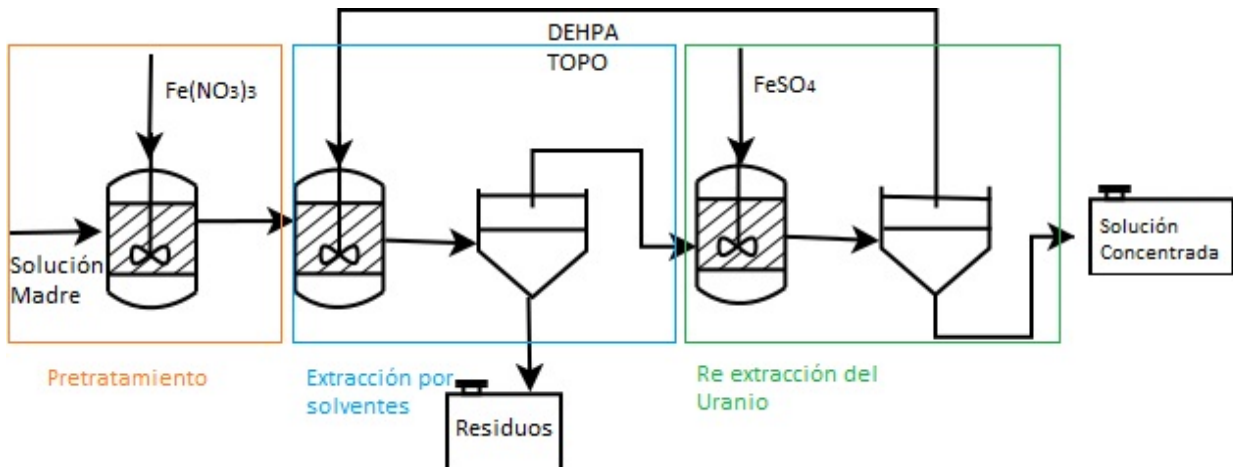


Ilustración 7. Diagrama de flujos del proceso realizado.

Aquí, se realizará una descripción de cada una de las etapas y de su objetivo en el proceso. Es importante destacar que parte de los procedimientos fueron realizados con duplicados, con el fin de hacer que éstos tengan validez estadística.

1.- Pretratamiento:

- i) Se prepara solución de nitrato férrico 0,5 [M].
- ii) Considerando una masa arbitraria de U^{4+} presente en las muestras a tratar se determina el volumen de solución a utilizar (ver Ejemplo de cálculo en Anexos 5).
- iii) Tiempo de reacción: 30 [min].
- iv) Temperatura: Temperatura ambiente.
- v) Finalmente, la solución se deja reposar por 15 minutos.



Ilustración 8. Pretratamiento de muestra del tipo fosfórica con contenido de uranio natural perteneciente a la Sección de Gestión de Desechos Radiactivos de la Comisión Chilena de Energía Nuclear.

2.- Extracción por solvente:

a) Variables:

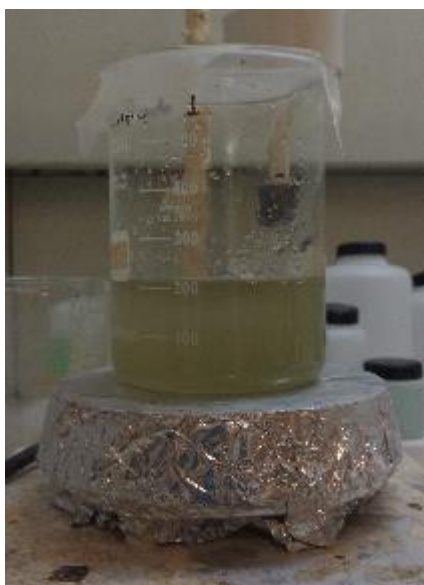
- i) Preparación de solución orgánica de DEHPA y TOPO en solvente orgánico, de acuerdo a la molaridad determinada para la realización de pruebas.
- ii) Proporción entre la fase orgánica (TOPO+DEHPA) y la fase acuosa. A esta relación se le denomina O/A.

b) Condiciones de operación:

- i) Temperatura del proceso: 25 [°C].
- ii) Tiempo de reacción: 2 [h].
- iii) Tiempo de decantación: 12 [h].

c) Proceso de extracción por solvente:

- i) Se deja reaccionar los reactivos con agitación de 500 [rpm].
- ii) En un decantador de al menos el doble del volumen de la solución a tratar, se incorpora la solución.
- iii) Agitar dentro del decantador por 5 minutos, abriendo la tapa inferior con el fin de evitar presión producto de los gases provocados en la reacción.
- iv) Disponer del decantador de forma vertical, y dejar que este repose.
- v) Tras esto, separar fase orgánica de la inorgánica, en donde la primera se envía al proceso de re-extracción y la segunda se dispondrá como residuo en el caso de poseer una concentración de uranio menor a la concentración establecida.



a) Reacción en proceso de extracción por solventes.



b) Decantación en proceso de extracción por solventes.

Ilustración 9. Proceso de extracción por solvente. a) representa la reacción del proceso de extracción por solventes donde se incorporan a la solución del tipo fosfórica con contenido de uranio natural los reactivos orgánicos TOPO y DEHPA diluidos en keroseno. b) muestra el proceso de decantación de dicha reacción, donde la zona superior contiene el reactivo orgánico ahora con uranio y en la zona inferior se ve la solución fosfórica tratada, la cual debiese contener una menor concentración de uranio comparativamente con las condiciones iniciales.

3.- Re-extracción del uranio:

a) Variables de operación:

- i) Se tienen dos reactivos con Fe^{2+} , mencionados en el punto 2.1.1.
- ii) Preparación de fase acuosa con 7[M], H_3PO_4 H_2O y el reactivo de Fe^{+2} seleccionado.
- iii) Establecer la razón O/A para la realización de la re-extracción del uranio.
- iv) Tiempo de reacción: Determinar el óptimo a partir de la capacidad de descarga del uranio de la fase orgánica.

b) Condiciones de operación:

- i) Temperatura del proceso: 40- 50 [°C].
- ii) Tiempo de decantación: 15 [min].

c) Proceso de re-extracción de uranio:

- i) Se deja reaccionar los reactivos con agitación de 500 [rpm] a la temperatura mencionada.
- ii) En un decantador de al menos el doble del volumen de la solución a tratar, se incorpora la solución.
- iii) Disponer del embudo de decantación de forma vertical, y dejar que este repose.

- iv) Tras esto, separar fase orgánica de la inorgánica, en donde la primera se puede utilizar nuevamente en la etapa de extracción por solvente y la segunda se envía al depósito de solución concentrada.



a) Reacción en proceso de re-extracción de uranio.



b) Decantación en proceso de re-extracción de uranio.

Ilustración 10. Proceso de re-extracción del uranio. a) representa la reacción del proceso de re-extracción del uranio, donde se incorpora a la solución del tipo orgánica una nueva fase fosfórica con ion ferroso y se deja reaccionar a 45°C . b) muestra el proceso de decantación de dicha reacción, donde la zona superior contiene el reactivo orgánico libre de uranio y en la zona inferior se ve la nueva solución fosfórica con contenido de uranio natural.

3 RESULTADOS Y DISCUSIONES

En la siguiente sección se encontrarán los experimentos realizados con el fin de determinar un método efectivo para la reducción de volumen de soluciones del tipo fosfórica con contenido de uranio natural pertenecientes a la Sección de Gestión de Desechos Radiactivos de la Comisión Chilena de Energía Nuclear.

Para esto, se desarrollaron los siguientes experimentos.

- Réplica de proceso de extracción por solvente con TOPO y DEHPA (sin duplicados).
- Estudio del proceso de Pretratamiento.
- Estudio del proceso de extracción por solventes en función de la concentración de reactivos orgánicos.
- Estudio del proceso de re-extracción del uranio (sin duplicados).
- Proceso global y determinación de la base de cálculo.

3.1 RÉPLICA DE EXTRACCIÓN POR SOLVENTE DE PROCESO TEÓRICO.

Se reprodujo el proceso DEHPA-TOPO [5] ocupado a nivel industrial, utilizando la muestra 330/00. Para esto, se usó una mezcla de DEHPA 0,5[M] y TOPO 0,125 [M] en razón 1:2 con respecto a la fase acuosa. En el Gráfico 1 se aprecia el porcentaje de uranio de la solución madre al ser tratada sucesivamente con fase orgánica fresca de las características ya expuestas, mientras que en el Gráfico 7 en Anexos 4, se ve la concentración de uranio en la solución madre tratada conforme se realizan las extracciones por solvente.

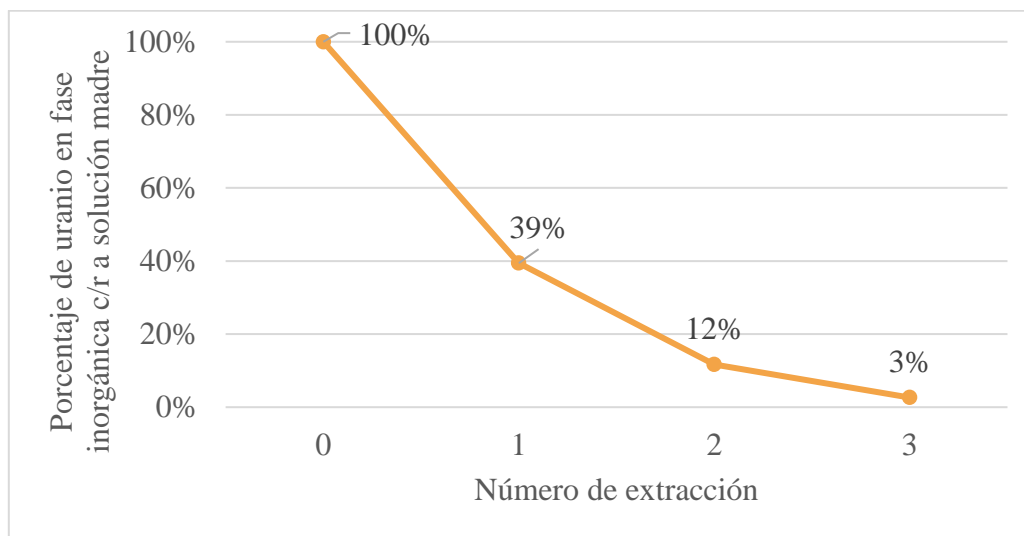


Gráfico 1. Porcentaje de uranio natural dentro de la solución madre tras etapas sucesivas en la réplica del proceso DEHPA/TOPO (sin duplicado).

Tabla 6. Actividad por litro y actividad total de muestra 330/00 a tratar con proceso DEHPA/TOPO.

Actividad por litro de muestra 330/00 tratada con proceso DEHPA/TOPO $\left[\frac{Bq}{L}\right]$	Actividad total de muestra 330/00 tratada con proceso DEHPA/TOPO [Bq]
2.527,35	151.641

Se puede ver en el Gráfico 1 que a medida que se realizan las etapas sucesivas de extracción por solvente, el porcentaje de uranio dentro de la fase acuosa disminuye, llegando a alcanzar en la tercera etapa de extracción por solventes un 3% de uranio con respecto a la solución original.

La actividad inicial de la muestra es de 17.442,45 [Bq/L]. Al evaluar la concentración final en la tercera etapa, ésta es de 203 [ppm], con una actividad por litro de solución tratada con el proceso DEHPA/TOPO de 2.527,35 [Bq/L]. Como el objetivo de este trabajo es proporcionar una técnica capaz de permitir que la solución a tratar contenga una concentración de uranio lo suficientemente baja para poder ser descargado como residuo industrial, si solamente se trataran con este método los 60 litros que se tienen de esta solución, a la tercera extracción sucesiva se tendría una actividad de 151.641 [Bq], valor superior al objetivo de descarga que es de 5.000 [Bq].

Manteniendo el mismo supuesto de 60 litros de solución a tratar por año, y considerando que este fuese el único contenido de uranio natural a descargar como residuo industrial, para conseguir la actividad máxima permitida para ser considerado de este tipo de residuos, se debe tener, al menos, una concentración de 6,7 [ppm] en solución, por lo tanto, utilizando la ecuación (19) serían necesarias al menos 7 etapas sucesivas.

$$n = \frac{\log(X_0) - \log(X_n)}{\log\left(\frac{V_y}{V_x} * D + 1\right)} \quad (19)$$

Otro punto importante a discutir es el supuesto relativo al coeficiente de reparto realizado en el balance de masa del proceso de extracción por solvente. Aquí se expresa que este valor es independiente de la concentración del metal en solución, y solo es función de la razón entre volumen de fase orgánica e inorgánica. Esto pudo ser demostrado, en parte, por los resultados obtenidos en este proceso, expresados en la Tabla 7.

Tabla 7. Coeficientes de reparto de réplica de extracción de uranio de proceso industrial.

Coeficiente de reparto de primera extracción líquido-líquido	Coeficiente de reparto de segunda extracción líquido-líquido	Coeficiente de reparto de tercera extracción líquido-líquido

3,073	2,71	3,11
	$\bar{X} = 2,964$	$\sigma = 0,221$

Si bien, el coeficiente de reparto en cada etapa no es exactamente el mismo, a nivel operacional se pueden aproximar éstos al mismo valor. Este resultado facilita la modelación de este proceso, pudiendo con una ecuación predecir el número de etapas necesario para conseguir una concentración final de uranio en solución, como se ve en la ecuación (19). Esta suposición se utilizará a futuro para desarrollar los resultados.

Dado el número de etapas calculadas con este método, se decidió estudiar variantes de la operación en el sistema, además de realizar una descripción del comportamiento de los procesos con los cuales se construirá la metodología de reducción de volumen de las soluciones del tipo fosfórica con contenido de uranio.

3.2 ESTUDIO DEL EFECTO DEL PRETRATAMIENTO

Se estudió el efecto del Pretratamiento utilizado en la industria y se comparó con respecto a las muestras a utilizar presentadas en el punto 1.1.

Dado que el objetivo del Pretratamiento a utilizar es conseguir que el uranio presente en las muestras a tratar sea de estado de oxidación +6, es necesario determinar el porcentaje de U^{4+} dentro de las soluciones. Como no existe un método para determinar concentración de uranio en distintos estados de oxidación de una muestra dentro de los laboratorios de la CCHEN, se analizó el diagrama de distribución de uranio a partir de la molaridad del ácido fosfórico de la Ilustración 4. Se puede ver en la Tabla 8 la molaridad de las soluciones a tratar (ver Anexos 5 para los detalles del cálculo).

Tabla 8. Molaridad de fosfato no adosado a complejos de uranio.

Identificación de la muestra	$PO_4 \left[\frac{g}{L} \right]$	$P_2O_5 [M]$
305/93-RC	285	1,454
302/94-RC	221	1,128
330/00	301	1,536
331/00	386	1,969
	$\bar{X}:298,25$	$\bar{X}:1,522$

Considerando el promedio de muestras, se puede ver en la Ilustración 4, en la Tabla 9 se ven los porcentajes relativos aproximados de las especies con uranio en las muestras a tratar:

Tabla 9. Porcentajes relativos de las especies con uranio en la muestra a tratar promedio con molaridad de fosfato no adosado a complejos de uranio de 1,52 [M].

Especie	Porcentaje relativo
$UO_2H_2PO_4^+$	22%
$UO_2(H_2PO_4)_2H_3PO_4$	24%
$UO_2(H_2PO_4)_2$	50%

UO_2^{2+}	1%
-------------	----

Por otro lado, las soluciones a tratar presentan otros compuestos de impurezas como aluminio, hierro, cloruros, nitratos y sulfatos entre otros (ver en Tabla 22 de Anexos 4 los detalles de la composición de las muestras a tratar). La presencia de impurezas, principalmente de aniones, modifica la especiación del uranio en el ácido fosfórico. El coeficiente de distribución del U^{6+} entre el ácido fosfórico y la mezcla de DEHPA/TOPO diluida en keroseno se ve disminuido con la presencia de F^- , SO_4^{2+} o Cl^- en la solución. Este fenómeno es atribuido a la formación de complejos del tipo $(UO_2X_a)^{2-a}$ en la fase acuosa, donde X representa a F^- , SO_4^{2+} o Cl^- . Dichos compuestos compiten con la extracción de uranio por la mezcla de DEHPA y TOPO. [11]

Dado el argumento del párrafo anterior, se impuso la existencia de un 10% de U^{4+} presente en la solución. Con esto se determinó a partir de la ecuación (6), la masa de Fe^{3+} necesaria para conseguir que este uranio fuese oxidado (ver ejemplo de cálculo en Anexos 5). Posterior a esto, se comparó el porcentaje de extracción de uranio con respecto a una etapa a distintas tasas de volumen de orgánico y volumen de fase acuosa. Dichos resultados se ven en el Gráfico 2.

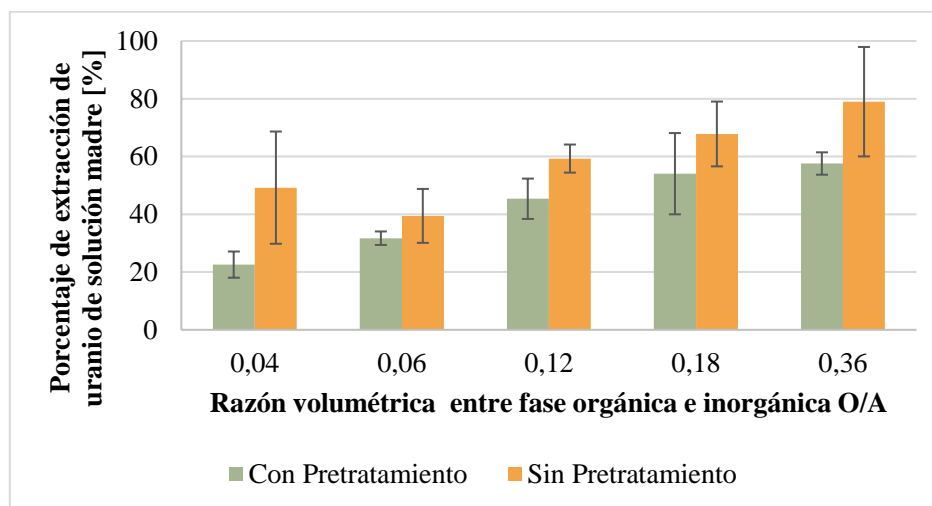
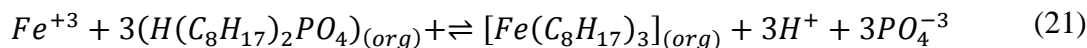
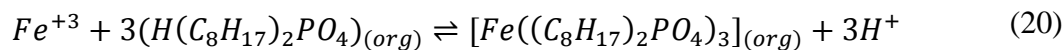


Gráfico 2. Porcentaje de extracción de uranio con o sin Pretratamiento de la muestra.

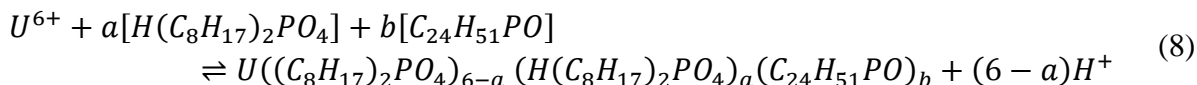
Aquí, se puede ver que la extracción por solvente de la muestra se ve disminuida al aplicar el Pretratamiento en todas las razones entre fases orgánicas e inorgánicas que fueron analizadas.

Una de las causas de dicho fenómeno se debería a que las muestras poseen un menor porcentaje de uranio en estado de oxidación +4 que el impuesto, o simplemente no existe en solución el metal en dicho estado de oxidación: Al no existir este material, el hierro (III) que se añade con el fin de oxidar el uranio es extraído por los solventes orgánicos.

En particular, la extracción de Fe(III) en medios fosfóricos mediante DEHPA ($H(C_8H_{17})_2PO_4$), ha sido largamente estudiado, concluyendo que dicho sistema presenta dos posibles reacciones producto de la interacción con el medio y el estado de oxidación que pueda alcanzar: $Fe(C_8H_{17})_3$, y $FePO_4(C_8H_{17})_2$. Dichas reacciones se pueden ver en (20) y (21). [12]



Por lo tanto, (20) y (21) compiten con la reacción (8) de extracción por solvente con la mezcla sinérgica de TOPO y DEHPA, disminuyendo la eficiencia de la reacción.



Considerando que la mezcla sinérgica de DEHPA/TOPO es la que presenta mayores porcentajes de extracción para uranio con estado de oxidación +6 [5], se decide no aplicar el Pretratamiento para las muestras presentes en la CCHEN, disminuyendo además tiempos de reacción y costos asociados a los reactivos utilizados en esta etapa.

3.3 ESTUDIO DEL PROCESO DE EXTRACCIÓN POR SOLVENTES DEL URANIO EN FUNCIÓN DE LA CONCENTRACIÓN DE REACTIVOS ORGÁNICOS.

Se desarrolló un diseño experimental que considera tres variables del proceso: pH, temperatura y concentración de reactivos orgánicos.

Las soluciones a tratar tienen un pH inferior a 1, por lo tanto, se debía realizar un procedimiento para que la solución elevase su pH con el fin de evaluar el efecto de éste en la extracción por solventes. Se adicionó NaOH 2[M] a un litro de solución proveniente de **304-92**. Se esperaba que al ser el ácido fosfórico un ácido poliprótico, la neutralización de éste con la adición de hidróxido de sodio se diese a partir de un pKa aproximado de 2,8, sin embargo, a un litro de solución a tratar, se adicionaron 500 [mL] de NaOH y aun así el pH no se elevó más allá de 1. Con esto, se pudo deducir que la adición de una masa muy elevada de NaOH para poder replicar este proceso a los 240 litros de solución a tratar complicará la operación del proceso, consecuentemente, se decidió no aplicar esta variable como una del proceso, recordando que la extracción por solventes se ve afectada fuertemente por el pH.

Sobre la temperatura de trabajo, la extracción de uranio a partir de los reactivos orgánicos TOPO y DEHPA debió ser más eficiente a temperaturas entre los 18 y 23 [°C] [5]. Debido a la disponibilidad de equipos, solo se pudo elevar la temperatura del proceso, y al ser realizadas las pruebas en el periodo veraniego, no se pudo conseguir una disminución de la temperatura sin incurrir en el uso de hielo u otro aparato de disminución de temperatura, razón por la cual no se trabajó tampoco con esta variable de operación considerando las condiciones de operación para el proceso de extracción de 240 litros.

Con estos argumentos, para el análisis de la etapa de extracción por solventes se generó una curva de extracción de uranio con respecto a la razón entre solución orgánica e inorgánica para una fase orgánica compuesta con TOPO 0,0625 [M] y DEHPA 0,25 [M] disuelta en keroseno. (Ver Gráfico 3).

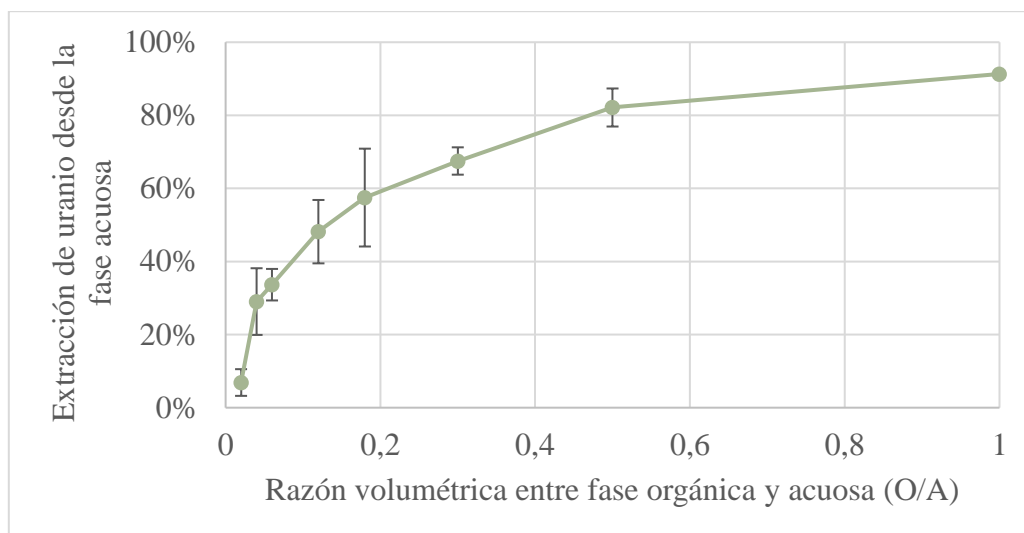


Gráfico 3. Porcentaje de extracción por fase acuosa de mezcla sinérgica de DEHPA 0,25[M] y TOPO 0,0625 [M] en función de la razón de fases orgánica e inorgánica.

Se puede ver que, conforme aumenta el volumen de orgánico a reaccionar con la fase acuosa, es decir, la razón O/A, la extracción es más eficiente, llegando a un máximo cercano al 90% de extracción en una etapa.

Analizando esta curva, se puede ver la pendiente de esta curva es mayor en el rango inicial, es decir, de 0,02 a 0,04 ($m=11$). Ver Tabla 25 en Anexos 4 el resultado asociado a las pendientes entre estos puntos. Se puede ver, además, que se alcanzan rangos superiores al 80% de extracción del uranio en solución a partir de una razón entre fases de 0,5. Luego se infiere que, a partir de un punto de concentración entre los reactivos participantes, el aumento de extracción de uranio en una etapa no es significativo (ver Tabla 21 de Anexos 4), y se debiese privilegiar el realizar un mayor número de etapas con un volumen menor de fase orgánica, con el fin de minimizar el costo por concepto de reactivos.

Otro punto importante es determinar el número de etapas para conseguir que las soluciones fosfóricas resultantes contengan el contenido de uranio suficiente para la entrega a terceros como RILES. Aquí, se supondrá que las fases son mezcladas, por lo cual tendrían 240 litros un promedio de concentración inicial de uranio en solución de 1401 [ppm]. Asimismo, la concentración final de uranio en solución máxima para permitir que ésta sea descargada como residuo industrial es de 1,67 [ppm].

La Tabla 10 muestra el coeficiente de partición relativo a cada una de las razones entre fases orgánica e inorgánica que fueron probadas y el número de etapas que se deben realizar para conseguir una concentración final de 1,67 [ppm]. Junto con esto, se determina el volumen necesario de solventes orgánicos para la realización del proceso de extracción por solventes.

Tabla 10. Coeficiente de partición, número de etapas para conseguir 1,67 [ppm] de concentración de uranio en solución y volumen de orgánico a usar para tratar un litro de solución madre en función de razón entre fases orgánica e inorgánica. Para el tiempo de

proceso se considera que cada etapa consiste en tiempos de reacción y decantación total de 14 horas.

O/A	Coefficiente de partición del proceso	Número de etapas para objetivo de extracción	Tiempo de proceso [h]	Volumen orgánico a usar para tratar 1 litro [L]
1	10,53	3	42	3,00
0,5	9,92	4	56	2,00
0,3	7,36	6	84	1,80
0,18	5,50	10	140	1,80
0,12	5,71	13	182	1,56
0,06	5,83	23	322	1,38
0,04	10,52	20	280	0,80
0,02	3,74	94	1.316	1,88

Se puede ver, exceptuando el caso de $O/A=0,04$, cuya explicación en párrafos posteriores, que mientras mayor sea la concentración de orgánico, menor será el número de etapas necesarias para conseguir el objetivo de extracción. Esto puede justificarse porque a mayor concentración de reactivos, mayor será la masa de uranio que efectivamente interactúe y pase a la fase orgánica, además de verse aumentada el área de contacto. A su vez, el coeficiente de partición aumenta conforme también lo hace la razón entre fases, lo cual presenta lógica puesto que, a mayor extracción por solventes, menor es la concentración de uranio en la fase acuosa, por consiguiente, el cociente entre la concentración de las fases orgánica e inorgánica debería ser mayor.

Caso particular ocurre cuando la fase O/A es $0,04$. Aquí, el coeficiente de partición no responde al comportamiento general, teniendo un valor de $10,52$. Esto trae como consecuencia que el número de etapas es menor a lo esperado y por consiguiente el volumen total de orgánico a utilizar es menor. El resultado si no es analizado con cautela puede llevar a errores en la elección de la razón a utilizar en el proceso de extracción por solventes. Como no responde al comportamiento esperado, y no se encuentra una razón teórica que avale dicha particularidad, este resultado puede estar sujeto a errores ya sea en la operación como en la toma de datos, por lo tanto, se descarta para la decisión de la elección del proceso.

A partir de los resultados presentados en el Gráfico 3 y combinados con los obtenidos de manera matemática en la Tabla 10, proponen dos métodos para la extracción por solventes, que minimizan el volumen de reactivo orgánico a utilizar.

1.- Utilizar la misma razón de O/A para cada extracción: En este punto, la combinación que minimiza el volumen con el cual se trabaja es $0,06$, a pesar de que el número de etapas para dicho proceso supera las 20 etapas. Trabajando con esta razón, se utilizarían $1,38$ [L] de fase orgánica por cada litro de solución a tratar. Si se desea reducir el número de etapas para conseguir el objetivo de extracción, conviene la utilización de una razón O/A de $0,12$, logrando en 13 etapas una utilización de $1,56$ [L] de solución de fase orgánica.

2.- Utilizar un sistema de O/A de razones distintas: Se propone un sistema compuesto por 2 extracciones por solventes con una razón O/A de 0,02 y 22 etapas con 0,06. El número de etapas totales sería de 24 y se utilizarían 1,36 [L] de reactivo orgánico por cada litro de solución a tratar.

Finalmente, se evaluó el efecto de la proporción DEHPA/TOPO en la extracción por solvente. Las muestras analizadas tienen una proporción entre DEHPA y TOPO de 4:1, es decir DEHPA 0,25 [M] y TOPO 0,0625 [M]. En el Gráfico 4 se puede ver dos nuevas proporciones molares: 2:1 y 8:1 de DEHPA y TOPO.

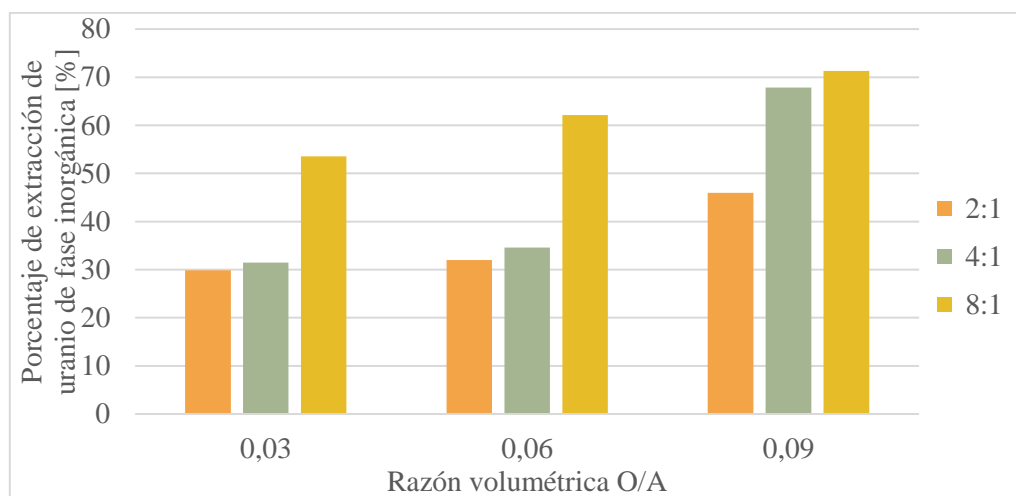


Gráfico 4. Proporción de DEHPA y TOPO dentro de la componente orgánica en función de distintas razones entre fases orgánica e inorgánica. No se realizó duplicado de dicha experiencia.

Aquí, se puede ver que la extracción de uranio se ve favorecida con una menor concentración de TOPO dentro de la solución. Se justifica esto con la existencia de reacciones entre el DEHPA y TOPO como la expresada en la ecuación (22) [13]:



La cual, compite con las reacciones de extracción por solventes de uranio con DEHPA y TOPO.

Si se analiza los coeficiente de reparto para cada una de éstas (ver Tabla 11), se puede ver que dichos valores son ampliamente mejorados, adicionando dos nuevas razones intermedias, 0,03 y 0,09 a la curva de extracción por solventes ya descrita en el Gráfico 3.

Tabla 11. Coeficiente de partición para distintas razones de DEHPA y TOPO dentro de la fase orgánica en función de distintas razones entre las fases.

Coeficiente de partición		Razón molar de DEHPA y TOPO		
		2:1	4:1	8:1
Razón O/A	0,09	10,86	11,09	19,22
	0,06	4,68	5,73	13,67
	0,03	3,39	4,81	13,81

Finalmente, En la Tabla 12 se puede ver el número de etapas necesarias y el volumen total de orgánico a utilizar por cada litro de solución tratada determinado con las ecuaciones (1) y (19).

Tabla 12. Coeficiente de partición, número de etapas para conseguir 1,67 [ppm] de concentración de uranio en solución y volumen de orgánico a usar para tratar un litro de solución madre de muestras con razón de DEHPA TOPO de 8:1.

O/A - DEHPA/TOPO	Coeficiente de partición	Número de etapas para objetivo de extracción	Volumen orgánico a usar para tratar 1 litro [mL]
0,09 – 8:1	19,22	7	630
0,06 – 8:1	13,67	12	720
0,03 – 8:1	13,81	20	600

Con estos argumentos, se puede concluir que la extracción por solvente con razón entre fases orgánica y acuosa 0,09 con proporción molar de DEHPA y TOPO de 8:1, es decir 0,25 [M] y 0,031 [M] respectivamente, en 7 etapas sucesivas consigue el objetivo de extracción, utilizando un volumen total de orgánico para tratar 1 litro de 630 [mL].

3.4 ESTUDIO DEL PROCESO DE RE-EXTRACCIÓN DEL URANIO

En un principio, se había considerado calcinar los componentes orgánicos para así obtener uranio sólido, sin embargo, como se tratarán 240 litros de solución madre, el costo asociado al proceso de calcinación, como el valor de los reactivos orgánicos desperdiciados en esta operación, aumentan el costo del proceso global, además de aumentar los tiempos de operación.

El proceso de re-extracción propuesto en esta tesis busca que, en una fase inorgánica ácida con Fe^{+2} , el complejo formado por uranio, DEHPA y TOPO presente en la fase orgánica sea reducido desde U^{6+} a U^{4+} , el cual al no ser afín a los reactivos orgánicos utilizados, se desplace a la fase inorgánica. En la se puede ver el potencial normal de electrodo del par $U(VI)/U(IV)$ y $Fe(II)/Fe(III)$ en ácido fosfórico en función de la concentración molar de este ácido [14].

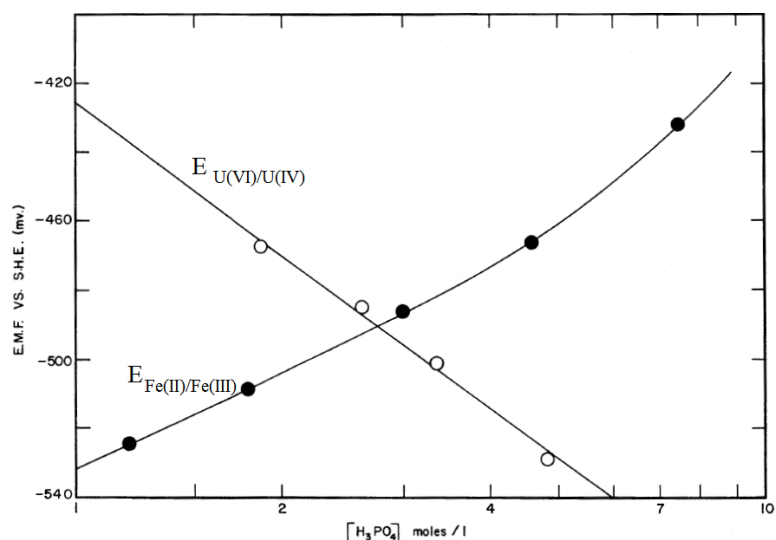


Ilustración 11. El potencial normal de electrodo del par U(VI)/U(IV) y Fe(II)/Fe(III) en función de concentración molar de ácido fosfórico. [14]

Para eso, se tiene a disposición dos compuestos: sulfato de hierro y sulfato de hierro y amonio (conocido también como sal de Mohr). Se compararon ambos reactivos y se realizó la curva de cinética de reacción de cada uno, donde se utiliza como razón de fase orgánica e inorgánica, O/A de 2:1 [5] (ver Gráfico 5).

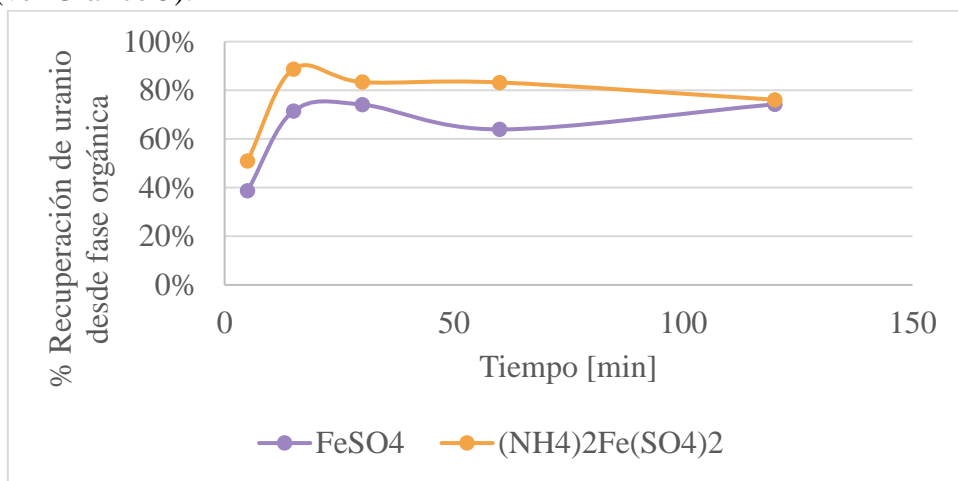
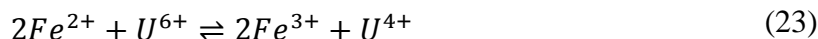


Gráfico 5. Curva cinética de reacción de la etapa de re-extracción del uranio con los dos reactivos a analizar.

Del Gráfico 5 se ve que la descarga de uranio a la fase inorgánica aumenta hasta alcanzar un máximo de extracción a los 15 minutos en ambos compuestos. Posteriormente, esta disminuye, es decir, el uranio presente en la fase inorgánica vuelve a la fase orgánica, en donde se ubicaba originalmente.

Este efecto se debe a que el hierro reacciona con el uranio independiente de su estado de oxidación, como se puede ver en la ecuación (23) [15]:



Inicialmente, el Fe^{2+} reacciona con el U^{6+} , reduciéndolo y haciendo que este se traslade a la fase acuosa con alto contenido de ácido fosfórico, oxidando el hierro a Fe^{3+} . Tras alcanzar el máximo de la descarga, el Fe^{3+} que ya había reaccionado con el U^{6+} , vuelve a reaccionar, oxidando nuevamente el U^{4+} a U^{6+} y con esto, facilitando la extracción por solventes con el DEHPA y TOPO que ya había liberado dicho metal.

Si bien, no se encuentra una expresión que modele dicho comportamiento del hierro, el tiempo de reacción utilizado de manera industrial que maximiza este efecto es de 14 minutos a una temperatura de 45°C , el cual es un resultado muy similar con el encontrado para este tipo de soluciones. [5]

Con este resultado, se midió el efecto de la concentración del hierro en la solución y su efecto en la re-extracción del uranio para los reactivos mencionados, como se ve en el Gráfico 6.

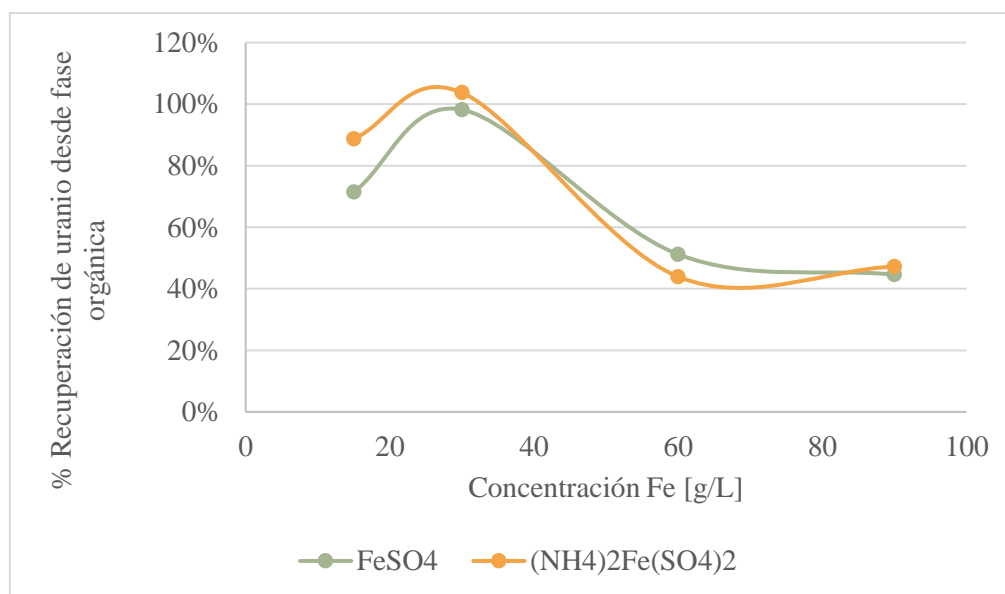


Gráfico 6. Concentración de hierro con respecto al porcentaje de descarga del uranio (sin duplicados).

Aquí, existe un óptimo de concentración de hierro para maximizar el porcentaje de extracción de fase orgánica, pero nótese que el porcentaje de extracción supera al 100% en ese punto, lo cual puede deberse a errores producto de la técnica utilizada para la medición de uranio, la cual se ve influenciada por la concentración de hierro presente en la solución. Posteriormente, existe un descenso en la calidad de la descarga por parte de la fase orgánica. La explicación que se podría dar a este efecto es que el Fe^{2+} en exceso saturaría la solución ácida y no permitiría que el uranio pase a la fase inorgánica viéndose dificultada la re-extracción del elemento.

Dicho esto, se determinó que será la concentración de 30 [g/L] de Fe^{2+} la que se utilizará para la descarga del uranio a la nueva fase orgánica.

Finalmente, se puede ver que ambos reactivos presentan una buena respuesta de reacción, siendo la sal de Mohr aquella que responde a la descarga con mayor efectividad. Adicionando a esto, se encuentra en mayor volumen a disposición de la CCHEN. Por estas razones se escoge a este reactivo para la determinación de la metodología experimental.

3.5 PROCESO GLOBAL Y DETERMINACIÓN DE BASE DE CÁLCULO.

Con lo discutido en los puntos anteriores se establecen las condiciones para el proceso global que permita la reducción de volumen de las soluciones del tipo fosfórica con contenido de uranio natural presentes en la CCHEN.

Para esto, es necesario establecer una base de cálculo para la realización del proyecto de acuerdo a la disponibilidad de equipos al interior del laboratorio. Tanto los agitadores como los implementos de laboratorio pueden trabajar con volúmenes de hasta 5 litros, sin embargo, los decantadores al interior del laboratorio no exceden los 2 litros. Considerando esto, se ha decidido trabajar con una base de cálculo de 1,5 litros de solución madre mezclada.

Dicho esto, para los 240 litros a tratar, se necesitarán 160 ciclos donde en cada uno se contará con 7 etapas de extracción por solventes y 1 de re-extracción de uranio. Todo esto, traerá consigo una reducción del volumen total a 75,6 litros, es decir un 31,8% del volumen original. La concentración promedio de la nueva solución inorgánica es de 3,94 [ppm].

4 ESTIMACIÓN DE COSTOS DEL PROYECTO

En la realización de la estimación de precios del proyecto, se consideró solamente el valor de los reactivos a utilizar por cada etapa del proceso. No hay un costo asociado a la compra de equipamiento puesto que se debiera operar con los recursos al interior del laboratorio y los costos de agua y luz son los propios del presupuesto de operación de la Sección Gestión Desechos Radiactivos de la CCHEN. El agua destilada además es proporcionada por el Laboratorio de Análisis Químico, por lo cual no tiene costo alguno para el proceso.

En Anexos 6 se puede ver el costo de todos los reactivos a utilizar en el proceso. Se realizarán las siguientes consideraciones.

- a) El reactivo orgánico es reutilizado en cada proceso completo, es decir, tras las 7 etapas de extracción por solvente se realiza la descarga. Por lo tanto, para cada proceso de extracción por solventes se necesitarán para trabajar con 1,5 litros de solución madre 135 [mL], lo cual ponderado por el número de etapas corresponderá a 945 [mL], de los cuales se utilizarán las siguientes masas o volúmenes de reactivos:
 - a. DEHPA= 77,38 [g]
 - b. TOPO = 11,42 [g]
 - c. Keroseno = 851,01 [mL]
- b) Para el caso de la re-extracción del uranio, como se utiliza una razón de 2:1 entre la fase orgánica y la inorgánica a tratar, el volumen total de solución a utilizar es de 472,5 [mL], la cual se compone de:
 - a. H_3PO_4 = 172,54 [mL]
 - b. $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2$ = 14,18 [g]
 - c. H_2O = 292,34 [mL]

Finalmente, en la Tabla 13 se tiene la estimación de costos para cada batch de 1,5 litros y para el total de los litros a tratar.

Tabla 13. Estimación de costos de reactivo para cada batch y costo total para tratar los 240[L] de solución inicial.

Etapas del proceso	Reactivo a utilizar	Valor por Batch de 1,5 [L] [CLP]	Valor para tratar 240 [L] de solución [CLP]
Extracción por Solventes	DEHPA	37.958	37.958
	TOPO	7.309	7.309
	Keroseno	469	469
Re-extracción del uranio	H_3PO_4	2.740	331.277
	$Fe(NH_4)_2(SO_4)_2$	482	77.139
TOTAL [CLP]		48.958	454.152

5 CONCLUSIONES

Tras el trabajo de memoria realizado se pueden concluir los siguientes puntos a partir de los objetivos establecidos:

- 1.- Se logró estudiar la técnica de extracción por solventes en un proceso a nivel de laboratorio. Determinando las etapas que involucran el proceso: Pretratamiento, Extracción por solventes y Re-extracción de la especie a recuperar. Además, se determinaron factores que pueden modificar la eficiencia del proceso y se realizó una descripción de las características de los reactivos participantes en cada una de las fases involucradas en el proceso.
- 2.- Se consiguió replicar el experimento más utilizado a nivel industrial para la extracción por solventes de uranio, utilizando una mezcla sinérgica de TOPO/DEHPA a las soluciones a tratar de la Comisión Chilena de Energía Nuclear descritas en el punto 1.1 de este informe.
- 3.- Se optimizó el proceso para la realidad de las muestras a tratar y se estableció una metodología consistente en 7 etapas sucesivas de extracción por solventes con una mezcla de DEHPA 0,25 [M] y TOPO 0,031 [M] diluida en keroseno en una razón entre la fase orgánica y la fase acuosa de 0,09. Posteriormente, se trata la solución orgánica con una nueva solución acuosa de ácido fosfórico 7 [M] con 30 [g/L] de sal de Mohr por 15 minutos en una razón entre fase orgánica y acuosa de 2:1. Con esto se obtiene una nueva solución acuosa concentrada con contenido de uranio natural.
- 4.- Se establece una disminución de volumen teórica total de la solución madre inicial de 240 litros a 76,5 litros, es decir a un 31,8% del volumen original con una concentración promedio de uranio natural de 4.391 [ppm].
- 5.- A nivel operacional, se estableció como volumen de fase acuosa a trabajar de 1,5 litros de acuerdo a los recursos disponibles en la CCHEN. Se deberá hacer 160 repeticiones del experimento para tratar la totalidad de la muestra, con un costo total en reactivos de \$434.132.

6 BIBLIOGRAFÍA

- [1] Norma NCS-DR-01. Comisión Chilena de Energía Nuclear, Santiago, Chile, 2 de junio de 1987.
- [2] Zoellner, T. (2009). *Uranium: War, Energy, and the Rock That Shaped the World* Estados Unidos: Viking Penguin.
- [3] Palei, P. N., Riabchikov, D. I., & Senianin., M. M. (1970). *Analytical chemistry of uranium.* Estados Unidos: Elsevier.
- [4] Organismo Internacional de Energía Atómica. (2014). *Uranium 2014: Resources, Production and Demand.* Viena.
- [5] Beltrami, D., Cote, G., Mokhtari, H., Courtaud, B., Moyer, B. and Chagnes, A. (2014). Recovery of Uranium from Wet Phosphoric Acid by Solvent Extraction Processes. *Chemical Reviews*, 114(24), pp.12002-12023.
- [6] Mihovilovic, D. (2000). *Hidrometalurgia. Fundamentos, procesos y aplicaciones.*
- [7] Organismo Internacional de Energía Atómica. (1993). *Uranium Extraction Technology.* Viena.
- [8] Hurst, F. (1986). Interphase transfer kinetics of uranium between phosphoric acid and DEPA-TOPO extractant using Lewis cell techniques. *Hydrometallurgy*, 16(2), pp.197-208.
- [9] Girgin, S., Acarkan, N. and Sirkeci, A. (2002). The uranium(VI) extraction mechanism of D2EHPA-TOPO from a wet process phosphoric acid. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 251(2), pp.263-271.
- [10] Gadgil, O., Dalvi, V., Shenoy, K., Rao, H., Ghosh, S. and Joshi, J. (2014). Kinetics of extraction of uranium from phosphoric acid by D2EHPA-TBP and D2EHPA-TOPO systems using constant interfacial area stirred cell. *Chemical Engineering Science*, 110, pp.169-184
- [11] Kherfan, S., Shadood, G. and Kouksi, Y. (2011). Effect of anions in commercial phosphoric acid on the extraction of uranium by DEHPA /TOPO. *Per. Pol. Chem. Eng.*, 55(1), p.27
- [12] El-Khaiary, M.I., A Study on the Purification of Wet-Process Phosphoric Acid, Ph.D. Tesis, Alexandria University 1988.
- [13] Beltrami, D., Cote, G., Mokhtari, H., Courtaud, B. and Chagnes, A. (2012). Modeling of the extraction of uranium (VI) from concentrated phosphoric acid by synergistic mixtures of bis-(2-ethylhexyl)-phosphoric acid and tri-n-octylphosphine oxide. *Hydrometallurgy*, 129-130, pp.118-125.
- [14] Baes, C. (1956). The Reduction Of Uranium(VI) By Iron(II) In Phosphoric Acid Solution. *The Journal of Physical Chemistry*, 60(6), pp.805-806.
- [15] Myllykylä, e., Ollila, K. (2011). Interaction between U(VI) and Fe(III) in Aqueous Solution under anaerobic condiction. Finlandia: POSIVA.
- [16] Ley N°18302. Diario Oficial de la República de Chile, Santiago, Chile, 2 de mayo de 1984.

- [17] Sanhueza Mir, A. (2011). *Gestión de Desechos Radiactivos en Chile*. Santiago: Comisión Chilena de Energía Nuclear.
- [18] International Atomic Energy Agency. (2006). *Classification of Radioactive Residues*. Viena.
- [19] Abdel Rahman, R., Ibrahim, H., & Hung, Y.-T. (2011). Liquid Radioactive Wastes Treatment: A Review. *Journal Water*.
- [20] Skoog, D. (2015). *Fundamentos de Química Analítica*. México: Cengage.
- [21] Lee, H. L., & Fujinaga, T. (1979). Acetylacetone as Chelating Reagent, Extracting Solvent, and Electrolysis Medium for Polarographic Analysis of Uranium (VI). *Bulletin of the Institute for Chemical Research, Kyoto University*, 350-355.
- [22] Starý, J., & Prášilová, J. (1960). Extraction and ion exchange investigation of uranium(VI) chelates. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, 361-365.
- [23] Herbert, C. B., & Hermann, I. S. (1953). *Estados Unidos Patente n° US2636886 A*.
- [24] Adam, J., & Pribil, R. (1972). The extraction of uranium and its photometric determination with oxine and dibenzoylmethane. *Collection of Czechoslovak Chemical Communications*, 129-136.
- [25] McMurry, J. (2008). *Química Orgánica*. México: Cengage.
- [26] Hanson, C. (1971). *Recent Advances In Liquid-Liquid Extraction*. Reino Unido: Pergamon Press.
- [27] Orabi, A. (2013). Determination of uranium after separation using solvent extraction from slightly nitric acid solution and spectrophotometric detection. *Journal of Radiation Research and Applied Sciences*, 10-13.
- [28] Crouse, D., & K.B.Brown. (1955). *Amine Extraction processes for uranium recovery from sulfate liquors*. Estados Unidos: Union Carbide and Carbon Corporation.
- [29] Shehata, M., Mahmoud, H., & Waly, S. (2013). Solvent Extraction Separation of U (VI), Th (IV) and Cd (II) from Chloride Media by Trioctylmethylammonium. *Journal of Nuclear Energy Science & Power Generation Technology*, 2:2.
- [30] Al-Siddique, F., & Huwyler, I. A. (1980). *Effect of pH and Modifier-concentration on the Solvent Extraction of Molybdenum with an Alkyl Amine*. Bangladesh.
- [31] *Trioctylphosphine oxide* / Sigma-Aldrich. (2016). *Sigmaaldrich.com*. Revisado el 25 de mayo de 2016, desde <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/search?interface=All&term=Trioctylphosphine%20oxide&N=0&lang=es®ion=CL&focus=product&mode=mode+matchall>
- [32] *Bis(2-ethylhexyl) phosphate 97%* / Sigma-Aldrich. (2016). *Sigmaaldrich.com*. Revisado el 25 de mayo de 2016, desde <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/237825?lang=es®ion=CL>

- [33] *Hierro (II) sulfato heptahidrato Search Results - Chile.* (2016). *Merckmillipore.com*. Revisado el 25 de mayo de 2016, desde http://www.merckmillipore.com/INTERSHOP/web/WFS/Merck-CL-Site/es_ES/-/CLP/ViewParametricSearch-SimpleOfferSearch?SynchronizerToken=c4e9a5c3dbb5e39c0ea9adae9e8e7983e500c0da04723a6737ec4f903e0f7599&search=&TrackingSearchType=SB++Search+Result+Search+Box&SearchContextPageletUUID=&SearchTerm=Hierro+%28II%29+sulfato+heptahidrato
- [34] *Iron(II) sulfate heptahydrate, ACS reagent, ≥99.0% | FeSO4 | Sigma-Aldrich.* (2016). *Sigmaaldrich.com*. Revisado el 25 de mayo de 2016, desde <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/sial/215422?lang=es®ion=CL>
- [35] *mohr salt | Sigma-Aldrich.* (2016). *Sigmaaldrich.com*. Revisado el 25 de mayo de 2016, desde <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/search?term=mohr+salt&interface=All&N=0&mode=match%20partialmax&lang=es®ion=CL&focus=product>
- [36] *103776 | Amonio y hierro(III) sulfato dodecahidrato.* (2016). *Merckmillipore.com* Revisado el 25 de mayo de 2016, desde http://www.merckmillipore.com/CL/es/product/Amonio-y-hierro%28III%29-sulfato-dodecahidrato,MDA_CHEM-103776
- [37] *Kerosene | Sigma-Aldrich.* (2016). *Sigmaaldrich.com*. Revisado el 25 de mayo de 2016, desde <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/substance/kerosene12345800820611?lang=es®ion=CL>
- [38] *Precios de combustibles en línea.* (2016). <http://ww2.copec.cl>. Revisado el 16 de mayo de 2016, desde <http://ww2.copec.cl/canal-industrial/posts/precios-de-combustibles-en-linea>
- [39] *phosphoric acid | Sigma-Aldrich.* (2016). *Sigmaaldrich.com*. Revisado el 25 de mayo de 2016, desde <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/search?term=phosphoric+acid&interface=All&N=0&mode=match%20partialmax&lang=es®ion=CL&focus=product>
- [40] *phosphoric acid Search Results - Chile.* (2016). *Merckmillipore.com*. Revisado el 25 de mayo de 2016, desde http://www.merckmillipore.com/INTERSHOP/web/WFS/Merck-CL-Site/es_ES/-/CLP/ViewParametricSearch-SimpleOfferSearch?SynchronizerToken=3a608d3566a2060a3f74ddb4fc4449c1e79dce07333b677ffe6f2f0c10899cbe&search=&TrackingSearchType=SB++HP-Search-Box&SearchContextPageletUUID=&SearchTerm=phosphoric+acid

7 ANEXOS

7.1 ANEXOS 1. DESECHOS RADIACTIVOS

Se define como material radiactivo a cualquier material que tenga una actividad específica mayor a 74 becquerel por gramo [16].

En particular, un desecho radiactivo es cualquier material radiactivo obtenido durante el proceso de producción o utilización de combustibles nucleares, o cuya radiactividad se haya originado por la exposición a las radiaciones inherentes a dicho proceso, y los radioisótopos que habiendo alcanzado la etapa final de su elaboración y pudiendo ser ya utilizados con fines científicos, médicos, agrícolas, comerciales o industriales, sean desechados [16]. La Comisión Chilena de Energía Nuclear, CCHEN, se encarga en el país de su recepción y tratamiento.

Es importante, para poder manejar este tipo de residuos, comprender las fuentes de producción asociada a éstos. Las fuentes se clasifican en aquellas provenientes de la industria, investigación, medicina y las generadas por la misma CCHEN. En la Tabla 14, se pueden ver características generales de estas fuentes, además del porcentaje que representan del total de los residuos radiactivos y los radioisótopos que representan. [17]

Tabla 14. Características generales de fuentes de desechos radiactivos. [17]

Fuente	Porcentaje	Características	Isótopos
CCHEN	53%	De procesos relacionados a la producción de radioisótopos con el uso de aceleradores de partículas y reactores de investigación. Se generan pequeños volúmenes de desechos radiactivos líquidos de actividad intermedia, y volúmenes mayores de sólidos de baja actividad como papeles, goma, plásticos y otros elementos de laboratorio. Otro residuo se asocia a la recaudación de isótopos a la industria de la minería producto de la extracción de cobre. Aquí, se extraen trazas de U-238, por lo cual es deber de la CCHEN disponer de éstos.	U-238, Cs-137, Co-60, Sr-90, I-131, I-125, P-32, Mo-99
Industria	34%	Asociados a la aplicación de equipos utilizados para control de procesos, elementos luminosos, trazadores, ensayos no destructivos como radiografías y otros usos pacíficos. Principalmente son las fuentes selladas en desuso aquellas que representan el concepto de residuo radiactivo.	Cs-137, Co-60 Sr-90, Am-241, Ra-226,

Tabla 15. Características generales de fuentes de desechos radiactivos (continuación). [17]

Fuente	Porcentaje	Características	Isótopos
Investigación	8%	Relativos al uso de radioisótopos para seguimiento de estudios metabólicos y toxicológicos, marcación de compuestos, investigación aplicada al ciclo del combustible nuclear, etc. Se pueden encontrar en estados sólidos, líquidos y gaseosos y de distinto nivel de actividad y periodo de semi-destintegración	P-32, I-125, I-131 H-3, C-14
Medicina	5%	Procedentes de utilización de técnicas de radioterapia, son desechos de actividades del orden de los [TBq], generalmente, son fuentes de semiperíodo de desintegración corto, que se disponen en cápsulas selladas. También, desechos de técnicas de radiodiagnóstico generados en medicina nuclear, (período hasta 100 días); para éstos se practica su decaimiento natural hasta alcanzar niveles de radiación natural.	Co-60, Cs-137, I-125, I-131, Gd, Dy

Por otro lado, y con el objetivo de proveer seguridad a las operaciones que generan y gestionan estos desechos radiactivos, se ha establecido una serie de criterios vistos en la Ilustración 12 y cuya descripción se encuentra en la Tabla 16. [18]

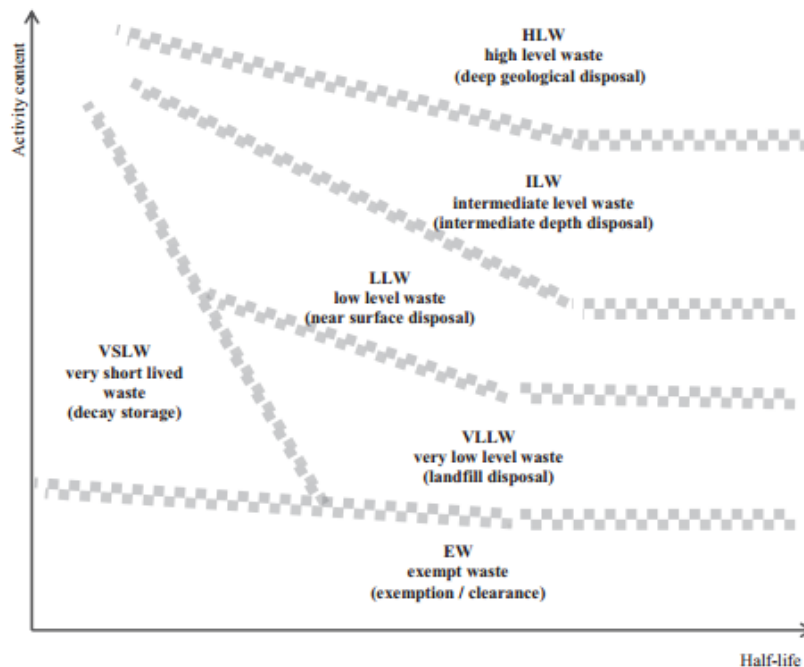


Ilustración 12. Esquema de clasificación de los desechos radiactivos.

Tabla 16. Descripción de los tipos de desechos radiactivos [18].

Tipo de Desecho	Descripción general
Desechos Exentos (EW)	Reúnen los criterios para ser dispensados o excluidos del control regulatorio.
Desechos de muy corta vida (VSLW)	Pueden ser almacenados para decaimientos en un periodo limitado hasta unos pocos años para posteriormente ser dispensados del control regulatorio. A menudo se trata de radioisótopos utilizados en investigación y medicina.
Desechos de muy bajo nivel de actividad (VLLW)	No reúnen los criterios para ser excluidos de control, pero no necesitan un nivel alto de contención o aislamiento, por lo tanto, son dispuestos en instalaciones a nivel de superficie. Ejemplos de este tipo de desechos son gomas o suelos con bajo nivel de actividad.
Desechos de bajo nivel (LLW)	Se encuentran sobre el nivel de dispensa, sin embargo, contienen una limitada cantidad de radionúclidos de larga vida media. Necesitan aislación y contención por periodos de cientos de años y se disponen generalmente en instalaciones con barreras ingenieriles cercanas a la superficie. Se distinguen principalmente dos tipos de estos desechos: Aquellos con vida media corta pero con alta actividad, y los de larga vida media pero con baja actividad relativa.
Desechos de nivel intermedio (ILW)	Requieren un mayor grado de confinamiento, sin embargo, requieren poca o nula provisión para la disipación de calor en su disposición. Se utilizan instalaciones subterráneas del orden de decenas a pocas centenas de metros y son principalmente emisores alfa, los cuales no decaerán a niveles de concentración normados en el periodo de tratamiento institucionalizado.
Desechos de alto nivel (HLW)	Poseen altas concentraciones de actividad como para generar calor en las etapas de decaimiento radiactivo. Se disponen en profundidad, en formaciones geológicas estables usualmente varios cientos de metros bajo la superficie. Son los residuos provenientes de reactores de potencia, generados por reacciones en cadena de fisión nuclear los principales contribuyentes de este tipo de desechos.

7.2 ANEXOS 2. ANTECEDENTES DEL URANIO.

7.2.1 Compuestos de uranio

Tabla 17. Principales compuestos de uranio y algunas de sus características [3].

Compuesto	Densidad [$\frac{g}{cm^{-3}}$]	Punto de Fusión [K]	Color	Aplicaciones	Otras características
UO ₂	10,97	3.000,15	Negro	Combustible Nuclear	Insoluble en H ₂ O
UO ₃	5,5 a 8,7	473,15 a 723,15	Anaranjado - Amarillo	Intermediario en Combustible Nuclear	Insoluble en H ₂ O Presenta estructuras cristalográficas
U ₃ O ₈	8,38	1.573,15	Verde Oliva - Negro	Desecho	Insoluble en H ₂ O
UF ₄	6,7	1.309,15	Verde	Intermediario en ciclo de combustible	Insoluble en H ₂ O
UF ₆	5,09	337,2	Incoloro	Enriquecimiento de Uranio	Soluble en H ₂ O Alta presión de vapor.
UO ₂ (NO ₃) ₂	2,81	333,15	Amarillo- Verde	Intermediario en ciclo de combustible	Higroscópico
UCl ₄	4,725	863,15	Verde Oscuro	Enriquecimiento del Uranio	Se descompone en H ₂ O. Se oxida en aire.
UO ₂ F ₂	--	--	Amarillo - Anaranjado	Intermediario en ciclo de combustible	Soluble en H ₂ O
UO ₄	--	--	Amarillo Claro	Intermediario en minería del Uranio	Soluble en H ₂ O

7.2.2 Isótopos del uranio

Tabla 18. Isótopos del uranio (de ^{215}U a ^{233}U) [3]

Isótopo del Uranio	Masa Atómica [u.m.a]	Vida Media	Decaimiento	Hijo	Fracción Másica [%]
^{215}U		2,2 [ms]	α	^{211}Th	
^{216}U		4.3 [ms]	α	^{212}Th	
^{217}U	217,024	26 [ms]	α	^{213}Th	
^{218}U	218,024	6 [ms]	α	^{214}Th	
^{219}U	219,025	55 [μs]	α	^{215}Th	
^{220}U	220,025	60 [ns]	α	^{216}Th	
			β^+	^{220}Pa	
^{220}U	220,025	60 [ns]	α	^{216}Th	
			β^+	^{220}Pa	
^{221}U	221,026	700 [ns]	α	^{217}Th	
			β^+	^{221}Pa	
^{222}U	222,026	1.4 [μs]	α	^{218}Th	
			β^+	^{222}Pa	
^{223}U	223,028	21 [μs]	α	^{219}Th	
^{224}U	224,028	940 [μs]	α	^{220}Th	
^{225}U	225,029	61 [ms]	α	^{221}Th	
^{226}U	226,029	269 [ms]	α	^{222}Th	
^{227}U	227,031	1.1 [min]	α	^{223}Th	
			β^+	^{227}Pa	
^{228}U	228,031	9.1 [min]	α	^{224}Th	
			Captura Electrónica	^{228}Pa	
^{229}U	229,034	58 [min]	β^+	^{229}Pa	
			α	^{225}Th	
^{230}U	230,034	20,8 [d]	α	^{226}Th	
			Fisión Espontánea	(varios)	
			β^+	^{230}Th	
^{231}U	231,036	4,2 [d]	Captura Electrónica	^{231}Pa	
			α	^{227}Th	
^{232}U	232,037	68.9 [años]	α	^{228}Th	
			Fisión Espontánea	(varios)	
^{233}U	233,040	$1,592 \times 10^5$ [años]	α	^{229}Th	
			Fisión Espontánea	(varios)	

Tabla 19. Isótopos del uranio (de ^{234}U a ^{242}U) [3]

Isótopo del Uranio	Masa Atómica [u.m.a]	Vida Media	Decaimiento	Hijo	Fracción Másica [%]
^{234}U	234,041	$2,455 \times 10^5$ [años]	α	^{230}Th	0,005%
			Fisión Espontánea	(varios)	
^{235}U		$7,04 \times 10^8$ [años]	α	^{231}Th	0,720%
			Fisión Espontánea	(varios)	
^{236}U	236,046	$2,342 \times 10^7$ [años]	α	^{232}Th	
			Fisión Espontánea	(varios)	
^{237}U	237,049	6.75 [d]	β^-	^{237}Np	
^{238}U	238,051	$4,47 \times 10^9$ [años]	α	^{234}Th	99,274%
			Fisión Espontánea	(varios)	
			β^-	^{238}Pu	
^{239}U	239,054	23,45 [min]	β^-	^{239}Np	
^{240}U	240,057	14,1 [h]	β^-	^{240}Np	
^{241}U	241,060	5 [min]	β^-	^{241}Np	
^{242}U	242,063	16,8 [min]	β^-	^{242}Np	

7.2.3 Reacciones asociadas al uranio-238.

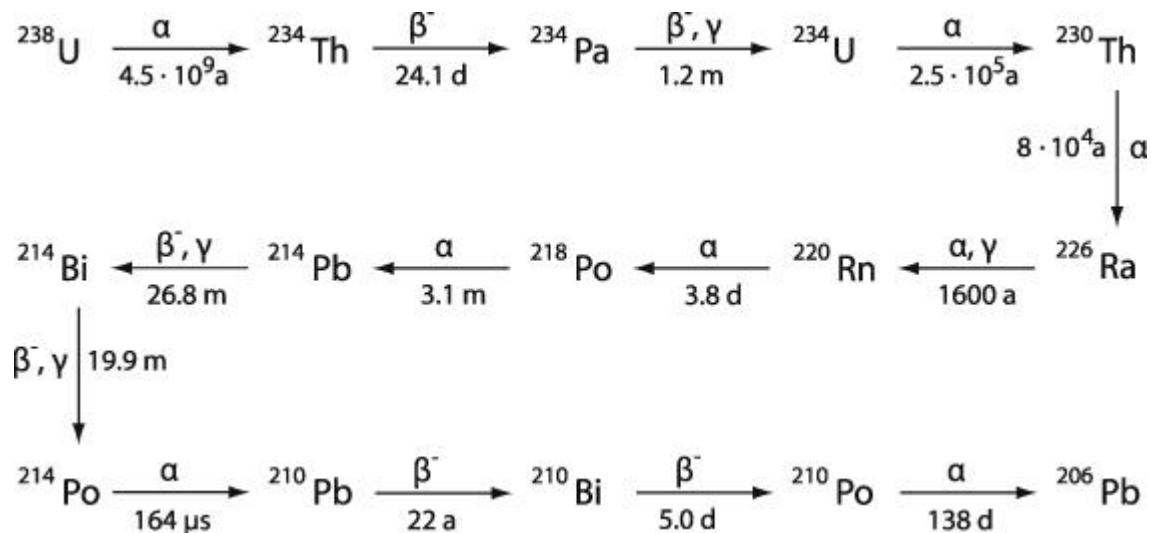


Ilustración 13. Decaimiento radiactivo del uranio-238 [3].

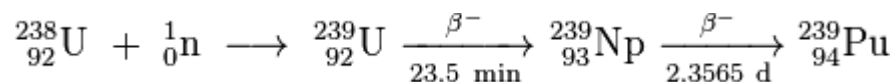


Ilustración 14. Reacción de generación de plutonio-239 [3].

7.2.4 Recuperación de uranio en solución

Tabla 20. Técnicas de tratamiento de residuos radiactivos [19].

Tecnología	Características	Limitaciones
Precipitación con carbonato de amonio.	<ul style="list-style-type: none"> -Adecuado para volúmenes grandes y para desechos con alto contenido de sal. -Operación sencilla y económica. 	<ul style="list-style-type: none"> -Baja diferenciación en el caso de tener más de un tipo de sal. -La eficiencia depende del grado de solubilidad entre los participantes.
Intercambio Iónico	<ul style="list-style-type: none"> -Buena estabilidad química, térmica y radiactiva. - Alta selectividad. 	<ul style="list-style-type: none"> - El contenido de sal de la solución afecta el proceso. - Pueden existir problemas con la neutralización de los componentes.
Evaporación	<ul style="list-style-type: none"> - Alto factor de descontaminación - Tecnología permite estabilidad. - Alto factor de reducción de volumen. -Adecuado para muchos tipos de radionúclidos. 	<ul style="list-style-type: none"> - Limitaciones en el escalamiento y alto costo energético de operación.
Osmosis Reversa	<ul style="list-style-type: none"> - Remueve sales disueltas. - Alto factor de descontaminación - Económico. - Facilidad para escalar proceso. 	<ul style="list-style-type: none"> - Sistema de alta presión, limitado por la presión osmótica. - Sujeto a incrustaciones.
Ultrafiltración	<ul style="list-style-type: none"> - Separación de sales disueltas de materiales particulados y coloidales. - Buena estabilidad química y radiactiva para membranas inorgánicas. 	<ul style="list-style-type: none"> - Problemas con incrustaciones. - Las membranas orgánicas pueden recibir daño por radiación.
Microfiltración	<ul style="list-style-type: none"> - Alta recuperación (99%). - Baja incrustaciones al incorporar flujo de aire de lavado. 	<ul style="list-style-type: none"> - Sensible a impurezas del residuo.
Extracción por solvente	<ul style="list-style-type: none"> - Alta selectividad de metales a extraer. 	<ul style="list-style-type: none"> - Genera residuos secundarios (orgánicos). - Sujeta a condiciones de pH y temperatura.

7.3 ANEXOS 3. EXTRACCIÓN POR SOLVENTES [6]

Antes de comenzar un criterio de elección de reactivos y disolventes para la extracción por solvente, es importante conocer el tipo de compuesto o complejo que se extraerá de la matriz acuosa.

En el caso de los metales, estos pueden ser clasificados en las siguientes categorías:

- 1.- Cationes metálicos solos como Fe^{+3} , Fe^{+2} , Cu^{+2} , etc.
- 2.- Aniones metálicos en forma de complejos como $UO_2(SO_4)_3^{-4}$
- 3.- Especies metálicas neutras como $(UO_2)_2(PO_4)_2$ y $UO_2(NO_3)_2$.

Por otro lado, la fase orgánica a utilizar en este proceso resulta esencial para la extracción selectiva de una especie u otra. En general, la fase orgánica se compone de un reactivo responsable de las reacciones de extracción y re-extracción y de un diluyente quien actúa como disolvente. En algunos casos se puede encontrar la participación de sustancias denominadas "modificadores", los cuales pueden modificar características de los reactivos o de la sustancia a extraer.

Para la elección del o los reactivos utilizados como extractantes en la fase orgánica, se deben cumplir idealmente las siguientes características:

- Capacidad de extracción de la especie deseada con selectividad a partir de la solución acuosa.
- Presentar mecanismo operable de recuperación del metal desde la solución orgánica.
- Inmiscible con solución acuosa.
- Estabilidad y capacidad de regeneración adecuada para poder ser recirculado en reiteradas ocasiones.
- No inflamable, no tóxico, no volátil, no cancerígeno y no contaminante.
- De costo aceptable para la operación a realizar.

Sin embargo, los reactivos y solventes utilizados a nivel industrial no cumplen a cabalidad las características anteriormente mencionadas, por lo cual se debe hallar aquel reactivo que cumpla el mayor número de éstas.

7.3.1 Química de la extracción por solventes

Para poder entender el proceso de la extracción por solvente es necesario analizar los procesos químicos involucrados en la interacción en la especie a extraer y la fase orgánica.

Existen tres tipos de reacciones posibles, dependiendo del tipo de reactivo orgánico que se utiliza en el proceso:

- 1.- Reactivos orgánicos de tipo quelante: Los reactivos del tipo quelantes corresponden generalmente a ácidos débiles poco solubles en agua, quienes reaccionan con iones metálicos para producir complejos neutros altamente solubles en solventes orgánicos y a su vez insolubles en agua. [20]

La fenomenología de la reacción ocurrente se puede resumir en la Ilustración 15, en donde se puede ver como la especie quelante, quien inicialmente se encuentra únicamente en la fase orgánica, se

distribuye entre ambas fases. Luego, producto de la acidez de la fase acuosa, se disocia la especie quelante en H^+ y Q^- ; esta última reacciona con las especies metálicas presentes en la solución, formando el complejo MQ_2 y dada la baja solubilidad en agua de esta especie, se desplaza a la fase orgánica. [20]

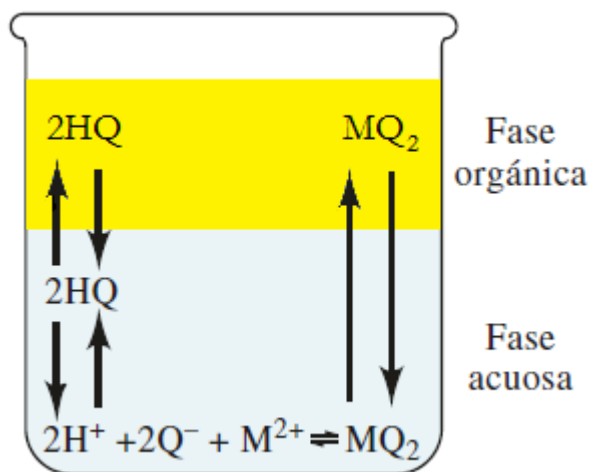
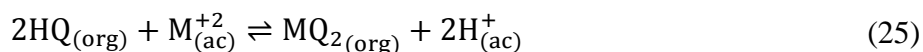


Ilustración 15. Fenomenología de la extracción por medio de agentes quelantes [20].

La ecuación de equilibrio que representa dicha serie de reacciones es la mostrada en la ecuación (25),



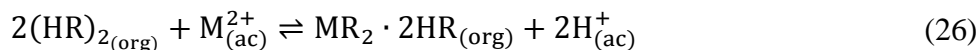
Donde Q representa al orgánico quelante y M al metal a extraer.

Existen una amplia gama de agentes orgánicos quelantes utilizados para la extracción por solvente dependiendo del metal a extraer. En el caso del uranio, se ha demostrado efectividad de extracción de acetilacetona [21], benzoilacetona [22], acetoacetylpiridina [23], dibenzoilmetano [24], entre otros.

2.- Reactivos orgánicos del tipo ácido: Los ácidos orgánicos son ácidos que además son compuestos de carbono [25]. Los reactivos pertenecientes a esta categoría son los ácidos carboxílicos, ácidos organosulfónicos, ácidos organofosfóricos, ácidos fosfónicos y ácidos fosfínicos.

Presentan características similares a los reactivos quelantes y además pueden funcionar en sinergia con otro tipo de extractantes para modificar tanto las velocidades de reacción como los rangos de pH donde las especies pueden ser extraídas, sin embargo, son menos selectivos que los extractantes.

La fenomenología de reacción es similar a la ocurrida con los reactivos del tipo quelante, y la ecuación que representa la reacción de extracción por medio de este tipo de reactivos es la expresada en la ecuación (26).



En donde HR representa el ácido orgánico y $\text{MR}_2 \cdot 2\text{HR}$ la estructura compleja que se forma y pasa a la fase orgánica. [20]

Para el caso del uranio, hay una gran cantidad de reactivos orgánicos que cumplen el rol de extraer esta especie dentro de soluciones ácidas. En particular es de amplio uso industrial el ácido dietilexil fosfórico, conocido como DEHPA.

3.- Reactivos orgánicos de sustitución de ligante: Son sustancias que poseen uno o más pares electrónicos, los cuales pueden formar un enlace iónico simple con el metal a extraer. Puesto que es un intercambio de electrones, este tipo de reacciones no es sensible a las variaciones de pH.

Este tipo de mecanismos de extracción no han sido ampliamente investigados, sin embargo, el mecanismo general de sustitución es el representado en la ecuación (27) [26].

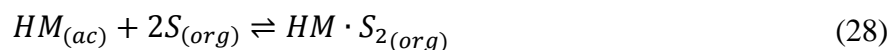


Donde M:X representa la solución que contiene al metal en la fase orgánica, R: L el reactivo a extraer, siendo L el ligante que se sustituirá.

4.- Reactivos de extracción neutra: Los reactivos de extracción neutra o solvantante, son aquellos que presentan un grupo donante de electrones los cuales se coordinan con complejos metálicos reemplazando sus aguas de hidratación. Al no tener agua en su estructura, el complejo se vuelve insoluble en agua, por lo cual tiene mayor facilidad de ser atraído por la fase orgánica.

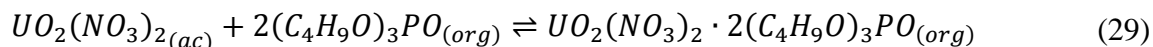
En general cualquier especie que cumpla con la capacidad de donar electrones puede funcionar como solvantante, sin embargo son principalmente óxidos de tri-alkil-fosfina (R_3PO), tri-alkil-fosfatos ($(\text{RO})_3\text{PO}$), cetonas (R_2CO), alcoholes (ROH) y éteres (R_2O) los utilizados para este cometido. El orden de reactividad es de la forma: $\text{R}_3\text{PO} > (\text{RO})_3\text{PO} > \text{R}_2\text{CO} > \text{ROH} > \text{R}_2\text{O}$.

La ecuación general (28) define la extracción por solvatación [26].



Es importante destacar que este tipo de reactivos generalmente se utilizan en mezclas sinérgicas con otro tipo de reactante previamente descrito.

Para el caso del uranio existen dos solvantantes típicos en mezclas sinérgicas: El Óxido de trioctilfosfina TOPO, y el fosfato de tributilo, TBP. La reacción (29) representa la reacción de este último con el óxido de uranio presente en medio nítrico [27].

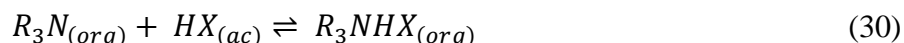


5.- Reactivos orgánicos extractantes con formación de par iónico: Este tipo de reactivo, generalmente en base a aminas, son aquellos que, aprovechando su carga positiva, extraen de un

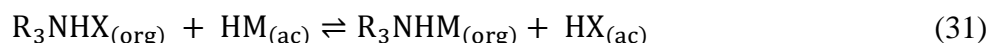
complejo metálico aniónico hacia la fase orgánica. Este comportamiento está basado en el principio de asociación iónica.

Si bien, cualquier tipo de amina puede presentar este principio, son las aminas terciarias, de fórmula general R_3N , aquellas que se utilizan a nivel industrial.

Las ecuaciones que definen el funcionamiento de las aminas como extractante se pueden ver en las reacciones (30) y (31): [6]



Aquí, se puede ver la formación de una sal de amina con el medio que acompaña al metal a extraer,



En la reacción (30) se puede apreciar el mecanismo de intercambio iónico. Es destacable el hecho de que la tasa de intercambio entre el ion metálico y el ion que acompaña a la fase acuosa es función de la afinidad relativa de ambos aniones por el catión amínico orgánico, además de las características de estos aniones en el medio acuoso.

Las aminas son utilizadas en amplios procesos de extracción de metales, siendo el de mayor aceptación comercial más destacada la recuperación de uranio. Se destacan metildi-n-deciluril, necildiauril, di-n-hexilauril, tri-n-octilauril, entre otros. [28]

En cuanto al tipo de disolvente que se utilizará en la fase orgánica, es importante señalar que las propiedades químicas de éstos afectarán la extracción por solvente, destacando además que dependerá de la extracción que se desee el tipo de diluyente a utilizar. En la Tabla 21 se puede ver el porcentaje de extracción del ácido dietilexil fosfórico 3 [M] en una matriz de HCL para distintos metales. [29]

Tabla 21. Efecto de la extracción a partir de distintos diluyentes para DEHPA 3[M] en base clorhídrica [29].

Diluyente	% de extracción		
	U(VI)	Th(IV)	Cd(II)
Ciclohexano	97,9 ± 1,7	96,0 ± 2,0	26,3 ± 3,6
Xileno	97,7 ± 1,3	95,4 ± 2,4	66,6 ± 4,2
Tolueno	98,4 ± 1,1	96,2 ± 2,0	50,9 ± 2,7
Heptano	98,4 ± 1,4	98,0 ± 1,2	66,4 ± 3,5

Un buen diluyente debiese cumplir con gran parte de las siguientes características:

- Solubilizar al extractante y al complejo formado tras la reacción con el metal.
- Insoluble con la fase inorgánica.
- Baja viscosidad y densidad adecuada para favorecer la separación de fases.
- Tener una pureza adecuada con el fin de minimizar las reacciones indeseadas.

- El punto de inflamación debiese ser mayor que la temperatura a operar la extracción por solvente. A su vez, tener bajas pérdidas por el concepto de evaporación.
- Disponibilidad y precio *ad hoc* a la operación.
- Bajo nivel de toxicidad al operar con él.

Los diluyentes más frecuentemente utilizados a nivel industrial son benceno, keroseno, hexano, cloroformo y tetracloruro de carbono. Para el caso del uranio, se utiliza principalmente keroseno, que debe tener las siguientes características:

- Punto inicial de evaporación entre 200 y 220 [°C].
- Rango de destilación entre 240 y 260 [°C].
- Punto de inflamación (flash point) mayor a 75°C.
- Contenido de compuestos aromáticos entre el 0,5 y 2,5 [%].
- Bajo contenido de olefina.

Finalmente, se pueden ver los factores que afectan a la extracción por solvente desde el punto de vista de la solución acuosa:

1.- pH: Para poder analizar el efecto del pH dentro de un sistema de extracción por solvente es necesario tener la certeza del tipo de reactivo orgánico a utilizar y de la sustancia a extraer.

Sobre el reactante orgánico, es importante determinar el tipo y así analizar el efecto del pH. Los mecanismos utilizados en reactantes del tipo amino, ácidos orgánicos, reactivos del tipo quelante y otros que utilicen el intercambio iónico se verán afectados con el exceso o déficit de H^+ en solución.

Otro factor que afecta es la sustancia a extraer. Existen sustancias propensas a la extracción con cierto reactivo a partir de cierto pH. Por ejemplo, en el caso de la extracción por solvente de molibdeno con alquilaminas, en el rango entre 1.5-2.5 se alcanza un máximo de extracción. [24]

2.- Presencia de otras sustancias: La presencia de otros compuestos o metales interfiere en la extracción por solvente si se trabaja con reactivos no selectivos. Dado el alto costo económico asociado a los reactantes altamente específicos, es esencial para poder conseguir una extracción por solvente del metal de interés el tener el conocimiento de cada una de las especies que compone la solución. En el caso del uranio a partir de minerales de roca fosfatada, son impurezas el vanadio, hierro, arsénico y aluminio, entre otros.

3.- Temperatura: Este es un factor de suma importancia para la extracción por solvente. Los componentes orgánicos se ven afectados directamente con la temperatura debido a sus puntos de ebullición reducidos. Trabajar a temperaturas altas no solo afecta la reactividad de los solventes, y por ende la eficiencia de la reacción, sino también puede ser peligroso si no se escogen los reactivos correctos para trabajar altas temperaturas.

La temperatura, aumenta la cinética dentro de las fases, por lo cual se facilitan las reacciones químicas de extracción por solvente. Dicho esto, aumenta la concentración de la sustancia a extraer, por consiguiente, reduce la concentración en la fase acuosa, por lo tanto, el coeficiente de partición aumenta. Sin embargo, este aumento de temperatura se ve limitado por lo explicado en el párrafo anterior.

A nivel industrial, la temperatura de trabajo va desde los 20°C hasta los 50°C.

7.4 ANEXOS 4. RESULTADOS

7.4.1 Composición de muestra a tratar

Tabla 22. Composición de muestras a tratar. Datos entregados por la Comisión Chilena de Energía Nuclear.

Identificación de la muestra	Uranio total [g/L]	PO ₄ ³⁻ [g/L]	Cl ⁻ [g/L]	NO ₃ ⁻ [g/L]	SO ₄ ²⁻ [g/L]	Al [g/L]	Fe [g/L]	pH
305/93-RC	0,208	285	0,5	23,2	102	0,085	0	<1
302/94-RC	0,455	221	0,4	19	73,1	0,0612	0	<1
330/00	3	301	0,5	33	111	0	1,192	<1
331/00	2	386	3,3	41	150	0	2	<1

7.4.2 Replica de extracción por solventes de proceso teórico [5]

Tabla 23. Resultados de réplica de extracción por solventes de proceso teórico.

Etapas	Uranio Inicial [mg/L]	Concentración de uranio en fase inorgánica [mg/L]	Concentración de uranio en fase orgánica [mg/L]
1	3.110	1.226	3.768
2	1.226	521	1.410
3	521	203	632

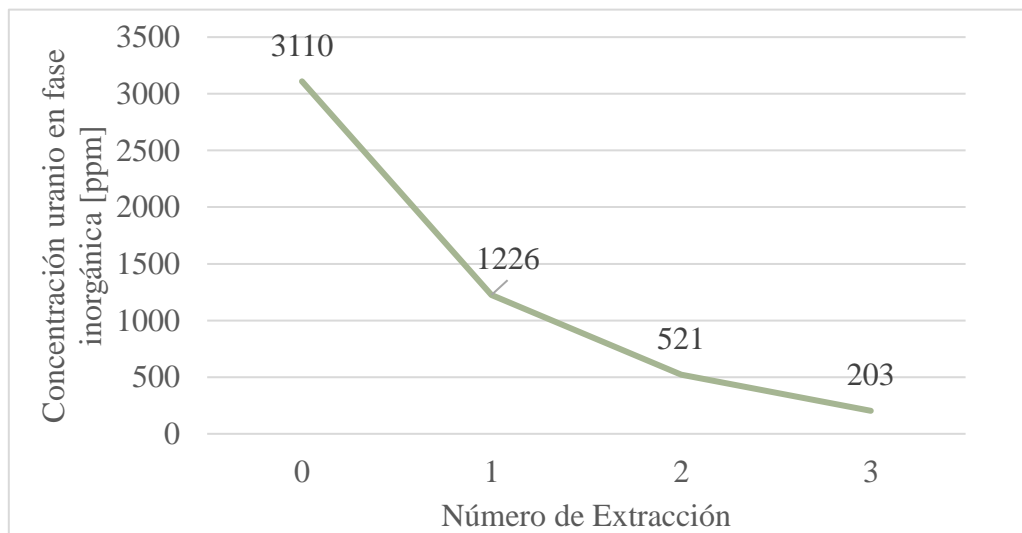


Gráfico 7. Concentración de uranio natural en fase inorgánica tras serie de etapas sucesivas de extracción por solvente con proceso DEHPA/TOPO [5].

7.4.3 Análisis de Pretratamiento

Tabla 24. Resultados Análisis de Pretratamiento.

O/A	Con Pretratamiento		Sin Pretratamiento	
	Promedio concentración de uranio en fase inorgánica [mg/L]	Promedio concentración uranio en fase orgánica [mg/L]	Promedio concentración de uranio en fase inorgánica [mg/L]	Promedio concentración uranio en fase orgánica [mg/L]
0,04	144,00	1.050,00	150,00	4.650,00
0,06	188,50	2.458,33	1.108,00	12.033,33
0,12	178,75	1.310,42	745,00	9.041,67
0,18	190,60	1.085,56	589,00	6.894,44
0,36	78,90	294,53	50,50	793,06

7.4.4 Extracción por solventes

Tabla 25. Resultados de extracción por solventes con DEHPA 0,25 [M] TOPO 0,0625 [M].

O/A	Promedio concentración de uranio en fase inorgánica [mg/L]	Promedio concentración uranio en fase orgánica [mg/L]	Pendiente de la curva %Extracción U v/s O/A
1	28,80	307,20	0,18
0,5	68,50	635,00	0,7
0,3	103,60	774,67	0,6
0,18	290,20	815,89	1,5
0,12	292,00	1.050,14	2,67
0,06	424,25	1.123,84	2,5
0,04	132,00	1.350,00	11
0,02	309,00	1.350,00	-

Tabla 26. Resultados para distintas razones de DEHPA y TOPO dentro de la fase orgánica en función de distintas razones entre las fases

Razón O/A	Concentración de fase inorgánica [mg/L]			Concentración de fase orgánica [mg/L]		
	2:1	4:1	8:1	2:1	4:1	8:1
	0,09	355,02	621,68	377,21	3.855,56	6.894,44
0,06	1.497,51	1.577,95	693,12	7.008,33	9.041,67	9.475,00
0,03	3.593,90	2.501,73	1.182,72	12.183,33	12.033,33	16.333,33

7.4.5 Re-extracción del uranio

Tabla 27. Resultados de curva de tiempo de reacción de la etapa de re-extracción del uranio con los dos reactivos a analizar.

Tipo de Reactivo	Concentración uranio fase inorgánica [mg/l]	Concentración uranio fase orgánica [mg/l]	Tiempo [min]
FeSO ₄	1.678	1.679,81	5
	3.099	1.519,81	15
	3.218	1.597,20	30
	2.775	744,60	60
	3.223	673,20	120
(NH ₄) ₂ Fe(SO ₄) ₂	2.213	939,00	5
	3.851	670,20	15
	3.619	1.276,20	30
	3.612	293,40	60
	3.304	432,60	120

Tabla 28. Resultados de concentración de hierro con respecto al porcentaje de descarga del uranio.

Tipo de Reactivo	Concentración de uranio en fase inorgánica [mg/l]	Concentración de uranio en fase orgánica [mg/l]	Tiempo [min]
FeSO ₄	3.099	744,6	15
	4.262	46,8	15
	2.654	1.517,6	15
	2.312	1.722,8	15
(NH ₄) ₂ Fe(SO ₄) ₂	3.851	2.93,4	15
	4.502	-97,2	15
	2.277	1.743,8	15
	2.449	1.640,6	15

7.5 ANEXOS 5. EJEMPLO DE CÁLCULO

7.5.1 Cálculo de coeficiente de reparto

Para el caso de la réplica del experimento, se cuenta con los datos de concentración de uranio en fases inorgánica y orgánica, como se ve en la Tabla 23. Para calcular el coeficiente de reparto correspondiente a la primera extracción por solventes utilizando este método, se aplica en la ecuación (2) a los datos ya mencionados, es decir:

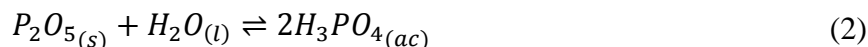
$$D = \frac{3.768 \left[\frac{\text{mg}}{\text{L}} \right]}{1.226 \left[\frac{\text{mg}}{\text{L}} \right]} = 3,073 \quad (32)$$

7.5.2 Concentración Molar de fosfato no adosado a los complejos de uranio

Utilizando la concentración de ácido fosfórico promedio de las muestras a tratar (ver Tabla 1):

$$\frac{298,25 \left[\frac{\text{g}}{\text{L}} \right]}{98 \left[\frac{\text{g}}{\text{mol}} \right]} = 3,043 \left[\frac{\text{mol}}{\text{L}} \right] \quad (33)$$

A partir de la concentración de ácido fosfórico presente en las muestras a tratar, y a partir de la ecuación (2):



Se calcula la molaridad del fosfato no adosado a las especies con uranio:

$$\Rightarrow \frac{2 \text{ [moles } H_3PO_4]}{1 \text{ [moles } P_2O_5]} = \frac{3,043}{x} \quad (34)$$

$$\Rightarrow 1,51 \text{ [M]} \quad (35)$$

7.5.3 Cálculo del número de etapas para conseguir objetivo de extracción

Para el caso de la réplica del experimento, se sabe que O/A=0,5 y que la concentración de uranio es de 3.110 [ppm]. Considerando que D es constante en cada extracción por solventes e igual a 3,073 y que se desea obtener una concentración final de al menos 6,7 [ppm], aplicando la ecuación (19) a estos datos, se tiene que:

$$n = \frac{\log(3.110) - \log(6,7)}{\log(0,5 * 3,073 + 1)} = 6,6 \approx 7 \quad (36)$$

7.5.4 Cálculo de actividad total de una solución

Para el caso de la réplica del experimento, considerando que la concentración final de los tres tratamientos sucesivos de extracción por solventes es de 203 [ppm], y suponiendo que se tratarán los 60 litros de solución con este método, utilizando la ecuación (1) se tiene una actividad total de:

$$A = 1,245 * 10^4 \left[\frac{Bq}{g} \right] * 60 [L] * 0,203 \left[\frac{g}{L} \right] = 151.641 [Bq] \quad (37)$$

7.5.5 Pretratamiento

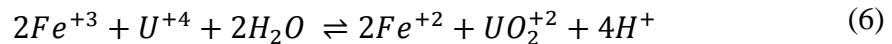
Para una muestra de 1 litro de la solución madre SCDR 330/00:

1.- Determinar el número de moles de U^{4+} en la solución: Se impuso que la solución madre posee un 10% de U^{4+} , por lo cual:

$$Masa_{U^4} = 1 * 3110 = 3110 \left[\frac{mg}{L} \right] \quad (38)$$

$$M_{U^4} = \frac{3110 \left[\frac{mg}{l} \right] * \frac{1}{1000} \left[\frac{g}{mg} \right]}{238 \left[\frac{g}{mol} \right]} = 0,0131 [moles] \quad (39)$$

2.- Determinar los moles necesarios de Fe^{3+} a utilizar: Haciendo el balance estequiométrico a partir de la ecuación (6):



$$\Rightarrow \frac{2}{1} = \frac{X}{0,0131} \quad (40)$$

$$\Rightarrow X = 2,62 * 10^{-3} [moles] \quad (41)$$

3.- Determinar la cantidad de solución de Fe^{3+} 0,5 [M] a utilizar: Mediante proporciones:

$$\frac{0,5 [moles]}{1000 [ml]} = \frac{(2,2 * 10^{-3}) [moles]}{x} \quad (42)$$

$$\Rightarrow x = 4,4 [ml] \quad (43)$$

Por lo tanto, se necesitarán 4,4 [ml] de la solución de Fe^{3+} 0,5 [M] para tratar 1 litro de la solución madre **330/00** descrita en la Tabla 1.

7.6 ANEXOS 6. COSTO DE REACTIVOS

Tabla 29. Costo de reactivos utilizados en el proceso de reducción de volumen de soluciones fosfóricas con contenido de uranio.

Reactivo	Grado de Pureza	Tamaño Envase [g]	Precio [CLP]	\$/g	Distribuidor
TOPO [31]	Selectophore	1	82.000	82.000	Sigma- Aldrich
		25	909.000	36.360	
	99%	5	33.000	6.600	Sigma- Aldrich
		25	70.000	2.800	
		100	209.000	2.090	
		500	635.000	1.270	
	98,5%	10	93.000	9.300	Sigma- Aldrich
	90%	100	64.000	640	Sigma- Aldrich
250		250.000	1.000		
DEHPA [32]	97%	25	38.000	1.520	Sigma- Aldrich
		100	72.000	720	
		500	244.000	488	
FeSO₄	99%	100	11.598	116	Merck-Milipore [33]
		500	25.129	50	
		1.000	37.455	37	
		5.000	114.778	23	
	99%	5	33.000	6.600	Sigma-Aldrich [34]
		250	64.000	256	
		1.000	195.000	195	
		6.000	316.000	53	
(NH₄)₂Fe(SO₄)₂	98%	500	83.000	166	Sigma-Aldrich [35]
		1.000	142.000	142	
		5.000	466.000	93	
	99%	100	48.000	480	Sigma-Aldrich [36]
		500	173.000	346	
		1.000	129.000	129	
	98%	500	27.069	54	Merck-Milipore [36]
		1.000	48.586	49	
		5.000	170.051	34	

Tabla 30. Costo de reactivos utilizados en el proceso de reducción de volumen de soluciones fosfóricas con contenido de uranio (continuación).

Reactivo	Grado de Pureza	Tamaño Envase [ml]	Precio [CLP]	\$/ml	Distribuidor
Keroseno	100%	1.000	56.000	56	Sigma- Aldrich [37]
		2.500	104.000	42	
		5.000	191.000	38	
	≥95%	3.800	122.000	32	Sigma- Aldrich [37]
		18.900	255.000	13	
Bencinera	1.000	551	0,6	COPEC [38]	
H₃PO₄	85%	1.000	81.000	81	Sigma- Aldrich [39]
		10.000	156.000	16	
		25.000	310.000	12	
	99%	500	51.336	103	Merck-Milipore [40]
	85%	1.000	24.340	24	Merck-Milipore [40]
		2.500	30.647	13	