



10 201

# UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES  
CUAUTITLAN

" CINETICA DE DEGRADACION  
DEL FOSFATO DE TRIBUTILO (TBP) "

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:  
QUIMICO FARMACEUTICO BIOLOGO

P R E S E N T A N :

CRUZ LEON GLORIA

GARCIA ARROYO GABRIELA

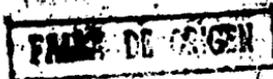
VARGAS RODRIGUEZ GUADALUPE IVETH

DIRECTOR DE TESIS:

M. en C. JOSE BERNARDO PROAL NAJERA

Cuautitlán Izcalli, Edo. de México

1990





## **UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso**

### **DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

## INDICE:

RESUMEN.....	v
INTRODUCCION.....	1
OBJETIVOS.....	7
PLAN DE TRABAJO.....	7
CAPITULO I.....	8
<b>GENERALIDADES</b>	
1. SINTESIS Y PURIFICACION.....	9
1.1. REACCIONES DE SINTESIS.....	9
1.2. PURIFICACION.....	11
2. PROPIEDADES DEL FOSFATO DE TRIBUTILO.....	12
2.1. PROPIEDADES FISICAS.....	12
2.2. PROPIEDADES QUIMICAS.....	13
2.3. TOXICIDAD DEL FOSFATO DE TRIBUTILO.....	15
3. DILUENTES PARA FOSFATO DE TRIBUTILO EN SISTEMAS DE EXTRACCION.....	16
3.1. CLASIFICACION DE DILUENTES.....	16
3.2. EFECTOS DEL DILUENTE SOBRE FOSFATO DE TRIBUTILO.. EN SISTEMAS DE EXTRACCION.....	17
3.3. DILUENTES PARA APLICACION NUCLEAR.....	21
4. METODOS ANALITICOS.....	23
4.1. METODOS CROMATOGRAFICOS.....	23
4.2. METODOS ESPECTROMETRICOS.....	28
4.3. METODOS DIVERSOS.....	31
5. COMPORTAMIENTO RADIOLITICO.....	34
5.1. PRODUCTOS DE DEGRADACION.....	34
5.2. DEGRADACION RADIOLITICA.....	36
6. CINETICA.....	40
6.1. CONCEPTOS CINETICOS.....	40
6.2. EXTRACCION.....	73
6.3. CINETICA DE EXTRACCION.....	76
6.4. CINETICA DE REACCION.....	82

CAPITULO II.....	85
------------------	----

PARTE EXPERIMENTAL

ESTUDIO CROMATOGRAFICO DE LA DEGRADACION DEL TBP BAJO DIFERENTES CONDICIONES DE OPERACION.....	86
1.MATERIALES Y EQUIPO.....	86
1.1.REACTIVOS EMPLEADOS.....	86
1.2.EQUIPO UTILIZADO.....	87
2.DEGRADACION Y CUANTIFICACION DEL TBP.....	88
2.1.CONDICIONES DE OPERACION.....	88
2.2.DESCRIPCION EXPERIMENTAL.....	94
2.2.1.DEGRADACION DEL TBP.....	94
2.2.2.CUANTIFICACION DEL TBP.....	107
3.ANALISIS SOBRE EL PROCEDIMIENTO UTILIZADO Y EL SISTEMA EXPERIMENTAL.....	108
4.COMENTARIOS.....	110

CAPITULO III.....	112
-------------------	-----

RESULTADOS Y ANALISIS

1. RESULTADOS.....	113
2. ANALISIS DE RESULTADOS.....	135
2.1. ANALISIS CROMATOGRAFICO.....	138
2.2. ANALISIS CINETICO.....	139

CONCLUSIONES.....	145
-------------------	-----

BIBLIOGRAFIA.....	147
-------------------	-----

## RESUMEN

Con el fin de simular el proceso de descomposición del TBP en la extracción de concentrados de uranio y de otros procesos industriales en los cuales interviene el mismo agente extractor, se eligió la Cromatografía de gases como el método de análisis más rápido y sensitivo para lograr la identificación y posterior cuantificación del TBP.

El objetivo principal de este estudio fué determinar la cinética de degradación del TBP. Para ello se llevó a cabo un estudio experimental donde el sistema de degradación para el TBP consta esencialmente de tres reactivos: fosfato de tributilo, ácido nítrico y tetracloruro de carbono; un equipo para degradar las muestras y otro para evaluar y cuantificar la degradación del TBP.

Previo y cuidadosamente fueron seleccionados dominios de temperatura, concentración de ácido nítrico y tiempos de reacción considerando y tomando en cuenta las condiciones industriales y los trabajos efectuados a nivel laboratorio.

El estudio consistió en degradar el TBP adicionando ácido nítrico de concentraciones específicas para tal efecto y suministrando temperatura al sistema, de tal forma que terminando el tiempo de reacción elegido la reacción se detiene y un volumen de TBP degradado es diluido en el disolvente seleccionado (tetracloruro de carbono) para finalmente detectar el porcentaje de la degradación del TBP por medio de la Cromatografía de Gases empleando la técnica de un estándar comparativo.

La influencia del principal causante de la degradación del TBP fué estudiada para determinar el grado de descomposición de el mismo; los resultados obtenidos indican que el ácido nítrico ejerce una significativa influencia sobre el TBP disminuyendo su concentración y provocando la degradación de este solvente.

La presente investigación comprueba y determina la cinética de degradación del TBP en la cual se encontró que este compuesto sigue una cinética de descomposición de primer orden; asumiendo que el ácido nítrico no es considerado en la velocidad de reacción individual, que ésta sigue un comportamiento irreversible y que sólo un producto de degradación es obtenido.

## INTRODUCCION.

El proyecto investigación "Estudio de la degradación del fosfato de tributilo (TBP)" surgió hace ocho años en la Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán como apoyo y colaboración conjunta con el Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares (I.N.I.N.) y tomó mayor amplitud a partir de la colaboración con Fertilizantes Mexicanos (Fertimex) sobre el análisis de la purificación de ácido fosfórico.

El objetivo central del proyecto es el estudio del fosfato de tributilo (reactivo estratégico en potencias energéticas del mundo) como agente extractor en numerosas reacciones y procesos industriales así como las consecuencias cinéticas, analíticas, etc. que lo acompañan.

Se conocen muchas características, comportamientos y ventajas del TBP como agente extractor; sin embargo su estudio es aún incipiente.

Debido a sus múltiples usos, características y a los estrictos requerimientos de la industria nuclear, el TBP sigue siendo cuidadosamente investigado; como consecuencia de ello se han presentado trabajos en Congresos efectuados a nivel Nacional e Internacional (1,2,3,4,5,6), publicado artículos (7,12,13,14), y realizado tesis profesionales a nivel licenciatura (8,9,10) y doctorales (15) que han dado una perspectiva más para optimizar el uso del TBP como solvente industrial así como una pauta para conocer mejor el avance de muchos procesos industriales prioritarios en el país.

Inicialmente en trabajos efectuados en la Facultad, se establecieron condiciones de identificación y cuantificación de las especies de degradación del TBP por cromatografía en papel como un método de referencia semicuantitativo y por cromatografía de gases en presencia de queroseno.

Posteriormente se llevaron a cabo estudios por cromatografía de gases de los productos de degradación en disolución con TBP y queroseno después de una previa metilación con diazometano, para aumentar la volatilidad de sus productos de descomposición.

Más tarde se realizaron estudios preliminares para indicar la magnitud de la degradación del TBP en condiciones semejantes a las utilizadas en procesos industriales, sin previa metilación.

La presente investigación consiste en llevar a cabo un estudio experimental a nivel laboratorio de la degradación del TBP , para evaluar en que momento su efecto es importante sobre la eficiencia del proceso. Así mismo se establece una técnica de cuantificación para el TBP y de esta manera determinar el nivel de degradación de este compuesto; las condiciones del estudio se determinaron tomando en cuenta la influencia del principal causante de su degradación el ácido nítrico, en la fase de extracción del nitrato de uranilo.

El interés principal sobre el nitrato de uranilo radica principalmente en el uso de los materiales radiactivos, que en la actualidad han cobrado especial importancia. Por ejemplo, la energía nuclear suministrada a la central nucleoelectrónica Laguna Verde proviene de reactores nucleares de agua hirviente que emplean uranio enriquecido como combustible (18), de ahí que el combustible nuclear sea una alternativa que ha dado buenos resultados para generar corriente eléctrica, además de tener otros usos ; sin embargo la extracción y purificación de los minerales que se han utilizado tienen sus desventajas y contratiempos como se mencionará más adelante.

De este modo la gran demanda de uranio ha provocado que se exploten incluso yacimientos en que este elemento se encuentre en cantidades muy pequeñas. Por lo cual los mineralogistas han caracterizado gran número de minerales de uranio.

Muchos detalles de la metalurgia de extracción del uranio se guardan como secretos comerciales o no se dan a conocer por otros motivos. Además las menas de uranio son muy complejas químicamente y de composición muy variable, lo que exige cambios en los métodos de obtención. No obstante todos los métodos presentan rasgos generales: primero se concentra la mena, luego se lixivía y finalmente se extrae el uranio de las aguas de lixiviación , en general por un proceso de precipitación.

La siguiente tabla lista los minerales de uranio más comunes, su relativa cantidad de uranio y su densidad (16).

NOMBRE	URANIO (%)	DENSIDAD (9/ml)
1. Uraninita	45-85	8-10.6
2. Pezblenda	Variable	6-8
3. Turcholita	Variable	2
4. Fergusonita	0.2-8	4-6
5. Euxenita-policrása	3-12	4-6
6. Samarskita	8.4-16.1	4.6
7. Pirocloromicroлита	2-15	4-6
8. Autunita	45-56	3.05-3.19
9. Carnotita	~55	4
10. Tujamunita	48-54	3-4
11. Uranofana	57	3.81-3.9
12. Torbenita	47-51	3.2-3.6

Los minerales muy densos (Uraninita y Pezblenda) se concentran fácilmente por gravedad si se encuentran en trozos bastante grandes. Para obtener un derivado de uranio puro, al producto de la concentración se le realiza una purificación muy selectiva, generalmente a nivel industrial se emplea el método de extracción con disolventes y comúnmente se utiliza el TBP como agente extractor.

El método de extracción involucra el contacto de la fase acuosa, resultado de la preconcentración del mineral y de una fase orgánica (TBP de 20-70% voln. en queroseno) para que la sal de nitrato de uranio que originalmente está en la fase acuosa pase a la fase orgánica selectivamente.

Al preparar los concentrados de uranio para su purificación, generalmente se les agrega ácido nítrico hasta obtener una concentración de 3 N.

La adición del ión nitrato es necesaria para facilitar la formación de la especie extraíble en fase orgánica y desplazar el equilibrio hacia la formación del complejo  $[UO_2(NO_3)_2 \cdot 2TBP_2 \cdot org]$ .

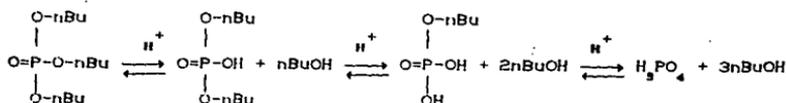
Así mismo el ácido disuelve materia insoluble y se asegura que la especie predominante sea el ión uranilo:  $UO_2^{+2}$ .

Posterior a la extracción se efectúa un lavado con agua desmineralizada que contiene ácido nítrico, iones nitrato o nitrato de uranilo para eliminar las impurezas indeseables como el vanadio.

La disolución orgánica se pone en contacto con agua desmineralizada para realizar la desextracción y recuperar el nitrato de uranilo en la fase acuosa con un alto grado de pureza.

La eliminación del ión nitrato de su sal correspondiente se efectúa precipitando al uranio con hidróxido de amonio o urea; el producto se descompone térmicamente para formar trióxido de uranio ( $UO_3$ ), el cual se reduce (comúnmente con hidrógeno) y produce el dióxido de uranio ( $UO_2$ ); este compuesto puede usarse directamente (reactor) o se le puede aplicar otro procedimiento para enriquecerlo, transformándolo a uranio metálico y entonces utilizarse (reactor).

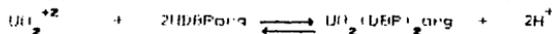
Debido a que el TBP se degrada por hidrólisis en medio ácido produciendo principalmente fosfato ácido de dibutilo (HDBFP), así como trazas de fosfato ácido de monobutilo ( $H_2MBFP$ ) y ácido fosfórico ( $H_3PO_4$ ) (1), de acuerdo a la siguiente secuencia :



el inconveniente que presenta el método de extracción del uranilo es que el HDBFP forma un complejo con el uranilo de difícil reextracción lo que disminuye la eficiencia del proceso, ocasionando que el uranio quede retenido en la fase orgánica y disminuya la concentración del complejo: Nitrato de uranilo-Fosfato de tributilo en la misma.

Con el fin de tener un mejor control sobre la degradación es que realizamos este estudio.

Reacción propuesta para el uranilo y el HDBFP (8,11) :



Cabe mencionar también que el TBP además de ocupar un lugar único como agente extractor en numerosos procesos hidrometalúrgicos, es empleado en el reprocesamiento de combustible nuclear, para separar uranio y plutonio de productos de fisión así como para su purificación,

En las últimas décadas se ha encontrado que la mayor aplicación del TBP es como agente extractor en procesos orientados al abastecimiento de combustibles nucleares incluyendo la producción de uranio grado nuclear y la purificación de neptunio.

El poder de extracción del TBP deriva principalmente de su grupo fosforilo, ya que el átomo de oxígeno forma uniones coordinadas con cationes (M):  $(C_4H_9O)_2P=O \longrightarrow M$

Una de las mejores caracterizaciones con respecto a lo anterior es la formación del complejo Nitrato de uranilo-Fosfato de tributilo.

La mayor parte de los metales extraídos fácilmente por TBP son aquellos cationes cargados de la forma triple y tetravalentemente incluyendo los actinidos. Los cationes actinidos hexavalentes de la forma  $MO_2^{+2}$  son también muy fáciles de extraer.

Algunas sales de los elementos del grupo I y II : Li, Na, Be, Mg y Ca ; y muchos de los elementos de transición son también bastante solubles en TBP .

El anión acompañante del catión extraído comúnmente es el ión nitrato, pero existen otros aniones que también permiten la extracción del metal como son : cloruro, bromuro, yoduro, tiocianato y perclorato.

Por otra parte los fluoruros, sulfatos, fosfatos y carbonatos generalmente son casi insolubles en TBP , no obstante los correspondientes ácidos pueden ser extraídos en la fase acuosa, cuando se presentan en una concentración lo suficientemente alta. Algunos metales también son extraíbles en la forma de ácidos, por ejemplo molibdeno y renio.

El TBP también tiene importantes aplicaciones industriales como catalizador, antioxidante, antiespumante e inhibidor de la corrosión; así mismo es empleado en la preparación de tierras raras, en la purificación de ácido fosfórico, litio, escandio, zirconio, cobre, níquel y cobalto (7,9,11).

Así mismo la idea de introducir un diluyente al TBP fué llevada a cabo a finales de 1940 como consecuencia de los bajos rendimientos producidos empleando el TBP no diluido y de las desventajas que presentaba como son su densidad similar a la del agua y su alta viscosidad.

Las mezclas TBP-Hidrocarburos vencieron grandemente las dificultades del TBP puro. Entre sus ventajas se encuentra lo siguiente:

- Buenas propiedades físicas (densidad, viscosidad).
- Estabilidad razonable bajo condiciones de reprocesamiento, en particular tocante al ácido nítrico.
- Conveniente poder extractor.
- Buena (aunque no perfecta) descontaminación de productos de fisión.

Las mezclas convenientes TBP-Hidrocarburos (dodecano, queroseno) cumplen con los requerimientos del reprocesamiento de combustible nuclear.

El presente estudio estriba entonces en determinar la cinética de degradación del TBP, estimando los principales parámetros cinéticos: tiempo de vida media, orden de reacción y constante de velocidad de reacción; además establecer las condiciones óptimas de temperatura y velocidad de degradación a partir de la simulación del proceso a nivel laboratorio, tomando en cuenta las condiciones utilizadas en algunos procesos industriales del procesamiento de combustible nuclear.

La metilación de los productos de degradación del TBP y su posterior análisis por cromatografía de gases es sugerido como el método más conveniente y adecuado de los que hasta ahora se conocen para llevar a cabo este estudio (8,11,12); sin embargo requiere mayor cantidad de tiempo y un alto gasto de reactivos, lo cual por fines prácticos solo se llevará a cabo parcialmente.

El desarrollo de dicho trabajo constituye una etapa fundamental para determinar la cinética de reacción (orden global de reacción) de extracción de las sales de uranio con TBP:



Por lo tanto esperamos que el presente estudio sirva de apoyo y estímulo para posteriores trabajos sobre el TBP y sus productos de degradación ya mencionados, ya que por su amplio campo de aplicación y su uso actual, su importancia es única en el desarrollo industrial de nuestro país.

## OBJETIVOS

Establecer la tendencia de la degradación del fosfato de tributilo (TBP), en condiciones semejantes a las utilizadas en algunos procesos industriales, variando la temperatura de degradación, la concentración de ácido nítrico y el tiempo de reacción.

Determinar los principales parámetros cinéticos de la degradación del TBP: orden de reacción, constante de velocidad de reacción y tiempo de vida media a partir de la simulación del proceso a nivel laboratorio.

Obtener y establecer los parámetros óptimos de la magnitud de la degradación del TBP y encontrar las mejores condiciones de operación donde se encuentre la mínima degradación de este solvente.

## PLAN DE TRABAJO

El estudio se desarrollo de acuerdo a las siguientes etapas:

Prácticas preliminares del manejo del Cromatógrafo de Gases y determinación de las condiciones de prueba (temperaturas, flujo del gas acarreador, sensibilidad, etc.).

Variar de la concentración de ácido nítrico para la degradación del TBP así como la temperatura del sistema y encontrar los dominios de estudio más adecuados para el presente trabajo.

Cuantificar la degradación del TBP por Cromatografía de Gases y determinar la magnitud de tal degradación.

Correlacionar los resultados y obtener la interpretación general de la cinética de descomposición del TBP, además de integrar y mencionar la importancia y contribución de todas las investigaciones realizadas para la obtención e interpretación de los principales parámetros cinéticos ( $n$ ,  $k$ ,  $t_{1/2}$ ), del TBP.

## CAPITULO I

El capítulo presenta la recopilación de la información bibliográfica acerca del fosfato de tributilo (TBP).

A continuación damos a conocer los aspectos más relevantes sobre :

- reacciones de síntesis,
- propiedades físicas,
- propiedades químicas,
- toxicidad,
- diluentes,
- comportamiento radiolítico , y
- métodos de análisis;

además de incluir trabajos efectuados para este disolvente orgánico en relación a su degradación y estudios con respecto a la cinética de reacción y a la cinética de extracción.

CAPITULO I  
GENERALIDADES

1. SINTESIS Y PURIFICACION.

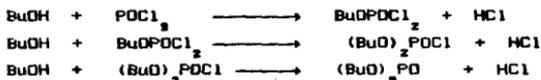
De la gran variedad de métodos que existen para la preparación del fosfato de tributilo (TBP) fueron elegidos cinco síntesis generales. Estos cinco procedimientos son considerados los más importantes y frecuentemente usados en la manufactura del TBP en escala industrial (11).

1.1. REACCIONES DE SINTESIS.

A. Síntesis con Oxicloruro de Fósforo.

A.1. Alcohol +  $\text{POCl}_3$ .

Las siguientes reacciones indican la secuencia del reemplazamiento sucesivo de los cloruros del  $\text{POCl}_3$  con grupos butoxi :



Sin embargo reacciones secundarias compiten con la secuencia de reacción deseada cuando no se trabaja bajo las condiciones óptimas, reduciendo la conversión de  $\text{POCl}_3$  a TBP :

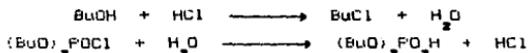
- Por ejemplo el ácido clorhídrico liberado se une al butanol libre formando la sal de oxonio correspondiente :



La unión reduce la facilidad con la cual el HCl puede ser removido de los productos de reacción y así mismo reduce la concentración efectiva de butanol.

- Reacción posterior irreversible del HCl con el TBP para dar fosfato ácido de dibutilo y cloruro de butilo :

- Formación de agua por reacción del butanol con el ácido clorhídrico y competencia así agua con el butanol en la reacción con el fosfoclorhidrato, formando fosfato ácido de dibutilo :



Las reacciones de  $\text{POCl}_3$  con BuOH pueden ser llevadas a cabo en presencia de una base conveniente para remover el HCl que es formado; comúnmente la reacción se lleva a cabo a nivel laboratorio en presencia de piridina, la reacción es completamente exotérmica :



La síntesis del TBP a nivel industrial en general se realiza usando temperatura baja, tiempos de reacción largos y mayor proporción mol de BuOH respecto a la del  $\text{POCl}_3$ .

#### A.2. Alcóxido metálico + $\text{POCl}_3$ .

El TBP también puede ser preparado por reacción de  $\text{POCl}_3$  con alcóxidos metálicos típicamente con butóxido de sodio :



#### B. Síntesis con Fosfito de Tributilo.

El fosfito de tributilo puede ser convertido a TBP por acción de un agente oxidante: aire, ozono,  $\text{H}_2\text{O}_2$ , per-ácidos, óxidos de nitrógeno,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{SO}_3$  y varios óxidos metálicos.



#### C. Síntesis con Pentóxido de Fósforo.

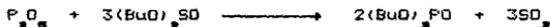
##### C.1. Alcóxido + $\text{P}_2\text{O}_5$ .

El TBP puede ser fabricado por reacción directa de un alcóxido (butóxido de aluminio) con  $\text{P}_2\text{O}_5$  :



C.2. Sulfitos de dialquilo +  $P_2O_5$ .

El  $P_2O_5$  reacciona con sulfito de dibutoxi para producir TBP :



D. Síntesis con Ácido Fosfórico.

El TBP puede prepararse por la reacción de un haluro de butilo (yoduro de butilo) con sales de ácido fosfórico (fosfato de plata) :



E. Síntesis con Pentacloruro de Fósforo.

La reacción del  $PCl_5$  con butanol conduce a la formación de TBP :



## 1.2. PURIFICACION.

Desafortunadamente no se conoce algo detallado que explique los esquemas usados para purificar el TBP ya que éstos son patentados. Sin embargo se reporta (5) que en forma general involucran lo siguiente :

- Lavado alcalino para neutralizar el ácido clorhídrico y otras impurezas ácidas, normalmente son usadas soluciones acuosas de hidróxido de sodio o carbonato de sodio siguiendo con lavados adecuados de agua para remover las sales de sodio resultantes.
- Destilación para remover componentes volátiles como solventes, exceso de butanol o cloruro de butilo.

En forma general se puede decir que la cantidad y tipo de impurezas del TBP dependen del método de síntesis empleado y del procedimiento de purificación.

Algunos procesos de purificación son reconocidos con alta eficiencia (destilación a baja temperatura) pero económicamente no son factibles de realizar a nivel comercial.

## 2. PROPIEDADES DEL TBP.

### 2.1. PROPIEDADES FISICAS.

El extenso uso del TBP como solvente industrial es debido a su excelente resistencia química y a las propiedades físicas que posee, las cuales se contemplan a continuación :

Propiedades físicas sugeridas para el TBP a 25 °C.

Peso molecular	_____	266.32
Punto de ebullición (°C)	_____	284 ± 5
Punto de congelación (°C)	_____	- 80
Densidad (g/ml)	_____ puro	0.9727 <sup>±</sup> 0.0004
	saturado con agua	0.9758 <sup>±</sup> 0.0006
Indice de refracción	_____ puro	1.4225
	saturado con agua	1.4173
Constante dieléctrica	_____	8.09 <sup>±</sup> 0.04
Momento dipolo (μ)	_____	3.1
Tensión superficial (mN/m)	_____	27.2 <sup>±</sup> 0.5
Solubilidad (mol/l)	_____ TBP en agua	0.0016
	agua en TBP	3.58 <sup>±</sup> 0.02
	líquidos orgánicos	miscible con la mayoría
Viscosidad (cp)	_____ puro	3.32 <sup>±</sup> 0.07
	saturado con agua	3.99 <sup>±</sup> 0.09

El alto punto de ebullición del TBP evita que en las operaciones de extracción se pierdan grandes cantidades por evaporación, problema que se presenta con disolventes muy volátiles y temperaturas relativamente altas. Su densidad muy cercana a la del agua y su viscosidad hacen necesario que utilicen de preferencia mezclado con otro disolvente menos denso, por ejemplo un hidrocarburo o una mezcla de hidrocarburos.

#### Propiedades termodinámicas.

Entalpia estándar de formación	_____	$\Delta H_f^\circ = 1.458^{+}12 \text{KJ mol}^{-1}$
Calor de vaporización	_____	$\Delta H_v = 71 \text{KJ mol}^{-1}$

#### Propiedades espectroscópicas.

El TBP es transparente en el visible y dentro de la región ultravioleta (UV) ; absorbe en el infrarrojo.

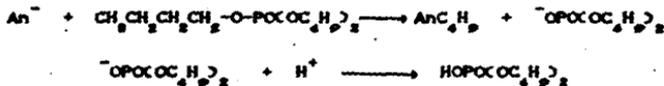
## 2.2. PROPIEDADES QUÍMICAS.

La química del TBP y sus reacciones con ácidos, bases y otros reactivos inorgánicos:  $N_2O_3$ ,  $AlCl_3$ ,  $POCl_3$ ,  $POBr_3$ ,  $SiCl_4$ ,  $HCl_{(g)}$ ,  $ZrCl_4$ ,  $ZrOCl_2$ , haluros metálicos diversos (haluros de antimonio, cloruros, yoduros y fluoruros metálicos),  $Zr(NO_3)_4$ ,  $Zr-OCNO_3)_2$ ,  $KOCN$ ; tienen gran importancia en los procesos industriales donde emplean este disolvente ya que estas reacciones traen como consecuencia productos que afectan y/o modifican los procesos dificultándolos o haciéndolos poco o menos efectivos.

Así mismo, la fotólisis del TBP con luz visible de 400 a 500 $\mu$ m de longitud de onda produce HDBP, butanol y butiraldehído; la irradiación de soluciones de TBP que contienen nitrato de uranio y ácido nítrico con luz de una lámpara de xenón reduce (UCVI) a (UCIV) y ácido nítrico a ácido nitroso, sin embargo estas reacciones, mecanismos de reacción y rendimiento fotoquímicos continúan en investigación (11).

No se reportan trabajos definitivos con TBP en relación a su mecanismo de reacción pero se considera que la descomposición del TBP catalizada por ácidos es un simple desplazamiento nucleofílico de tipo  $SN_2$ .

Así en soluciones acuosas de ácido clorhídrico, nítrico o sulfúrico, las reacciones principales con TBP son :

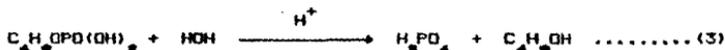


$An^-$  = anión  $Cl^-$  o  $NO_3^-$ . El ataque sobre el átomo de carbono saturado por el anión causa la ruptura de la unión (C-O), formando un compuesto del anión butílico y el anión ácido. El segundo reactivo con el ión hidrógeno produce el fosfato ácido de dibutilo.

En la etapa inicial (Ecuación 1) de la hidrólisis de TBP por soluciones acuosas de ácido nítrico resulta la formación de alcohol butílico y ácido dibutil fosfórico (HDBP).



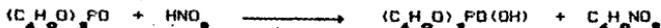
Seguendo la hidrólisis (Ecuación 2 y 3) se conduce hasta la formación de ácido monobutil fosfórico ( $H_2MBP$ ) y finalmente a la producción de ácido fosfórico ( $H_3PO_4$ ).



Dependiendo de las condiciones particulares de reacción alguno o todos estos productos de hidrólisis pueden estar presentes.

Existen varios factores que causan la hidrólisis del TBP en fase orgánica catalizada por ácidos hasta avanzar más lento que la descomposición en la fase acuosa. Así en la fase orgánica el ácido no es ionizado y es unido al fosfato, disminuyendo su reactividad. Los ácidos son muy solubles en TBP y forman fuertes uniones con el grupo (P=O). Ácidos débiles tienden hacia la fase anhídrica orgánica; como el ácido nítrico formando un compuesto no iónico aparentemente: TBP- $HNO_3$ .

La formación de nitrato de butilo durante la reacción del TBP en fase orgánica con  $HNO_3$  indica que el mecanismo de reacción involucra el ataque a el átomo de carbono saturado y la subsecuente fisión de la unión (C-O) :



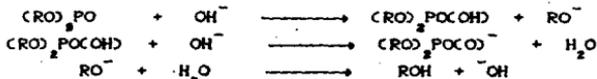
Se menciona (11) que la formación de nitrato de butilo es preferida cuando el ácido nítrico se encuentra a una concentración mayor o igual a 2M.

La hidrólisis del TBP catalizada por ácidos en mezclas de sistemas fase acuosa-orgánica es más alta que aquella en fases separadas, puesto que mezclando fases acuosas y orgánicas aumenta el número de colisiones entre los reactantes, la velocidad es más alta en sistemas de mezclas.

La hidrólisis de TBP en soluciones de ácidos y en soluciones de NaOH produce esencialmente los mismos productos de reacción ( $H_2MBP$ ,  $H_3PO_4$  y  $BuOH$ ), sin embargo los mecanismos de reacción difieren. Contrario a la ruptura de la unión (C-O) postulada para los

ácidos, en soluciones de NaOH la hidrólisis del TBP ocurre por rompimiento de la unión (P-O).

La reacción involucrada para TBP y NaOH puede ser descrita por las siguientes ecuaciones:



No obstante la hidrólisis del TBP en NaOH tiene una aplicación útil en el tratamiento y arreglo de diluentes de soluciones degradadas TBP-Diluyente, producidas en la purificación de combustible nuclear. La destrucción del TBP en soluciones TBP-Diluyente puede realizarse por calentamiento de la solución con 50% (P/V) de NaOH por un periodo de 7 a 8 horas a 130°C; los compuestos degradados con fósforo y todos los elementos radiactivos son presentes en la fase acuosa, permitiendo así la purificación del diluyente para su reuso.

### 2.3. TOXICIDAD DEL FOSFATO DE TRIBUTILO.

El TBP es considerado tóxico para el hombre pero sus efectos tóxicos no han sido bien establecidos. El valor límite para trabajar con TBP es de 5mg l<sup>-1</sup> (5ppm).

Los efectos que se conocen por la exposición de los vapores de TBP incluyen lo siguiente:

- irritación ocular de membranas mucosas y piel, dolor de cabeza y náusea en humanos;
- edema pulmonar en animales de laboratorio;
- inhibición de la colinesterasa y ocasionalmente un grado de teratogénesis intermedia en células humanas.

En organismos menores (ratas) el TBP puede producir hipersalivación, disnea, parálisis, palidez, temblor muscular y finalmente coma dentro de los 15 a 60 minutos pos-inyección dependiendo de la dosis. En conejos la aplicación ocular de 0.5ml de TBP señaló de 88 a 100% de necrosis en la cornea.

El TBP inhibe el crecimiento de algas verdes (*Chlorella emersonii*) y de dos bacterias que degradan glucosa (*Cellulomonas* y *Sporocytophaga myzococcoides*). Los umbrales de toxicidad para una bacteria (*Pseudomona putida*), algas verdes (*Scenedsmus quadricauda*) y un protozoario flagelar (*Entosiphon sulcatum*), son respectivamente mayores de  $100\text{mg l}^{-1}$ ,  $3.2\text{mg l}^{-1}$  y  $14\text{mg l}^{-1}$  (11).

### 3. DILUENTES PARA TBP EN SISTEMAS DE EXTRACCION.

En la práctica común en muchos procesos de extracción con solventes se diluye el extractante orgánico con un segundo líquido orgánico, con el cual es miscible.

La razón más importante para diluir el TBP en un proceso de extracción líquido-líquido es mejorar las características de la fase orgánica.

El diluyente aumenta o disminuye la densidad del TBP, haciendo más fácil la separación de fases.

Un diluyente disminuye la viscosidad de la fase orgánica mejorando la cinética de extracción.

Otra función del diluyente es que disminuye la pérdida de TBP en la fase acuosa por solubilidad.

La selección del diluyente puede convertirse en el factor que decida y establezca la factibilidad técnica y económica en un proceso de extracción.

#### 3.1. CLASIFICACION DE DILUENTES.

Los hidrocarburos parafínicos son extensamente usados como diluentes para el TBP en operaciones de escala industrial.

El n-dodecano y otros hidrocarburos parafínicos son usados en muchos estudios como diluentes por su baja densidad y su alta resistencia a la oxidación cuando son atacados por el ácido nítrico.

Los hidrocarburos parafínicos normales se convirtieron en el estándar para el proceso Purex, siendo el más utilizado n-dodecano.

Los diluentes halogenados para el TBP, producen una fase orgánica más densa que la fase acuosa y pueden producir un amplio rango de densidades y viscosidades en la fase orgánica; de los reactivos disponibles solo el tetracloruro de carbono es empleado.

El queroseno se utiliza como diluyente del TBP porque contiene alcanos inertes que modifican su densidad, eliminando el inconveniente de la formación de emulsiones debido a la densidad y viscosidad del TBP (9).

Una clasificación general de compuestos orgánicos usados para diluir el TBP es la siguiente (11) :

CLASE DE DILUYENTE	POLARIDAD	ESTABILIDAD BAJO CONDICIONES DEL PROCESO PUREX.
n-Parafínicos	No polar	Estable
Parafínicos altamente ramificados.	No polar	Variable (incremento de la estabilidad con el pto.eb.).
Cicloparafínicos (naftenos).	No polar	Moderadamente estable o inestable.
Olefínicos.	Polarizable	Inestable.
Arómáticos simples.	Polarizable	Moderadamente estable.
Mezclas aromáticas alquiladas.	Polarizable	Inestable.
Compuestos halogenados.	Polar y no polar	Moderadamente estable hasta inestable.
Alcoholes, éteres, cetonas y ésteres.	Polar	Moderadamente estable hasta inestable.

### 3.2. EFECTOS DEL DILUYENTE SOBRE TBP EN SISTEMAS DE EXTRACCIÓN.

La viscosidad, densidad y tensión superficial de parafinas normales aumenta con el incremento de las cadenas de carbono. La densidad y tensión superficial aumentan aproximadamente 5% en el intervalo de 11 a 15 carbonos por carbono adicional, mientras que la viscosidad casi el doble.

La tensión superficial de un diluyente puede afectar las propiedades de extracción del solvente en la interfase líquido-líquido, formando emulsiones o proporciones de fases desunidas.

Un estudio reportado que esquematiza el comportamiento de separación de fase para el sistema TBP-Diluyente- $\text{HNO}_3$ - $\text{H}_2\text{O}$  emplea cuatro tipos de diluyentes : Tetracloruro de carbono, Queroseno, Benceno y n-Octano y diferentes concentraciones de TBP y  $\text{HNO}_3$ , así mismo se determinó la influencia de los productos de degradación del TBP (11).

Para soluciones TBP- $\text{CCl}_4$ , los tiempos de separación de fase aumentan con el incremento en la concentración de  $\text{HNO}_3$  en la fase acuosa, pero disminuyen con los otros diluentes ensayados, el comportamiento coincide con el aumento de la densidad de la fase acuosa y la diferente densidad de los diluentes puros.

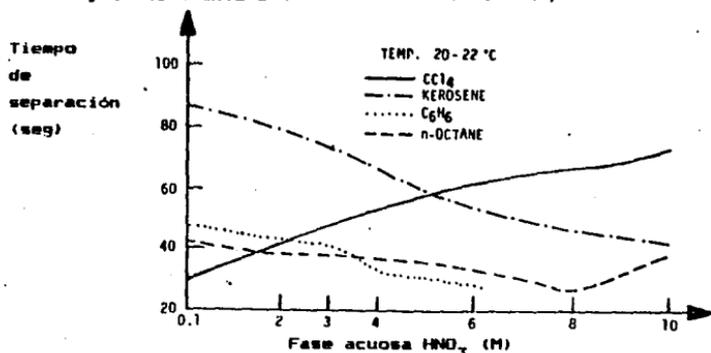


Fig. 1. Efecto de la elección del diluyente sobre los tiempos de separación en el sistema TBP 30%-Diluyente- $\text{HNO}_3$ - $\text{H}_2\text{O}$  (11).

Los tiempos de separación de las cuatro soluciones TBP-Diluyente aumentan con el incremento en la concentración de TBP. En este caso las densidades de la fase orgánica y acuosa se aproximan mutuamente a medida que la concentración de TBP en la fase orgánica aumenta.

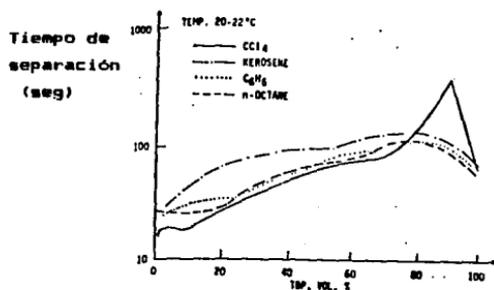


Fig. 2. Efecto de la elección del diluyente sobre los tiempos de separación en sistemas TBP-Diluyente- $\text{H}_2\text{O}$ - $\text{HNO}_3$  2M (11).

La presencia de impurezas HDBP, H<sub>2</sub>MBP, n-butanol, tienen un escaso efecto sobre los tiempos de separación de fase más menos 15 seg

En general la solubilidad de un diluyente en fase acuosa aumenta con la disminución del peso molecular y el aumento de polaridad.

Debido a que el TBP es altamente polar interacciona con la mayoría de diluyentes, por lo que ninguno de los sistemas TBP-Diluyente son soluciones ideales. Los hidrocarburos parafínicos indican la menor interacción y la tendencia para depolimerizar el TBP. La dimerización del TBP ocasiona un aumento en la proporción y distribución del TBP en fase acuosa, el equilibrio es :



La proporción y distribución del TBP-especies extractables para diferentes diluyentes no es constante y cambia con las condiciones de extracción.

La polaridad del diluyente es básicamente útil para considerar el efecto del diluyente sobre la extracción del TBP con varias clases de soluto. Con diluyentes no polares, la extracción del soluto es relativamente insensible a la elección del diluyente y es determinada grandemente por las condiciones de la fase acuosa. Los diluyentes polares generalmente tienen mayor efecto en los sistemas de extracción, las distribuciones de especies extractables son menores que con diluyentes no polares y algunas veces varían con la estructura y peso molecular del diluyente.

Generalmente la actividad del TBP es alta en diluyentes con polaridad y momento dipolo igualmente bajos. En diluyentes no polares la interacción es mínima entre el diluyente y el grupo (P=O), sobre las moléculas del TBP o sobre las moléculas de TBP H(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, por ello la elección del diluyente no es sensitiva a la distribución de las especies extractables. Los diluyentes polares como el cloroformo interactúan fuertemente a través de uniones de hidrógeno con el grupo fosforilo del TBP. La interacción Diluyente-(P=O) es considerablemente menor que para TBP H(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, o TBP libre en diluyentes polares.

El efecto del diluyente sobre la extracción de agua por TBP es medido, pero insignificante. EL compuesto TBP-agua es discreto, pero a bajas concentraciones de TBP este compuesto puede ser tratado como existente, esta consideración puede variar con el diluyente empleado.

La extracción de ácidos minerales ( $\text{HNO}_3, \text{HCl}, \text{H}_2\text{SO}_4, \text{H}_3\text{PO}_4, \text{HBr}, \text{etc.}$ ) por soluciones de TBP-Diluyente es inafectada por la elección del diluyente, a menos que la concentración de ácido en la fase orgánica sea alta. A altas concentraciones de ácido la formación de una tercera fase se hace fuertemente dependiente de la elección del diluyente, figura 3.

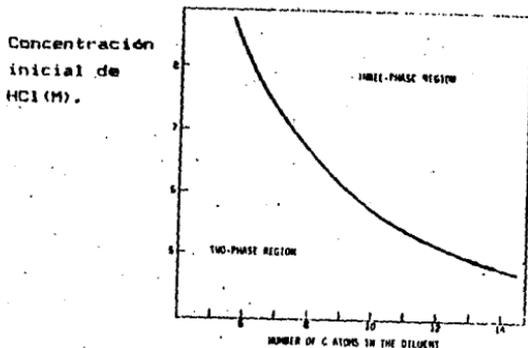


Fig.3. Formación de tercera fase en el sistema TBP-n-alcano- $\text{H}_2\text{O}$ -HCl (11).

Para los diluyentes no polares las proporciones y distribución de sales metálicas generalmente aumentan en el siguiente orden: diluyente aromático  $\leq$  alifático  $<$   $\text{Cl}_2\text{CCCl}_2 \leq \text{CCl}_4$ , mientras que el orden para los diluyentes polares es: alcohol  $<$  cloroformo  $<$  dicloroetano. Las proporciones con los diluyentes polares son típicamente de 2 a 20 veces menores que con los diluyentes n-alcános.

Las velocidades de transferencia de masa en sistemas de extracción con TBP, son altas, se reportan para sistemas TBP-Diluyente- $\text{H}_2\text{O}$ - $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$  donde señalan que la velocidad de extracción del nitrato de uranio en el sistema anterior aumenta en el orden siguiente:



### 3.3. DILUYENTES PARA APLICACION NUCLEAR.

La degradación química y/o radiolítica de un extractante TBP-Diluyente en un proceso de extracción incluye uno o más de los siguientes fenómenos :

- Pobre separación de fase .
- Aumento de la retención de impurezas por la fase TBP-Diluyente ; retención de U,Pu,Ru,Zr y Nb en el proceso Purex incluso después de lavados intensivos con  $HNO_3$  diluido.
- Aumento de la pérdida de productos (U y Pu) hasta alto nivel de pérdida en el proceso Purex.

Los diluyentes para el TBP en aplicaciones nucleares generalmente son de cuatro clases principales :

#### A. HIDROCARBUROS PARAFINICOS NORMALES (HPN).

El dodecano es llamado por muchos expertos el diluyente por excelencia para procesos Purex, mezclas de HPN de 10 a 16 carbonos son usadas como segunda elección .

La solubilidad de HPN en agua y su degradación radiolítica disminuyen con el aumento de la longitud de las cadenas de carbono.

#### B. HIDROCARBUROS RAMIFICADOS.

Los diluyentes alifáticos ramificados son más susceptibles a la degradación química que los diluyentes n-parafinicos; los hidrocarburos cíclicos (naftenos) son todavía más susceptibles a tal degradación. El comportamiento sigue la resistencia conocida de átomos de carbono para ser atacados por el  $HNO_3$ , el orden de resistencia decreciente es : Carbono cuaternario > primario > secundario > terciario. Aún cuando los hidrocarburos ramificados tengan un alto porcentaje de átomos de carbono terciarios, los alcanos cíclicos en las posiciones de los carbonos terciarios son más fácilmente nitrados que los alcanos no cíclicos (normales y ramificados).

#### C. HIDROCARBUROS AROMATICOS.

Los compuestos aromáticos alquilados tienen propiedades más convenientes que los aromáticos simples como son : su mayor peso molecular, sus correspondientes puntos de inflamación más altos y la no formación de tercera fase (división de la fase orgánica en dos fases

que mutuamente coexisten con una fase acuosa inmiscible, su formación es atribuida a la limitada solubilidad de la especie extraída solvatada por el TBP en el diluyente usado. Por tal motivo estos diluyentes pueden ser usados en procesos tipo Purex. Contrarrestando a estas propiedades, es su mayor susceptibilidad a la degradación por el  $\text{HNO}_3$  comparada con la del dodecano y otros diluyentes alifáticos y su generalmente mayor densidad que puede aumentar significativamente a causa de la nitración, estas dos características los excluyen del proceso Purex; sin embargo son muy usados en procesos de separación hidrometalúrgicos no nucleares, debido no sólo a la ausencia de radiación ionizante sino también a que las soluciones empleadas son menos agresivas que el  $\text{HNO}_3$ , encontrado típicamente en aplicaciones nucleares con TBP.

Bellido y Rubenich (13), concluyeron que la degradación del TBP en medio ácido comparada con la de medio no ácido es más baja en hidrocarburos alifáticos, mientras que con diluyentes aromáticos es mayor. Así mismo mencionan que el  $\text{HNO}_3$  tiene una acción protectora sobre el TBP con dodecano y un efecto opuesto con tolueno y benceno pero no extensamente grande porque la concentración de HDBP en dodecano es casi cinco veces mayor que en el sistema con benceno. En sistemas no ácidos la concentración de HDBP para TBP-Dodecano es más alta que para TBP puro, Varsol, Tolueno y Benceno como se indica a continuación figura 4 :

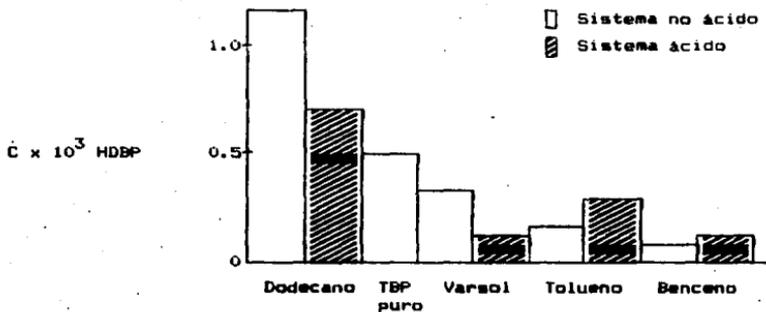


Fig.4. HDBP radiolítico en TBP 30%-Diferentes diluyentes(13),  
C=Concentración mol/litro

Todas las muestras fueron tratadas de igual forma e irradiadas con rayos gamma de una fuente de Cobalto 60.

También se discute que la acción protectora del Varsol o menor descomposición del TBP con respecto al Dodecano, probablemente es debida a su 18% de compuestos aromáticos contenidos.

#### D. HALOCARBURUS NO POLARES.

El  $CCl_4$  es usado como diluyente para el TBP (TBP 15%- $CCl_4$ ) en la recuperación de plutonio.

Las ventajas demandadas para usar  $CCl_4$  como un diluyente para el TBP en aplicaciones nucleares incluyen: no inflamabilidad, baja viscosidad, alta densidad, excelentes propiedades de separación de fase, fácil regeneración/purificación (vía destilación).

Las desventajas del  $CCl_4$  en tales aplicaciones son: sensibiliza al TBP radiolíticamente e induce hidrólisis hasta pobre separación de fase, el ión cloruro producido por descomposición radiolítica del  $CCl_4$  es extremadamente corrosivo en medio de  $HNO_3$ , hasta para el equipo de acero inoxidable usado típicamente en la industria nuclear.

El criterio de elección del diluyente para el TBP en los procesos nucleares depende básicamente en encontrar aquellos que presenten la mejor estabilidad del solvente extractor, cuando este es atacado química (por el  $HNO_3$ ) y radiolíticamente. El problema se ha minimizado por el uso de hidrocarburos parafínicos normales.

#### 4. METODOS ANALITICOS.

La producción de TBP y su uso comercial, particularmente en la industria de reprocesamiento de combustible nuclear conduce al desarrollo de varios métodos analíticos para la determinación de su concentración y la de sus productos de degradación ocasionados por la descomposición térmica y radiolítica en varias soluciones acuosas y orgánicas.

Esta sección pretende servir como base para establecer criterios de identificación, reuniendo los métodos de análisis más frecuentemente usados.

##### 4.1. METODOS CROMATOGRAFICOS.

La cromatografía de gases, papel, capa fina y una gran variedad de

métodos de cromatografía líquida son reportados para el análisis de TBP, HDBP y  $H_2MBP$  en soluciones de TBP y TBP-Diluyente.

Los métodos cromatográficos requieren identificación previa de cada compuesto analizado (materiales de referencia relativamente puros) así como un procedimiento para su medición. Tales procedimientos pueden ser muy laboriosos y tardados e incluir etapas como una extracción con solventes, varias técnicas de separación, preparación de derivados más volátiles y otras operaciones.

#### A. CROMATOGRAFIA DE GASES.

La cromatografía de gases es el método dominante para determinar TBP, HDBP,  $H_2MBP$  y otras especies derivadas de la radiación o descomposición térmica de soluciones TBP-Diluyente- $HNO_3-H_2O$ , por lo que el método es continuamente mejorado. Por ejemplo los detectores de conductividad térmica han sido reemplazados por detectores de ionización de flama y subsecuentemente por el espectrometro de masas. Similarmente se mejoran los materiales de la columna para reducir los problemas de interferencia.

Hardy (12), parece ser el primero que consideró la preparación de derivados de metilo más volátiles que el HDBP y  $H_2MBP$  como un método para mejorar las exactitudes de las mediciones cuantitativas de estos ácidos; él usó la técnica de diazometilación, posteriormente adoptada por muchos otros para producir metil dibutil fosfato (MDBP) de HDBP y dimetil monobutil fosfato (DMBP) de  $H_2MBP$ .

La mayor parte pero no todo de las concentraciones de HDBP y  $H_2MBP$  son convertidos a compuestos a compuestos más volátiles como metil esteres para evitar los problemas de migración de estos ácidos de volatilidad baja a través de las columnas empacadas y su disociación dentro de ellas.

La cromatografía de gases es un importante método analítico en el análisis de soluciones acuosas y orgánicas que contienen TBP y sus productos de degradación, por tal motivo más adelante se hará breve descripción de este método, además de ser la técnica a utilizar en nuestro estudio.

Los estudios con TBP incluyen la aplicación de la cromatografía de gases en el control de procesos Purex, cuyas letras derivan de lo siguiente: Plutonium Uranium Refining by Extraction.

## B. CROMATOGRAFIA EN PAPEL Y CAPA FINA.

La cromatografía en papel (9) y la cromatografía en capa fina se han estudiado como métodos para determinar TBP y sus productos de descomposición HDBP,  $H_2MBP$  y  $H_3PO_4$ . Ambos métodos no son muy convenientes y consumen tiempo por lo cual generalmente no son adoptados como métodos estándar en la industria de reprocesamiento de combustible nuclear.

### B.1. CROMATOGRAFIA EN PAPEL.

Un método de cromatografía en papel para separar  $H_3PO_4$ ,  $H_2MBP$  y HDBP consiste en una elución ascendente de aproximadamente 30 minutos con papel Whatman No.3, con una solución hecha con volúmenes iguales de n-Butanol-Acetona-Amonio 0.88M.

Después de la elución y secado, las manchas se desarrollaron por rociado en el papel con solución de cloruro férrico al 2% (P/V) en etanol al 80%, siguiendo con una rociada de ácido sulfosalicílico al 2% (P/V) en etanol al 80%. Después de secar las manchas aparecieron como áreas blancas y fondo morado o café-rojizo. La figura 5 indica los resultados de parte del trabajo realizado, visualmente, las separaciones son completas excepto en el caso de muestras mayores a  $3\mu l$  conteniendo 1 y 5% de HDBP en  $H_2MBP$ .

La separación de estas especies en tales concentraciones es completa aun cuando el tamaño de la muestra es solo  $0.5\mu l$ .

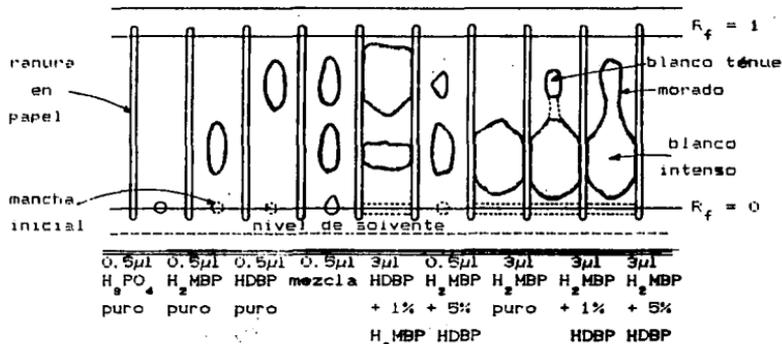


Fig. 5. Separación cromatográfica en papel de  $H_3PO_4$ , HDBP y  $H_2MBP$  (11).

Existen buenas separaciones reportadas (8,11) para estos compuestos sin embargo el método de cromatografía en papel consume mucho tiempo y no es cuantitativamente adecuado ; operaciones adicionales tales como cortes de manchas, determinación del contenido de fósforo en las manchas, consumen más tiempo e implican que ni el método cromatográfico puede ser considerado como un candidato para uso de rutina a nivel industrial.

## B.2. CROMATOGRAFIA EN CAPA FINA.

La cromatografía en capa fina es capaz de llevar a cabo separaciones de TBP y de sus productos ácidos de descomposición pero al igual que la cromatografía en papel el método requiere de tiempo; análisis de compuestos neutros organofosforados, mezclas de ésteres de ácido fosfórico y de otros compuestos que contienen fósforo (TBP) son reportadas por cromatografía en capa fina sobre sílica-gel empleando mezclas diferentes de soluciones de elución , por ejemplo : Butanol-Etanol-( $\text{NH}_4$ )<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 1.5M-Acetona en una proporción de 7:2:3:1 , sin embargo los resultados no fueron claros, (11).

## C. CROMATOGRAFIA LIQUIDA.

Se establece que la resina macrorreticular base fuerte de intercambio aniónico Amberlyst A-26 absorbe HDBP de TBP al 30% (V/V) en hidrocarburos parafínicos normales y de TBP al 20% (V/V) en CCl<sub>4</sub>, el HDBP puede ser eluido con HNO<sub>3</sub> 3M-HF 0.25M y con soluciones de NaOH 1M.

En el método de exclusión iónica los compuestos no iónicos son más retenidos dentro de las partículas de la resina de intercambio catiónico y los solutos iónicos son más fácilmente excluidos, por lo que se utilizó para separar HDBP y H<sub>2</sub>MBP contenidos en soluciones acuosas. La figura 6 indica las curvas de elución típicas de estos compuestos

Simétricamente el ácido di-n-butil pirofosfórico y el ácido fosfórico son eluidos primero siguiendo el H<sub>2</sub>MBP y después el HDBP.

El método presenta ventajas como un alto % de recuperación de estos ácidos (85-90) con gran pureza y que la resina no requiere regeneración. Sin embargo como se ilustra en la figura 6 la separación de los ácidos es incompleta.

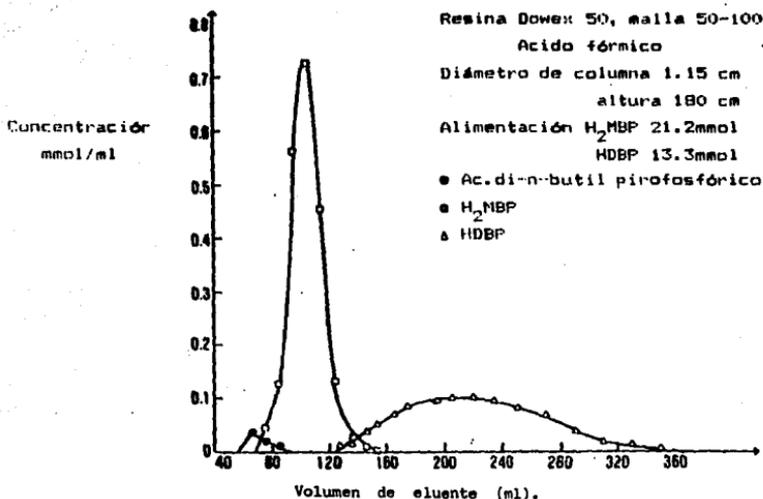


Fig.6. Curva de elución típica. Separación simétrica de ácido di-n-butyl pirofosfórico,  $H_2MBP$  y HDBP sobre una resina de lecho Dowex 50 de intercambio catiónico (11).

La cromatografía líquida fué usada como técnica de separación para identificar los productos de complejación formados durante la radiólisis de soluciones TBP-Dodecano- $HNO_3$ ; la solución fué irradiada con rayos gamma de una fuente de cobalto 60, como fase estacionaria se utilizó una columna de sílica-gel y la elución fué llevada a cabo con varios diluentes de polaridad creciente, es decir Tetracloruro de carbono, Benceno, Dicloroetano, Ac. acético, Acetona y Metanol.

La cromatografía líquida de alta presión (HPLC) se usó en combinación con absorción atómica en horno de grafito (GFAA), para determinar la especiación de varios compuestos organofosforados incluyendo TBP y HDBP.

Varios métodos dentro del campo de cromatografía líquida producen buenas separaciones de  $H_3PO_4$ ,  $H_2MBP$  y HDBP de soluciones de TBP, pero generalmente los procesos son lentos a excepción de la HPLC y la cromatografía iónica de alta presión. Las técnicas para analizar las

especies separadas varían de muy lentas (Conversión de fosfatos de butilo hasta ácido fosfórico por oxidación con  $\text{HClO}_4$ ) hasta continuas y rápidas (Conductividad eléctrica con cromatografía iónica y absorción atómica o BFNA con HPLC).

#### 4.2. METODOS ESPECTROMETRICOS.

El TBP, sus productos de descomposición HDBP,  $\text{H}_2\text{MBP}$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$  y sus productos de reacción más complejos tales como aquellos formados durante el refinamiento de combustible nuclear, tienen propiedades moleculares que hacen útil la espectrometría de infrarrojo en la identificación de varias especies.

##### A. ESPECTROMETRIA DE INFRARROJO.

La espectrometría de infrarrojo es un método de análisis rápido, a no ser por la remoción y eliminación de las especies que interfieren.

Las figuras 7 y 8 indican el espectro de infrarrojo de TBP, HDBP y  $\text{H}_2\text{MBP}$  y del tri-iso-butil fosfato.

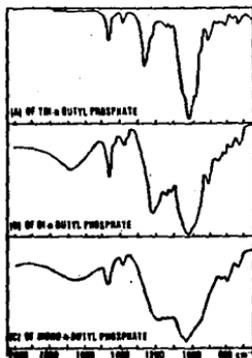


Fig.7. Espectro de infrarrojo de TBP, HDBP y  $\text{H}_2\text{MBP}$  en la región de  $700\text{--}2000\text{ cm}^{-1}$  (11).

En el espectro de TBP se presentan varias bandas muy prominentes, incluyendo una a  $2950\text{ cm}^{-1}$  (debida a la asimetría en la extensión de  $\text{CH}_3$ ), a  $1280\text{ cm}^{-1}$  (extensión de  $\text{P=O}$ ) y a  $1030\text{ cm}^{-1}$ ; las bandas son más convenientes para TBP al 15-30%.

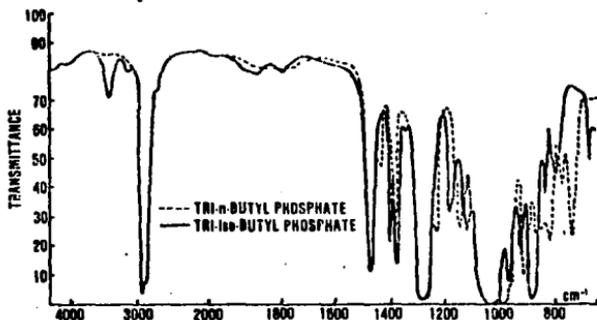


Fig. 6. Espectro de infrarrojo de TBP y Fosfato de tri-iso-butilo en la región de  $700\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$  (11).

Investigaciones notaron que el método infrarrojo es selectivo pero no específico para TBP. En particular se pueden detectar sustancias no volátiles (HDBP y  $\text{H}_2\text{MBP}$ ) que son extraídas junto con el TBP y que absorben a  $1031$  y  $1061\text{ cm}^{-1}$  respectivamente (11). También se indica que la presencia de interferencia puede ser indicada por el fracaso de mediciones en estas dos frecuencias.

La determinación de HDBP y  $\text{H}_2\text{MBP}$  por espectroscopia de infrarrojo requiere su separación porque su espectro es muy similar (Figura 7).

Otros productos químicos formados durante la descomposición de TBP o durante sus reacciones con  $\text{HNO}_3$  también pueden ser medidos por espectroscopia de infrarrojo, uno de ellos es butanol ( $\text{HNO}_2$  fue adicionado a una solución TBP-Diluyente para convertir el butanol a nitrito de butilo el cual fue identificado por una clara banda a  $1055\text{ cm}^{-1}$ ). El agua se determinó por medio de la banda a  $1630\text{ cm}^{-1}$ .

En estudios de la influencia de la radiólisis de TBP en el proceso Purex con alto contenido de plutonio se empleó una frecuencia

a  $1036 \text{ cm}^{-1}$  para determinar HDBP de soluciones TBP-Hidrocarburos después de la irradiación de varias soluciones conteniendo  $\text{HNO}_3$  y Pu. Algo de plutonio acompañando el HDBP causa un cambio en la frecuencia de  $1036 \text{ cm}^{-1}$ .

Algunas especies resultado de reacciones térmicas en el reprocesamiento de combustible empleando TBP pueden ser identificadas por espectroscopia de infrarrojo, pero no pueden ser determinadas cuantitativamente. La espectroscopia de infrarrojo cualitativa es más usada para identificar especies de muy baja volatilidad que permanecen en la fase TBP-Diluyente formando fuertes complejos con algunos productos de fisión.

## B. ESPECTROMETRIA VISIBLE Y ULTRAVIOLETA.

Cantidades de TBP, HDBP y  $\text{H}_2\text{MBP}$  en varias muestras pueden determinarse después de su descomposición por oxidación fuerte con ácidos hasta fosfatos ( $\text{PO}_4^{-3}$ ), siguiendo la medición de fósforos totales.

Un procedimiento para determinación de TBP en Varsol se basa en la descomposición de TBP por reacción de la solución orgánica con  $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{SO}_4$  o con  $\text{Na}_2\text{O}_2$ .

El TBP puede ser convertido a  $\text{PO}_4^{-3}$  por reacción con  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  o con  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  a temperatura elevada, después se adiciona solución de  $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_8$  y el fosfato se determina colorimétricamente.

Análisis de colorimetría también pueden ser aplicados para HDBP y  $\text{H}_2\text{MBP}$ . El HDBP se separa de TBP-Queroseno por extracción con solución de carbonato acuoso. El extracto se hidroliza con  $\text{H}_2\text{SO}_4$  y  $\text{HNO}_3$  y posteriormente es analizado. El método no es muy confiable porque pequeñas cantidades de TBP pueden ser co-extraídas con el HDBP como un efecto de solubilidad.

Otro método colorimétrico indirecto para TBP es el de "saturación de uranio" el cual se basa en que el  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$  forma un compuesto estequiométricamente con el TBP:  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{TBP}$ , en soluciones de TBP-Hidrocarburos. Se reporta la determinación directa del TBP por medición de la absorbancia del complejo de uranio a  $415 \text{ nm}$ . También se estudió el método de "saturación ácida" donde el  $\text{HNO}_3$  en vez del  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$  es usado para complejar el TBP. El complejo TBP- $\text{HNO}_3$  fué determinado por medición de absorción a  $280 \text{ nm}$ .

La extracción como una especie de uranilo también puede ser usada para determinar HDBP. Este método se empleo para medir HDBP en soluciones TBP-Queroseno. La fase orgánica fué puesta en contacto con una solución acuosa de  $UO_2(NO_3)_2$  formando de este modo  $UO_2(DBP)_2$ . La concentración de esta especie en la fase orgánica se determinó por fluorescencia.

El alcohol butílico también puede ser determinado colorimétricamente después de la oxidación del alcohol por reacción con dicromato ( $Cr_2O_7^{2-}$ ) 0.01 a 0.5M en ácido sulfúrico 1 a 3M. El método no es específico ya que otras especies reducidas pueden ser oxidadas.

Concentraciones de  $HNO_2$  en soluciones de TBP se determinaron por medio del pico de absorción a 376.9 nm el cual es uno de los cinco que aparecen en la región de 335 a 400 nm atribuidos al complejo TBP- $HNO_2$ .

Los métodos espectrométricos incluyendo las regiones de infrarrojo, visible y ultravioleta, contribuyen grandemente para determinar cantidades de TBP y sus productos de descomposición en varias soluciones orgánicas y acuosas. Hasta la fecha la región de infrarrojo del espectro electromagnético proporciona la mayor utilidad para determinar concentraciones de muchos productos de descomposición. Las regiones visible y ultravioleta son útiles en métodos analíticos indirectos basados en la conversión de TBP, HDBP y  $H_2MBP$  a  $PO_4^{3-}$  y posterior medición de este fosfato inorgánico, además de utilizarse para mediciones con complejos de uranilo o ácido nítrico.

#### 4.3. METODOS DIVERSOS.

Otros métodos de análisis son también aplicados a soluciones de TBP y sus productos de descomposición. La titrimetría es un método usado con frecuencia, como también técnicas radiométricas (rastreador radiactivo).

#### A. TITRIMETRÍA.

La titrimetría es usada principalmente para determinar TBP por el método de saturación ácida y los ácidos HDBP y  $H_2MBP$  por varias reacciones ácido-base.

La determinación de TBP por el método de saturación Ácida se basa en que la cantidad de  $\text{HNO}_3$  transferida a la fase orgánica es proporcional a la concentración de TBP. El método involucra la saturación de la fase TBP-Diluyente con  $\text{HNO}_3$  6 a 10M y entonces determinar la cantidad de Ácido extraído por titulación con solución estándar de hidróxido de sodio. El punto neutro de la titulación es subjetivo y algo dudoso por lo que se recomienda el uso del indicador azul de bromotimol.

Se puede establecer que en los métodos de titulación acuosos las precisiones son mejores que sus exactitudes y selectividades, por lo que el método no es muy adecuado, además no se ha definido muy precisamente la concentración de ácido nítrico en la cual la saturación de la solución TBP-Diluyente ocurra con este ácido.

En ausencia de otros ácidos el HDBP y  $\text{H}_2\text{MBP}$  pueden ser determinados por titulación en medio acuoso. El valor del  $pK$  para HDBP es 1.73 y para  $\text{H}_2\text{MBP}$  los valores son 1.89 y 6.84 para el primero y segundo protón respectivamente.

En mezclas complejas y especialmente por las bajas concentraciones encontradas de estos ácidos en procesos de extracción, su análisis es usualmente muy difícil.

No se reportan argumentos o estadísticas de las titulaciones con respecto a exactitud y precisión de los resultados.

#### B. METODOS INDIRECTOS.

Un método para determinar HDBP y  $\text{H}_2\text{MBP}$  conjuntamente en soluciones de TBP se basa en el hecho de que el zirconio es transferido a la fase de TBP de una fase acuosa.

El zirconio se usó en la forma de  $\text{Zr}(\text{ClO}_4)_4$  en  $\text{HClO}_4$ , el proceso involucra agitación, centrifugación y adición de la sal disódica del EDTA empleando eriocromo de cianina como indicador; el exceso de EDTA se titula con  $\text{Zr}(\text{ClO}_4)_4$  hasta observar un viraje de color de amarillo-naranja a rosa (11).

Otro método para determinar HDBP y  $\text{H}_2\text{MBP}$  por separado involucra el uso de  $\text{Zr}(\text{SO}_4)_2$  en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  donde se extrae TBP y  $\text{H}_2\text{MBP}$  pero no HDBP. También se observó que a bajas concentraciones de HDBP o  $\text{H}_2\text{MBP}$ , el HDBP se extrae con  $\text{Zr}(\text{ClO}_4)_4$  más ampliamente que el  $\text{H}_2\text{MBP}$  y que el  $\text{ZrCl}_2$  en  $\text{HCl}$  se une más fuertemente al  $\text{H}_2\text{MBP}$  que al HDBP.

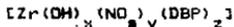
### B.1. ANALISIS POR EL USO DE ZIRCONIO.

El zirconio 95 es usado como un importante trazador en métodos analíticos que involucran productos de degradación de TBP, sea que estos sean los ácidos HDBP y  $H_2MBP$  o especies de estructura química desconocida que forman complejos con el zirconio.

Un método planeado para medir la cantidad de productos de degradación que aparecen en el solvente empleado en la recuperación de uranio y plutonio fué referido como "Prueba de Índice de Zirconio". El valor del número "Z" hace posible la predicción del funcionamiento del solvente en los procesos de extracción. La prueba Z es usada extensamente en varias regiones para evaluar la calidad de las soluciones TBP-Diluyente.

El número "Z" es definido como  $10^9$  veces la concentración de zirconio retenido por el solvente, o sea moles de zirconio por  $10^9$  litros de solvente.

La prueba Z proporciona información con respecto a la calidad del solvente pero ninguna acerca de la estructura química de las especies que reaccionan con el Zr, ni de composición definida de mezclas Zr,  $HNO_3$  y HDBP ya que el HDBP y el DBP son complejados con el zirconio.



### B.2. ANALISIS POR EL USO DE PLUTONIO.

Paralelamente a la prueba Z basada en la complejación de HDBP y de otros productos de degradación del TBP es la "Prueba de Retención de Plutonio" basada en un complejo químico formado de plutonio y HDBP y otros productos de descomposición del TBP. El número "Pu" es también definido como  $10^9$  veces la cantidad de plutonio en un litro de solución orgánica tal como TBP al 30% en un diluyente. En común con la prueba Z, la prueba Pu es una medida de la calidad del solvente que mide la retención de plutonio por los productos de degradación.

Otros métodos son usados en el análisis de soluciones TBP-Diluyente, algunos de ellos son: Dielectrométrico, Electroforesis, Resonancia Magnética Nuclear, Refractometría, Polarografía, Turbidimetría Técnicas de Rayos X y Espectroscopía de Masas entre otros; sin embargo estos métodos o no tienen la sensibilidad requerida, son poco exactos o son demasiado tardados (11).

## 5. COMPORTAMIENTO RADIOLITICO.

La radiación ionizante y los ácidos causan la descomposición del TBP en todos los procesos de extracción con solventes basados en este éster ; los ácidos inducen desesterificación , un proceso que es dependiente de la temperatura y cuyos productos de reacción son alcohol butílico y HDBP. Estos compuestos químicos son también productos de la radiólisis del TBP , sin embargo muchas otras especies son producidas en las reacciones de radiación. La importancia de algunos de los productos de descomposición son sus efectos deletéreos sobre la totalidad de la separación de productos deseables (Uranio, Plutonio, etc.) de consumos no necesarios (Productos de fisión). Por ejemplo se ha encontrado que el HDBP es complejado con uranio y zirconio formando compuestos solubles en TBP y en sus soluciones con diluentes hidrocarbonados. Así mismo la radiólisis de soluciones TBP-Diluyente Hidrocarbonado introduce una gran variedad de reacciones térmicas potenciales de gran importancia.

La radiación que induce la descomposición del TBP y otros agentes de procesamiento radioquímico fueron presentadas primeramente como un tópico de magnitud potencialmente grave en la Primera Conferencia Internacional sobre el Uso Pacífico de la Energía Atómica en 1955 (11).

El campo de esta sección presenta datos básicos concernientes relativamente a los productos de la radiólisis de TBP puro, de soluciones TBP-Diluyente y del sistema TBP-Diluyente-HNO<sub>3</sub>.

### 5.1. PRODUCTOS DE DEGRADACION.

Los productos de la degradación de la radiólisis del TBP húmedo o seco incluyen HDBP, H<sub>2</sub>MBP, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>OH, otros hidrocarburos y un polímero de composición desconocida. Varios métodos de identificación cualitativa y cuantitativa son usados ; sin embargo algunos tienen resultados razonables y satisfactorias de precisión y otros no.

#### A. PRODUCTOS ACIDICOS.

HDBP, H<sub>2</sub>MBP y H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> en orden de cantidades decrecientes, son productos igualmente esperados e identificados de la descomposición hidrolítica del TBP; no obstante estos ácidos son también producidos durante la radiólisis del TBP.

En sistemas simples que contienen sólo TBP, agua y diluentes hidrocarbonados, los productos ácidos de la radiólisis e hidrólisis son analizados por titulación simple con soluciones alcalinas; en la titulación potenciométrica mezclas de HDBP y H<sub>2</sub>MBP producen dos muy distintos puros de equivalencia: el primero corresponde a la ionización del HDBP más la primera ionización del H<sub>2</sub>MBP y el segundo corresponde a la segunda ionización del H<sub>2</sub>MBP.

Otros métodos de análisis cuantitativos para el HDBP y el H<sub>2</sub>MBP son también usados, como se mencionó en la sección sobre métodos analíticos; entre ellos los más frecuentemente usados son la Cromatografía de Gases y la Cromatografía en Papel para estos ácidos.

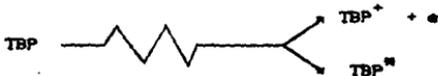
#### B. ALCOHOL BUTILICO.

El alcohol butílico es reportado sólo por algunos autores como producto de la radiólisis del TBP; se menciona que su determinación es realizada por oxidación con (Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>-2</sup>) 0.02M en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 3M y que su formación sugiere la formación de HDBP.

#### C. POLIMERO.

El polímero es un material de estructura molecular inespecífica pero postulada de consistir de fragmentos de uniones cruzadas de dos o más fracciones deshidrogenadas parcialmente de TBP.

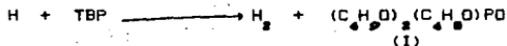
Por ejemplo las formas ionizadas y excitadas del TBP:



pueden reaccionar por varias vías. En particular, la gran producción de hidrógeno obtenido de la radiólisis del TBP libre de diluentes sugiere que la primera reacción de disociación ión es:



Y una subsecuente reacción de hidrógeno con TBP, es decir:



conduciendo a la formación de las especies deficientes de H (I) que pueden ser un precursor del producto polimérico del TBP.

#### D. GAS Y OTROS PRODUCTOS.

Como es de esperarse de la irradiación de una gran parte de materiales hidrocarbonados, muchos otros productos son obtenidos de la radiólisis del TBP. Estos productos incluyen:  $H_2$ ,  $CH_4$ ,  $C_2H_2$ ,  $C_2H_4$ ,  $C_2H_6$ ,  $C_3H_8$ ,  $C_4H_8$ ,  $2-C_4H_8$ ,  $i-C_4H_8$ ,  $n-C_4H_{10}$ , pentenos, pentanos, hexenos, hexanos y otros hidrocarburos. Varios métodos son aplicados para caracterizar y cuantificar los rendimientos de algunos de estos productos, tales mediciones son usadas para obtener la cantidad total de gas bajo las condiciones establecidas, ya sea por Cromatografía de Gases o por Espectrometría de Masas.

#### 5.2. DEGRADACION RADIOLITICA.

##### A. RADIOLISIS DE DILUENTES.

La radiólisis de diluentes, usados con TBP en el reprocesamiento de combustible nuclear u operaciones de laboratorio a escala incluye la radiólisis de varios hidrocarburos incluyendo n-parafinas, parafinas de cadena ramificada, alquenos, aromáticos y derivados de 5 o 6 átomos de carbono de compuestos acíclicos.

Sin embargo, lo concerniente particularmente a la formación de hidrógeno; con formación de radicales libres es una medida de la degradación potencial. Específicamente se ha determinado que el n-Dodecano es el mejor componente de los diluentes modernos y de los más resistentes a la degradación radiolítica. Los datos referentes a la radiólisis de TBP en diluentes indican aparentemente que el hidrógeno es el producto gaseoso primario y que el metano y otros hidrocarburos de peso molecular bajo son también formados en cantidades significantes como resultado de la irradiación:  $CH_4$ ,  $C_2H_6$ ,  $C_3H_8$ ,  $n-C_4H_{10}$ , Butenos.

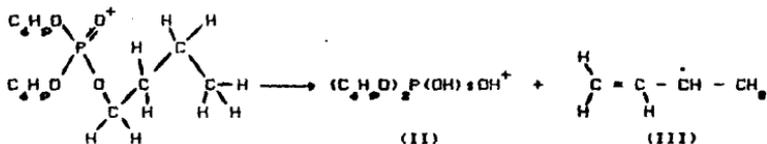
## B. RADIOLISIS DE SOLUCIONES TBP-DILUENTE.

La mayor parte de datos reportados para este sistema son para la formación de ácido, específicamente de HDBP; en varios casos se hace una diferenciación entre sistemas anhidros y sistemas saturados con agua, sin embargo algunos datos no pueden ser incluidos definitivamente para soluciones secas o saturadas con agua.

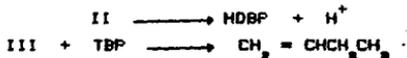
Datos reportados (ii) por un grupo del Instituto de Investigación de Stanford, California; indicaron de pruebas realizadas con muestras de TBP seco y saturado con agua, que el agua disuelta reduce los rendimientos de ácido en la radiólisis de TBP, en ambos sistemas los diluentes empleados fueron Amsco 125-B2, Solvesso-100, Benceno, Tolueno y Queroseno inodoro y el contenido de agua desconocido.

El HDBP como se mencionó anteriormente es el producto de la radiólisis con el rendimiento más alto, y probablemente proviene del TBP ionizado y del TBP electrónicamente excitado y al parecer su rendimiento es significativamente más grande en TBP anhidro que en el TBP saturado con agua.

La formación del HDBP es propuesta como un mecanismo de unión intramolecular de hidrógeno en la descomposición radiolítica del TBP:



El ión (II) conduce a la formación de HDBP con la pérdida del protón ( $\text{H}^+$ ), mientras que el radical (III) puede extraer un átomo de H del TBP u otra molécula para convertirse en buteno. Es decir:



Algunos análisis de muestras de gas provenientes de soluciones TBP-Diluyente incluyen  $\text{H}_2$  y varios hidrocarburos de peso molecular bajo; otros componentes de estas irradiaciones son butanol y benceno, cuando el tolueno es usado como diluyente.

Todos los rendimientos de  $H_2$  por diluentes hidrocarbonados incluyendo los compuestos aromáticos benceno y tolueno indican que la mayor producción de  $H_2$  es de soluciones de n-Dodecano y de TBP en este diluyente.

La producción de HDBP en soluciones TBP-n-Dodecano no es menor que aquella de radiólisis similar con TBP en los diluyentes comerciales Amsco 125-B2 o Queroseno inodoro. Más exactamente el rendimiento de  $H_2$  para soluciones de TBP-Amsco o TBP-Queroseno inodoro son significativamente más bajos que aquellos de soluciones TBP-n-Dodecano. Esto a su vez implica que los rendimientos de HDBP e  $H_2$  no son buenos criterios para valorar el n-Dodecano como un diluyente para el TBP en las operaciones del reprocesamiento de combustible nuclear. No obstante los productos de radiólisis de soluciones de TBP en este diluyente causan menos dificultades en la separación de uranio y plutonio de productos de fisión que los productos de radiólisis de TBP en Amsco o Queroseno inodoro.

Otros productos de radiólisis del TBP en diluyentes hidrocarbonados son Metano, Etano, Etileno, Acetileno, Propano, Propeno, Butanos, Butenos, Hidrocarburos de peso molecular más alto y Butanol.

### C. RADIOLISIS DE SISTEMAS TBP-DILUENTE- $HNO_3$ .

Las soluciones encontradas en las plantas de reprocesamiento contienen varios solutos, incluyendo  $HNO_3$ ,  $UO_2(NO_3)_2$ , y muchos otros químicos. El número de variables que influyen en la composición de productos y rendimientos convierten así de amplitud y credibilidad no extensa el desarrollo y descripción cuantitativa de los procesos de radiólisis.

Sin embargo, algunos estudios fueron llevados a cabo para caracterizar la radiólisis de soluciones que contienen  $HNO_3$ , TBP y un diluyente hidrocarbonado y los resultados indicaron que sólo productos simples tales como HDBP,  $H_2$ MBP, gas total y gases individuales de pocos átomos de carbono, fueron medidos cuantitativamente.

Básicamente, la insuficiencia de datos sobre los productos y rendimientos de la radiólisis de soluciones TBP- $HNO_3$ -Diluyente pueden ser explicados sólo en términos de pocos factores, particularmente de química analítica y de la descomposición térmica del TBP y  $HNO_3$ .

### C.1. QUIMICA ANALITICA.

Los productos de radiólisis que son importantes en el procesamiento de combustible nuclear son tan complejos como los problemas encontrados en química analítica que todavía no son bien resueltos. Estos productos incluyen químicos orgánicos nitrados, cuyas formas químicas no son establecidas con algún grado de certeza. La causa principal de las dificultades analíticas son las concentraciones tan bajas de los productos de radiólisis de importancia potencial y la necesidad de concentrarlos.

Análisis para HDBP y  $H_2MBP$  en presencia de  $HNO_3$  no son muy satisfactorios, esta situación es demostrable por los esfuerzos encaminados para obtener fáciles pero exactos procedimientos alternativos. Por ejemplo la diazomatilación de HDBP y  $H_2MBP$  produce los productos  $(CH_3O)(C_4H_9O)_2PO$  y  $(CH_3O)_2(C_4H_9O)PO$  respectivamente, y los cuales pueden ser caracterizados por Cromatografía de Gases; sin embargo el procedimiento no es simple.

Entre los productos gaseosos reportados se incluyen varios que contienen nitrógeno del  $HNO_3$ , es decir  $N_2$ ,  $NO$ ,  $N_2O$  y  $NO_2$ ; como también  $H_2$ ,  $CH_4$ ,  $CO$ ,  $CO_2$  e hidrocarburos de 1 a 4 carbonos de fórmula inespecifica

### C.2. DESCOMPOSICION TERMICA DE TBP Y $HNO_3$ .

El ácido nítrico induce la descomposición térmica del TBP y el  $HNO_3$  es destruido en esta descomposición.

La descomposición térmica del TBP en presencia de  $HNO_3$  en HDBP,  $H_2MBP$  y  $H_3PO_4$  es una función de la temperatura así como la concentración de  $HNO_3$  (11).

La formación de muchos tipos de radicales libres, iones y compuestos orgánicos neutros insaturados durante la radiólisis de soluciones TBP-Diluyente sugiere que con la adición del  $HNO_3$  podría esperarse que se lleve a cabo la formación de más compuestos que contengan nitrógeno. Por esta razón es de suponer que muchas especies químicas son las responsables de varias dificultades que ocurren en la fase de extracción con solvente del procesamiento de combustible nuclear.

### 5. CINÉTICA.

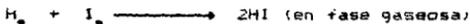
#### 6.1 CONCEPTOS CINÉTICOS.

Tomando en cuenta que el estudio experimental de la degradación del TBP involucra de manera directa el tema de cinética química se hace necesario definir varios conceptos, tales como los que se presentan a continuación:

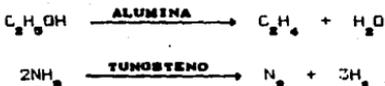
#### A. DEFINICION DE CINÉTICA.

La palabra cinética se utilizó originalmente para significar "lo relativo al movimiento". Por ejemplo, la teoría cinética de los gases trata con propiedades de los gases que dependen del movimiento molecular. En las reacciones químicas no existe movimiento aparente, pero se producen cambios en las concentraciones. La frase "cinética química", que suele abreviarse como "cinética" se emplea para describir el estudio cuantitativo del cambio en la concentración ó presión en caso de tratarse de gases, ambos en función del tiempo (19). A partir de lo mencionado anteriormente se dice que existe cierta similitud entre cinética, movimiento y velocidad. Esta última implícita del tiempo (20).

La cinética química puede dividirse en dos amplias categorías: homogéneas y heterogéneas. En la primera sólo existe una fase, y el sistema posee una composición uniforme, es decir el sistema esta conformado con un único disolvente. Así también, son homogéneas, las reacciones en fase gaseosa que no se producen sobre una superficie catalítica. Algunos ejemplos de reacciones homogéneas son:



En las reacciones heterogéneas, la mezcla no es uniforme y la reacción se efectúa en las interfases. Un caso típico se observa cuando se emplean catalizadores sólidos, como en los ejemplos que se presentan a continuación:



## B. VELOCIDAD DE REACCION.

Cabe mencionar que la termodinámica puede predecir el hecho de que una reacción pueda tener lugar o no bajo cierto conjunto de condiciones. Pero en caso de que según la termodinámica tenga lugar una reacción; ella no nos va a indicar el tiempo que tardará en efectuarse; va que esto le corresponde al estudio de cinética de reacción y específicamente al tema de velocidad de reacción.

Por consiguiente la velocidad de reacción se refiere a la velocidad con que un sistema reaccionante se acerca a un estado de equilibrio; es decir la formación de masa de un producto en un tiempo dado en condiciones establecidas. Sin embargo lo anterior no contempla que:

- a) La concentración de reactivos se modifica conforme procede la reacción, de ahí que no puedan mantenerse condiciones constantes;

y que

- b) la cantidad de producto formado depende de la cantidad inicial de reactivos, así como de sus concentraciones y reactividades químicas

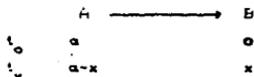
Es por ello que la velocidad de reacción se define como la disminución de concentración de uno de los reactivos en la unidad de tiempo en una unidad de volumen ó como el número de moléculas de una sustancia dada que reacciona, por unidad de tiempo en una unidad de volumen (19). Las concentraciones dentro de la cinética química se expresan comúnmente en moles por litro ( $\text{mol L}^{-1}$ ); y el tiempo se expresa en segundos.

Dicha definición en términos matemáticos se expresa de la siguiente manera:

$$\text{velocidad} = \frac{d(A)}{dt} \quad (1.1)$$

donde (A) representa la concentración del reactivo A, medida al tiempo  $t_x$ .

Una definición alternativa que nos presenta la bibliografía de velocidad de reacción puede postularse en términos de un producto, tal y como se presenta a continuación:



en la cual  $a$  representa la concentración inicial a tiempo  $t_0$  de el reactivo A,  $x$  representa la cantidad del producto B, al tiempo  $t_x$ , entonces velocidad queda definida como,

$$v = \frac{dx}{dt_x} \quad (1.2)$$

$$v = \frac{d(a-x)}{dt_x} \quad (1.3)$$

En la ecuación (1.2) el signo es positivo, ya que la concentración de productos aumenta al hacerle el tiempo.

Para determinar la velocidad de una reacción química es suficiente conocer como varía con el tiempo la cantidad de una de las sustancias participantes en la reacción (inicial ó final).

Las reacciones químicas raras veces transcurren en una etapa tal como se suele designar. En una expresión común, de una sola etapa, de las reacciones químicas se dan solamente los estados inicial y final. Esta designación se puede considerar como la expresión del balance de materia (ley de conservación de la materia). En realidad, la reacción se desarrolla a través de una serie de etapas intermedias. En la mayoría de los casos no se conoce el mecanismo detallado del desarrollo de la reacción, debido a las grandes dificultades que surgen al tratar de revelar los productos intermedios que se forman en el curso de la reacción. La velocidad de la reacción (que como ya se mencionó se determina por la disminución de la cantidad de una de las sustancias reaccionantes ó por el incremento de la cantidad de una las sustancias que se forman por unidad de tiempo y de volumen, tal como

lo representan las ecuaciones (1.3) y (1.2), respectivamente; viene determinada por la velocidad de la etapa más lenta.

#### L. CONSTANTE DE VELOCIDAD.

La constante de velocidad "k" es una medida de la velocidad de una reacción química dada en condiciones específicas. Puede definirse como la rapidez de cambio de la concentración de reactivo ó producto con el tiempo para una reacción en la cual todos los reactivos se hallan a una concentración unitaria (1%). Esta definición es de utilidad en cuanto a que proporciona cierto significado físico a la constante de velocidad. Por ejemplo: en la descomposición del cloruro de bencendiazonio en agua:



La constante de velocidad es  $4.24 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$  a  $40^\circ\text{C}$ . A partir de la definición, en litro de solución molar, el cloruro de bencendiazonio comenzará a descomponerse a una velocidad de  $4.24 \times 10^{-6}$  moles por segundo a esta temperatura. Por consiguiente si se modifica la unidad de tiempo utilizada para la medición de la constante de velocidad en segundos a minutos, el valor de la constante de velocidad aumentará en un factor de 60.

La definición anterior de constante de velocidad no se adapta a todas las reacciones en forma cuantitativa debido a que:

- a) en general, las reacciones químicas, no suelen efectuarse con todos los reactivos a una concentración de un mol por litro, de hecho muchos reactivos no alcanzan semejante solubilidad;
- b) aún si el sistema estuviera inicialmente a una concentración unitaria, tan pronto se produjera la reacción, la concentración se alteraría y se modificaría la velocidad de reacción;
- c) la presión, la fuerza iónica, etc; que en dicha reacción se suponen constantes afectan ligeramente a la constante de velocidad.

Por lo tanto para obtener una definición precisa y aplicable a

todos los casos los autores; utilizan la notación del cálculo infinitesimal.

A temperatura constante, la velocidad de reacción química es directamente proporcional a las concentraciones de las sustancias reaccionantes con ciertos subíndices; tal como lo presenta la siguiente reacción:



en lenguaje más formal se dice que:

velocidad de reacción = una constante multiplicada por una función de las concentraciones de reactivos.

o bien:

$$\frac{dx}{dt} = k f [C_{A_1}^{n_1} C_{A_2}^{n_2} \dots C_{A_n}^{n_n}] \quad (1.5)$$

donde:

$C_{A_i}$  = corresponde, a las concentraciones de las sustancias reaccionantes.

$k$  = es la constante de velocidad de la reacción.

$n_i$  = corresponde al orden de reacción por la sustancia dada.

Esta función sólo involucra a las concentraciones de las sustancias reaccionantes, cada una elevada a una determinada potencia, que equivale a la unidad cuando todos los reactivos poseen una concentración unitaria ya que  $i^n=1$ . Por tanto, en estas condiciones,  $\frac{dx}{dt} = k$ ; equivale a la constante de velocidad quedando en concordancia con la primera definición, en muchas ocasiones a esta constante se le denomina velocidad específica de la reacción química.

Para cualquier reacción en particular, el valor de  $K$  es constante a una temperatura y presión dadas, y resulta una medida cuantitativa conveniente de reactividad química. Sin embargo, debe insistirse, que  $k$  aumenta rápidamente con la temperatura y; en consecuencia, las

ecuaciones como la (1.5) sólo son válidas cuando la temperatura se mantiene constante.

#### D. LEY DE VELOCIDAD.

En las reacciones sencillas, la ley de velocidad adopta una de las formas que se muestran en el cuadro 1-1. En las reacciones complejas, la ley de velocidad suele adoptar una forma más compleja, pudiendo aparecer exponentes fraccionario.

Cuadro 1-1

LEY DE VELOCIDAD	ORDEN DE REACCION	
$\frac{dx}{dt} = k(a-x)^0 = k$	0	(1.6)
$\frac{dx}{dt} = k(a-x)$	1	(1.7)
$\frac{dx}{dt} = k(a-x)^2$	2	(1.8)
$\frac{dx}{dt} = k(a-x)(b-x)$	2	(1.9)
$\frac{dx}{dt} = k(a-x)(b-x)^2$	3	(2.0)
$\frac{dx}{dt} = k(a-x)(b-x)(c-x)$	3	(2.0a)

Las leyes de velocidad 1.6-2.0a son ecuaciones diferenciales, y son conocidas como la forma diferencial de la ley de velocidad. Pueden integrarse para dar la ley de velocidad bajo una forma, en la cual, los resultados experimentales pueden sustituirse directamente. El resultado de la integración se conoce como la forma integrada de la ley de velocidad.

El hecho de establecer la ley de velocidad cumple tres propósitos. El primero es que permite la predicción de la velocidad dadas la composición de la mezcla y el valor experimental del coeficiente de velocidad. El segundo es que la explicación de la ley

de velocidad involucra el establecer un mecanismo para la reacción, y un mecanismo aceptable debe estar de acuerdo con la ley de velocidad observada. El tercero es el de clasificar las reacciones en varios "órdenes". El orden de una reacción es la potencia a la cual se eleva la concentración de un componente, en la ley de velocidad, y el orden global es la suma de las potencias de las concentraciones (21).

En muchos casos se observa que la ley de velocidad refleja la estequiometría de la reacción, pero es importante notar que este no es siempre el caso: la ley de velocidad es algo a lo que se llega experimentalmente, y no puede inferirse simplemente viendo la ecuación de la reacción.

#### E. CLASIFICACION CINETICA DE LAS REACCIONES. MOLECULARIDAD Y ORDEN DE REACCION.

Dentro de el tema de cinética se dice que la velocidad global de un proceso no puede superar a la velocidad de su etapa más lenta. Es decir si una reacción química se efectúa en una serie de etapas secuenciales, entonces la velocidad de reacción estará limitada por la etapa más lenta. Esta etapa recibe el nombre de etapa determinante, ó etapa que regula la velocidad, ó acto químico elemental. Si se acepta que todas las reacciones atraviesan por un estado de transición, entonces la definición de molecularidad queda como el número de moléculas o iones que conforman el estado de transición (19). La molecularidad es una cantidad teórica, en cuanto a que para determinar su valor debe conocerse o suponerse un mecanismo de reacción.

Las reacciones químicas se pueden clasificar por el número de moléculas que participan en cada acto químico elemental. Cuando este acto es la transformación de una molécula (isomerización de la molécula, su disociación en varias moléculas que contienen un menor número de átomos, etc.), las reacciones son denominadas monomoleculares. Si el acto químico elemental consiste en el choque de dos moléculas (iguales o diferentes), la reacción será bimolecular, y si, finalmente, se trata del choque de tres moléculas, trimolecular (21). Puesto que, a presiones normales, los choques triples son considerablemente menos frecuentes que los dobles, las reacciones trimoleculares (reacción entre el óxido de nitrógeno, halógeno y

oxígeno, estabilización durante la recombinación en volúmenes de radicales, son muy raras, en comparación con las bimoleculares. Prácticamente no se encuentran reacciones de mayor molecularidad.

Debido a que la mayoría de los procesos químicos son de etapas múltiples, incluso una coincidencia casual de la ley cinética observada con la ley de las reacciones monomoleculares, bimoleculares, etc. no puede servir de indicador de la autenticidad de uno u otro mecanismo de la reacción. Por ello, para caracterizar experimentalmente la cinética de los procesos estudiados, se introduce el concepto de orden de reacción, diferente en principio del concepto de molecularidad.

El término orden se emplea en matemáticas para la clasificación de las ecuaciones diferenciales. Las leyes de velocidad que se muestran en el cuadro 1-1, son todas ecuaciones diferenciales. En cinética química estas ecuaciones se clasifican, según el orden de reacción. El orden suele ser un número entero y pequeño, aún cuando en algunos casos especiales puede adoptar un valor fraccionario o nulo.

Con respecto a una sustancia dada, el orden de una reacción química es el exponente numérico con el cual la concentración de esta sustancia entra en la ecuación cinética de la reacción (1.5). La suma de los exponentes ( $n_1 + n_2 + \dots + n_n$ ) de las concentraciones de las sustancias iniciales que entran en la ecuación cinética (1.5) determina el orden total de la reacción.

A consecuencia de la complejidad de la mayoría de los procesos químicos, el orden de la reacción solamente en ciertos casos es tal como sería de esperar en base a la ecuación estequiométrica de la reacción. Una coincidencia entre estos dos parámetros será válida únicamente para las reacciones simples, por ejemplo, para la reacción de descomposición del cloruro de nitrosilo o para la síntesis del yoduro de hidrógeno:



Generalmente el orden de reacción no concuerda con la molecularidad, ni corresponde tampoco a la ecuación estequiométrica.

la síntesis del bromuro de hidrógeno por ejemplo:



debería efectuarse como una reacción de segundo orden. Sin embargo, debido a que este proceso es muy complicado, por lo menos es de cinco etapas, su mecanismo será también muy complejo. En este caso la velocidad de la reacción es directamente proporcional a la concentración del bromo elevado a la potencia fraccionario e inversamente proporcional a la concentración del bromuro de hidrógeno. De tal modo, un proceso estequiométrico simple, enfocado cinéticamente resulta una reacción de orden irracional. Según la ecuación estequiométrica, la reacción:



debe ser de tercer orden. Sin embargo: desde el punto de vista cinético tenemos que se realiza de acuerdo con una ecuación de tercer orden.

En resumen, el orden de una reacción caracteriza la dependencia cinética formal que existe entre la velocidad de la reacción y la concentración de las sustancias reaccionantes, en tanto que la molecularidad caracteriza el mecanismo elemental de las diferentes etapas de un proceso complejo.

#### F VIDA MEDIA.

En algunos casos resulta conveniente definir la velocidad de una reacción química estableciendo el tiempo consumido para que se efectúe la reacción en un 50%. Este tiempo recibe el nombre de vida media de la reacción y se representa por  $t_{1/2}$ . a vida media depende de la concentración inicial de manera característica para las reacciones de diferentes órdenes, por lo que su medida proporciona información sobre información sobre el orden de reacción.

En el caso de una reacción de primer orden, el tiempo para que la concentración de A disminuya desde  $a$  hasta  $\frac{a}{2}$  se calcula a partir de la ecuación (1.7), bajo su forma integrada:

$$Kt = -\ln(a-x) + \ln(a) \quad (2.1)$$

$$kt = \ln\left(\frac{a}{a-x}\right) \quad (2.1a)$$

Sustituyendo en (2.1a), las condiciones de  $t_{1/2}$  y  $x = \frac{a}{2}$ :

$$Kt_{1/2} = \ln\left(\frac{a}{(a-a/2)}\right) = \ln\left(\frac{2a}{a}\right) \quad (2.2)$$

Finalmente tiempo de vida media queda como:

$$t_{1/2} = \frac{1}{k} \ln 2 \quad (2.3)$$

En lo anterior se observa que se dan dos puntos significativos. Uno es que tiempo de vida media puede determinarse inmediatamente a partir de una gráfica de la dependencia de tiempo  $t$ ; se trata de un método muy expedito de medir coeficientes de velocidad de primer orden. El otro es que el tiempo de vida media de una reacción de primer orden es independiente de la concentración. Esto significa que si la concentración en una etapa arbitraria de la reacción es  $a'$ , habrá disminuido hasta  $\frac{a'}{2}$  después de un intervalo adicional de  $\left(\frac{1}{k_1}\right) \ln 2$ .

En las reacciones de orden superior se pierde la independencia de la vida media respecto de la concentración. Por ejemplo, la ecuación (1.8), bajo su forma integrada, puede utilizarse para predecir el tiempo de vida media de una reacción de 2do orden. Sustituyendo  $t=t_{1/2}$ , y  $x = \frac{a}{2}$  en la ecuación integrada de (1.8), tiempo de vida media queda como:

$$t_{1/2} = \frac{1}{ak} \quad (2.4)$$

El valor de tiempo de vida media depende claramente de la concentración inicial: cuanto mayor sea la concentración inicial, menos tarda en descender a la mitad de su valor. Esta conclusión apunta hacia otra forma de verificar el comportamiento de segundo orden: si tiempo de vida media se determina para una serie de concentraciones iniciales diferentes, la gráfica de su valor contra

$\frac{1}{a}$  deberá ser una línea recta. Si es así, el coeficiente de velocidad de segundo orden puede determinarse a partir de su pendiente.

#### G. REACCIONES BILATERALES Y UNILATERALES (REVERSIBLES E IRREVERSIBLES)

Desde el punto de vista estadístico, todas las reacciones químicas transcurren simultáneamente en dirección al equilibrio como en el sentido contrario:



La velocidad de una reacción es mayor hacia el equilibrio que en el sentido contrario, razón por la cual el sistema se aproxima al primero. En el equilibrio ambas reacciones tienen igual velocidad, siendo cero la velocidad total (neta) del proceso. Así que, en general las reacciones químicas son bilaterales reversibles. Es necesario diferenciar el concepto de reacción reversible del proceso reversible, este último se caracteriza por que las diferencias entre las velocidades de los procesos directo e inverso son infinitamente pequeñas la velocidad del proceso resultante y la desviación del sistema de la posición del equilibrio.

Es natural que una reacción química bilateral sea reversible, en el sentido termodinámico: Únicamente en la cercanía inmediata al estado de equilibrio químico. Una reacción bilateral será termodinámicamente irreversible cuando esté en un estado alejado de el equilibrio y sean sustancialmente diferentes las velocidades de los procesos directo e inverso; además, la velocidad neta tiene que ser muy diferente de cero. El campo de aplicación del concepto reacción bilateral es más amplio que el del concepto termodinámico reacción reversible. Por ello, en el caso de reacciones que transcurren realmente sería más conveniente atenerse al primer término. Sin embargo, el término reacción reversible en sentido amplio, y termodinámico ha quedado arraigado y debe usarse considerando lo expuesto anteriormente. Como se ha mencionado, todas las reacciones químicas son, en principio, bilaterales (reversibles). No obstante, al realizar un determinado experimento cinético en condiciones dadas

(concentraciones iniciales, temperatura y presión); el equilibrio puede desplazarse a una posición en la que puedan identificarse analíticamente sólo los productos de la reacción y en las que las concentraciones de las sustancias iniciales sean tan pequeñas que puedan desprejarse. En este caso, prácticamente tiene lugar sólo el proceso directo. Estas reacciones son denominadas cinéticamente unilaterales o irreversibles. Comúnmente, son cinéticamente irreversibles las reacciones en cuyo transcurso se desprende de la esfera de la reacción por lo menos uno de los productos (si la reacción tiene lugar en una solución el producto sale en forma de precipitado o en forma de gas), así como aquellas reacciones que van acompañadas por grandes efectos térmicos positivos. Las reacciones iónicas son prácticamente irreversibles, ahí uno de los productos de la reacción es una sustancia casi insoluble o poco disociada.

Si al efectuar una reacción química a la posición de equilibrio corresponden concentraciones suficientemente grandes y bien determinadas analíticamente, tanto de las sustancias iniciales como de los productos de la reacción, entonces sólo a concentraciones muy apartadas de las de equilibrio (a bajas concentraciones de los productos de la reacción) se pueden desprejir, con una cierta aproximación la velocidad del proceso inverso. Mientras más cerca se encuentre un proceso de la posición de equilibrio, tanto más influirá la reacción inversa sobre la cinética del proceso en su conjunto. Las reacciones químicas en las que es necesario considerar las velocidades de las reacciones directas o inversa, que transcurren simultáneamente e independientemente reciben el nombre de cinéticamente bilaterales o cinéticamente reversibles.

#### H. MEDICIONES DE VELOCIDAD.

En el curso de una reacción química, las concentraciones de todas las especies presentes varían con el tiempo cambiando también las propiedades del sistema. La velocidad de la reacción se calcula midiendo el valor de cualquier propiedad adecuada que pueda relacionarse con la composición del sistema como una función del tiempo. La propiedad escogida debe ser de fácil medición, debe variar lo suficiente en el curso de la reacción como para permitir hacer una

distinción precisa entre las diversas composiciones del sistema a medida que transcurre el tiempo (22). La propiedad elegida depende de cada reacción. En uno de los primeros estudios cuantitativos sobre las velocidades de reacción, Wilhelmy (1850) calculó la velocidad de inversión de la sacarosa midiendo el cambio con el tiempo del ángulo de rotación de un rayo de luz polarizada en el plano que pase a través de la solución de azúcar.

Para medir la velocidad de una reacción química, como se había mencionado con anterioridad, debe seguir la concentración de un reactivo o un producto en función del tiempo. Los mejores métodos de análisis son los que se basan en las mediciones que no requieren extraer muestras sucesivas de la mezcla reaccionante, no obstante el método seleccionado para detectar las concentraciones depende siempre de la naturaleza de las especies implicadas en la reacción y en su rapidez.

Muchas reacciones prosiguen hasta completarse (es decir, alcanzar el equilibrio termodinámico) en un período de minutos u horas, y puede detectarse por técnicas clásicas, a continuación se presentan varios métodos:

- (1) El método de cambio de presión es uno de los más empleados. Una reacción en fase gaseosa puede producir un cambio de presión y así, su progreso puede detectarse registrando la presión en función del tiempo. Un ejemplo de esto es la descomposición del óxido de nitrógeno (V),  $N_2O_5$ , de acuerdo con:



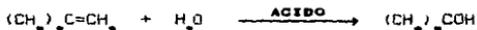
Por cada mol de  $N_2O_5$  destruida se forma 5/2 moles de productos gaseosos y así la presión del sistema aumenta durante el curso de la reacción. Este método es inapropiado para las reacciones que mantienen la presión global sin cambio y para las reacciones en solución.

- (2) Espectroscopia, se dispone de esta técnica aún cuando no ocurran cambios en la presión, este es un análisis espectroscópico de la mezcla. Por ejemplo la reacción:



puede seguirse detectando la intensidad de absorción de la luz visible por el bromo.

- (3) Polarimetría. Cuando la actividad óptica de una mezcla cambia en el curso de la reacción, puede detectarse midiendo el ángulo de rotación óptica. Este es un método importante históricamente (como ya se mencionó), fué aplicado al estudio de la hidrólisis de la sacarosa para ver la rapidez de una reacción.
- (4) Métodos electroquímicos. Cuando una reacción cambia el número o naturaleza de los iones presentes en una solución, su curso puede seguirse detectando la conductividad de la solución.
- (5) Dilatometría. En dilatometría, el cambio de volumen producido por la reacción se mide colocando la mezcla de reacción en un recipiente completamente lleno, conectado a un tubo capilar. El nivel de líquido en el capilar se altera si se modifica el volumen. Este método se ajusta en forma óptima a soluciones concentradas, donde los cambios de volumen son máximos. Dado que el dilatómetro posee la misma construcción que un termómetro, resulta esencial controlar la temperatura a  $\pm 0.001$  °C. El método que se ha empleado en la hidratación de isobuteno a 25 °C



en la cual se produce una pequeña disminución de volumen. Se supone que el grado de avance es proporcional al desplazamiento del líquido dentro del capilar.

- (6) Espectrofotometría. La espectrofotometría se refiere a la medición de la intensidad de luz transmitida por una solución a diferentes longitudes de onda. Si los productos de una reacción química absorben en mayor o menor grado que los reactivos, entonces la reacción puede estudiarse espectrofotométricamente.
- (7) Métodos diversos. Otros métodos para determinar la composición incluyen a la espectrometría de masas y a la cromatografía. Para utilizar estas técnicas se extrae una pequeña cantidad de la mezcla reaccionante del sistema que reacciona para una serie de tiempos después de la iniciación

de la reacción, y luego se analiza.

Existen tres pasos principales para aplicar estas técnicas analíticas.

- a) Análisis en tiempo real. En este método la composición del sistema es analizada a medida que la reacción transcurre.
- b) Extinción. En este método la reacción se congela después de que ha procedido por cierto tiempo y luego, la composición se analiza mediante cualquier técnica apropiada. La extinción puede alcanzarse normalmente disminuyendo la temperatura de repente, pero esto es apropiado sólo para reacciones lo suficientemente lentas como para que ocurra poca reacción durante el tiempo que lleva enfriar la mezcla.
- c) Método de flujo. En este método, se mezclan soluciones de los reactivos a medida que fluyen hacia una cámara. La reacción continúa a medida que las soluciones bien mezcladas fluyen a través de la salida del tubo y la observación de la composición en diferentes posiciones a lo largo del tubo (por ejemplo, por medio de espectroscopía) es equivalente a observar la mezcla de reacción a tiempos diferentes después de mezclado. Con esta técnica pueden observarse reacciones que se completan en unos cuantos milisegundos, pero su desventaja principal es que se necesitan grandes volúmenes de solución.

Se han encontrado que las velocidades de reacciones químicas dependen fuertemente de la temperatura, y muchas siguen la ley de la velocidad de Arrhenius según la cual la velocidad es proporcional a  $\exp(-E_a/RT)$ , donde  $E_a$  es la energía de activación de la reacción. La implicación de esta observación para estudios experimentales es que la temperatura de la mezcla de reacción debe mantenerse tan constante como sea posible durante el curso de la reacción, porque de otra forma la velocidad de reacción observada será un promedio de velocidades sin ningún significado a diferentes temperaturas. Este requisito plantea graves exigencias al dispositivo experimental. Por ejemplo, las reacciones en fase gaseosa se realizan a menudo en una vasija en contacto con un bloque grande de metal, y las reacciones en fase líquida que incluyen reacciones en flujo, deben llevarse a cabo en un termostato eficiente.

El resultado general de estos experimentos es que las velocidades de las reacciones químicas dependen de la composición de la mezcla de reacción y la mayoría depende exponencialmente de la temperatura.

#### 1. CINÉTICA DE REACCIONES EN CONDICIONES ESTÁTICAS.

Uno de los métodos de estudio de la cinética de las reacciones químicas consiste en efectuar la reacción en un recipiente cerrado, es decir, a volumen constante. Estas condiciones se denominan estáticas, a diferencia de aquellas en las que la mezcla reaccionante pasa en forma de flujo continuo a través del espacio de reacción.

Cabe mencionar que las integraciones que a continuación se efectuarán son transformaciones de las leyes que rigen la velocidad de reacción, y que dan como resultado una ecuación en la cual se puede calcular la constante de velocidad y el orden de reacción. Como ya se mencionó, las leyes de velocidad, para los distintos órdenes de reacción, son ecuaciones diferenciales, ya que todas incluyen el término  $dx/dt$  para representar a la velocidad de reacción (donde  $x$  representa la concentración de producto formado o reactivo consumido al tiempo  $t$ ).

En la práctica, si se emplean técnicas de muestreo,  $\frac{dx}{dt}$  no pueden medirse en forma directa, ya que el resultado de los análisis para diferentes intervalos de tiempo darán origen a una serie de valores de concentración ( $x$ ) que corresponden a distintos tiempos de reacción ( $t$ ). Sin embargo, existen dos métodos que pueden emplearse para deducir la constante de velocidad de la reacción.

El primer método consiste en trazar una gráfica de  $x$  en función de  $t$  y medir la pendiente de la curva para varios valores de  $x$ . Esto da  $\frac{dx}{dt}$ , que puede luego substituirse directamente en la ley de velocidad a fin de dar el valor de la constante de velocidad. Por ejemplo si la ley de velocidad es  $\frac{dx}{dt} = k(a-x)$ , entonces:

$$k = \frac{dx}{dt(a-x)} \quad (2.5)$$

la objeción al empleo general de este método, matemáticamente sencillo, es que carece de exactitud en virtud de la dificultad

inherente en la medición de la pendiente de la curva. Esta dificultad se ve acentuada cuando la curva no es completamente uniforme debido a errores experimentales durante la medición de algunos de los puntos.

La medición numérica de la pendiente de la curva no es necesaria en el segundo método, donde se integra la ecuación de velocidad antes de sustituir en ella los resultados experimentales. Esto convierte a la ley de velocidad, de su forma diferencial a una ecuación del tipo:

$k_t = \text{FUNCION DE } x = f(x)$ , por ejemplo

Empieando la función  $f(x)$  para el orden de reacción adecuado,  $k$  puede hallarse directamente al substituirse los valores de  $x$  y  $t$  en la ecuación ejemplificada. Los pequeños errores experimentales pueden tomarse en cuenta trazando una gráfica de  $f(x)$  en función de  $t$  y dibujando (ya sea visual o por el método de los mínimos cuadrados) la recta más ajustada al origen de coordenadas y a los puntos representados. La pendiente de la recta equivale a  $k$ .

### 1.1. Reacción Irreversible de Orden Cero.

Estas reacciones son poco comunes, aunque ocurren en algunos sistemas heterogéneos y en algunas soluciones. La ley de velocidad adecuada para una reacción de orden cero es:

$$\text{velocidad} = \text{constante}$$

en símbolos matemáticos:

$$\frac{dx}{dt} = k \quad (2.5)$$

donde  $x$  representa la concentración de producto formado; la ecuación (2.5) también se puede expresar como:

$$dx = dk \quad (2.6a)$$

Integrando respecto de  $t$ .

$$\int dx = k \int dt$$

$$x = kt + \text{constante} \quad (2.7)$$

Tomando en cuenta que a  $t=0$ , tenemos  $x=0$  (es decir, al principio de la reacción no hay producto formado) la constante debe ser igual a cero. Por tanto,

$$x = kt \quad (2.7a)$$

despejando  $k$  se obtiene:

$$k = \frac{x}{t} \quad (2.8)$$

Las dimensiones de  $k$  son concentración/tiempo, o sea  $\text{mol L}^{-1} \text{s}^{-1}$ .

Para calcular el tiempo de vida de esta reacción, se substituye la condición de que  $x=a/2$  cuando  $t=t_{1/2}$  ( $a$  es la concentración inicial del reactivo) en la ecuación (2.8) para dar:

$$\frac{a}{2} = kt_{1/2} \quad (2.9)$$

$$t_{1/2} = \frac{a}{2k} \quad (3.0)$$

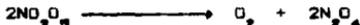
Así, en una reacción de orden cero, la vida media es proporcional a la concentración inicial del reactivo.

### 1.2. Reacción Irreversible de Primer Orden.

Estas reacciones son muy comunes, y frecuentemente se observan en solución donde el disolvente es uno de los reactivos. Como ejemplos de reacciones de primer orden, se tiene la descomposición de azometano:



la reacción de descomposición del pentóxido de nitrógeno:



y muchas otras más; entre ellas se encuentran reacciones de descomposición radiactiva, así como una gran cantidad de reacciones en fase gaseosa. Las reacciones de primer orden obedecen a la ley de velocidad de primer orden:

$$-\frac{dx}{dt} = k(a-x)$$

La ecuación cinética de una reacción de primer orden se puede deducir a partir de las dos ecuaciones fundamentales que se conocen en cinética química:

$$1) \quad v = \frac{dx}{dt}$$

Esta es la primera ecuación fundamental y presenta signo negativo dado a que lo que se está ejemplificando es la desaparición de reactivos. Cabe mencionar que esta primera ecuación fundamental proviene de (1.5) el cual recibe muchas veces el nombre de postulado fundamental de la cinética química. Como se ve en esa expresión (1.5), la velocidad de reacción es función del tiempo, puesto que la cantidad de sustancias reaccionantes varía con este último. Es por ello que la bibliografía (19) introduce el concepto de velocidad media de reacción  $\bar{v}$ .

$$\bar{v} = \frac{n'_{Al} - n''_{Al}}{V(t' - t'')} \quad (3.1)$$

donde:

$n'_{Al}$  y  $n''_{Al}$  son los números de moles de una de las sustancias originales que existen en el tiempo inicial  $t'$  y  $t''$  de la reacción.

$V$  es el volumen del sistema considerado.

El signo menos en el segundo miembro es debido a que la velocidad de una reacción química sólo puede ser una magnitud positiva. Puesto

que como se sabe las reacciones irreversibles se desarrollan de izquierda a derecha, por tanto  $n_i^{(t)}$ , por lo tanto  $\bar{v} > 0$ , es decir, es una magnitud positiva; y si  $t \rightarrow 0$ , tiende a cero, entonces a partir de lo considerado anteriormente se obtiene una velocidad que es conocida como la velocidad verdadera  $V$ . Esta es a su vez, la velocidad de reacción en un momento dado.

$$V = -\frac{1}{V} \times \frac{dn_{Ai}}{dt} \quad (3.2)$$

Pero si se considera constante el volumen, la expresión anterior queda como:

$$V = -\left(\frac{\partial C_{Ai}}{\partial t}\right) \quad (3.2a)$$

Siendo ésta una de las dos ecuaciones fundamentales de la cinética química.

Por otro lado se menciona que las ecuaciones de las reacciones van siempre en función de las variables de los reactivos, tal como lo presenta la segunda ecuación fundamental de la cinética química:

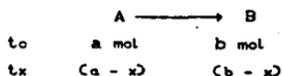
$$2) V = k (\text{Reactivos})^n \quad (3.3)$$

donde:

- V = velocidad de reacción.
- k = constante de velocidad.
- n = orden de reacción.

Ya que se tienen las dos ecuaciones fundamentales de la cinética química, es posible deducir tanto, la ley de velocidad (ya mencionadas con anterioridad) como la ecuación integrada de una reacción irreversible de primer orden.

Para ello es necesario suponer una reacción en la cual se tengan  $a$  moles de la sustancia A en el momento en que se inicia la reacción ( $t_0$ ). Si al pasar un tiempo ( $t_x$ ) han reaccionado  $x$  moles de sustancia, entonces en la mezcla quedara  $(a-x)$  moles, ejemplificando lo anterior,



Por consiguiente la concentración de la sustancia A será en el tiempo  $t_x$  igual a:

$$[CA] = \frac{a - x}{V} \quad (3.4)$$

Sustituyendo la CA en las dos ecuaciones fundamentales se tendrá lo siguiente:

$$1) \quad V = \frac{-d(a - x)}{V dt}$$

$$2) \quad V = \frac{k(a - x)^n}{V}$$

dado a que la reacción es de primer orden  $n=1$ . Igualando las dos ecuaciones fundamentales:

$$\frac{-d(a - x)}{dt} = \frac{k(a - x)^1}{V} \quad (3.5)$$

Eliminando a  $V$  de ambos miembros de la ecuación y diferenciando el primer término resulta,

$$\frac{dx}{dt} = k(a-x) \quad (3.5a)$$

La ecuación anterior es la llamada ley de velocidad para una ecuación irreversible de primer orden (como ya se había mencionado en un punto tratado con anterioridad). Separando variables se tendrá:

$$\frac{dx}{a-x} = k dt \quad (3.5b)$$

Integrando dentro de los límites de  $x$  a  $x_0$  y de  $t$  a  $t_0$ , respectivamente,

$$\int_{x=0}^x \frac{dx}{a-x} = k \int_0^t dt \quad (3.6)$$

finalmente se tendrá como resultado la ecuación integrada de una reacción irreversible de primer orden:

$$-\ln(a-x) + \ln a = kt \quad (3.7)$$

Rearreglando términos la ecuación (3.7) queda como:

$$kt = \ln\left(\frac{a}{a-x}\right) \quad (3.7a)$$

Despejando  $k$ , de la ecuación (3.7a) se obtendrá la constante de velocidad de reacción de primer orden,

$$k = \frac{t}{t} \ln\left(\frac{a}{a-x}\right) \quad (3.8)$$

Como se puede apreciar en la expresión (3.8), la magnitud  $k$  tiene dimensiones de tiempo inverso ( $t^{-1}$ ). Por consiguiente la constante de velocidad de reacción de primer orden se puede expresar en  $s^{-1}$ ,  $min^{-1}$  y en  $h^{-1}$ . Para calcular la velocidad de reacción, se sustituye  $k$  (constante de velocidad de reacción) en la segunda ecuación fundamental, es decir:

$$V = k\left(\frac{a-x}{V}\right) \longrightarrow V = \left[\frac{t}{t} \ln\left(\frac{a}{a-x}\right)\right]\left(\frac{a-x}{V}\right) \quad (3.9)$$

Como se puede observar, la velocidad es inversamente proporcional al tiempo; por consiguiente la  $V$  disminuye conforme aumenta el tiempo; entonces si  $t$  tiende al infinito,  $V=0$ .

Por otra parte las reacciones de primer orden poseen una propiedad importante, la vida media (es decir el tiempo consumido para alcanzar un grado de avance de 50 % en la reacción) no depende de la concentración inicial. Esto se aprecia si se substituyen las condiciones para la vida media en la ecuación integrada (3.7) de una reacción de primer orden (20), es decir cuando,  $x_{t=1/2}$  y  $x_{t=2}$ ,

$$kt_{1/2} = \ln \left( \frac{a}{a - a/2} \right) \quad (4.0)$$

despejando tiempo de vida media y efectuando operaciones, la ecuación (4.0), queda de la siguiente manera:

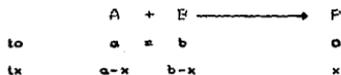
$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} \quad (4.1)$$

### I.3. Cinética Química de Reacciones Irreversibles de $n=2$ .

Este es el orden de reacción más común y en general muchos autores afirman que siempre que una reacción ocurra en una sola etapa y que los reactivos estén presentes en concentraciones aproximadamente iguales, es de esperar que la reacción sea de segundo orden. Las reacciones de este tipo son muy comunes en química orgánica, entre estas reacciones se encuentra las de condensación, oxidación-reducción, alquilación, etc. Un ejemplo de una reacción sencilla de segundo orden es:



donde una molécula de A reacciona con una molécula de B. Si  $x$  expresa la disminución en la concentración de A y B al tiempo  $t$ , y  $a$  y  $b$  son las concentraciones iniciales. Dado a que en las reacciones irreversibles de segundo orden, se dan dos casos; uno es cuando las concentraciones al inicio son iguales y el otro caso es cuando las concentraciones al inicio son diferentes. El primero que se presenta a continuación es cuando las concentraciones al inicio son iguales:



Por consiguiente, se tienen las siguientes concentraciones de los reactivos al tiempo  $t_x$ :

$$[A]_{t_x} = \frac{a - x}{V}$$

$$kt_{1/2} = \ln \left( \frac{a}{a - a/2} \right) \quad (4.0)$$

despejando tiempo de vida media y efectuando operaciones, la ecuación (4.0), queda de la siguiente manera:

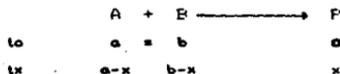
$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} \quad (4.1)$$

### I.3. Cinética Química de Reacciones Irreversibles de $n=2$ .

Este es el orden de reacción más común y en general muchos autores afirman que siempre que una reacción ocurra en una sola etapa y que los reactivos estén presentes en concentraciones aproximadamente iguales, es de esperar que la reacción sea de segundo orden. Las reacciones de este tipo son muy comunes en química orgánica, entre estas reacciones se encuentra las de condensación, oxidación-reducción, alquilación, etc. Un ejemplo de una reacción sencilla de segundo orden es:



donde una molécula de A reacciona con una molécula de B. Si  $x$  expresa la disminución en la concentración de A y B al tiempo  $t$ , y  $a$  y  $b$  son las concentraciones iniciales. Dado a que en las reacciones irreversibles de segundo orden, se dan dos casos; uno es cuando las concentraciones al inicio son iguales y el otro caso es cuando las concentraciones al inicio son diferentes. El primero que se presenta a continuación es cuando las concentraciones al inicio son iguales:



Por consiguiente, se tienen las siguientes concentraciones de los reactivos al tiempo  $t_x$ :

$$[A]_{t_x} = \frac{a - x}{V}$$

$$[B]_{tx} = \frac{b-x}{V} = \frac{a-x}{V}$$

Como ya se ha mencionado para obtener la ecuación integrada, es necesario partir de las dos ecuaciones fundamentales; de tal modo que las ecuaciones fundamentales quedan de la siguiente manera:

$$1) V' = - \frac{d(a-x)}{V dt}$$

$$2) V = \frac{k(a-x)^2}{V}$$

igualando las dos ecuaciones fundamentales:

$$- \frac{d(a-x)}{V dt} = \frac{k(a-x)(a-x)}{V} \quad (4.2)$$

Diferenciando el primer término y multiplicando a ambas ecuaciones por volumen, se obtiene la ecuación diferencial de velocidad o ley de velocidad de una reacción de segundo orden con concentraciones iguales al inicio:

$$- \frac{dx}{dt} = \frac{k(a-x)^2}{V} \quad (4.3)$$

tomando en cuenta que  $k/V$  es un valor constante, se representara como una  $k'$  (constante condicionada). Separando variables en la ecuación (4.3) y representandola en forma integral dentro de los límites de  $x$  a  $x_0$  y de  $t$  a  $t_0$  queda bajo la siguiente forma:

$$\int_{x_0}^x \frac{dx}{(a-x)^2} = k' \int_{t_0}^t dt \quad (4.4)$$

teniendo el primer miembro de la integración, el siguiente tipo:

$$\int U^{-2} du = \frac{U^{-2+1}}{-2+1} = - \frac{1}{U}$$

integrando (4.4):

$$\int_{x=0}^x \frac{1}{(a-x)^2} dx = \int_{t=0}^t k t dt \quad (4.5)$$

finalmente la ecuación integrada queda como:

$$k t = \frac{1}{a-x} - \frac{1}{a} \quad (4.6)$$

Por otro lado para obtener el valor de la constante de velocidad de reacción solamente es necesario despejar  $k$  de (4.6), quedando de la siguiente forma:

$$k = \frac{1}{t} \left[ \frac{x}{a(a-x)} \right] \quad (4.7)$$

Las dimensiones de  $k$  en las reacciones de segundo orden con concentraciones iniciales iguales son  $k = [ ]^{-1} t^{-1}$ . Para calcular la velocidad de reacción, se sustituye  $k$  en la segunda ecuación fundamental, por consiguiente se obtiene:

$$V = V_k \frac{a(a-x)^2}{V^2} \quad (4.8)$$

ya que:

$$k = k' V$$

entonces (4.8) queda como:

$$V = \frac{1}{t} \left( \frac{x}{a(a-x)} \right) \frac{(a-x)(a-x)}{V} \quad (4.8a)$$

efectuando operaciones y reorganizando términos la velocidad es igual a

$$V = \frac{x(a-x)}{t V a} \quad (4.8b)$$

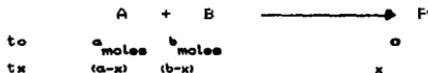
A partir de la ecuación anterior se infiere que la reacción es muy rápida al inicio y muy lenta al final, ya que como se observa la velocidad es inversamente proporcional al tiempo.

se sustituye en  $k'$  las condiciones de  $x=a/2$  y  $t_{1/2}$ ; y el cálculo de tiempo de vida media queda como:

$$t_{1/2} = \frac{1}{ak'} \quad (4.9)$$

A diferencia de las reacciones de primer orden, la vida de una reacción de segundo orden es inversamente proporcional a la concentración inicial de reactivo.

En lo que respecta a las reacciones de segundo orden con concentraciones iniciales diferentes, se supone que en el tiempo  $t=0$  se tienen  $a$  moles de sustancia A y  $b$  de sustancia B, representando lo anterior:



Y como se observa en dicha reacción, al transcurrir el tiempo  $t$  han reaccionado  $x$  mol de sustancia A, a su vez se aprecia que reaccionan  $x$  mol de sustancia B, cabe señalar que transcurrido el tiempo  $t$  permanecen sin reaccionar  $a-x$  moles de sustancia A y  $b-x$  moles de sustancia B. Por consiguiente las concentraciones al tiempo  $t$  de los reactivos serán:

$$[A]_{t_x} = \frac{a-x}{V}$$

$$[B]_{t_x} = \frac{b-x}{V}$$

Sustituyendo los reactivos respectivos en las dos ecuaciones fundamentales e igualándolas se obtiene:

$$-\frac{d(a-x)}{V dt} = \frac{k(a-x)(b-x)}{V} \quad (5.0)$$

Multiplicando ambos miembros de la ecuación por volumen ( $V$ ) y diferenciándola, se obtiene:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{k}{V} (a-x)(b-x) \quad (5.1)$$

Como el volumen (V) del sistema no varía con el tiempo, entonces es factible introducir una constante condicionada (k'), es decir:

$$k' = \frac{k}{V}$$

en este caso, la ecuación (5.1) toma la forma,

$$\frac{dx}{dt} = k'(a-x)(b-x) \quad (5.1a)$$

Como se aprecia esta ecuación corresponde a ley de velocidad para una reacción irreversible de segundo orden con concentraciones al inicio diferentes. Separando variables en la ecuación (5.1a) esta queda como:

$$\frac{dx}{(a-x)(b-x)} = dt k' \quad (5.2)$$

Integrando a uno de los miembros de la ecuación (5.2) por el método de coeficientes indeterminados:

$$\int \frac{dx}{(a-x)(b-x)} = \left\{ \int \frac{E dx}{(a-x)} + \int \frac{F dx}{(b-x)} \right\} \quad (5.3)$$

$$\frac{1}{(a-x)(b-x)} = \frac{E}{(a-x)} + \frac{F}{(b-x)} = \frac{Eb - Ex + Fa - Fx}{(a-x)(b-x)} \quad (5.4)$$

efectuando operaciones (5.4) queda de la siguiente forma:

$$1 = -x(E + F) + Eb + Fa \quad (5.5)$$

realizando las siguientes consideraciones,

$$Fb + Fa = 1 \quad \text{y} \quad E + F = \frac{0}{x} = 0$$

A partir de las anteriores consideraciones, haciendo las respectivas igualdades, se tendrá como resultado:

$$E = -\frac{1}{(a-b)} \quad \text{y} \quad F = \frac{1}{(a-b)} \quad (5.5a)$$

La expresión a integrar toma la siguiente forma:

$$\int \left[ \frac{1}{a-b} \right] \left\{ \int \frac{dx}{a-x} + \int \frac{dx}{b-x} \right\} = k \cdot t \quad (5.6)$$

Realizando la integración de (5.6) dentro de los límites ya mencionados con anterioridad, finalmente se obtiene como resultado:

$$kt = -\frac{1}{a-b} \ln \left( \frac{(b-x)a}{(a-x)b} \right) \quad (5.7)$$

Despejando  $k$  de la ecuación (5.7) anterior se puede obtener la constante de velocidad:

$$k = -\frac{1}{t} \left( \frac{1}{a-b} \right) \ln \left( \frac{a(b-x)}{b(a-x)} \right)^{-1} \quad (5.8)$$

el valor de la constante de velocidad, siempre es un valor positivo por consiguiente:

$$k' = \frac{1}{t} \left( \frac{-1}{a-b} \right) \ln \left( \frac{b(a-x)}{a(b-x)} \right) \quad (5.8a)$$

en este caso la constante de velocidad tiene como unidades  $t^{-1}$  y  $[ ]^{-1}$ .

Por otro lado para obtener la velocidad de reacción en este tipo de reacciones, se sustituye el valor  $k'$  en la primera ecuación fundamental

$$V = \frac{1}{t} \left( \frac{1}{a-b} \right) \ln \left( \frac{b(a-x)}{a(b-x)} \right) \left( \frac{(a-x)(b-x)}{V} \right) \quad (5.9)$$

Para el cálculo de tiempo de vida media en este tipo de reacciones es necesario considerar que como las concentraciones iniciales son diferentes, por consiguiente se marcan dos tiempos de vida, uno para A y otro para B, quedando de la siguiente forma:

$$t_{1/2A} = \frac{1}{k'} \left( \frac{1}{a-b} \right) \ln \left( \frac{b(a-a/2)}{a(b-a/2)} \right) \quad (6.0)$$

$$t_{1/2} = \frac{1}{k'} \left( \frac{1}{a-b} \right) \ln \left( \frac{b(a-b/2)}{a(b-b/2)} \right) \quad (6.1)$$

#### 1.4. Cinética de Reacción Irreversibles de Orden n.

Desde un punto de vista general, la ecuación estequiométrica de la reacción de orden  $n$ ésima (orden  $n$ ) tiene la forma siguiente:



Si se considera que la reacción transcurre bajo la condición de que el volumen  $V$  permanezca constante y de que haya un número igual de moles de cada una de las sustancias reaccionantes en el momento inicial, se puede obtener la ecuación integrada de una reacción irreversible de orden  $n$ .

Por consiguiente partiendo de las ecuaciones fundamentales se tiene:

$$1) V = \frac{d(\text{Reactivo})}{dt}$$

$$2) V = k(\text{Reactivo})^n$$

Igualando ambas ecuaciones se obtiene:

$$\frac{d(a-x)}{dt} = k(a-x)^n \quad (6.2)$$

$$\text{Con la condición de } k = \frac{k'}{V^{n-1}}$$

Integrando dentro de los límites de  $x$ , a  $x=0$  y de  $t$ , a  $t=0$ , se obtiene como resultado:

$$\left( \frac{1}{n-1} \right) \left[ \frac{1}{(a-x)^{n-1}} - \frac{1}{a^{n-1}} \right] = kt \quad (6.3)$$

Despejando  $k$  la ecuación integrada anterior de una reacción irreversible de orden  $n$ . Para poder obtener la constante de velocidad, se despeja  $k$  de la ecuación anterior quedando bajo la siguiente forma:

$$k = \frac{1}{t} \left( \frac{1}{n-1} \right) \frac{a^{n-1} - (a-x)^{n-1}}{a^{n-1} - (a-x)^{n-1}} \quad (6.4)$$

Las unidades de k están en función de el orden de reacción:

$$n=1 \quad \text{kat}^{-1}$$

$$n=2 \quad \text{kat}^{-1} \text{ l}^{-1}$$

$$n=3 \quad \text{kat}^{-1} \text{ l}^{-2}$$

$$n=n \quad \text{kat}^{-1} \text{ l}^{-(n-1)}$$

Por otro lado para obtener el tiempo de vida media, y considerando concentraciones iguales  $x=a/2$  y  $t=t/2$ , se sustituye en la siguiente ecuación:

$$t_{1/2} = \frac{1}{k} \left( \frac{1}{n-1} \right) \frac{a^{n-1} - (a-x)^{n-1}}{a^{n-1} - (a-x)^{n-1}} \quad (6.5)$$

realizando operaciones y rearrreglando términos se obtiene:

$$t_{1/2} = \frac{2^{n-1}}{k(n-1)a^{n-1}} = t \quad (6.5a)$$

#### J. INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA SOBRE LA VELOCIDAD DE REACCION.

En general, la velocidad de una reacción química aumenta al elevarse, la temperatura. Se ha encontrado que al aumentarse la temperatura en  $10^{\circ}\text{C}$ , la velocidad de reacción aumenta de dos a cuatro veces.

Para caracterizar la dependencia de la velocidad de una reacción química respecto de la temperatura, se ha introducido el concepto de coeficiente de temperatura de la velocidad de reacción  $\gamma$ . Este coeficiente es igual a la relación entre la constante de velocidad de una reacción química, a la temperatura de  $\tau + 10^{\circ}$  y la constante de velocidad a la temperatura  $\tau$ , es decir:

$$\gamma = \frac{k_{\tau+10}}{k_{\tau}} \quad (6.6)$$

Por término medio este coeficiente es igual a tres. Por consiguiente al variar la temperatura en 100°C, la velocidad de reacción varía en  $3^{10} = 59049$  veces. Utilizando el coeficiente térmico de la velocidad de reacción, se puede calcular las constantes de velocidad a diferentes temperaturas.

Tomando logaritmos en la expresión (6.6), se obtendrá:

$$\log k_{T+10} - \log k_T = \log \gamma \quad (6.7)$$

Designando  $\log k_{T+10} - \log k_T$  por  $\Delta \log k$  y dividiendo ambos miembros de la ecuación por  $\Delta T = 10^\circ \text{C}$  resulta:

$$\frac{\Delta \log k}{\Delta T} = \frac{\log \gamma}{10} \quad (6.8)$$

Si se considera que en los límites de  $10^\circ$  el coeficiente térmico permanece constante, la expresión (6.8) se puede escribir:

$$\frac{d \log k}{dT} = \frac{\log \gamma}{10} \quad (6.8a)$$

Integrando (6.8a)

$$\log \frac{k_{T_2}}{k_{T_1}} = \frac{\log \gamma}{10} (T_2 - T_1) \quad (6.9)$$

donde  $\bar{\gamma}$  es el coeficiente térmico medio en el intervalo  $T_2 - T_1$ .

Esta evaluación de la dependencia de la velocidad de reacción respecto a la temperatura tiene un carácter muy aproximado y poco valor práctico. Se puede obtener una dependencia más fundamentada mediante la ecuación de la isocora o de la isobora de una reacción química. En ausencia de índices que caractericen las condiciones en que transcurre el proceso, las ecuaciones de la isocora y de la isobora son iguales:

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{Q}{RT^2} \quad (7.0)$$

donde:

$$k = \frac{k_1}{k_2} \text{ es la constante de equilibrio químico;}$$

$k_1$  y  $k_2$  son las constantes de velocidad de las reacciones directa e inversa;

$Q$  = es el calor de reacción;

$R$  = es la constante universal de los gases;

$T$  = es la temperatura absoluta.

Sustituyendo la constante de equilibrio por la relación entre las constantes de velocidad, se obtiene:

$$\frac{d \ln \frac{k_1}{k_2}}{dT} = \frac{d \ln k_1 - d \ln k_2}{dT} = \frac{Q}{RT^2} \quad (7.1)$$

Escribiendo el calor de reacción como una diferencia de dos magnitudes

$$Q = E_1 - E_2$$

la expresión (7.1) queda como:

$$\frac{d \ln k_1}{dT} - \frac{d \ln k_2}{dT} = \frac{E_1}{RT^2} \quad (7.2)$$

Se puede considerar que, con exactitud de una magnitud constante  $B$ , los primeros y segundos términos de ambos miembros iguales entre sí, es decir:

$$\frac{d \ln k_1}{dT} = \frac{E_1}{RT^2} + B \quad (7.3)$$

$$\frac{d \ln k_2}{dT} = \frac{E_2}{RT^2} + B \quad (7.4)$$

Los estudios efectuados han demostrado que,  $B=0$ . Por eso, eliminando los índices, las ecuaciones (7.3) y (7.4) se pueden escribir en forma general de la siguiente manera:

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E}{RT^2} \quad (7.5)$$

Esta ecuación, ha recibido el nombre de ecuación de Arrhenius, expresa la dependencia de la constante de velocidad  $k$  respecto de la temperatura  $T$ . La magnitud  $E$  tiene dimensiones de energía y se llama energía de activación. Se puede determinar la energía de activación como

El exceso de energía, que deben poseer las moléculas en comparación con su energía media a una temperatura dada, para que puedan participar en una reacción química.

La ecuación (7.5) es fácil de integrar, si se considera que E es una magnitud constante, por consiguiente se obtiene:

$$\ln k = - \frac{E}{RT} + \ln C \quad (7.6)$$

donde  $\ln C$  es la constante de integración. Por otro lado quitando logaritmos en la ecuación (7.6) resulta:

$$k = Ce^{-E/RT} \quad (7.7)$$

En la ecuación anterior se puede apreciar que las constantes que caracterizan la ecuación son: el coeficiente C y la energía de activación E. A mayor valor de E, menor velocidad de reacción (a un C dado).

En procesos de extracción líquido-líquido, particularmente aquellos que emplean medio de nitrato acuoso en el tratamiento de combustible nuclear, el TBP encuentra su mejor aplicación.

Las velocidades a las que los solutos se extraen en soluciones de TBP de medios acuosos son por supuesto altamente importantes en aplicaciones a gran escala y por tal motivo esta sección hace una breve mención de las cinéticas de varias reacciones de extracción con TBP.

## 5.2. EXTRACCION.

### A. REACCION DE EXTRACCION.

El TBP generalmente extrae solutos de una fase acuosa en la forma de moléculas neutras y en este caso la reacción de extracción es equivalente a la formación de un compuesto con TBP. La siguiente ecuación ilustra la reacción implicada en la extracción con TBP de un catión trivalente (M) y un anión monovalente (A) :



La constante de equilibrio (K) para la reacción 1 es dada por la expresión :

$$K_1 = \frac{[MA_3 \cdot nTBP]org}{[M^{+3}ac][A^{-}ac]^3[TBPorg]^n} \dots\dots(2)$$

y definiendo el coeficiente de distribución (D) como la razón de la concentración analítica de M en la fase orgánica y su concentración en la fase acuosa al equilibrio, y rearrreglando la ecuación 2 se tiene :

$$D = \frac{[MA_3 \cdot nTBP]org}{[M^{+3}ac]} = K_1 [A^{-}ac]^3 [TBPorg]^n \dots\dots(3)$$

En forma logarítmica la ecuación 3 se convierte :

$$\log D = \log K_1 + 3\log[A^{-}ac] + n\log[TBPorg] \dots\dots(4)$$

Si la concentración de TBP es variada y las demás condiciones que pueden afectar la extracción (Temperatura, [A], [M], otros iones.) se mantienen constantes :

$$\frac{\partial \log D}{\partial \log [TBP]_{org}} = n$$

Por consiguiente , pendiente de la ecuación logarítmica anterior de D vs [TBP]<sub>org</sub> da (n) , el número de solvatación del TBP.

(Cuando la fase orgánica de TBP es saturada por contacto exhaustivo con altas concentraciones de la sal extractable en solución acuosa o por contacto directo con la sal sólida extractable ; la proporción límite del ión metálico para el TBP es tomado como el número de solvatación.)

#### B. COMPORTAMIENTO DE EXTRACCIÓN.

Observaciones respecto a la unión solvato y especies extractables incluyen :

- Los solvatos sal metálica-TBP generalmente son poco ionizados.
- Los solvatos mayoría de ácidos-TBP son escasamente ionizados ; la ionización aumenta a altas concentraciones de ácidos y TBP. El ácido perclórico ioniza considerablemente más que otros ácidos.
- Los nitratos metálicos que forman compuestos aniónicos acuosos en HNO<sub>3</sub> como Pu(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub> normalmente no son extraídos como formas ácidas.
- Algunos haluros metálicos pueden extraerse en múltiples formas incluyendo especies ácidas .Por ejemplo ZnCl<sub>2</sub>, HZnCl<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>ZnCl<sub>4</sub> que son reportados para formar solvatos con TBP.
- Muchos solvatos tienen limitada solubilidad, en diluentes alifáticos normales y por consiguiente separarse para dar una fase rica de sal metálica-TBP y una fase pobre TBP-Diluyente (Fenómeno de tercera fase), este fenómeno también puede ocurrir con solvatos de ácidos.
- Estudios espectroscópicos indican una unión coordinada generalmente formada entre el oxígeno del fosforilo y el metal en las sales solvatadas.
- El oxígeno del fosforilo es coordinado para el hidrógeno con ácidos y agua en la extracción , con evidencia también de unión del ión hidronio.

- No hay evidencia de que los oxígenos éter que hay entre los grupos butilo y los átomos de fósforo entren dentro de la unión TBP y especies extractables.

Observaciones sobre el comportamiento de los sistemas de extracción con TBP :

- Un máximo en el coeficiente de distribución es observado frecuentemente en la extracción de nitratos metálicos cuando la concentración de  $\text{HNO}_3$  aumenta en la fase acuosa para  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$  y  $\text{Pu}(\text{NO}_3)_4$ . El aumento inicial en la extracción es atribuido a la conversión del ión metálico en un complejo neutro extractable ; el decremento en la extracción es atribuido a la competencia del TBP por el  $\text{HNO}_3$  cuando la concentración de ácido aumenta más.
- A altas concentraciones de  $\text{HNO}_3$  y TBP , los coeficientes de distribución de algunos iones metálicos pueden aumentar así mismo más allá el máximo inicial. Un buen ejemplo es la extracción de nitratos lantánidos de  $\text{HNO}_3$  15M por TBP al 100% .
- Otros ácidos como el HCl pueden presentar similar comportamiento de extracción que el  $\text{HNO}_3$ .

#### C. APLICACIONES DE LA EXTRACCION EN HIDROMETALURGIA.

Entre las aplicaciones más importantes de la extracción con disolventes a la hidrometalurgia de los elementos de las tierras raras itrio y escandio ; se ha estudiado el uso de reactivos de naturaleza diversa , que se pueden aplicar para la extracción de estos metales.

Los agentes de extracción que se utilizan normalmente en los sistemas de extracción con disolventes se emplean también con las tierras raras y por lo tanto no son específicos para ellas. Los agentes de extracción más usados han sido los reactivos organofosforados entre los cuales el TBP ha sido el reactivo más usado en medio nítrico y también en medio clorhídrico

Los reactivos organofosforados pueden ser de varios tipos, según los radicales que se encuentren unidos a la molécula de ácido ortofosfórico. La unión de estos radicales se realiza a través de un grupo éster o bien directamente al átomo de fósforo ; entre los derivados más conocidos se encuentra el TBP.

Las tierras raras se extraen fácilmente con derivados organofosforados neutros en medio de  $\text{HNO}_3$  como el TBP. El TBP es el extractante más conocido y utilizado con muchos metales, normalmente para la extracción y separación de las tierras raras se utiliza en medio de  $\text{HNO}_3$  o en  $\text{HCl}$  concentrado.

La extractabilidad de esta serie de elementos crece con el número atómico y la gráfica  $\log D - \log [\text{TBP}]$  en queroseno da una pendiente aproximadamente de 2.7, lo que implica que una ley cúbica y la formación de trisolvatos, como en el caso de Itrio y del Cerio  $\text{M}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{TBP}$ .

Proponiendo la siguiente ecuación para el equilibrio de extracción:



se observa que para alcanzar el máximo de extracción debe existir una concentración alta de ión nitrato que desplaza el equilibrio hacia la derecha.

Las variaciones de la extractabilidad de las tierras raras se pueden explicar como debidas a variaciones de la concentración de ion nitrato por formación de nitratos complejos y la propia extracción del  $\text{HNO}_3$  por el TBP que compite con estos elementos durante la extracción y lo que hace variar la concentración efectiva de  $\text{HNO}_3$  en la fase acuosa (17).

### 6.3. CINÉTICA DE EXTRACCIÓN.

#### A. METODOS EXPERIMENTALES.

El procedimiento experimental empleado en el estudio de las cinéticas de un proceso de extracción líquido-líquido depende de las velocidades de los procesos y de la velocidad del mecanismo de control.

Si la velocidad de extracción depende de un lento proceso como ocurre en una de las fases homogéneas, el procedimiento puede simplemente involucrar agitación de las dos a la vez y muestrearlas después que estén separadas. En estos casos la intensidad de la agitación y la cantidad de área interfásica generada tendrá un pequeño efecto sobre la velocidad de extracción.

En casos donde la velocidad es determinada por procesos que ocurren cercanos a la interfase, la velocidad depende de la extensión del área interfasial y, si las reacciones son rápidas, de la intensidad del mezclado también; y en estos casos técnicas más complicadas deben ser usadas.

El método de Lewis y el método de gota simple son las dos técnicas más popularmente usadas para estudiar estos procesos rápidos puesto que ellos permiten medidas de transferencia de masa en sistemas donde el área interfasial puede ser estimada justa y exactamente. Tales datos permiten calcular las velocidades de reacción absolutas y compararlas con los resultados de diferentes experimentos. El mezclador-separador-centrifugo es otra técnica frecuentemente usada para estudiar reacciones rápidas pero, con una excepción, este método da sólo resultados cualitativos por las dificultades asociadas al estimar el área interfasial generada.

#### A.1. METODO DE LEWIS.

El método de Lewis es una técnica para medir la velocidad de transferencia de masa a través de la interfase entre dos fases líquidas, bajo condiciones donde las fases homogéneas son agitadas pero la interfase permanece intacta. La interfase entre las fases orgánica y acuosa radica en una hendidura anular cuya área superficial es de aproximadamente  $30 \text{ cm}^2$ .

#### A.2. METODO DE GOTA SIMPLE.

El método de gota simple consiste en generar gotas por bombeo de un líquido a través de un capilar dentro de una segunda fase líquida contenida en una larga columna de vidrio. El aumento de gotas (o su baja) depende de la diferente densidad entre los líquidos.

El método algunas veces es conocido como método de "gota ascendente" o "gota descendente" dependiendo de la dirección del movimiento de las gotas. Mientras que las gotas atraviesan la columna, el soluto puede transferirse de el cuerpo de la fase a la gota o viceversa. El tiempo de contacto es considerado como el tiempo cuando entre la gota se rompe libre del capilar y cuando esta sufre coalescencia con la cavidad en la posición final. Los volúmenes de

En casos donde la velocidad es determinada por procesos que ocurren cercanos a la interfase, la velocidad depende de la extensión del área interfasial y, si las reacciones son rápidas, de la intensidad del mezclado también; y en estos casos técnicas más complicadas deben ser usadas.

El método de Lewis y el método de gota simple son las dos técnicas más popularmente usadas para estudiar estos procesos rápidos puesto que ellos permiten medidas de transferencia de masa en sistemas donde el área interfasial puede ser estimada justa y exactamente. Tales datos permiten calcular las velocidades de reacción absolutas y compararlas con los resultados de diferentes experimentos. El mezclador-separador-centrifugo es otra técnica frecuentemente usada para estudiar reacciones rápidas pero, con una excepción, este método dá sólo resultados cualitativos por las dificultades asociadas al estimar el área interfasial generada.

#### A.1. METODO DE LEWIS.

El método de Lewis es una técnica para medir la velocidad de transferencia de masa a través de la interfase entre dos fases líquidas, bajo condiciones donde las fases homogéneas son agitadas pero la interfase permanece intacta. La interfase entre las fases orgánica y acuosa radica en una hendidura anular cuya área superficial es de aproximadamente  $30 \text{ cm}^2$ .

#### A.2. METODO DE GOTA SIMPLE.

El método de gota simple consiste en generar gotas por bombeo de un líquido a través de un capilar dentro de una segunda fase líquida contenida en una larga columna de vidrio. El aumento de gotas (o su baja) depende de la diferente densidad entre los líquidos.

El método algunas veces es conocido como método de "gota ascendente" o "gota descendente" dependiendo de la dirección del movimiento de las gotas. Mientras que las gotas atraviesan la columna, el soluto puede transferirse de el cuerpo de la fase a la gota o viceversa. El tiempo de contacto es considerado como el tiempo cuando entre la gota se rompe libre del capilar y cuando esta sufre coalescencia con la cavidad en la posición final. Los volúmenes de

las gotas son medidos por cuenta del número de gotas generadas por unidad de volumen de la fase alimentada. Las áreas superficiales son calculadas asumiendo que las gotas son esféricas. El método ha sido empleado con soluciones de TBP por varios autores; sin embargo la mayor complicación del método es la necesidad de corregir los efectos finales. Estos efectos son la transferencia que ocurre mientras las gotas son formadas y durante el tiempo que están en el estanque de colección.

### A.3. METODO MEZCLADOR-SEPARADOR-CENTRIFUGO.

Este método consiste en mezclar fases orgánica y acuosa con un gran e intenso mezclador por muy corto tiempo de contacto y descargando la emulsión dentro de un separador centrifugo donde las fases son rápidamente separadas y muestreadas. Los procesos ocurren muy rápido y/o cerca de la interfase y cerca de la interfase pueden por consiguiente ser estudiadas por esta técnica.

La principal dificultad con la mayor parte de mediciones hechas con mezclador-separador-centrifugo es que las áreas interfaciales no se conocen. Por consiguiente es posible obtener solo valores relativos de los coeficientes de transferencia de masa cuando las condiciones son cambiadas; los valores obtenidos por un aparato no son fácilmente comparables con aquellos obtenidos por otro.

## B. RESULTADOS DE MEDICIONES CINÉTICAS.

### B.1. ACIDOS.

Las cinéticas de extracción de  $\text{HNO}_3$  por TBP fueron estudiadas por el método de Lewis en soluciones con diluentes hidrocarbonados. Los experimentalistas acordaron que el efecto de la temperatura es pequeño y las energías de activación por las transferencias de  $\text{HNO}_3$  en soluciones TBP- $\text{CCl}_4$  y TBP-n-Hexano son 1 y 3.3 Kcal/mol respectivamente.

### B.2. $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ .

Estudios de difusión en sistemas sin agitación fueron conducidos para investigar la extracción de  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$  en soluciones de TBP y se encontró que la velocidad de transporte fue determinada por difusión y cinéticas de extracción pero ambos efectos no fueron separados.

Las conclusiones generales de los estudios fueron :

- Las velocidades de transferencia fueron controladas por la velocidad de reacción a la interfase.
- La reacción es de primer orden con respecto al ión uranilo.
- El efecto de la concentración de TBP es complicado. Las velocidades en dirección fase acuosa a orgánica aumentan cuando aumenta la concentración de TBP pero en la dirección opuesta disminuyen.
- El efecto del  $\text{HNO}_3$  y nitratos es insignificante para la transferencia de la fase acuosa a la orgánica a alta concentración de nitratos pero la velocidad puede aumentar a baja concentración de nitratos. La velocidad de transferencia de fase orgánica a fase acuosa disminuye con el aumento en la concentración de nitrato.

#### B.2.1. EFECTO DE LA CONCENTRACIÓN DE URANIO.

Resultados indican que la reacción es de primer orden con respecto a la concentración de uranio sobre un gran rango de concentraciones (2 a 238 g/l) de uranio. Sin embargo se ha reportado que el proceso de extracción es de primer orden a bajas concentraciones de uranio pero puede convertirse de segundo orden a altas concentraciones.

La mayoría de los trabajos al parecer seguros conciben que el proceso de la extracción con TBP de  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$  es de primer orden con respecto a la concentración de uranio.

También se encontró que la velocidad de transferencia es fuertemente dependiente de la velocidad de mezclado; la concentración inicial de  $\text{HNO}_3$  en fase acuosa tiene un escaso efecto sobre la velocidad de extracción fase acuosa a orgánica ; así mismo las velocidades de extracción de U(IV) de soluciones de  $\text{HNO}_3$  y la eliminación de U(IV) de soluciones de TBP por medios de  $\text{HNO}_3$  son funciones sensitivas de la velocidad de mezclado.

#### B.3. FLUORURO (IV).

La velocidad de extracción con TBP de  $\text{Pu(IV)}$  de soluciones de nitrato fue estudiada y trabajos rusos demostraron que el  $\text{Pu(NO}_3)_4$  es extraído en TBP diluido con hidrocarburos saturados a aproximadamente la misma velocidad que el  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ . La presencia de una pequeña cantidad de  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$  tiene un escaso efecto sobre la velocidad de

extracción de plutonio, pero con la presencia de  $UO_2(NO_3)_2$  1M, el  $Pu(NO_3)_4$  es extraído preferentemente y el segundo compuesto extraído en la fase acuosa.

La mayor parte de los trabajos concuerdan que el proceso de transporte es de primer orden con respecto a la concentración de plutonio.

También se reporta que la constante de velocidad para la extracción de  $Pu(NO_3)_4$  en dirección fase acuosa a orgánica es proporcional a la concentración de TBP a pequeñas concentraciones de TBP e incrementa ligeramente a concentraciones más grandes de TBP; los datos indican que el proceso de extracción es un poco más complicado.

Así mismo se indica que la constante de velocidad de la fase acuosa a fase orgánica de  $Pu(NO_3)_4$  es proporcional a  $[HNO_3]^x$  donde x varía de 3.5 a concentraciones de  $HNO_3$  bajas cercanas a cero y a valores altos sobre el rango de 0.05 a 2.0 M de  $HNO_3$ ; otros datos indican que el proceso es independiente de la concentración de  $HNO_3$  sobre el rango de 0.1 y 3.0 M.

Se indicó también que la velocidad del proceso de fase orgánica a fase acuosa disminuye con el aumento de la concentración de  $HNO_3$  o  $NaNO_3$ ; pero lo más apropiado de estos datos indica que la constante fue proporcional a  $[NO_3^-]$ .

### B.3.1. ELIMINACION REDUCTIVA DE PLUTONIO.

La eliminación reductiva de plutonio de soluciones de TBP es de considerable interés puesto que ello es el proceso por el cual el plutonio es usualmente separado del uranio. En este proceso el  $Pu(NO_3)_4$  inicialmente en la fase orgánica es reextraído (eliminado) en una fase acuosa por reducción del Pu(IV) a Pu(III). Esta reducción es realizada por agitación de la fase orgánica con una solución acuosa de  $HNO_2$  que contiene un agente reductor tal como  $Fe^{+2}$ , UKIVD o Hidrazina. La velocidad de eliminación del Pu(IV) disminuye cuando  $UO_2^{+2}$  esta presente.

La velocidad de eliminación de Pu de la fase TBP-Hidrocarburo en una solución acuosa de  $HNO_3$  conteniendo UKIVD como un reductor e  $N_2H_4$  como un estabilizador fue estudiada empleando un simple vaso mezclador en que las dos fases fueron agitadas juntas e intensamente con una pala agitadora. La velocidad de transferencia del Pu fue controlada

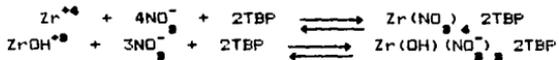
por las reacciones que ocurren en las fases homogéneas a causa de la gran área superficial generada. La velocidad de transferencia en a fase acuosa fué de primer orden con respecto a la concentración de plutonio.

#### B.4. TORIO (IV).

La extracción de Th(IV) fué investigada usando el método de gota simple y el de Lewis de soluciones de nitrato en soluciones de TBP-Hidrocarburos. El comportamiento de Th(IV) es similar al del U(IV) excepto que el torio se extrae más lentamente y el efecto del nitrato es un poco menor.

#### B.5. ZIRCONIO.

La cinética de extracción de Zr en medio de nitrato en TBP-Hidrocarburos parafínicos normales, de soluciones acuosas de  $\text{HNO}_3$  fueron estudiadas por el método de Lewis; pero el proceso de extracción fué complicado por la existencia de varias especies de Zr que pueden coexistir en soluciones acuosas [ $\text{Zr}^{+4}$ ,  $\text{ZrOH}^{+3}$ ,  $\text{Zr}_3(\text{OH})_4^{+9}$ ] y quizás otras especies polinucleares. Ambos monómeros reaccionan con TBP para formar complejos extractables :



Las especies polinucleares no forman especies extractables con TBP.

La distribución de las especies de Zr depende de la concentración de Zr y de la acidez. Las especies monoméricas predominan a bajas concentraciones de Zr y las especies polinucleares a valores más altos la velocidad de equilibración entre especies mononucleares y polinucleares es lenta. De las especies monoméricas el  $\text{Zr}^{+4}$  predomina a alta acidez y el  $\text{ZrOH}^{+3}$  a valores más bajos :  $\text{Zr}^{+4}$  en  $\text{HNO}_3$  3.5M y  $\text{ZrOH}^{+3}$  en  $\text{HNO}_3$  0.5M.

#### B.6. RUTENIO.

El inusual comportamiento cinético presentado por productos de fisión de rutenio en procesos con TBP para la recuperación de uranio y plutonio de soluciones de  $\text{HNO}_3$  de combustibles nucleares irradiados surge de su complicada química en las fases homogéneas. Investigaciones elucidaron la presencia de complejos de nitosilrutenio

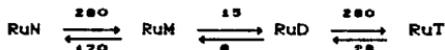
$[\text{RuNOCH}_2\text{O}_3^{+3}]$  extraídos por el TBP ; fueron hechas estimaciones preliminares de la cinética de formación de varias especies nitrosil y de la cinética de transformación de unas especies de nitrosilrutenio a otras diferentes y finalmente se concluyó que estos complejos coexisten , que sus relativas concentraciones son determinadas por la concentración de  $\text{HNO}_3$  y que su distribución en soluciones de TBP de cada complejo es diferente.

El sistema TBP-Diluyente- $\text{HNO}_3$ - $\text{RuNO}$ - $\text{H}_2\text{O}$  es más complicado por la lenta obtención del equilibrio, además el sistema se complica aún más por la formación de otros complejos tales como mezclas nitro-nitrato complejos.

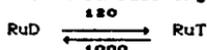
Especies de nitrosilrutenio formadas cuando el uranio irradiado es disuelto en  $\text{HNO}_3$  que existen como un juego de complejos nitrato-acuo-rutenio :

FORMULA	NOMBRE	ABREVIACION
$\text{RuNOCH}_2\text{O}_3^{+3}$	Nitrosilrutenio	RuN
$\text{RuNO}(\text{NO}_2)_2(\text{CH}_2\text{O})_2^{+2}$	Mononitratonitrosilrutenio	RuM
$\text{RuNO}(\text{NO}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_2^{+2}$	Dinitratonitrosilrutenio	RuD
$\text{RuNO}(\text{NO}_2)_3(\text{CH}_2\text{O})_2$	Trinitratonitrosilrutenio	RuT

Medidas de tiempo equilibrio en minutos para varias reacciones en  $\text{HNO}_3$  0.95M a  $20^\circ\text{C}$  :



Tiempos correspondientes en la fase orgánica (TBP 30%) :



#### 6.4. CINETICA DE REACCION.

Medidas de la hidrólisis del TBP catalizada por  $\text{HNO}_3$  pueden ser determinadas en fases acuosas, fases orgánicas y en mezclas de ambas fases. Concentraciones de TBP en un rango de 20 a 100% (V/V) en fase orgánica tienden a ser empleadas en estudios cinéticos.

La hidrólisis del TBP catalizada por el  $\text{HNO}_3$  indica un efecto más adecuado medido de 50 a  $100^\circ\text{C}$  para el uranio en el sistema :  
 $\text{TBP-UO}_2(\text{NO}_3)_2$ .

Los investigadores establecen y reportan (1,2,3,4,5,6,7,9,14) que la hidrólisis del TBP sigue una cinética de primer orden o pseudo primer orden de acuerdo a la reacción  $[-dc/dt=kc]$ , donde  $c$  es la concentración de TBP.

La velocidad con que el TBP es hidrolizado en sistemas catalizados por el  $\text{HNO}_3$  obviamente depende de la concentración de  $\text{HNO}_3$ , sin embargo el orden de la reacción de hidrólisis con respecto a la concentración de  $\text{HNO}_3$  es aun incierto.

Focos estudios del efecto del  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$  sobre la hidrólisis del TBP en fase acuosa son reportados (14), algunos son probablemente inválidos por carecer de claridad.

La velocidad de hidrólisis del TBP catalizada por  $\text{HNO}_3$  en fase orgánica es aumentada cuando la fase orgánica contiene U(IV), zirconio o nitratos de torio. Por otro lado a baja concentración de  $\text{HNO}_3$ , la hidrólisis aumenta con U(VI), pero ejerce un efecto de disminución a alta concentración de ácido. Estudios recientes indican que la formación hidrolítica de HDBP es dependiente de las concentraciones de  $\text{HNO}_3$  y U(VI), (11).

Concentraciones reportadas obtenidas de HDBP después de la exposición de TBP a varias soluciones de  $\text{HNO}_3$ - $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$  por 7 días a  $21^\circ\text{C}$  son ilustradas a continuación (Fig.9). Como se indica las concentraciones de HDBP aumentan al aumentar las concentraciones de  $\text{HNO}_3$  y  $\text{UO}_2^{+2}$  excepto a alta acidez.

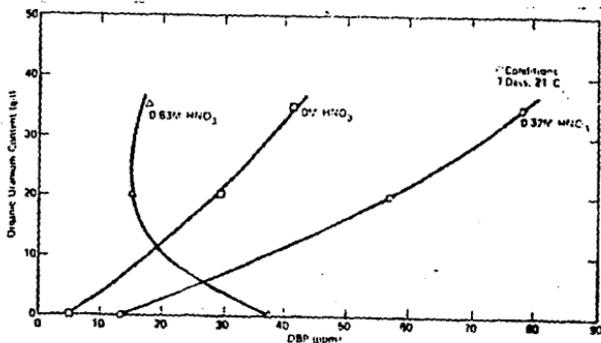


Fig.9. Formación de HDBP en soluciones TBP-Diluyente- $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ - $\text{HNO}_3$  (11).

El uranio IV tiene un efecto diferente al uranio VI con respecto a la hidrólisis catalizada por  $\text{HNO}_3$  del TBP. A baja concentración de U(IV) la velocidad de hidrólisis aumenta a toda concentración de  $\text{HNO}_3$ , se argumenta que probablemente es debido a la reducción incompleta del U(VI); por consiguiente el U(VI) es propuesto para disminuir la velocidad de formación del HDBP.

Igualmente Th(IV) y Zr(IV) aumentan grandemente la hidrólisis del TBP catalizada por  $\text{HNO}_3$ . El efecto del ión metálico en la velocidad de hidrólisis es :



## CAPITULO II

La siguiente sección presenta el método experimental llevado a cabo para efectuar la degradación del Fosfato de Tributilo ( TBP ), y realizar su posterior cuantificación por Cromatografía de Gases.

Los objetivos fundamentales del siguiente planteamiento metodológico son:

- 1.- Lograr la degradación del TBP bajo diferentes condiciones experimentales previamente seleccionadas.
2. Efectuar la detección y cuantificación del TBP a través de una técnica analítica, rápida y sencilla como es la Cromatografía de Gases.
3. Realizar el tratamiento de los resultados obtenidos para obtener los respectivos parámetros cinéticos.

## PARTE EXPERIMENTAL

### ESTUDIO CROMATOGRAFICO DE LA DEGRADACION DEL TBP BAJO DIFERENTES CONDICIONES DE OPERACION.

Con el fin de alcanzar los objetivos propuestos en este trabajo inicialmente se eligió el sistema de degradación del TBP así como el equipo experimental necesario, posteriormente se canalizaron los resultados obtenidos para su tratamiento y posterior análisis .

El diseño de como efectuar esta investigación se realizó tomando en cuenta trabajos anteriores (9-12), el proceso industrial de purificación de uranio (8,9), así como ensayos preliminares .

Estudios realizados por Cromatografía de Gases sobre la degradación del Fosfato de Tributilo ( TBP ) dieron la pauta, para que, en éste estudio se desarrolle una técnica de cuantificación para el TBP y de esta manera determinar la magnitud de la degradación de este compuesto; considerando al ácido nítrico como principal causante de su degradación.

#### 1. MATERIALES Y EQUIPO.

##### 1.1. REACTIVOS EMPLEADOS.

Fosfato de tributilo (TBP) de pureza industrial proporcionado por el Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares (ININ).

Acido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ) grado reactivo Backer Chemical Co.

Tetracloruro de carbono ( $\text{CCl}_4$ ), grado reactivo Backer Chemical Co.

Acetona grado reactivo Backer Chemical Co.

Cloroformo grado analítico Backer Chemical Co.

## 1.2. EQUIPO UTILIZADO.

Microsiringa HAMILTON de 10  $\mu$ l de capacidad.

Cromatógrafo de Gases VARIAN AEROGRAF 2100 . equipado con un detector de ionización de flama y un registrador VARIAN A-25.

Motor mecánico CAFRANO TIPO KZH.

Fototocometro digital PHOTOTACH Modelo 82-11.

Baño termostático MSW LAUDA C12.

Rotavapor BUCHI BRINKMANN.

Aparato vibrador VIBRO-GRAVEX MODELO V-74.

Columna empacada con CRUHSOCKE W malla 60/80 y fase estacionaria CARBOWAX 20M (Polietilenglicol) al 10%.

Material de cristalería PYREX

Durante todo el estudio el flujo de hidrógeno fué suministrado a través de un hidrogenador VARIAN MODELO 9625. y el flujo de aire y del nitrógeno fueron provenientes de tanques comerciales.

## 2. DEGRADACION Y CUANTIFICACION DEL TBF.

### 2.1. CONDICIONES DE OPERACION.

Las condiciones de degradación se basaron de acuerdo a observaciones hechas en trabajos anteriores (9-12).

En este estudio se varió la concentración de  $\text{HNO}_3$  dentro de un rango que va de uno molar a cuatro molar (1M a 4M). Cabe mencionar que el diluyente utilizado para el TBF en este trabajo fue tetracloruro de carbono, el cual modifica la viscosidad y densidad del TBF y disminuye el tiempo de análisis con respecto a otros diluyentes como el queroseno, ya que este último forma en los cromatogramas gran cantidad de picos, lo que provoca un aumento en el tiempo de análisis (8).

Además de lo anterior se ha reportado (11) que para soluciones  $\text{TBF-CCl}_4$  los tiempos de separación de fase aumentan con el incremento en la concentración del ácido nítrico. Lo que resulta muy conveniente en este caso para evitar la posible formación de emulsiones.

La variación de temperatura fue dentro de un dominio que va de  $40^\circ\text{C}$  a  $60^\circ\text{C}$ , ya que en procesos industriales se manejan temperaturas que van alrededor de  $60^\circ\text{C}$ . Las concentraciones finales de ácido nítrico fueron seleccionadas tomando en cuenta la empleada en el proceso de purificación de uranio  $3 \text{ M}_2(\text{S})$ .

CUADRO 1.

CONDICIONES DE DEGRADACION SELECCIONADAS PARA EL TBP.

Concentración de HNO <sub>3</sub> (Molar)	2.5	3.0	3.5	4.0		
Temperatura (°C)	40	50	60			
Tiempo de reacción (min)	10	20	30	45	60	75

Se escogieron tiempos de contacto de 10, 20, 30, 45, 60 y 75 minutos basándose en trabajos anteriores (9) en donde se observó que después de 60 minutos la reacción de degradación no es muy marcada; ya que es más rápida a tiempos cortos y va decreciendo conforme aumenta el tiempo.

CONDICIONES DE ANALISIS CROMATOGRAFICOS.

- Columna: Carbowax 20M a 10% en Chromosorb WHP 80/100.
- Detector: ionización de flama.
- Longitud de columna: 2 m .
- Temperatura de columna: 150 °C.
- Temperatura del Detector: 170 °C.
- Temperatura de inyector: 170 °C.
- Flujo de Nitrógeno: 50 ml/min.
- Flujo de Hidrógeno: 30 ml/min.
- Flujo de aire: 300 ml/min.
- sensibilidad:  $8 \times 10^{-10}$
- velocidad de cartá: 5 pulg/h

## ACONDICIONAMIENTO DEL EQUIPO UTILIZADO.

### CROMATOGRAFO DE GASES

Antes de efectuar el análisis de muestras es necesario mantener al cromatógrafo de gases en condiciones tales, que nos permitan la separación de los compuestos, así como su detección clara y precisa.

La calibración del cromatógrafo de gases se efectuó al inicio de cada sesión experimental en todo el transcurso de este trabajo. Para lo cual se describen enseguida los pasos que se siguieron en la calibración de este aparato.

-Encender el cromatógrafo de gases y regular las temperaturas del detector, inyector y de la columna.

-Mientras que cada temperatura llegaba al valor deseado, se midieron los flujos del Nitrógeno, Hidrógeno y aire; con un medidor de caudal de burbuja.

-Se seleccionó el tipo de detector (Detector de Ionización de flama) el cual requiere del paso de hidrógeno para encender la flama y llevar a cabo la detección de las muestras.

-Para realizar el registro de datos se enciende el registrador, manteniéndolo a una velocidad de carta establecida por nosotros. De los cromatogramas registrados depende la atenuación y sensibilidad que se emplee, esto con el objetivo de lograr picos con áreas lo suficientemente apreciables y medibles.

De esta manera se calibró el cromatógrafo de gases estando ya en condiciones apropiadas de detección para ser inyectadas muestras y obtener cromatogramas que indiquen el avance de la degradación del TBP.

#### ROTOR MECANICO.

El sistema de agitación que se utilizó en la fase experimental fué un Rotor Mecánico al cual se le incorporó una varilla con áspas de polietileno como agitador.

Para obtener la velocidad trabajada (450 rpm) se empleó un Fototacómetro digital PHOTOTACH ( Modelo 82-11 ).

El funcionamiento del Fototacómetro consiste en medir el número de vueltas del agitador por medio de un foco . El Fototacómetro dirige su luz al agitador, al cual previamente se le coloca un fondo negro ; de ésta manera al estar dando vuelta el agitador el foco se prende al pasar el punto blanco y se mide el número de vueltas que da el agitador por minuto.

El aparato traduce su detección registrando revoluciones por minuto . Cabe mencionar que se verifico la velocidad del rotor mecánico (Caframo) una vez por semana durante toda la fase experimental.

#### BANO TERMOSTATICO.

En el estudio cinético del TBP se emplearon tres temperaturas de 40°C, 50°C y 60°C para cada concentración de ácido nítrico y tiempo de reacción. Estas temperaturas se aplicaron a todos los sistemas por medio de un Baño Termostático MGW LAUDA C12, manteniendo cada muestra a una temperatura constante durante toda la reacción.

El Baño Termostático fué de gran ayuda , a lo largo de la investigación ya que éste ayudo a no tener cambios significativos en la variación de la temperatura

#### EMPAQUETAMIENTO DE COLUMNA.

La selección del material de empaque se basó en estudios realizados ( 8 ) sobre diferentes materiales de empaque utilizados en la separación de los productos de degradación del TBP , dan como resultado que la columna Carbowax 20M al 10% demostró ser la mejor para el análisis de este compuesto.

Tomando en cuenta lo anterior se procedió a empacar la columna para ésto se preparó el material de empaque de la siguiente forma:

Se pesaron 6 g de Chromosorb WHP 80/100 y 0.6 g de Carbowax 20M. Se disolvieron en cloroformo y se colocaron en un matraz bola conectado a un Rotavapor BUCHI Brinkmann, con el objeto de que la fase estacionaria (Carbowax 20M) se incorporara y se impregnara bien al soporte por medio de giros evaporándose al mismo tiempo el disolvente hasta su totalidad.

Ya listo el empaque se procedió a rellenar la columna, para ello se tapó uno de los extremos de la columna con algodón y fibra de vidrio. El llenado se realizó colocando un pequeño embudo en el otro extremo de la columna, vaciándose poco a poco el empaque ya preparado.

Para que el llenado de la columna fuera uniforme se utilizó un aparato Vibrador Vibro-Gravex Modelo V-74, el cuál se hizo pasar por toda la columna varias veces; todo este proceso se siguió hasta que la columna estuvo completamente llena, procediéndose enseguida a taparla con algodón y fibra de vidrio para evitar que se contaminara y para que al ponerla en contacto con el gas de arrastre no se saliera el material de empaque finalmente la columna fué enrollada a su forma original y conectada al cromatógrafo de gases.

Antes de efectuar el análisis, la columna se mantuvo por varias horas en el cromatógrafo de gases expuesta a la temperatura de trabajo y flujo de gas portador con el objeto de eliminar cualquier impureza y el máximo de disolvente. La manera de asegurar que ya estaba completamente lista la columna fué cuando ya no registro ningún pico en el papel y se mantuvo la plumilla en la línea base. Sin embargo, para verificar que la columna estaba en condiciones de utilizarse y darnos datos confiables se inyectó una mezcla de alcoholes conocidos, obteniendo datos favorables con respecto a su identificación por medio de la comparación con cromatogramas obtenidos anteriormente de estos alcoholes.

## 2.2 DESCRIPCION EXPERIMENTAL.

En esta parte del estudio se expone una técnica experimental para el seguimiento de la reacción de degradación sin previa metilación, así como el análisis cromatográfico del TBP.

Para lo cuál se presentarán los ensayos que se realizaron con el fin de obtener los intervalos de temperatura, concentración y tiempo de reacción más convenientes en nuestro estudio a nivel laboratorio; tomando como referencia condiciones utilizadas en procesos industriales y en trabajos anteriores.

### 2.2.1. DEGRADACION DEL TBP.

#### ENSAYO I.

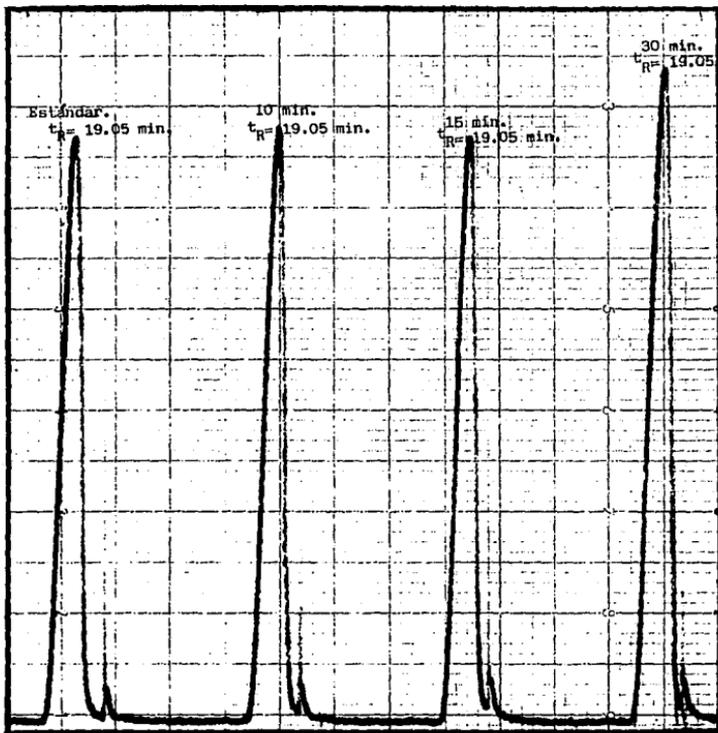
El procedimiento inicial fue poner en contacto 5 ml de TBP al 30% en Tetracloruro de carbono ( $\text{CCl}_4$ ) con 5 ml de ácido nítrico 4M en un vaso de precipitado de 30 ml, el cuál se introdujo a un baño termostático MGN LAUDA previamente calentado a la temperatura seleccionada ( $40^\circ\text{C}$ ).

Se agitó la disolución mediante una varilla de vidrio con áspas de polietileno, impulsada con un rotor eléctrico CAFRAMO TIPO RZR, a una velocidad de 450 rpm. Transcurrido el tiempo de reacción planteado en este ensayo preliminar (10, 15 y 30 min.) se procedió a tomar una muestra, la cual fue colocada inmediatamente en hielo para detener la reacción, y posteriormente separar las fases en un embudo de separación.

Tomando en cuenta que los productos de degradación del Fosfato de Tributilo se encuentran en la fase orgánica, de ésta fase se tomaron  $0.6 \mu\text{l}$  con una jeringa de  $10 \mu\text{l}$  marca HAMILTON y se inyectaron al cromatógrafo de gases.

Previamente se había preparado el cromatógrafo de gases a las condiciones de análisis ya seleccionadas en tesis realizadas anteriormente (8), siendo las Óptimas para el análisis del Fosfato de Tributilo y sus productos de degradación.

Los primeros resultados de las muestras a 40°C, registraron picos que no mantenían ninguna tendencia como se observa en la siguiente figura.



Cromatogramas registrados para muestras de TBP expuestas a 40°C, HNO<sub>3</sub> 4M y tiempos de reacción de 10, 15 y 30 min; obtenidas bajo una temperatura de columna de 150°C, temperatura de detector de 170°C y una temperatura de inyector de 170°C.

En estos cromatogramas no se observó degradación alguna ya que de acuerdo a lo planteado se esperaba que estos cromatogramas disminuyeran de tamaño y por tanto de área conforme el tiempo de reacción aumentaba, pero debido a que el disolvente empleado ( $\text{CCl}_4$ ) sufre evaporación durante el tiempo de reacción no permite observar la degradación que se da en el TBP al estar en contacto con el  $\text{HNO}_3$ .

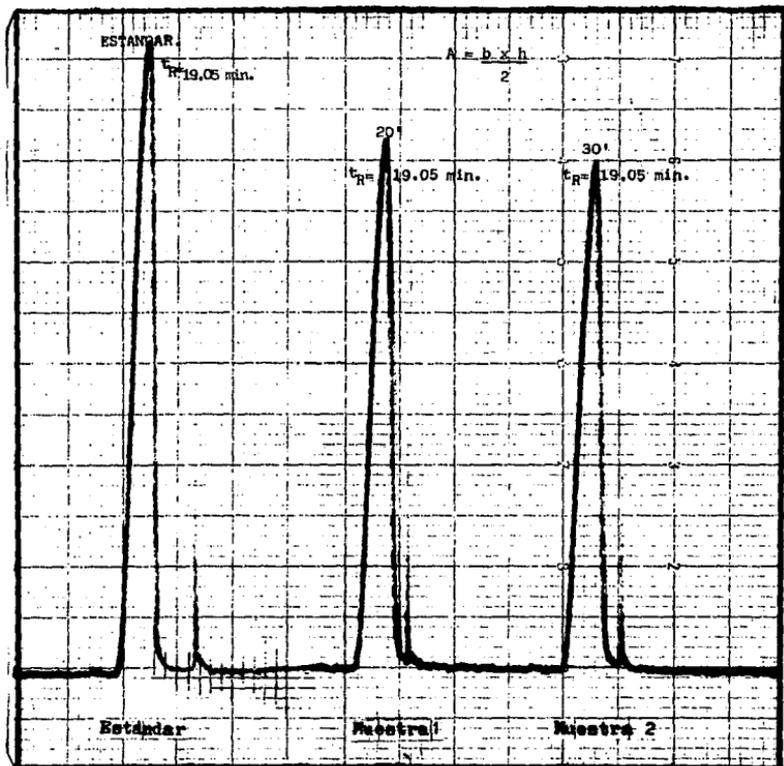
Debido a los inconvenientes observados con anterioridad se realizaron modificaciones a la técnica empleada, para lo cual se propuso el siguiente ensayo:

#### ENSAYO II.

Colocar una muestra de TBP sin diluir y ponerla en contacto con una cantidad de ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ), precalentando cada una de ellas por separado para que al ponerlas en contacto ya se encontraran a la temperatura deseada.

Pasado el tiempo de reacción se enfrió el sistema con hielo, separamos las fases y tomamos de la fase orgánica 100  $\mu\text{l}$ , éstos fueron colocados en un matraz aforado de 25  $\mu\text{l}$  y llevados al volumen con tetracloruro de carbono; de esta última solución se tomaron 0.4, 0.6, 0.8 y 1.0  $\mu\text{l}$  con una microjeringa y se inyectaron al cromatógrafo de gases. Los resultados indicaron una mejor medición de las muestras inyectadas con 0.6  $\mu\text{l}$  por lo cual se optó por este volumen de inyección y para observar más claramente la degradación del TBP con estas modificaciones nuevamente fueron preparadas tres muestras.

Se preparó un estándar de Fosfato de Tributilo puro a temperatura ambiente, para el cual se tomaron 100  $\mu\text{l}$  de TBP y se llevaron a 25ml con tetracloruro de carbono, de esta solución se tomaron nuevamente 0.6  $\mu\text{l}$  y se inyectaron al Cromatógrafo de Gases. Y dos muestras a las cuales se les aplicaron las modificaciones mencionadas anteriormente y condiciones de degradación drásticas para que fuera observable la degradación (concentración de ácido 4M y tiempo de reacción de 20 y 30 minutos a 60  $^{\circ}\text{C}$ ).



Cromatogramas registrados en el ensayo II obtenidos a una temperatura de reacción de  $60^{\circ}\text{C}$  y tiempos de exposición de 20 y 30 min. Condiciones de análisis cromatográfico, temperatura de columna  $150^{\circ}\text{C}$ , temperatura de detector  $170^{\circ}\text{C}$  y temperatura de inyector  $170^{\circ}\text{C}$ .

Los resultados que arrojó este ensayo como se observa en la figura anterior fueron satisfactorios por lo cual se decidió continuar con el siguiente ensayo.

### ENSAYO III.

Tomando en cuenta los resultados obtenidos del ensayo anterior se decidió probar qué tan perceptible era la degradación de TBP al ponerse en contacto con ácido nítrico 1 y 2 Molar, así que se preparó nuevamente un estándar y dos muestras siguiendo las modificaciones a la técnica ya mencionadas.

El estándar preparado para este ensayo se preparó de igual manera que el anterior.

Los sistemas que se inyectaron de muestras se les aplicó condiciones de degradación de 1 Molar y 2 Molar respectivamente, el tiempo de reacción y la temperatura de degradación fueron para ámbos casos de 30 minutos y 60°C.

Los resultados obtenidos en este ensayo nos mostraron que a esas concentraciones de ácido 1 y 2 Molar la degradación no era perceptible por lo cual se consideró más conveniente trabajar con concentraciones mayores a éstas.

Los ensayos realizados II y III dieron la pauta para proseguir la fase experimental y efectuar la degradación del TBP.

Cabe mencionar que se realizó una serie de experimentos a 80°C pero los resultados que se obtuvieron a esta temperatura no fueron satisfactorios, ya que las muestras de TBP-HNO<sub>3</sub> al terminar el tiempo de reacción disminuían su volumen considerablemente, notándose evaporación en la fase acuosa.

Por tal motivo se decidió substituir la temperatura de 80°C por una temperatura de 30°C.

Una vez realizados los ensayos anteriores para los sistemas experimentales, se llevó a cabo la etapa final del estudio tomando en cuenta las mejores condiciones de degradación (Cuadro 1).

## DEGRADACION DEL TBP.

### EXPERIMENTO 1.

A una muestra de 5ml de TBP sin diluir fué adicionada una alícuota de igual volumen de  $\text{HNO}_3$  2.5M; ambas muestras precalentadas por separado a  $40^\circ\text{C}$  con ligeros movimientos hasta alcanzar la temperatura deseada.

Igualmente se colocó un baño termostático a la misma temperatura y el Cromatógrafo de Gases fué preparado a las condiciones de análisis antes mencionadas.

Una vez alcanzada la temperatura en las muestras, éstas fueron colectadas en un pequeño vaso de precipitado donde se sumergió la varilla de vidrio con espas de polietileno, para iniciar la agitación del sistema el cual paralelamente fué colocado en el baño termostático donde se mantuvo hasta finalizar el primer tiempo de reacción elegido 10 min.

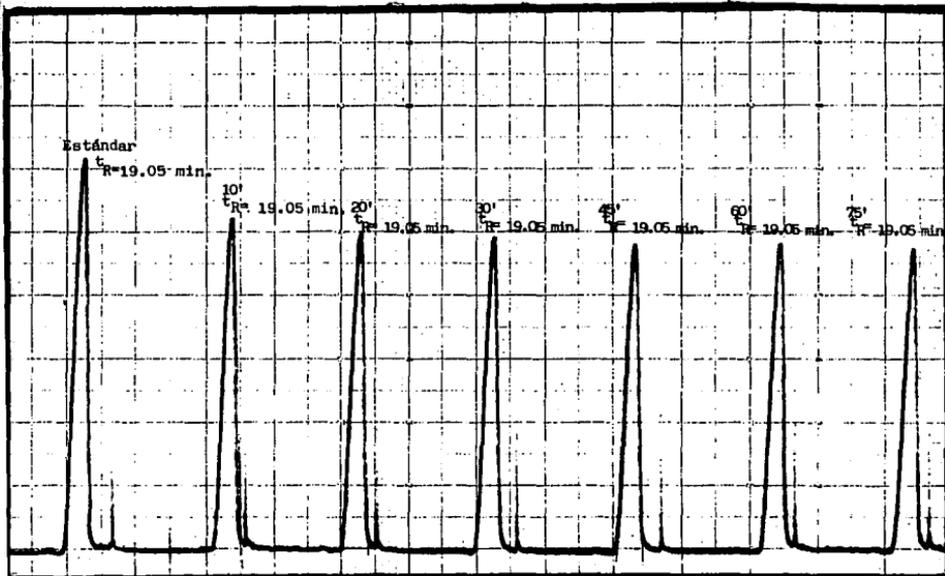
Transcurrido el tiempo requerido el sistema TBP/ $\text{HNO}_3$  se colocó en un baño de hielo (más, menos  $5^\circ\text{C}$ ) para detener la reacción las fases fueron separadas y de la fase orgánica se tomaron con una micropipeta de 100  $\mu\text{l}$  los cuales se adicionaron a un matraz de 25 ml y el volumen se completó con Tetracloruro de carbono ( $\text{CCl}_4$ ).

De la solución obtenida fueron tomados 0.6  $\mu\text{l}$  con la respectiva microjeringa e inyectado al Cromatógrafo de Gases por duplicado.

El estándar fue tratado de igual forma con la variante de no adicionar los 5 ml de  $\text{HNO}_3$ .

Los siguientes sistemas experimentales fueron tratados de igual manera que el experimento 1 y sometidos a las mismas condiciones experimentales completando un total de 72 experimentos.

El proceso se llevó a cabo de acuerdo a la secuencia de tiempo seleccionada (6 tiempos de reacción) y combinando cada una de los cuatro concentraciones de  $\text{HNO}_3$  con cada tiempo manteniendo individualmente los sistemas a la temperatura de operación iniciado con la menor que fué de  $40^\circ\text{C}$ , posteriormente con  $50^\circ\text{C}$  y finalmente con  $60^\circ\text{C}$ .



Cromatogramas registrados para la degradación del TBP empleando  $\text{HNO}_3$  a 2.5M y una temperatura de reacción de  $40^\circ\text{C}$ ; obtenidos a una temperatura de columna de  $150^\circ\text{C}$ , temperatura de detector de  $170^\circ\text{C}$  y una temperatura de inyector de  $170^\circ\text{C}$ .

Las siguientes tablas indican las condiciones de degradación aplicadas a cada sistema experimental:

NO. DE EXPERIMENTO	TEMPERATURA (°C)	TIEMPO DE REACCION (min.)	CONCENTRACION DE $\text{HNO}_3$ (mol/l)
1	40	10	2.5
2	40	20	2.5
3	40	30	2.5
4	40	45	2.5
5	40	60	2.5
6	40	75	2.5

NO. DE EXPERIMENTO	TEMPERATURA (°C)	TIEMPO DE REACCION (min.)	CONCENTRACION DE $\text{HNO}_3$ (mol/l)
7	40	10	3.0
8	40	20	3.0
9	40	30	3.0
10	40	45	3.0
11	40	60	3.0
12	40	75	3.0

NO. DE EXPERIMENTO	TEMPERATURA (°C)	TIEMPO DE REACCION (min.)	CONCENTRACION DE HNO <sub>3</sub> (mol/l)
13	40	10	3.5
14	40	20	3.5
15	40	30	3.5
16	40	45	3.5
17	40	60	3.5
18	40	75	3.5

NO. DE EXPERIMENTO	TEMPERATURA (°C)	TIEMPO DE REACCION (min.)	CONCENTRACION DE HNO <sub>3</sub> (mol/l)
19	40	10	4.0
20	40	20	4.0
21	40	30	4.0
22	40	45	4.0
23	40	60	4.0
24	40	75	4.0

No. DE EXPERIMENTO	TEMPERATURA (°C)	TIEMPO DE REACCION (min.)	CONCENTRACION DE HNO <sub>3</sub> (mol/l)
25	50	10	2.5
26	50	20	2.5
27	50	30	2.5
28	50	45	2.5
29	50	60	2.5
30	50	75	2.5

No. DE EXPERIMENTO	TEMPERATURA (°C)	TIEMPO DE REACCION (min.)	CONCENTRACION DE HNO <sub>3</sub> (mol/l)
31	50	10	3.0
32	50	20	3.0
33	50	30	3.0
34	50	45	3.0
35	50	60	3.0
36	50	75	3.0

No. DE EXPERIMENTO	TEMPERATURA (°C)	TIEMPO DE REACCION (min.)	CONCENTRACION DE HNO <sub>3</sub> (mol/Lt)
37	50	10	3.5
38	50	20	3.5
39	50	30	3.5
40	50	45	3.5
41	50	60	3.5
42	50	75	3.5

No. DE EXPERIMENTO	TEMPERATURA (°C)	TIEMPO DE REACCION (min.)	CONCENTRACION DE HNO <sub>3</sub> (mol/Lt)
43	50	10	4.0
44	50	20	4.0
45	50	30	4.0
46	50	45	4.0
47	50	60	4.0
48	50	75	4.0

NO. DE EXPERIMENTO	TEMPERATURA (°C)	TIEMPO DE REACCION (min.)	CONCENTRACION DE HNO <sub>3</sub> (mol/l)
49	60	10	2.5
50	60	20	2.5
51	60	30	2.5
52	60	45	2.5
53	60	60	2.5
54	60	75	2.5

NO. DE EXPERIMENTO	TEMPERATURA (°C)	TIEMPO DE REACCION (min.)	CONCENTRACION DE HNO <sub>3</sub> (mol/l)
55	60	10	3.0
56	60	20	3.0
57	60	30	3.0
58	60	45	3.0
59	60	60	3.0
60	60	75	3.0

No. DE EXPERIMENTO	TEMPERATURA (°C)	TIEMPO DE REACCION (min.)	CONCENTRACION DE $\text{HNO}_3$ (mol/L)
61	60	10	3.5
62	60	20	3.5
63	60	30	3.5
64	60	45	3.5
65	60	60	3.5
66	60	75	3.5

No. DE EXPERIMENTO	TEMPERATURA (°C)	TIEMPO DE REACCION (min.)	CONCENTRACION DE $\text{HNO}_3$ (mol/L)
67	60	10	4.0
68	60	20	4.0
69	60	30	4.0
70	60	45	4.0
71	60	60	4.0
72	60	75	4.0

## 2.2.2. CUANTIFICACION DEL FOSFATO DE TRIBUTILO.

La degradación del Fosfato de Tributilo (TBP) se midió a través de los picos registrados en cromatogramas detectados por el cromatógrafo de gases.

Para medir el avance de la degradación del Fosfato de Tributilo se preparó un estándar de TBP, el cual como se mencionó anteriormente fué tratado en la misma forma en que fueron tratadas las muestras. En esta forma, el estándar nos sirvió de referencia para conocer cuánto se degradaba de TBP a diferentes condiciones de operación, tomando en cuenta, que nuestro objetivo es saber sólo el porcentaje de TBP degradado.

La diferencia entre el Área del pico de una muestra expuesta a condiciones de degradación con respecto al Área del pico registrada por el estándar, nos da la cantidad de TBP degradada para cada condición experimental.

Considerando que el Área de los picos es proporcional a la cantidad de muestra inyectada, a cada pico registrado se le midió el Área tomando en cuenta la siguiente relación:

$$A = (b \cdot h) / 2$$

donde:

- A = Área del pico.
- b = Ancho de cada pico.
- h = Altura del pico.

La inyección del estándar de TBP se realizó en varias ocasiones para verificar la reproducibilidad de cada inyección y de ésta manera obtener un promedio de todas las Áreas.

El estándar se preparó todos los días al inicio de cada sesión junto con una serie de muestras problema para que siempre se llevara a cabo la medición de todas las muestras que se prepararon el mismo día con su respectivo estándar.

### J. ANALISIS SOBRE EL PROCEDIMIENTO UTILIZADO Y EL SISTEMA EXPERIMENTAL.

La validez de los resultados puede ser más confiable, si se efectúan los diferentes ensayos en las condiciones exactas en las que se lleva a cabo el proceso, es decir utilizando por ejemplo un extractor (28) mezclador-sedimentador para llevar a cabo la reacción TBP-Diluyente- $\text{HNO}_3$ - $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$  simulando la etapa primordial dentro del proceso de purificación de concentrados de uranio; la extracción por disolventes.

El procedimiento para establecer la magnitud de la degradación del TBP, además de haber proporcionado resultados aceptables y confiables corroborado en sus respectivos tratamientos, presenta algunos inconvenientes de los cuales podemos mencionar lo siguientes:

- Capacidad límite de saturación de la columna cromatográfica, después de un tiempo aproximado de 5 días de uso, específicamente aproximadamente 30 horas de transferencia continua de muestras; y por consiguiente reempaque de la misma, lo cual repercute en el tiempo de análisis total a causa del necesario acondicionamiento previo e indispensable para seguir inyectando muestras.
- Evaporación de reactivos en solución acuosa ( $\text{HNO}_3$ ) y disolventes ( $\text{CCl}_4$ ) al estar en contacto con el TBP a temperaturas mayores de  $70^\circ\text{C}$ ; ocasionando un aumento en la concentración del TBP en el caso de haberse empleado al 30 % en  $\text{CCl}_4$  indicado por el crecimiento de los cromatogramas cuando son introducidas cantidades equivalentes de reactivo ( $\text{TBP}/\text{CCl}_4$ ), y la completa o inexistente degradación de este compuesto orgánico o agente extractor con respecto a la pérdida del  $\text{HNO}_3$  indicado como fue mencionado anteriormente por la presencia de cromatogramas, aproximadamente constantes.

- La variación entre inyección e inyección, introducida al cromatógrafo de TBP-CCl<sub>4</sub>, en relación a ello consideramos que nuestro error a pesar de existir, puede considerarse despreciable pues fué minimizado al máximo empleando una jeringa de amplios intervalos de graduación, las operaciones fueron ejecutadas por el mismo analista, se llevó a cabo una replica extensa considerando la limitación de nuestros reactivos y finalmente la preparación del equipo empleado fué realizado por la misma persona; por ejemplo: toma de muestras, aforo de soluciones y preparación de éstas, medición de temperatura, medición de cromatogramas, de tiempos de retención y calibración del cromatógrafo.
  
- Si no es verificado correctamente el volumen inyectado se dá variación en el área de los picos; por ello fué indispensable tomar el área promedio de varios cromatogramas para cada condición experimental.

No obstante lo anterior, no implica dificultad o tiempos de análisis prolongados para la técnica aquí propuesta, puesto que los resultados presentados respaldan su veracidad y por tanto, su objetividad en relación al modelo planteado.

#### 4. COMENTARIOS.

Es importante mencionar que en el planteamiento inicial de la fase experimental se pretendió seguir la cinética de degradación del TBP mediante la cuantificación de sus productos de degradación (HDBP y H<sub>2</sub>MBP), pero debido a la baja volatilidad que presentan es necesario realizar reacciones previas para obtener productos más volátiles, para lograr este objetivo se basó en trabajos efectuados con anterioridad (8-13), en donde se sugiere realizar reacciones de metilación con el agente metilante diazometano, debido a su efectividad y conveniencia ya que es un reactivo que no introduce sustancias en la reacción, además de agregarse disuelto en un disolvente muy volátil que se elimina fácilmente.

No obstante la metilación de los productos de degradación del TBP, es importante ya que al metilarlos aumenta su volatilidad y se evita la saturación de la columna cromatográfica y se reduce considerablemente el tiempo de análisis.

Es recomendable entonces que si se quiere seguir la técnica de diazometilación para metilar los productos de descomposición del TBP se cuente con la infraestructura adecuada para llevar a cabo este trabajo experimental, ya que debido principalmente a los riesgos que presenta y a lo inestable que es el diazometano, añadiendo además que es una técnica costosa es muy importante elegir las mejores condiciones de operación (8,26,27).

Por todo lo mencionado anteriormente se optó por seguir la segunda alternativa para determinar la cinética de reacción del TBP, con el inconveniente de que los productos de degradación al no ser muy volátiles se acumulaban en la columna ocasionando con ello un cambio en los tiempos de análisis además de la saturación de la columna y el necesario reempaque de la misma.

El trabajo experimental efectuado se llevó a cabo de acuerdo con las mejores condiciones de trabajo que el equipo presentaba, sin embargo la cuantificación del TBP al igual que para muchos otros reactivos es más recomendable efectuarla tomando como referencia una curva patrón, la cual minimiza los errores experimentales al ser una variable menos en los estudios y poder observar en ella la linealidad en la respuesta, no obstante el método de estándar comparativo llevado a cabo en este experimento fué adaptado para cuantificar la descomposición del TBP arrojando resultados satisfactorios y con las tendencias esperadas.

### CAPITULO III

En esta parte del presente trabajo nosotros mostraremos y vertiremos los resultados promedios obtenidos del desarrollo experimental llevado a cabo, así como un análisis global de los mismos.

Finalmente este capítulo presenta claramente la influencia de las variables seleccionadas sobre el porcentaje de degradación del TBP y con ello determinar lo siguiente:

- Parámetros cinéticos ( $k$ ,  $n$ ,  $t_{1/2}$ ).
- Condiciones óptimas de operación en función a la mínima degradación.
- Establecer el mejor ajuste lineal de datos de acuerdo al orden de reacción.
- Resaltar la importancia de la descomposición del TBP en el proceso de extracción y purificación del uranio.

## 1. RESULTADOS

TABLA 1

TEMPERATURA 40°C				
TIEMPO (min)	HNO <sub>3</sub> 2.5M	HNO <sub>3</sub> 3.0M	HNO <sub>3</sub> 3.5M	HNO <sub>3</sub> 4.0M
	% D	% D	% D	% D
10	4.444	7.721	11.520	18.553
20	11.269	12.115	15.094	20.755
30	16.190	14.313	24.528	22.956
45	18.095	18.706	28.302	28.302
60	25.809	20.904	34.277	32.075
75	26.667	31.889	36.006	33.962

TABLA 2

TEMPERATURA 50°C				
TIEMPO (min)	HNO <sub>3</sub> 2.5M	HNO <sub>3</sub> 3.0M	HNO <sub>3</sub> 3.5M	HNO <sub>3</sub> 4.0M
	% D	% D	% D	% D
10	7.407	7.017	10.048	15.123
20	11.111	12.281	15.789	16.519
30	13.580	19.426	19.617	22.222
45	15.123	22.807	24.528	25.308
60	22.839	26.316	29.088	27.006
75	25.926	31.579	32.547	28.704

TABLA 3

TEMPERATURA 60°C				
TIEMPO (min)	HNO <sub>3</sub> 2.5M	HNO <sub>3</sub> 3.0M	HNO <sub>3</sub> 3.5M	HNO <sub>3</sub> 4.0M
	% D	% D	% D	% D
10	11.626	6.229	12.088	14.286
20	13.584	8.360	14.266	22.449
30	21.440	11.475	18.367	26.531
45	20.404	21.311	24.647	27.472
60	27.332	11.475	28.417	30.612
75	27.986	33.114	35.949	—

ND = Porcentaje de TSP degradado.

TABLA 4

Parámetros obtenidos de los porcentajes de degradación en función de la concentración inicial de ácido nítrico en fase acuosa

$\%D = a + b \text{ CINO}_2$				
CONDICION EXPERIMENTAL PARA $\text{MNO}_2$ 2.5, 3.5 Y 4 M		COEFICIENTE DE CORRELACION (r)	INTERCEPTO (a) (%)	PENDIENTE (b) (%/mol $\text{lt}^{-1}$ )
TEMPERATURA °C	TIEMPO min			
40	10	0.98673	-19.582	9.305
50	10	0.90511	- 7.117	5.236
60	10	0.52258	2.048	2.771
40	20	0.94593	- 5.626	6.287
50	20	0.93386	- 2.301	5.146
60	20	0.72124	- 6.469	6.504
40	30	0.78737	6.102	0.337
50	30	0.95916	- 5.475	8.057
60	30	0.45456	5.046	4.433
40	45	0.90736	- 2.789	8.043
50	45	0.89336	0.962	6.455
60	45	0.77923	14.107	3.108
40	60	0.76641	2.975	7.624
50	60	0.75890	16.385	3.054
60	60	0.39457	7.050	5.356
40	75	0.83463	15.205	5.212
50	75	0.40126	23.643	1.860
60	75	0.98646	8.460	7.963

TABLA 5

TEMPERATURA 40°C				
TIEMPO (min)	HNO <sub>3</sub> 2.5M	HNO <sub>3</sub> 3.0M	HNO <sub>3</sub> 3.5M	HNO <sub>3</sub> 4.0M
	ln(100-%D)	ln(100-%D)	ln(100-%D)	ln(100-%D)
10	4.559	4.525	4.485	4.339
20	4.486	4.476	4.441	4.372
30	4.428	4.450	4.324	4.344
45	4.405	4.396	4.272	4.272
60	4.333	4.370	4.185	4.218
75	4.295	4.221	4.159	4.190

TABLA 6

TEMPERATURA 50°C				
TIEMPO (min)	HNO <sub>3</sub> 2.5M	HNO <sub>3</sub> 3.0M	HNO <sub>3</sub> 3.5M	HNO <sub>3</sub> 4.0M
	ln(100-%D)	ln(100-%D)	ln(100-%D)	ln(100-%D)
10	4.528	4.532	4.499	4.459
20	4.487	4.474	4.433	4.419
30	4.459	4.391	4.386	4.372
45	4.451	4.346	4.323	4.332
60	4.343	4.299	4.261	4.309
75	4.305	4.225	4.211	4.285

TABLA 7

TEMPERATURA 60°C				
TIEMPO (min)	HNO <sub>3</sub> 2.5M	HNO <sub>3</sub> 3.0M	HNO <sub>3</sub> 3.5M	HNO <sub>3</sub> 4.0M
	ln(100-%D)	ln(100-%D)	ln(100-%D)	ln(100-%D)
10	4.484	4.497	4.476	4.450
20	4.459	4.474	4.450	4.350
30	4.363	4.439	4.402	4.296
45	4.338	4.332	4.332	4.280
60	4.286	4.296	4.270	4.239
75	4.276	4.159	4.161	—

ND = PORCIENTO DEGRADADO DE TSP.

TABLA 8

COEFICIENTES DE CORRELACION, INTERCEPTO Y PENDIENTES PARA UNA ECUACION DE PRIMER ORDEN: $\ln(a-x) = \ln a - kt$			
SISTEMA	COEFICIENTE DE CORRELACION. (r)	INTERCEPTO (a)	PENDIENTE $\left(\frac{b}{\text{min}^{-1}}\right)$
40 °C HNO <sub>2</sub> 2.5M/TBP	0.98404	4.5857	-0.00411
40 °C HNO <sub>2</sub> 3.0M/TBP	0.97280	4.5860	-0.00439
40 °C HNO <sub>2</sub> 3.5M/TBP	0.97411	4.5553	-0.00569
40 °C HNO <sub>2</sub> 4.0M/TBP	0.92000	4.5059	-0.00475
50 °C HNO <sub>2</sub> 2.5M/TBP	0.98210	4.5809	-0.00373
50 °C HNO <sub>2</sub> 3.0M/TBP	0.98590	4.5774	-0.00486
50 °C HNO <sub>2</sub> 3.5M/TBP	0.98110	4.5580	-0.00495
50 °C HNO <sub>2</sub> 4.0M/TBP	0.91260	4.5240	-0.00370
60 °C HNO <sub>2</sub> 2.5M/TBP	0.94000	4.5430	-0.00414
60 °C HNO <sub>2</sub> 3.0M/TBP	0.98400	4.5840	-0.00540
60 °C HNO <sub>2</sub> 3.5M/TBP	0.98590	4.5660	-0.00531
60 °C HNO <sub>2</sub> 4.0M/TBP	0.90000	4.5220	-0.00549

a-x= Concentración de TBP en función del tiempo de degradación.  
 a = Concentración inicial de TBP.

TABLA 9

CONCENTRACION HNO <sub>2</sub> INICIAL.	TEMPERATURA °C	K (min <sup>-1</sup> )
2.5 M	40	0.00411
2.5 M	50	0.00373
2.5 M	60	0.00414
3.0 M	40	0.00439
3.0 M	50	0.00486
3.0 M	60	0.00540
3.5 M	40	0.00589
3.5 M	50	0.00495
3.5 M	60	0.00531
4.0 M	40	0.00475
4.0 M	50	0.00370
4.0 M	60	0.00549

TABLA 10

TEMPERATURA	HNO <sub>2</sub> M/TBP	TIEMPO DE VIDA MEDIA = $\frac{\ln 2}{K}$
40 °C	2.5	168.649 min
40 °C	3.0	157.892 min
40 °C	3.5	117.682 min
40 °C	4.0	145.926 min
50 °C	2.5	185.830 min
50 °C	3.0	142.622 min
50 °C	3.5	140.029 min
50 °C	4.0	180.337 min
60 °C	2.5	167.427 min
60 °C	3.0	128.260 min
60 °C	3.5	130.536 min
60 °C	4.0	126.256 min

TABLA 11

Deducción del tiempo aproximado frente a diferentes condiciones de operación para el 99% de degradación del TBP.

$t = \frac{1}{k} \ln \left( \frac{a}{a-x} \right) = \frac{1}{k} \ln \left( \frac{100N}{100-N} \right)$ , 99% consumo.		
SISTEMA.	TIEMPO.	
	Minutos.	Horas.
40 °C HNO <sub>3</sub> 2.5M/TBP	1120.479	18.675
40 °C HNO <sub>3</sub> 3.0M/TBP	1049.014	17.483
40 °C HNO <sub>3</sub> 3.5M/TBP	781.862	13.031
40 °C HNO <sub>3</sub> 4.0M/TBP	969.509	16.158
50 °C HNO <sub>3</sub> 2.5M/TBP	1234.630	20.577
50 °C HNO <sub>3</sub> 3.0M/TBP	947.566	15.793
50 °C HNO <sub>3</sub> 3.5M/TBP	930.509	15.505
50 °C HNO <sub>3</sub> 4.0M/TBP	1244.640	20.744
60 °C HNO <sub>3</sub> 2.5M/TBP	1112.359	18.539
60 °C HNO <sub>3</sub> 3.0M/TBP	852.809	14.213
60 °C HNO <sub>3</sub> 3.5M/TBP	807.263	14.454
60 °C HNO <sub>3</sub> 4.0M/TBP	838.629	13.980
$t = \frac{1}{k} \ln \left( \frac{a}{a-x} \right) = \frac{1}{k} \ln \left( \frac{100N}{100-N} \right)$ , 90% consumo.		
40 °C HNO <sub>3</sub> 2.5M/TBP	560.239	9.337
40 °C HNO <sub>3</sub> 3.0M/TBP	524.507	8.742
40 °C HNO <sub>3</sub> 3.5M/TBP	390.931	6.515
40 °C HNO <sub>3</sub> 4.0M/TBP	464.755	7.079
50 °C HNO <sub>3</sub> 2.5M/TBP	617.315	10.288
50 °C HNO <sub>3</sub> 3.0M/TBP	473.783	7.896
50 °C HNO <sub>3</sub> 3.5M/TBP	465.169	7.753
50 °C HNO <sub>3</sub> 4.0M/TBP	622.320	10.372
60 °C HNO <sub>3</sub> 2.5M/TBP	556.179	9.269
60 °C HNO <sub>3</sub> 3.0M/TBP	426.404	7.107
60 °C HNO <sub>3</sub> 3.5M/TBP	433.632	7.227
60 °C HNO <sub>3</sub> 4.0M/TBP	419.414	6.990

TABLA 12

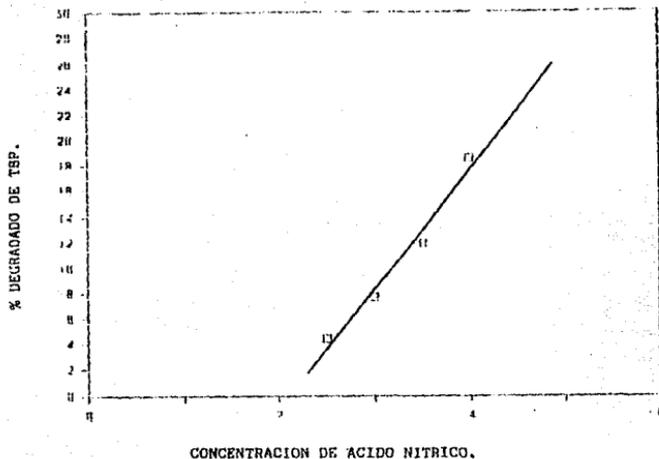
Porcentajes de degradación de TBP calculados ajustando los resultados experimentales a una línea recta para la ecuación:

$$\%D = a + b \text{CHNO}_3$$

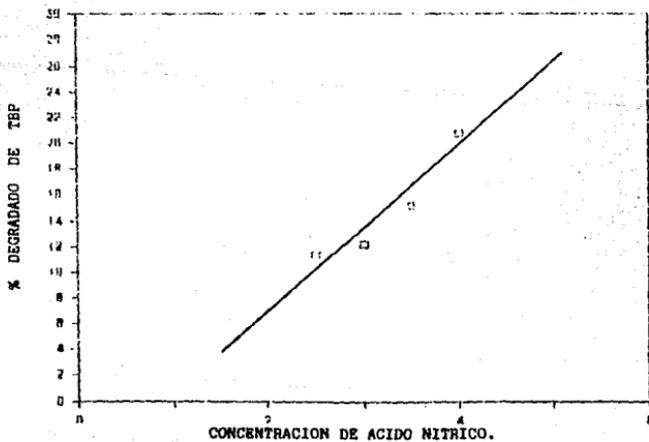
TEMPERATURA 40 °C				
TIEMPO (min)	HNO <sub>3</sub> 2.5M	HNO <sub>3</sub> 3.0M	HNO <sub>3</sub> 3.5M	HNO <sub>3</sub> 4.0M
	% D	% D	% D	% D
10	3.680	8.333	12.986	17.638
20	10.091	13.235	16.378	17.511
45	17.318	21.340	25.361	29.367
TEMPERATURA 50 °C				
TIEMPO (min)	HNO <sub>3</sub> 2.5M	HNO <sub>3</sub> 3.0M	HNO <sub>3</sub> 3.5M	HNO <sub>3</sub> 4.0M
	% D	% D	% D	% D
10	5.973	8.591	11.209	13.827
20	10.564	13.137	15.710	18.286
30	14.667	18.696	22.724	26.753
TEMPERATURA 60 °C				
TIEMPO (min)	HNO <sub>3</sub> 2.5M	HNO <sub>3</sub> 3.0M	HNO <sub>3</sub> 3.5M	HNO <sub>3</sub> 4.0M
	% D	% D	% D	% D
75	26.367	32.345	36.330	40.312

Nota: % DE DEGRADACION CALCULADA SOLO PARA COEFICIENTES DE CORRELACION MAYORES A 0.9.

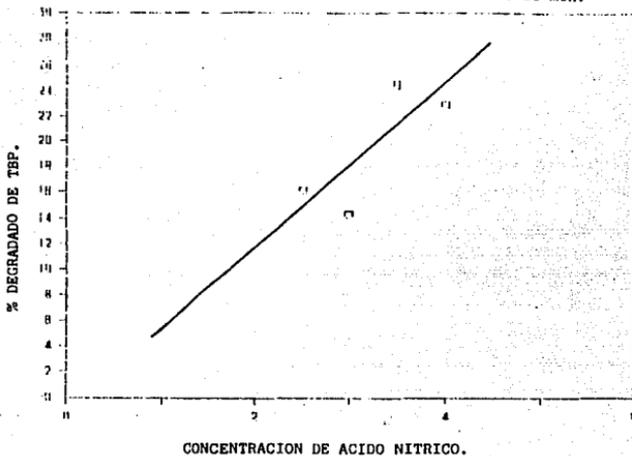
GRAFICA 1: % DEGRADADO VS  
CONCENTRACION DE ACIDO NITRICO A 40 °C Y 10 min.



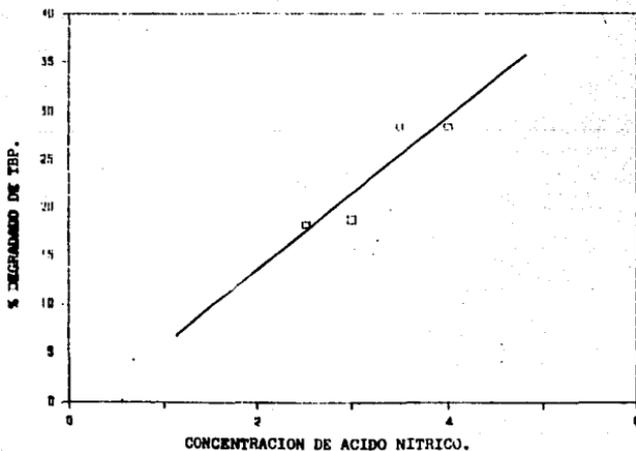
GRAFICA 2: % DEGRADADO VS  
CONCENTRACION DE ACIDO NITRICO A 40 °C Y 20 min



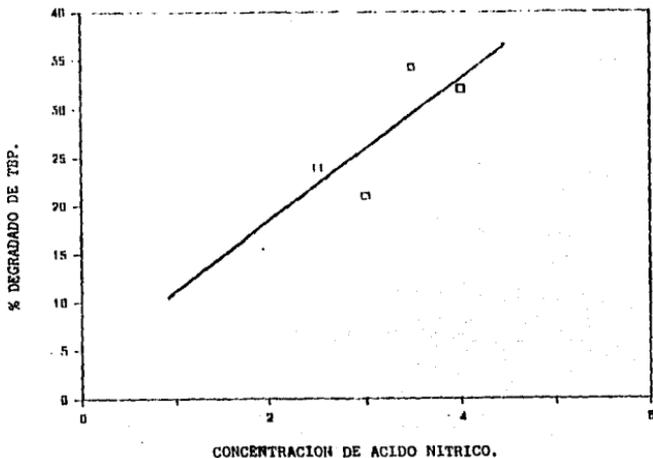
GRAFICA 3: % DEGRADADO VS  
CONCENTRACION DE ACIDO NITRICO A 40 °C Y 30 min.



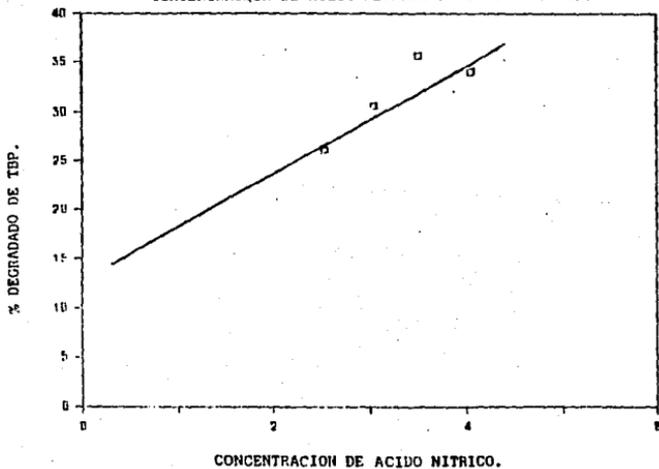
GRAFICA 4: % DEGRADADO VS  
CONCENTRACION DE ACIDO NITRICO A 40 °C Y 45 min.



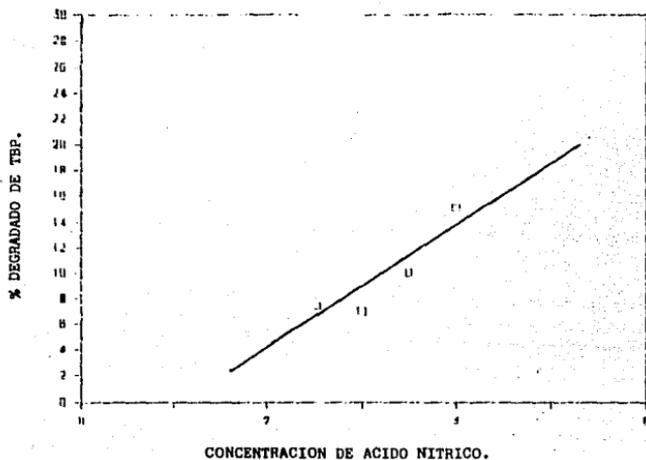
GRAFICA 5: % DEGRADADO VS  
CONCENTRACION DE ACIDO NITRICO A 40 °C Y 60 min.



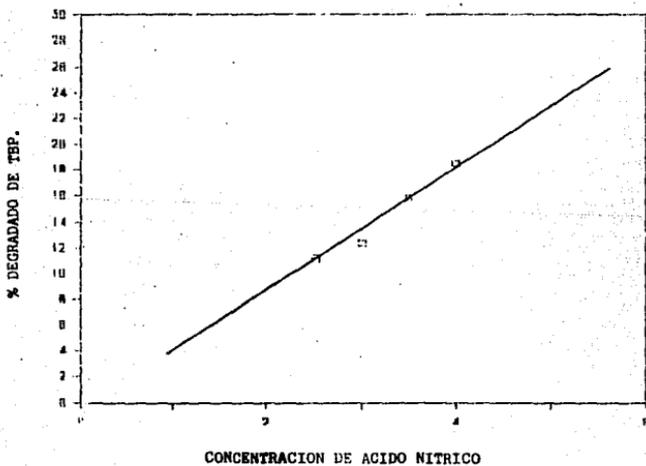
GRAFICA 6: % DEGRADADO VS  
CONCENTRACION DE ACIDO NITRICO A 40 °C Y 75 min.



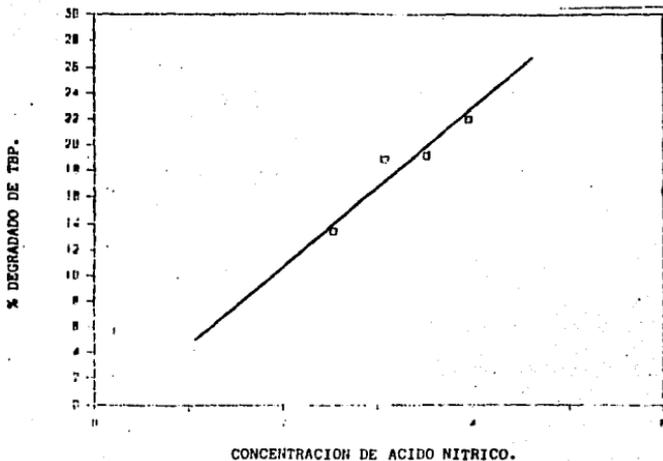
GRAFICA 7: % DEGRADADO VS  
CONCENTRACION DE ACIDO NITRICO A 50 °C Y 10 min.



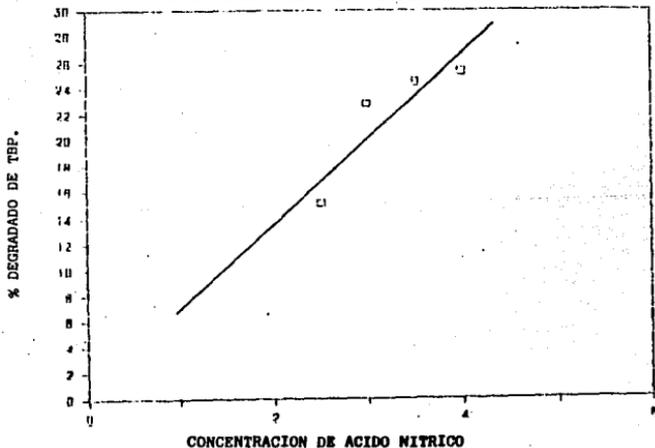
GRAFICA 8: % DEGRADADO VS  
CONCENTRACION DE ACIDO NITRICO A 50 °C Y 20 min.



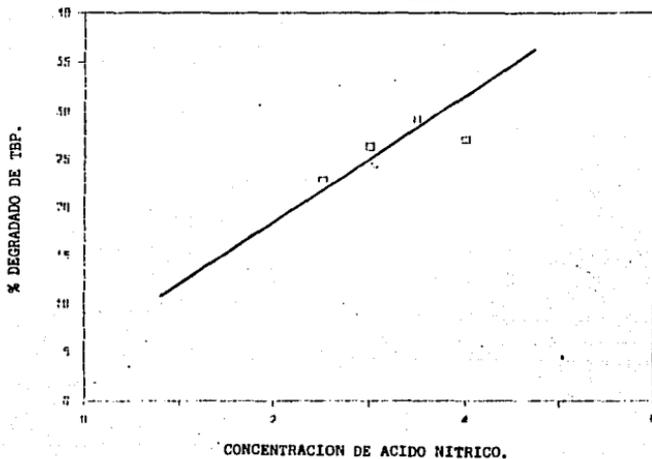
GRAFICA 9: % DEGRADADO VS  
CONCENTRACION DE ACIDO NITRICO A 50 °C Y A 30 min.



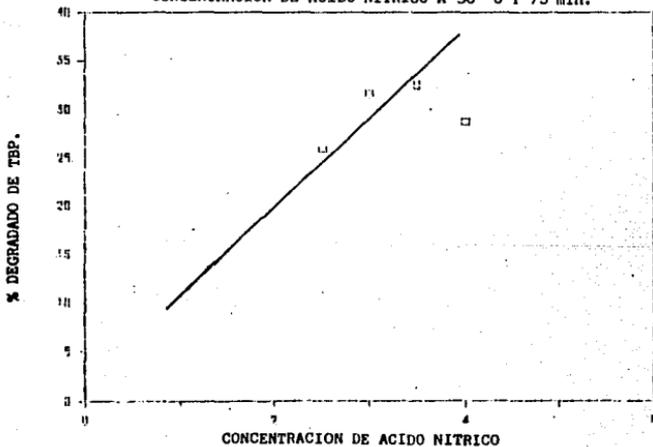
GRAFICA 10: % DEGRADADO VS  
CONCENTRACION DE ACIDO NITRICO A 50 °C Y A 45 min.



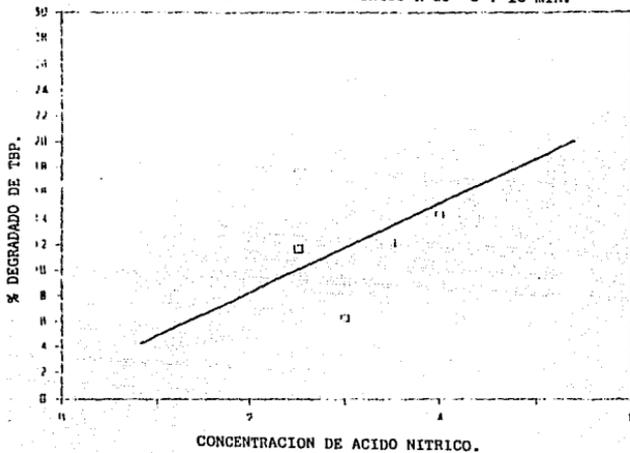
GRAFICA 11: % DEGRADADO VS  
CONCENTRACION DE ACIDO NITRICO A 50 °C Y 60 min.



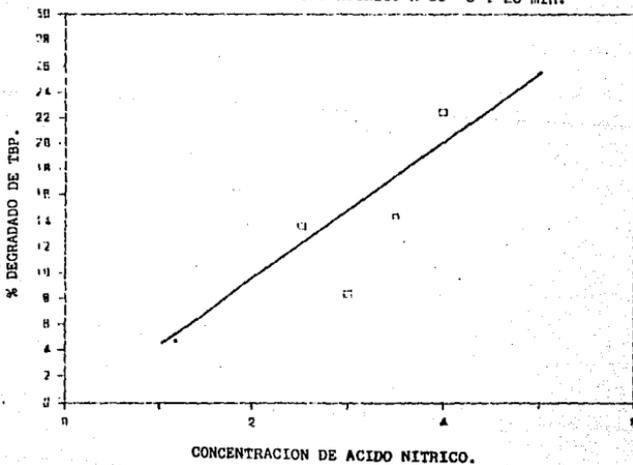
GRAFICA 12: % DEGRADADO VS  
CONCENTRACION DE ACIDO NITRICO A 50 °C Y 75 min.



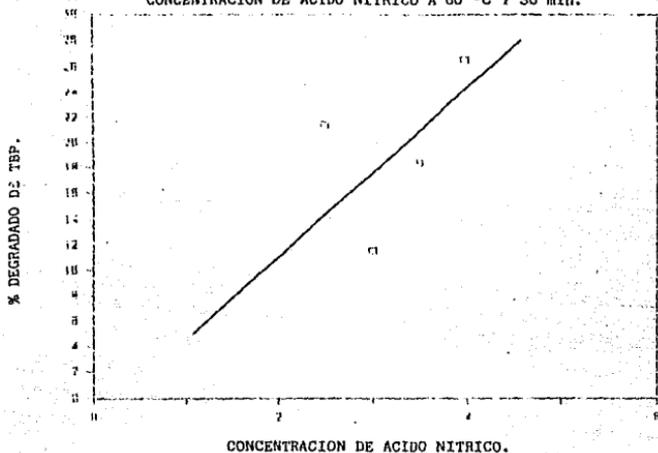
GRAFICA 13: % DEGRADADO VS  
CONCENTRACION DE ACIDO NITRICO A 60 °C Y 10 min.



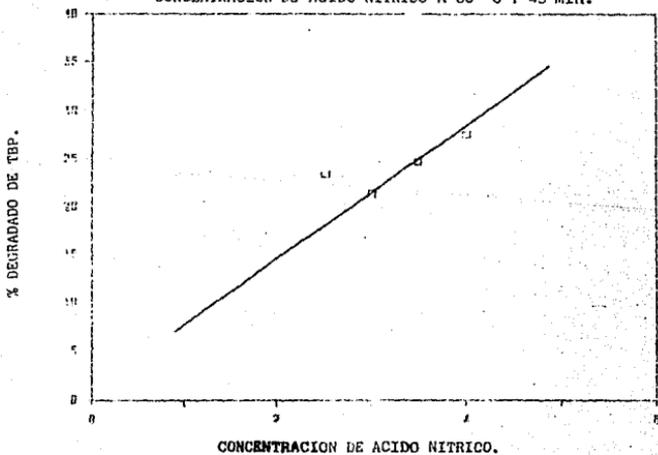
GRAFICA 14: % DEGRADADO VS  
CONCENTRACION DE ACIDO NITRICO A 60 °C Y 20 min.



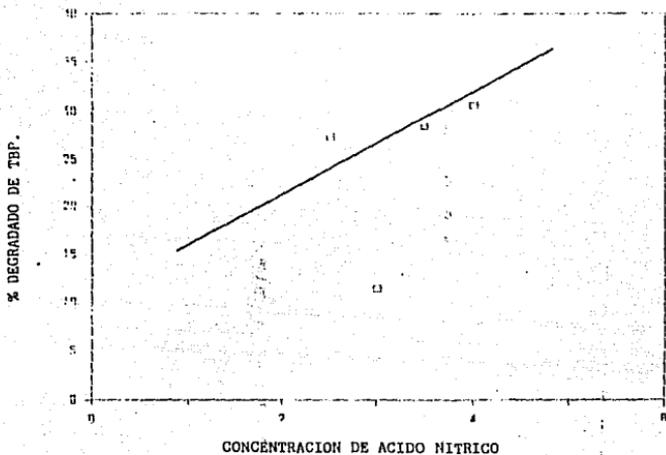
GRAFICA 15: % DEGRADADO VS  
CONCENTRACION DE ACIDO NITRICO A 60 °C Y 30 min.



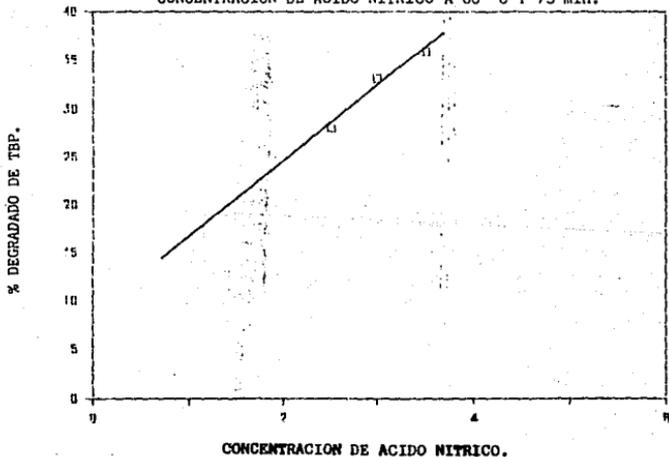
GRAFICA 16: % DEGRADADO VS  
CONCENTRACION DE ACIDO NITRICO A 60 °C Y 45 min.



GRAFICA 17: % DEGRADADO VS  
CONCENTRACION DE ACIDO NITRICO A 60 °C Y 60 min.

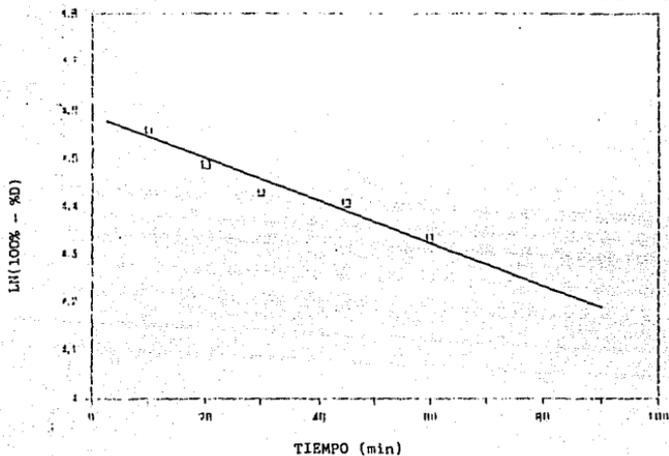


GRAFICA 18: % DEGRADADO VS  
CONCENTRACION DE ACIDO NITRICO A 60 °C Y 75 min.



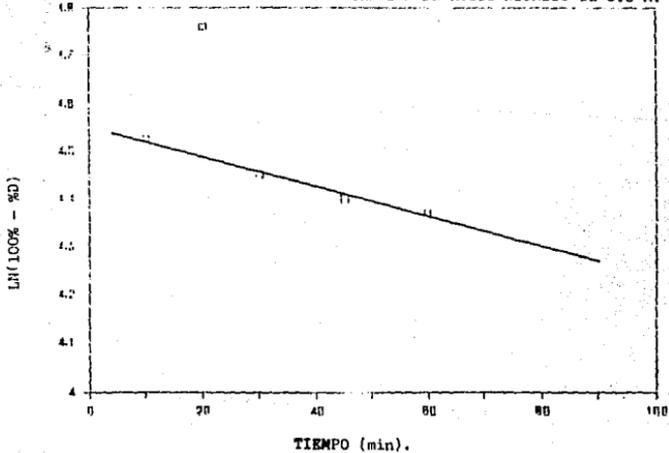
GRAFICA 19: LN(100% - %D) VS

TIEMPO A 40 °C Y A UNA CONCENTRACION DE ACIDO NITRICO DE 2.5 M.



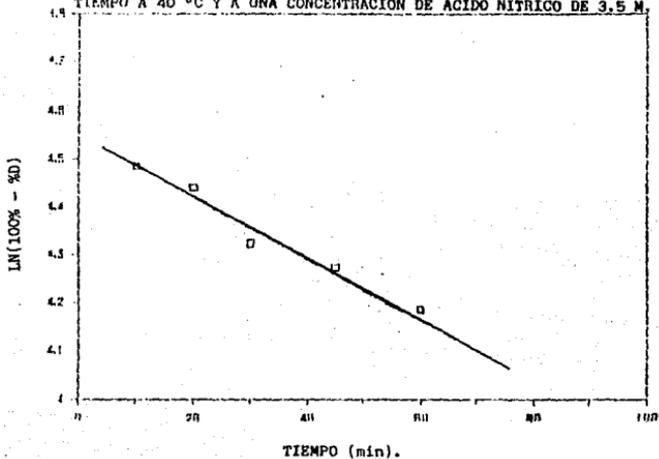
GRAFICA 20: LN(100% - %D) VS

TIEMPO A 40 °C Y A UNA CONCENTRACION DE ACIDO NITRICO DE 3.0 M.



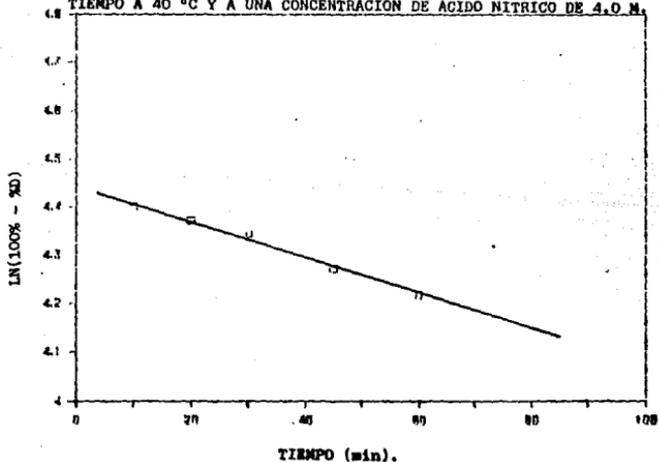
GRAFICA 21:  $\text{LN}(100\% - \%D)$  VS

TIEMPO A 40 °C Y A UNA CONCENTRACION DE ACIDO NITRICO DE 3.5 M.



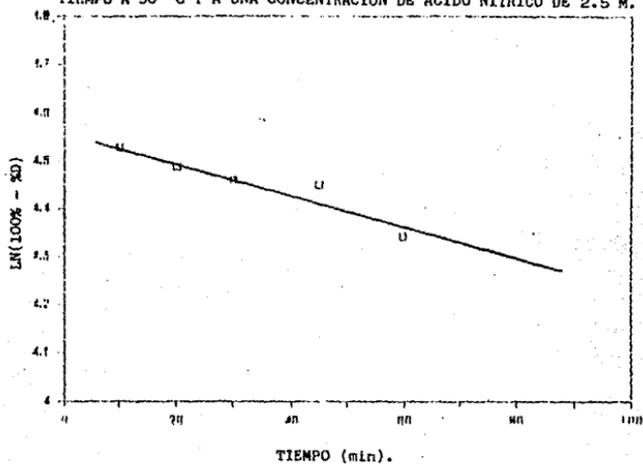
GRAFICA 22:  $\text{LN}(100\% - \%D)$  VS

TIEMPO A 40 °C Y A UNA CONCENTRACION DE ACIDO NITRICO DE 4.0 M.



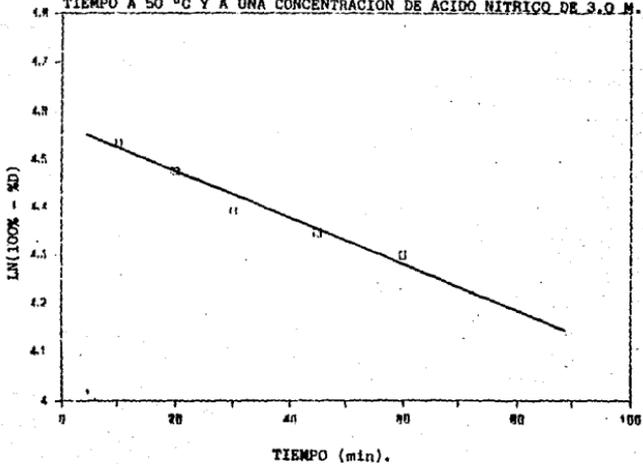
GRAFICA 23: LN(100% - %D) VS

TIEMPO A 50 °C Y A UNA CONCENTRACION DE ACIDO NITRICO DE 2.5 M.



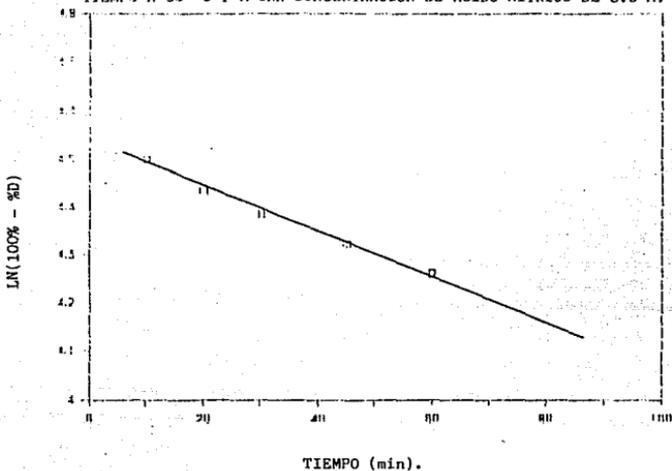
GRAFICA 24: LN(100% - %D) VS

TIEMPO A 50 °C Y A UNA CONCENTRACION DE ACIDO NITRICO DE 3.0 M.



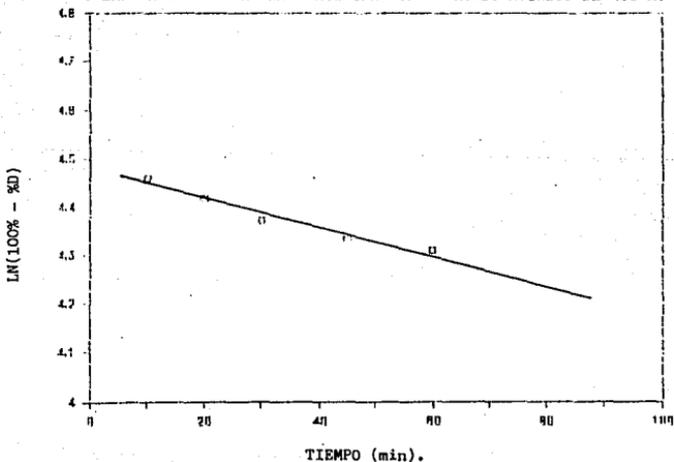
GRAFICA 25: LN(100% - %D) VS

TIEMPO A 50 °C Y A UNA CONCENTRACION DE ACIDO NITRICO DE 3.5 M.

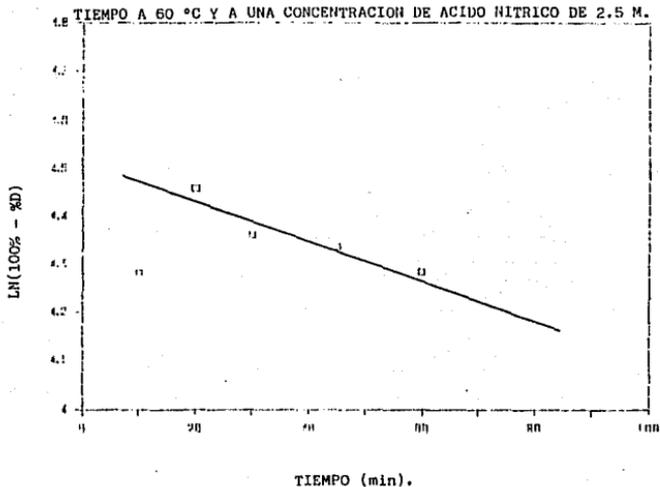


GRAFICA 26: LN(100% - %D) VS

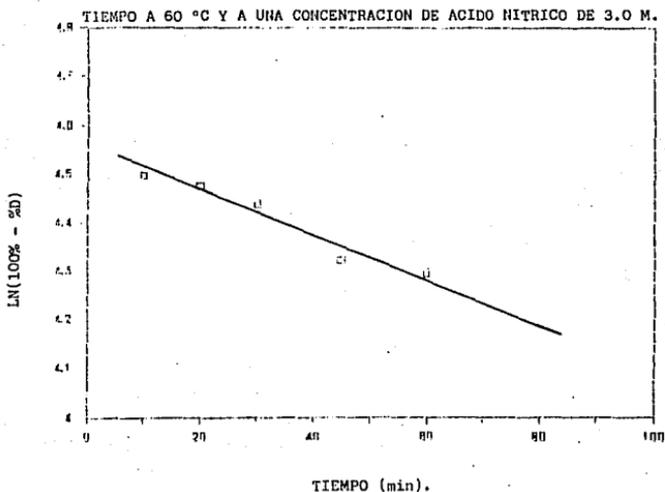
TIEMPO A 50 °C Y A UNA CONCENTRACION DE ACIDO NITRICO DE 4.0 M.



GRAFICA 27:  $\ln(100\% - \%D)$  VS

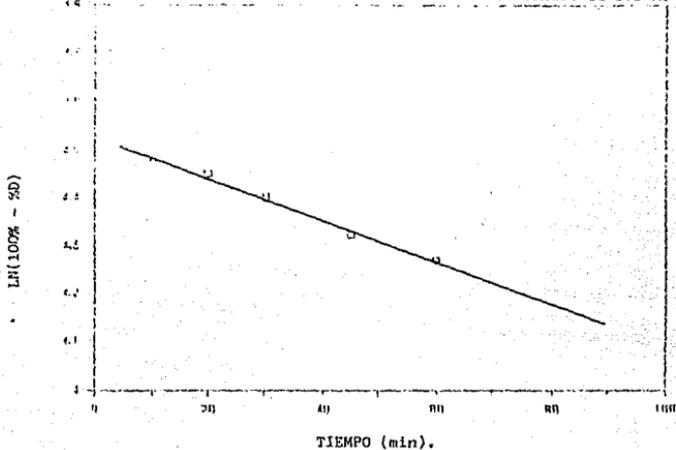


GRAFICA 28:  $\ln(100\% - \%D)$  VS



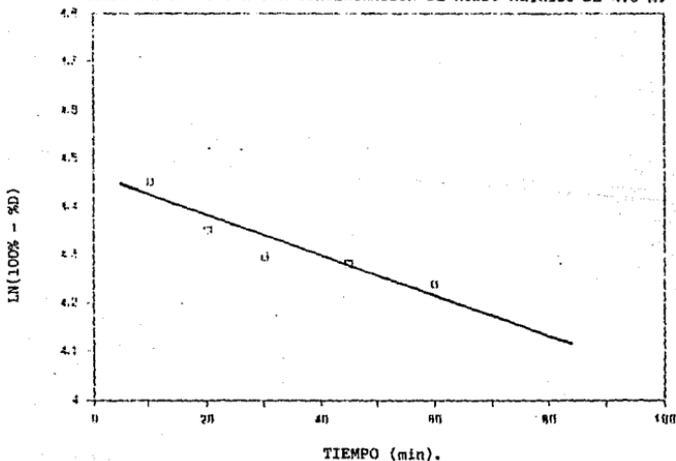
GRAFICA 29:  $\ln(100\% - \%D)$  VS

TIEMPO A 60 °C Y A UNA CONCENTRACION DE ACIDO NITRICO DE 3.5 M.



GRAFICA 30:  $\ln(100\% - \%D)$  VS

TIEMPO A 60 °C Y A UNA CONCENTRACION DE ACIDO NITRICO DE 4.0 M.



## 2. ANALISIS DE RESULTADOS.

En este trabajo se derivó la ecuación de velocidad de primer orden para la reacción  $TBP \longrightarrow HDBP$ ; y de esta forma determinamos particularmente la cinética de degradación del TBP.

Puesto que el agente de degradación (ácido nítrico) es objeto de nuestro estudio únicamente como parámetro de variación en relación al TBP, solamente el comportamiento cinético de este solvente fue considerado para el desarrollo y tratamiento de los datos experimentales asumiendo las restricciones para la ecuación propuesta.

Los datos experimentales reportados (9) del sistema propuesto con un rango de temperatura de 40 a 80 °C fueron usados para reafirmar nuestro planteamiento cinético.

Las tablas (1, 2, 3, 5, 6 y 7) indican los datos promedio del sistema de reacción  $TBP-HNO_3$ , específicamente para la degradación del TBP bajo las diferentes condiciones de estudio.

Para cada concentración de  $HNO_3$  se combinaron las temperaturas y seis tiempos de degradación, después de lo cual los resultados obtenidos se trabajaron de acuerdo a la cinética de reacción de primer orden como se propuso inicialmente. Así mismo, los tratamientos de datos mostrados con sus respectivamente constantes de velocidad que son de gran utilidad para el posterior análisis en relación a los parámetros propuestos.

Como se indica en las Tablas (4 y 8), se presenta la recopilación de los valores de la ecuación de la recta utilizada para rangos de temperatura empleado y para varias concentraciones de ácido nítrico.

Como se mencionó previamente, el parámetro constante de velocidad de la reacción (k) o velocidad específica se ve influenciada por la temperatura, la presión y las concentraciones de las especies implicadas; por lo tanto mediante el análisis de la misma para nuestra reacción podremos determinar las condiciones óptimas de mínima degradación del TBP durante el proceso.

Como es claro en la tabla 4 \*\* indica la relación de porcentaje de degradación del TBP contra concentración de  $\text{HNO}_3$  bajo las condiciones de trabajo utilizadas y la tabla 12 representa los valores de degradación para el TBP calculados sólo para los coeficientes de correlación mayores a 0.9 (Tabla 1, 2, 3) y únicamente realizada con fines comparativos.

Por consiguiente, la fracción de TBP degradada por efecto de la temperatura con respecto a la inducida por el ácido nítrico en este caso fué despreciada ya que las temperaturas de trabajo estuvieron muy por debajo del punto de ebullición del TBP ( $284.25^\circ\text{C}$ ) y los tiempos de contacto menores a 75 minutos. Además de mencionar que la mayoría de los investigadores acuerdan, que el efecto de la temperatura es muy pequeño tomando en cuenta sus energías de activación para la transferencia de  $\text{HNO}_3$  en soluciones TBP-Diluyente; reportándose  $15\text{Kcalmol}^{-1}$  para TBP- $\text{CCl}_4$ .

Estos resultados pueden ser mejorados por medio de la optimización de la técnica experimental y de la precisión del muestreo y medición; más aún midiendo la degradación en función a la aparición de productos ( $\text{HDBP}$  y  $\text{H}_2\text{MBP}$ ) y no a la desaparición de reactivo, como se propuso para el TBP.

Puesto que los datos para la degradación del TBP cubren rangos amplios de concentración de  $\text{HNO}_3$  hasta 4.0 M y temperatura ( $60^\circ\text{C}$ ) los parámetros determinados basados en estos datos pueden también ser aplicados para predecir igualmente los efectos de la temperatura y la concentración de  $\text{HNO}_3$  sobre la descomposición del TBP.

Líneas rectas con correlaciones cercanas a la unidad son obtenidas (Tabla 8) cuando es representado el  $\ln(x_0 - x)$  vs tiempo. Los sistemas determinan la formación de líneas paralelas con diferentes interceptos  $\ln x_0$  si los datos son caracterizados por el tipo de ecuación de primer orden.

El análisis por Cromatografía de Gases arrojó una serie de resultados que demuestran el nivel de degradación del TBP en las condiciones experimentales seleccionadas previamente y semejantes a las utilizadas en el proceso de extracción y recuperación de uranio ( $\text{HNO}_3$  3.0 M (8,9) y temperaturas de operación de 40, 50 y 60 (10)).

La degradación del TBP dió los resultados presentados en esta sección y obtenidos a partir de la degradación del TBP bajo diferentes condiciones de operación, variando la concentración de  $\text{HNO}_3$  (2.5, 3.0, 3.5 y 4.0 M), la temperatura de degradación y el tiempo de degradación.

## 2.1. ANALISIS CROMATOGRAFICO.

En los cromatogramas obtenidos se puede observar claramente la degradación cualitativa y cuantitativa del TBP; a partir de ellos se observa que la degradación es más señalada conforme las condiciones experimentales son más drásticas, es decir: a mayor tiempo de exposición TBP/HNO<sub>3</sub>, mayor temperatura y mayor concentración de ácido nítrico. Sin embargo en la tendencia anteriormente observada de los cromatogramas, no se logró obtener resultados confiables a temperaturas mayores de 60° ya que las soluciones de HNO<sub>3</sub> sufrían una parcial evaporación después de un tiempo aproximado de 15 minutos, y después del cual se obtenían picos incoherentes, que no indicaban ninguna degradación del TBP, es decir, los picos no presentaban un descenso en su tamaño se mantenían constantes a medida que transcurría el tiempo de contacto TBP/HNO<sub>3</sub>.

Este problema técnico se logró minimizar reduciendo el rango de temperatura propuesto inicialmente que oscilaba entre 40 y 80 °C de esta forma los resultados obtenidos señalaban la evolución de la degradación del TBP de manera más objetiva y clara.

Los cromatogramas logrados en función a la descomposición del TBP muestran series descendentes de los picos denotadas por la disminución en su tamaño conforme aumenta el tiempo de degradación.

La saturación de la columna cromatográfica por la presencia y acumulación de los productos de degradación de TBP (HDBP y H<sub>2</sub>MBP); fue advertida por la medición de los tiempos de retención de los reactivos cuyos valores se encontraron en un promedio de 19:05 (diecinueve minutos, cinco segundos) para el TBP y 22'' (veintidos segundos) para el CCl<sub>4</sub> (tetracloruro); los cuales a medida que transcurría el tiempo sufría un decremento (aproximadamente 15 minutos para el TBP y 15 segundos para el CCl<sub>4</sub>), lo cual hizo necesario reempacar la columna, además de que a medida que evolucionaba la saturación se registraban cromatogramas deformes o más altos de lo que se esperaban así como el coleo de los picos, esto se atribuye al desgaste de la fase estacionaria (carbowax) y a la acumulación del TBP entre inyección e inyección.

## 2.2. ANALISIS CINETICO. (Degradación de Sistemas TBP/HNO<sub>3</sub>)

Las tablas 1, 2 y 3 indican los resultados obtenidos promedio de la degradación de TBP, para diferentes condiciones experimentales seleccionadas previamente. Tal como se puede observar en las tablas y gráficas respectivas (Gráficas 1-18); en las gráficas se establece un incremento en la degradación del TBP conforme aumenta el tiempo de contacto del HNO<sub>3</sub> en el sistema propuesto, asimismo es notorio el aumento a medida que aumenta la concentración del HNO<sub>3</sub> y finalmente una evolución no muy marcada con respecto a la temperatura. Tomando en cuenta lo anterior, establecemos lo siguiente:

- En mezclas de TBP/HNO<sub>3</sub>, 2.5 M el porcentaje de degradación aumenta gradualmente a medida que el tiempo y la temperatura aumenta respectivamente. Lo mismo se aprecia para el HNO<sub>3</sub>, 3.0, 3.5 y 4 M en el sistema anterior.
- A partir de lo anteriormente mencionado, se indica que la influencia del HNO<sub>3</sub> es más notable conforme aumentan los dominios de temperatura y tiempo en forma general.
- Los coeficientes presentados en tabla 4 indican en general una tendencia lineal, que es corroborada en sus gráficas (Gráficas 1-18) respectivas y cuyas pendientes difieren entre sí conforme aumenta la temperatura y el tiempo de degradación. Es evidente que conforme aumenta el tiempo de degradación (10, 45, 60 minutos) y la temperatura dentro del rango propuesto; la pendiente disminuye, es decir, que la evolución de la degradación del TBP con respecto a la concentración de HNO<sub>3</sub> es menos marcada con tiempos más elevados en forma general (Tabla 4).
- Así mismo la dispersión de datos observada para las temperaturas más elevadas (60 °C), el paracer contradice lo anterior ya que las pendientes sufren un aumento a medida que aumenta el tiempo de degradación; esto a pesar de ello es revocable puesto que en estos casos es donde los coeficientes de correlación no son aceptables y la tendencia de los

resultados por la dispersión presentada corresponden a incoherencias debidas a errores en la medición y defectos experimentales que no son avalados.

- Consideramos conveniente resaltar que el mayor porcentaje de degradación se presenta a un tiempo de 75 min y una concentración de  $\text{HNO}_3$  3.5 M a 40 °C, siguiendole un valor muy cercano igualmente a 75 minutos,  $\text{HNO}_3$  3.5 M pero a 60 °C, lo que nos hace elucidar aún más el efecto de la temperatura sobre la secuencia de la degradación (Tabla 1 y 3).
- El procedimiento empleado para seguir el desarrollo de la degradación del TBP hizo posible también una serie de observaciones analíticas pertinentes respecto a los intervalos de los porcentajes de degradación, bajo las condiciones estudiadas, entre las cuales se pueden incluir:

Los tiempos de degradación de 1.25 horas indican en función a la concentración de  $\text{HNO}_3$ , que a las temperaturas de estudio relacionadas la degradación evoluciona de manera importante (valor mínimo 4.4444, valor máximo 36.006), nótese que este último porcentaje es aproximadamente la tercera parte de la cantidad inicial de TBP.

De acuerdo a los resultados indicados en las gráficas  $\ln(100-X)$  vs tiempo (Gráfica 19-30) se observa en forma general que a medida que aumenta la concentración de  $\text{HNO}_3$  la constante de velocidad de reacción (k) aumenta, y por consiguiente la velocidad de reacción se ve incrementada.

Así mismo también se aprecia (Tabla 8) que conforme la temperatura aumenta las k aumentan, y como consecuencia la velocidad de reacción; cabe mencionar que esta dependencia que se observa no es proporcional y que se cumple independientemente de la concentración de  $\text{HNO}_3$  utilizada en cada caso.

Es notorio también que para cada sistema se cumple particularmente el aumento de la constante de velocidad de reacción con respecto a la temperatura trabajada.

El dominio de tiempo estudiado permitió una aproximación de las funciones a una relación lineal ajustada por el método de mínimos cuadrados. Los coeficientes de correlación para la ecuación de primer orden propuesta mostró datos cercanos a uno lo que nos indica que el estudio de linealidad es correcto para los fines propuestos.

En relación a lo antes mencionado, el comportamiento lineal muestra que a medida que aumenta la temperatura con respecto a una sola concentración de  $\text{HNO}_3$  por ejemplo 3.5 M los resultados se van ajustando más convenientemente a línea recta; (Ver Tabla 8) los demás datos aún cuando son más dispersos no contradicen lo anterior.

Con respecto a las constantes de velocidad de reacción se observa que conforme aumenta la concentración de  $\text{HNO}_3$  y la variación de temperatura estas aumentan, lo que nos indica que la velocidad de degradación del TBP es más rápida al tener una concentración de ácido más alta y una mayor temperatura (Tabla 9).

La Tabla 11 muestra los tiempos aproximados de la degradación subjetiva del TBP al 90 y 99%; donde se representa que conforme aumenta la temperatura a una concentración de  $\text{HNO}_3$  por ejemplo 3.0 M, el tiempo de degradación disminuye lo que es de esperarse puesto que si la velocidad de reacción aumenta el tiempo de descomposición necesariamente es más corto, lo mismo sucede para el incremento en las concentraciones de  $\text{HNO}_3$ : menor tiempo mayor velocidad de reacción.

En relación a los tiempos de vida media del TBP (Tabla 10) ó tiempos en que tarda el TBP en disminuir su concentración a la mitad, observamos que el menor tiempo es obtenido para el sistema  $\text{HNO}_3$  3.5 M/TBP a una temperatura de 40 °C, pero aún a pesar de tener la correlación más alta (Tabla 8) a esta temperatura, el tiempo nos indica que con estas condiciones es donde mayormente se favorece la degradación del TBP lo que de ninguna manera sería conveniente para el proceso industrial.

En cambio (Tablas 10-11) a 50 °C y  $\text{HNO}_3$  4.0 M/TBP es donde mayor tiempo de vida media se encontró y también mayor tiempo de degradación al 99%, lo que por consiguiente representaría la mejor circunstancia para llevar a cabo la operación de extracción del uranio.

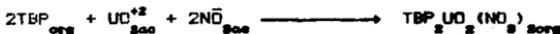
Sin embargo el mejor ajuste de linealidad de las isoterms representadas (Tablas 1, 2 y 3) es obtenida para los tiempos y temperaturas indicados en la tabla 12, donde se encuentran los datos corregidos y ajustados por su ecuación correspondiente y los cuales son muy cercanos a los encontrados experimentalmente, nótese que horizontal y verticalmente se sigue la tendencia esperada sin ninguna contradicción y un valor máximo de 40.312 % degradado de TBP en las condiciones de trabajo que proceden analíticamente más drásticas es decir: 75 minutos de agitación para el sistema TBP/HNO<sub>3</sub>, temperatura 60 °C y ácido nítrico 4.0 M; por lo tanto esto nos lleva nuevamente a plantear que esta temperatura y concentración de ácido nítrico no sería conveniente para realizar la purificación del combustible nuclear.

El método experimental planteado precisó con buen grado de confiabilidad la degradación del TBP (Reacción 1), sin embargo para determinar la cinética de participación del HNO<sub>3</sub> en la reacción de degradación del TBP, la cinética de la reacción de extracción de la sal de uranilo (Reacción 2) o para establecer el estudio de la degradación secundaria del HDBP (Reacción 3); es necesario diseñar y experimentar con equipo y técnicas analíticas más sofisticadas especialmente para el uranilo por las propiedades que posee y para el segundo producto y tal vez tercero en la degradación del TBP, pues se reporta (11) que estos últimos se forman en cantidades muy pequeñas.

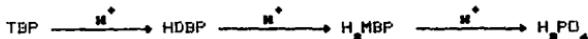
Reacción 1:



Reacción 2:



Reacción 3:



Algunas investigaciones asumen (14) que la velocidad de extracción del nitrato de uranio sigue una cinética de reacción global de tercer orden con respecto a la concentración del  $\text{HNO}_3$  en fase acuosa y del TBP libre y que la velocidad de eliminación del  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$  es proporcional a la concentración del complejo  $\text{TBP}_2\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ .

Lo anterior se derivó al plantear un modelo de equilibrio de extracción basado en la cinética de reacción aproximada cuyas isoterms del equilibrio de extracción fueron caracterizadas del tipo Langmuir y los coeficientes de correlación de los datos experimentales y los valores de predicción se encontraron en un rango de 0.9806 a 0.9967.

Considerando el planteamiento antes mencionado y el proyecto aquí realizado tenemos las siguientes unidades del parámetro cinético k:

$$k_A = \text{constante de velocidad de extracción (tiempo)}^{-1} (\text{M})^{-2}$$

$$k_B = \text{constante de velocidad de degradación para TBP (tiempo)}^{-1}$$

$$k_C = \text{constante de velocidad de eliminación para } \text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \text{ (tiempo)}^{-1}$$

Por tal motivo aún cuando la participación del  $\text{HNO}_3$  en la reacción de extracción sea aún indeterminada podríamos asumir similitud con relación al TBP; y hacer el siguiente planteamiento cinético preliminar es decir:

- 1° Orden global de reacción de extracción (n=3)
- 2° Orden individual de degradación del TBP (n=1)
- 3° Orden individual de eliminación del  $UO_2(NO_3)_2$  en fase acuosa (n=1).
- 4° Orden individual del  $HNO_3$  por omisión (n=1).

Tomando en cuenta que el orden global de la reacción de extracción es independiente de la variación de temperatura y que la velocidad de reacción se ve incrementada al aumentar la temperatura, reflejado en el aumento de la constante de velocidad de reacción (Tabla 9), los posteriores estudios posiblemente se verán encaminados primero a determinar la contribución del  $HNO_3$  y finalmente la del  $UO_2(NO_3)_2$  para lo que será indispensable considerar rangos de temperatura, tiempo y variación de concentración de los reactivos involucrados, además de establecer claramente la veracidad de los resultados y de esta forma poder plantear una posible solución al problema que se presenta en la recuperación del uranio.

## CONCLUSIONES

Un modelo basado en la cinética de reacción de primer orden fué aplicado, asumiendo que el efecto de  $\text{HNO}_3$  no es considerado en la velocidad de reacción individual, que ésta sigue un comportamiento irreversible y que sólo un producto de degradación es obtenido.

Los valores determinados para el caso de la degradación del TBP pueden ser usados para predecir con modelos cinéticos aproximados el orden global de la reacción de extracción con  $\text{TBP-HNO}_3\text{-UO}_2(\text{NO}_3)_2$ -Diluyente.

El orden de reacción determinado ( $n=1$ ) para el TBP, también proporciona una vía para evaluar el orden individual de los reactivos involucrados apoyándose en los esquemas publicados.

En esta fase se logró establecer un estudio cinético de la degradación del TBP que permitirá una mayor profundidad en relación al mecanismo consecutivo de la reacción de degradación. Así mismo se determinaron los principales parámetros cinéticos de la reacción de degradación para el TBP y las condiciones óptimas de operación.

Los resultados obtenidos con excepción de algunos datos dispersos hacen patente que la magnitud de la degradación del TBP es afectada por la temperatura de operación y la concentración de  $\text{HNO}_3$ .

Se establece entonces que la degradación del TBP no evoluciona significativamente conforme transcurre el tiempo, por lo que se considera que el comportamiento cinético de descomposición del TBP terminaría en un tiempo relativamente corto (tabla II), tomando en cuenta el 99 % de consumo ( $50^\circ\text{C} - 2.5 \text{ M}$ ).

Es sugerible entonces que, para reducir el tiempo de degradación, sería conveniente acelerar la extracción por ejemplo optimizando el equipo de extracción o algún aditamento (aspas del rotor) que puedan mejorar o dar mayor velocidad a este proceso y efectuando un posterior estudio modificando la velocidad de agitación, seleccionando los intervalos de temperatura, tiempo y concentración de  $\text{HNO}_3$ .

Por otra parte, se considera que la degradación mínima del TBP de acuerdo únicamente con las condiciones de operación seleccionadas en el trabajo experimental realizado serían:

[50 °C y HNO<sub>3</sub> 4.0 M].

Debido al mayor tiempo de vida media (Tabla 10), ( 3.122 horas) y a la menor constante de velocidad de reacción (Tabla 8) (0.0037 min<sup>-1</sup>), la ecuación de velocidad de reacción (velocidad) correspondiente bajo estas condiciones es:

$$V = 0.0037 [\text{TBP}]^1$$

La proyección de nuestro trabajo y los posteriores a desarrollar sobre los diferentes tópicos de este tema servirán para obtener el conocimiento y poder encontrar la solución, sino una alternativa al efecto nocivo que causa la degradación del TBP y lo que repercute en la eficiencia del proceso de purificación de uranio y de aquellos donde emplean este compuesto orgánico bajo condiciones similares.

Finalmente de acuerdo a los datos que se obtuvieron se observa que el método empleado para el estudio de la degradación de Fosfato de Tributilo nos reveló tendencias de la cinética del TBP, así como el avance de la degradación.

Sin embargo, hay que considerar que se puede plantear con mejores perspectivas para hacer el método más confiable cuantitativamente. Por lo cual se tienen que considerar ciertas variables que influyen en los resultados principalmente a temperaturas elevadas.

La evaporación de las muestras a temperaturas mayores a 70° por tiempos prolongados indican la necesidad de manejar sistemas cerrados para ampliar el estudio a temperaturas mayores.

## BIBLIOGRAFÍA:

- 1) Proal, J. B. y Cassir, M.. Memorias del XX Congreso Mexicano de Química Pura y Aplicada. Tlaxcala, México. Agosto (1985).
- 2) Proal, J. B. y Cassir, M.. Memorias del XXII Congreso Mexicano de Química Pura y Aplicada. Veracruz, México. Julio-Agosto. (1987).
- 3) Proal, J. B.. Memorias de Segunda Reunión de Investigación FES-Cuautitlán. Cuautitlán, México. Noviembre. (1987).
- 4) Proal, J. B. y Cassir, M.. Memorias del III Congreso de Química de América del Norte. Toronto, Canada. Junio. (1988).
- 5) Proal, J. B. y Cassir, M.. XXIV Conferencia Científica Internacional. Moscú, U.R.S.S. Mayo. (1988).
- 6) Proal, J. B. y Cassir, M.. VI Congreso Argentino de Físicoquímica. Temas de Río Hondo-Santiago del Estero. Abril. (1989).
- 7) Cassir, M., Proal, J. B., Armenta, M.T., Carrillo, M.A. Sociedad Química, México, 29, 6 (1985). Pags. 350-360.
- 8) Jurado, J. L.. Tesis Profesional. F.E.S.-Cuautitlán. U.N.A.M. (1980).
- 9) Armenta, M. T.. Tesis Profesional. F.E.S.-Cuautitlán. U.N.A.M. (1985).
- 10) Acosta, M.. Tesis Profesional. F.E.S.-Cuautitlán. U.N.A.M. (1985).
- 11) Schultz, W. W., Navarati, J. D., Talbot A. E. Science and Technology of Tributyl Phosphate. Vol. 1. Boca Raton, Florida, E.E.U.U. (1984).
- 12) Hardy, C. J.. Journal. Chromatography. 13. (1964). Pags. 372-376.

- 13) Bellido, H. V. y Rubenich. M. H. Radiocimica Acta. 36. (1984). Pags. 61-64.
- 14) Jilin-Shiung Horng. Ind. Eng. Chem. Process. Des. Dev. 23. (1984). Pags. 603-609.
- 15) Helmut. P. K.. Tesis de Doctorado de Estado. Paris Francia. (1986).
- 16) Kirk, R., Othmer D. Enciclopedia de Tecnología Química. Vol. XV. Editorial Uteha. México D.F.. (1965). Pags. 696-701.
- 17) Amer. S. Revista Metal. CENIM 17. 4. (1981). Pags. 245-265.
- 18) Comisión Federal de Electricidad. Informe Anual. 5. (1984).
- 19) Guerasimov Ya, Dreving V. et alii. Curso de Química Física. Vol. 2a ed. Editorial Mir Moscu. URSS. (1977). Pags. 13-45.
- 20) Crockford, H. D. y Knight, B. Fundamentos de Fisicoquímica. 2a ed. Compañía Editorial Continental. México D. F.. (1978), Pags. 361-372.
- 21) Latham, J. L.-Burgess. Elementos de Cinética de Reacciones. Editorial El Manual Moderno. México D. F.. (1980). Pags. 2-45.
- 22) Eggers D. F., Jr., et alii. Fisicoquímica. Editorial Limusa-Wiley S.A.. México D. F.. (1975). Pags. 475-518.
- 23) Moore, J. Fisicoquímica Básica. Editorial Prentice-Hall Hispanoamericana. S. A. México D. F.. (1986). Pags. 280-300.
- 24) Farrington y Alberty A. Fisicoquímica. Editorial CECSA. México D. F.. (1975). Pags. 331-335.
- 25) Atkins, P. W. Fisicoquímica. Editorial Addison-Wesley Iberoamericana. México D. F.. (1987). Pags 807-831.
- 26) Vogel, A. I.,A. Textbook of Practical Organic Chemistry. 3ra. ed. Editorial Longman. Gran Bretaña. (1972).

27) Arndt, F. Diazomethane. Org. syn. coll. Vol 2, 1e5. (1943).

28) Acosta, F., Cassir, M. y Armenta, L. Revista de la Academia Nacional de Ingeniería. México D.F. 5 (1986).