

05.67.04

E/PC 301

C.N.E.A. Biblioteca	
ARCHIVO PUBLICACIONES	
NO 2	AÑO 1967

COMISION NACIONAL DE ENERGIA ATOMICA

GERENCIA DE MATERIAS PRIMAS

Planta Córdoba

INFORME FINAL DE BECA DE PERFECCIONAMIENTO TECNICO
EN EL COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE DE FRANCIA

por

Jorge Alberto Serricchio

1967

Jorge Alberto Serricchio

INFORME FINAL DE BECA DE PERFECCIONAMIENTO TECNICO
EN EL COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE DE FRANCIA



1 9 6 7

F E D E E R R A T A S :

<u>Página:</u>	<u>Columna:</u>	<u>Donde dice:</u>	<u>Debe decir:</u>
32	21	divenzoilmetano	dibenzoílmétano
33	última	exalato	oxalato
34	27	obtivimos	obtuvimos
40	27	"	"
41	7	Leer a mμ	Leer a 550 mμ
54	31	Plástoco	Plástico
80	1 y 10	Peisenille	Poiseuille
84	8	<u>ST</u>	<u>ST</u> V
90	19	Perioricidad	Periodicidad
92	5	IO ₃	UO ₃
93	penúltima	Perioricidad	Periodicidad
94	27	"	"
101	4	Th	Tn
107	5 y 19	Perioricidad	Periodicidad
108	4	"	"
110	13 y 22	"	"
111	8 y 21	"	"
114	22	Milien	Milieu
116	8	100 ~1	100 (pH ~1)
117	9	filué	dilué
120	9	El líquido	En líquidos
121	4	10.000 m/n	10.000\$ m/n
136	6	muy acuoso	muy oscuro
140	6	Feute	Fente
144	4	M.André Juart	M.André Huart
146	última	absorvente	absorbente
187	16	vreados	creados
188	1	(personal ejecutivo	(personal ejecutivo)

I N D I C E

Página

1: <u>INTRODUCCION.</u>	1
1.1: Objeto de la Beca	1
1.2: Centros del CEA en que se desarrolló la beca	1
1.3: Visitas realizadas	1
2: <u>CENTRO DE LE BOUCHET.</u>	3
2.1: Introducción	3
2.2: Actividad Industrial	3
2.3: Edificio del laboratorio	6
2.4: Organización del laboratorio	6
2.4.1: Personal	6
2.4.2: Horarios, turnos, control	7
2.4.3: Resultados de Análisis. Boletas	9
2.4.4: Informes mensuales. Número de Análisis. Costos	18
2.4.5: Archivo de boletines	21
2.5: Laboratorio Químico	23
2.5.1: Laboratorios: distribución, dimensiones, iluminación, etc.	23
2.5.2: Métodos analíticos	25
a) Materias primas	25
b) Muestras del Atelier de Extracción por Solventes	31
c) Muestras de la precipitación amoniaca y calcinación a UO_3	37
d) Muestras del Atelier de Reducción-Fluoruración	39
e) Muestras del Atelier de Magnesiotermia	46
f) Análisis varios	48
2.6: Laboratorio de Espectrografía y Medidas Físicas	51
2.6.1: Laboratorio de Espectrografía	51
2.6.1.1: Periodicidad de las muestras	52
2.6.1.2: Muestras de Uranio	53
2.6.1.3: Muestras de Magnesio	55
2.6.1.4: Muestras de Agua demineralizada	57
2.6.1.5: Muestras de Nitrato de Torio	57
2.6.1.6: Muestras standards artificiales	58
2.6.1.7: Archivo de muestras	58

II

	Página
2.6.2: Laboratorio de Medidas Físicas	59
2.6.2.1: Determinación de Superficie Específica	60
2.6.2.2: Determinación de Densidad	72
2.6.2.3: Determinación de Permeabilidad	76
a) Método de Fisher	76
b) Método de Kamack	77
c) Método de Blaine	78
2.7: Laboratorio de Puesta a Punto de Métodos	89
2.8: Resumen de la actividad analítica de Le Bouchet	90
2.9: Sala de Muestreo	98
 3: <u>FABRICA DE GUEUGNON.</u>	 99
3.1: Actividad Industrial	99
3.2: Laboratorio	101
3.2.1: Personal: horarios, turnos, estudios	101
3.2.2: Muestras, determinaciones, métodos	102
3.2.3: Instrucciones para las tomas de muestras	112
3.2.4: Métodos analíticos; resultados habituales	116
3.2.5: Resultados de análisis: boletines, informes	124
3.3: Condiciones para el muestreo de Nitrato de Uranilo	125
3.4: Datos varios sobre la fábrica de Gueugnon	130
3.4.1: Venta del Concentrado de Vanadio	130
3.4.2: Ensayos de extracción con Mineral de Forez	131
 4: <u>CENTRO DE ESTUDIOS NUCLEARES DE GRENOBLE.</u>	 133
4.1: Sección Análisis de Combustibles Nucleares	133
4.1.1: Determinación de Tierras Raras en UO ₂	134
4.1.2: Determinación de Impurezas corrientes en U	137
4.1.3: Otras determinaciones	141
a) En Nitrato de Uranilo	141
b) En Uranatos de Magnesio	141
c) En Calcio nuclear	141
d) En Zirconio y Zircalois	142

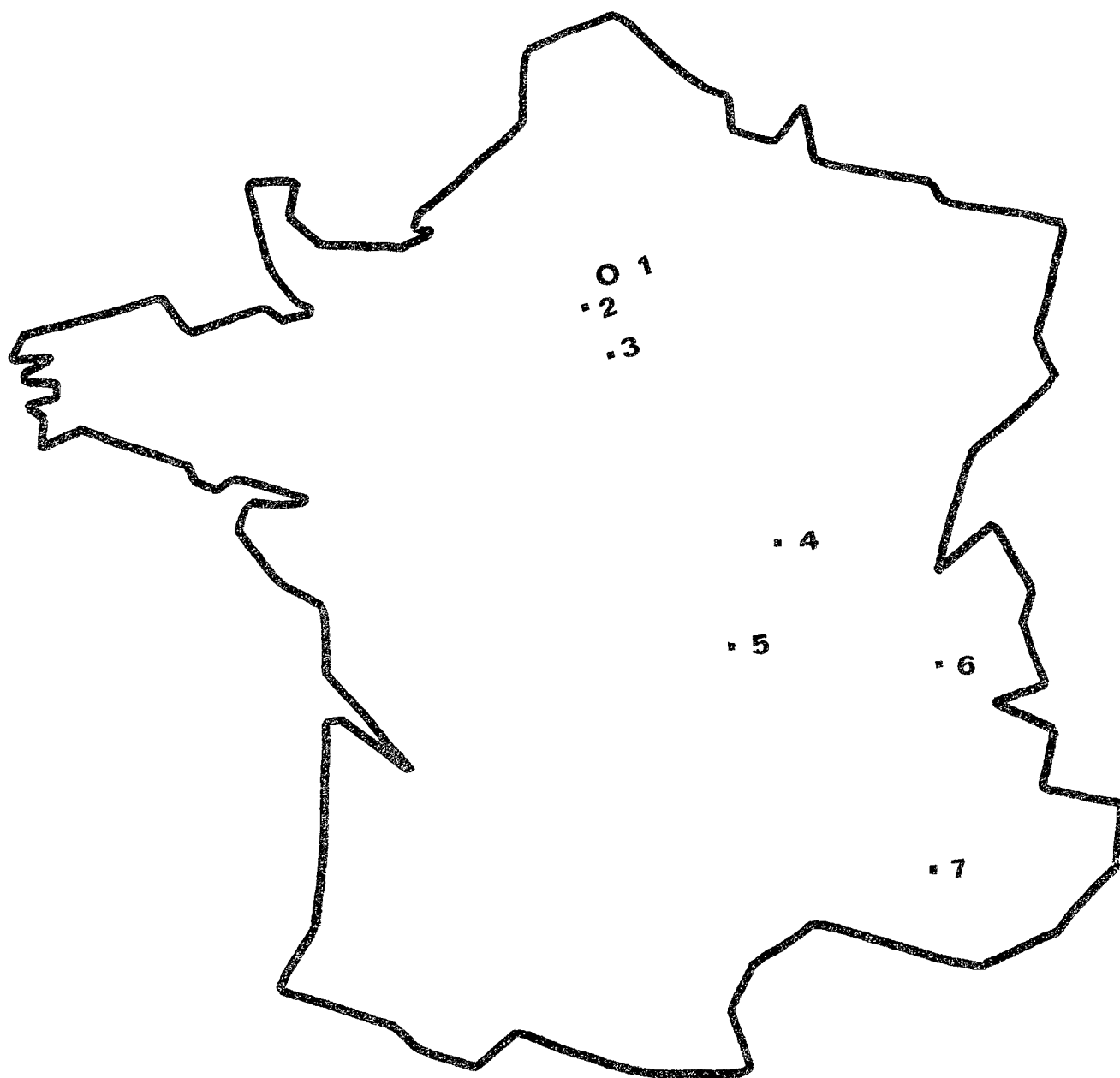
III

	Página
4.1.4: Espectrometría por Rayos X (Fluorescence X)	142
4.2: Sección Control de Materiales Nucleares	144
4.2.1: Determinación polarográfica de la estequiometría del UO_2	144
4.2.2: Determinación de Nitrógeno en UO_2	145
4.2.3: Determinación Colorimétrica de Silicio en U metálico	146
4.2.4: Determinación de Aluminio en U metálico o UO_2	147
4.2.5: Determinación de trazas de SO_4 en compuestos de U	147
4.2.6: Determinación de pequeñas cantidades de Vanadio	148
4.2.7: Determinación de Boro en UF_4	148
4.2.8: Determinaciones varias	149
4.3: Laboratorio de la Sección Combustibles Cerámicos	149
a) Superficie Específica	150
b) Diámetro de Blaine	151
5: <u>CENTRO ESTUDIOS NUCLEARES FONTENAY-AUX-ROSES.</u>	152
5.1: Laboratorios de tenores de la Dirección de Producción	152
5.1.1: Determinación de U en minerales y líquidos por colorimetría con DBM	153
5.1.2: Determinación de U en concentrados	154
5.1.3: Determinación de U en minerales y soluciones por fluorimetría	155
5.1.4: Determinación de Impurezas en concentrados	159
5.1.4.1: Fluor	159
5.1.4.2: Molibdeno	161
5.1.4.3: Boro	161
5.1.4.4: Cloro	162
5.1.4.5: Vanadio	162
5.1.4.6: Calcio	163
5.1.4.7: Determinaciones varias: métodos	164
5.1.5: Determinación de Aluminio en minerales y soluciones de lixiviación	165
5.1.6: Determinación de Fósforo en minerales	166
5.1.7: Determinación de CO_2 en minerales	167
5.1.8: Determinación de Aminas en Soluciones Acuosas	167

IV

	Página
6: <u>VISITAS REALIZADAS.</u>	168
6.1: Planta de Preparación Mecánica de Forez	168
6.2: Planta de Tratamiento Químico de Forez	169
6.2.1: Laboratorio de control	170
6.3: Centro de Estudios Nucleares de Cadarache	172
6.4: C.E.N.F.A.R.: Servicio de Geoquímica	173
6.4.1: Determinación fluorimétrica de Uranio	173
6.5: C.E.N.F.A.R.: Servicio de Mineralogía	176
6.6: CETAMA	176
- Organización	177
- Elaboración de Métodos	179
- Realizaciones	180
- Métodos analíticos	180
- Publicaciones	180
- Jornadas Cetama	181
- Rapport de Actividades	182
- Fichero de Métodos de Análisis	182
- Información sobre Equipos de Laboratorio	183
6.7: AFNOR	183
6.8: B.R.G.M.	183
6.9: Centro Técnico del Aluminio	184
6.10: Société Minerais et Métaux	184
6.11: Equipos de Laboratorios (fabricantes - vendedores)	184
7: <u>CONSIDERACIONES FINALES.</u>	185

CENTROS VISITADOS



- REFERENCIAS :
- 1 = París - Sede Central del C.E.A.
 - 2 = C.E.N. Fontenay-aux-Roses
 - 3 = Centro de Le Bouchet
 - 4 = Fábrica de Gueugnon
 - 5 = Centro de Forez
 - 6 = C.E.N. Grenoble
 - 7 = C.E.N. Cadarache

1: INTRODUCCION.

El presente informe tiene por objeto reseñar las actividades desarrolladas por el suscrito durante su estada en Francia en que permaneció trabajando en diferentes centros del CEA (Commissariat à l'Energie Atomique) en uso de una beca otorgada por el gobierno de ese país, dentro del marco de la "Coopération Technique", por intermedio de ASTEF (Association pour l'Organisation des stages en France).

1.1: OBJETO DE LA BECA.

El objetivo principal de la beca fue el de conocer técnicas analíticas en el campo de la purificación nuclear, como así también completar los conocimientos en análisis de minerales y concentrados de uranio.

Igualmente se estudió la parte organizativa de los laboratorios de los diferentes centros visitados.

En este aspecto organizativo, se realizaron interesantes visitas a importantes centros de normalización de Francia (Afnor, Cetama, etc.).

1.2: CENTROS DEL CEA EN QUE SE DESARROLLO LA BECA.

- Centro de Le Bouchet	13/3/67 a 13/5/67
- Fábrica de Gueugnon	15/5/67 a 3/6/67
- Centro de Estudios Nucleares de Grenoble	5/6/67 a 17/6/67
- Centro de Estudios Nucleares de Fontenay aux Roses	19/6/67 a 13/9/67

1.3: VISITAS REALIZADAS.

- Planta de Preparación Mecánica de Forez, perteneciente al CEA.
- Fábrica de Forez, perteneciente a la SIMO (Société Industrielle des Minerais de l'Ouest).
- Centro de Estudios Nucleares de Cadarache.
- Servicio de Geoquímica, Dirección de Producción del CEA.

- Servicio de Mineralogía, Dirección de Producción del CEA.
- CETAMA (Commission d'Establissement des Méthods d'Analyse).
- AFNOR (Association Francaise de Normalisation).
- BRGM (Bureau de Recherches Géologiques et Minières).
- Centro Técnico del Aluminio de París.
- Sociedad "Minerais et Métaux", de París.
- SOFRANIE (Société Francaise Industrielle et d'Equipement) de Levallois - Perret (Hauts de Seive).
- PROLABO (Sociedad para la fabricación y venta de productos y aparatos de laboratorio, perteneciente a Rhone - Poulec), de París.
- PHILIPS INDUSTRIE (Departamento de Equipos Científicos), Bobigny (Sei ne).

2: CENTRO DE LE BOUCHET.

2.1: INTRODUCCION.

Este Centro, perteneciente al CEA, está situado a unos 40 Km de París, en dirección Sur, próximo a la población de Ballancourt, en el departamento Essonne.

Es una de las dos fábricas existentes en Francia destinadas a la elaboración de uranio metálico. La otra, la de Malvesi (situada en el sur del país, cerca de Narbonne), no pertenece directamente al CEA, sino que es administrada por la SRU (Société de Raffinage de l'Uranium), que agrupa Saint Gobain, Potase et Engrais Chimiques, y el CEA.

Aunque el objetivo principal de Le Bouchet es la producción de uranio metálico, debemos considerar que su actividad se reparte también con la producción de óxido de uranio fritable (UO_2) y de nitrato de torio. Este Centro está destinado también a la investigación en escala industrial con el fin del mejoramiento de métodos y la puesta a punto de técnicas nuevas.

Se remonta su creación a 1946, en que se la destinó a la fabricación del UO_2 para la pila Zoé, la primera pila francesa, construida en Fontenay aux Roses (en los suburbios de París). Posteriormente, en 1961, esta fábrica se transformó en "Centro de Le Bouchet", dependiente de la Dirección de Producción del CEA.

En los varios cuerpos de edificios existentes se desarrollan cómodamente las diferentes actividades del centro: las distintas líneas de producción, los servicios técnicos auxiliares, la administración, las oficinas técnicas y los laboratorios. Es precisamente la descripción de esta Sección, laboratorios, el tema de los próximos capítulos de este informe.

2.2: ACTIVIDAD INDUSTRIAL.

Aún cuando no es el objeto principal de este informe, que se referirá específicamente al tema analítico, haremos una descripción somera de la actividad industrial del Centro, señalando los diferentes procesos industriales que allí se llevan a cabo. Ello ubicará mejor al lector en lo que respecta al tipo de control analítico requerido.

Ya hemos dicho que 3 son las grandes líneas de producción: la de Uranio metálico, la de UO_2 fritable, y la de Nitrato de Torio. Veamos pues cada una de ellas.

Uranio Metálico:

La principal materia prima es la solución de Nitrato de Uranilo que arriba, indistintamente, de las fábricas de Gueugnon o de Forez (proveedoras también de la fábrica de Malvesi). Llega en tanques de acero inoxidable, o también de hierro, revestidos interiormente de ebonita, con una concentración de 400-450 g U/litro.

Podemos también considerar como materias primas de menor importancia, algunos concentrados magnésicos que, al igual que algunas escorias y residuos, son puestos en solución mediante ataque nítrico. Igualmente no podemos dejar de citar el tratamiento del mineral uranothorianita, procedente de Madagascar, cuya recepción ha disminuido notablemente en los últimos tiempos.

Ya sea el Nitrato de Uranilo muy puro que llega de Gueugnon o Forez, o la disolución nítrica de los otros productos citados, entra en la línea de producción en el atelier de solventes. Allí sufre el proceso de purificación mediante el fosfato tributílico (TBP) diluido con dodecano, en una serie de grandes columnas de acero inoxidable en las cuales las dos soluciones, la acuosa y la orgánica, circulan en contracorriente. En estas condiciones el uranio pasa muy puro, a la faz orgánica, permaneciendo las impurezas en la solución acuosa.

Finalmente el uranio es reextraído nuevamente por una solución acuosa, nítrica, mientras que el solvente orgánico, regenerado, está en condiciones de ser utilizado en otra operación de extracción.

Luego de esa reextracción el uranio, muy puro, en solución nítrica, es precipitado en forma de diuranato de amonio mediante una solución acuosa de amoníaco.

Luego de ser filtrado y lavado pasa a un horno continuo donde previamente es secado a unos 120°C y, a continuación, sufre una calcinación a 450°C aproximadamente. De esta manera se transforma en UO_3 , anaranjado, de pureza nuclear.

Este UO_3 pasa entonces al atelier de Reducción - Fluoración, donde en los hornos tipo L ó LC sufre el proceso de reducción, primero, pasando al estado de UO_2 , y de fluoración, luego, pasando a UF_4 . La reducción se realiza en la parte superior, vertical, del horno, donde cae el UO_3 y se encuentra, a la vez temperatura de unos 650°C, con el gas amoníaco. El UO_2 formado, cae por gravedad a la zona de fluoración, que se encuentra en la parte vertical, inferior, del horno. Allí se pone en contacto con el ácido fluorhídrico gaseoso a una temperatura de 450 - 500°C. La fluoración se completa en la zona horizontal del horno, calentada a unos 500°C.

De esta manera se obtiene el UF_4 muy puro. Este producto es destinado, en parte, a la producción de U metálico, pero también es enviado a la Fábrica de Pierrelatte para la fabricación del UF_6 (utilizado para la separación isotópica del U^{235}).

En el atelier de magnesioterminia se realiza la transformación del UF_4 en U metálico, de pureza nuclear. Este sale en forma de lingotes, de diferentes pesos según las necesidades.

Oxido de uranio fritable:

Como hemos dicho anteriormente, Le Bouchet produce también óxido de uranio fritable (UO_2). Este fue el primer producto de esta fábrica, en sus comienzos en 1946, destinado a la primer pila francesa: ZOE. Actualmente esta producción se ha intensificado ante los requerimientos del nuevo reactor de potencia EL4 que utiliza como combustible dicho compuesto, ligeramente enriquecido, moderado a agua pesada y refrigerado con gas carbónico. (1)

Para fabricar el UO_2 se parte también de las soluciones purificadas de nitrato de uranio, que salen del atelier de purificación. También se precipita al uranio como diuranato de amonio, aunque acá realizando una operación en que se controlan minuciosamente las condiciones de precipitación (de ello dependen, principalmente, las condiciones finales de fritabilidad del UO_2). El diuranato, luego de filtrado, lavado y secado, es calcinado, en un horno horizontal, a U_3O_8 , a no más de $700^\circ C$. Ese U_3O_8 pasa luego a otro horno horizontal, rotativo (four tournant), en el que mediante la acción del amoníaco craqueado se logra la reducción a UO_2 que mantiene las condiciones de fritabilidad requeridas.

Actualmente todo el UO_2 fritable producido por el Centro de Le Bouchet se lo procesa por este método, pero los técnicos consideran posible su producción en el mismo horno de reducción fluoración (horno en L) utilizado en la línea de U metálico.

Nitrato de Torio:

Finalmente, debemos citar también como producto final de este Centro, el Nitrato de Torio, producido a partir del mineral Uranothorianita de Madagascar. Este mineral, de extraordinaria riqueza (50% de Th y 20% de U) ha disminuído mucho su ingreso a fábrica, debido al posible agotamiento de dichos yacimientos. No obstante, durante nuestra estada en el Centro, hemos presenciado el arribo de algunas partidas que entraron en la línea de

(1) El EL4 está ubicado en Brennilis, en la Bretaña.

producción. El mineral, molido, es lavado con ácido nítrico. La solución nítrica, conteniendo al uranio y el torio, junto con las impurezas, sufre sucesivas extracciones selectivas con TBP en baterías de "mezcladores-de cantadores". De esa manera, regulando las condiciones, se separa primero el uranio y luego el torio. El primero continúa la línea de producción de U metal o de UO_2 mientras que el torio, reextraído en forma de nitrato, continúa el proceso de evaporación-concentración-cristalización, finalizando como Nitrato de Torio de alto grado de pureza.

2.3: EDIFICIO DEL LABORATORIO.

Entre los diversos cuerpos de edificación del Centro, hay uno destinado a las oficinas de la dirección, del personal técnico superior, y de los diferentes laboratorios. Consta de 3 plantas: la planta baja la ocupan las oficinas antedichas, y las 2 superiores los laboratorios y la biblioteca.

En el 1er. piso se encuentran la biblioteca y los laboratorios de Espectrografía y de Medidas Físicas.

En el 2º piso, los laboratorios químicos y la oficina del Jefe de la Sección.

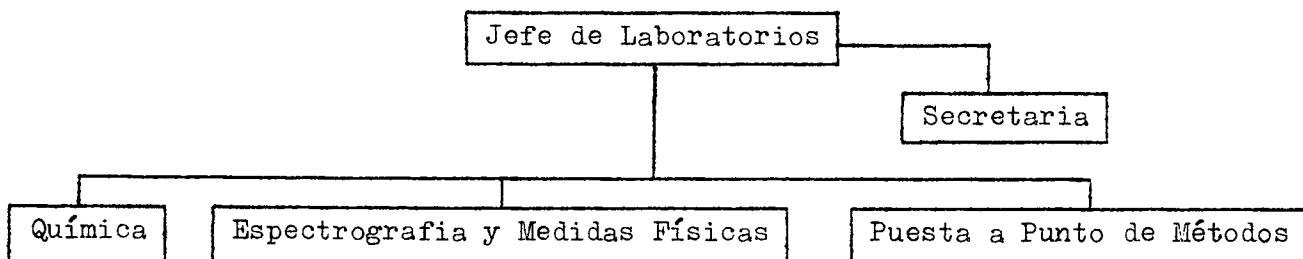
La gran amplitud de los distintos laboratorios, la buena distribución de las diferentes secciones, las buenas condiciones de iluminación y ventilación, se ponen inmediatamente de manifiesto. Indudablemente se cuenta con las comodidades necesarias para la intensa actividad analítica que allí se desarrolla.

Una descripción detallada de los diferentes laboratorios se hará cuando se describan las distintas secciones.

2.4: ORGANIZACION DEL LABORATORIO.

2.4.1: PERSONAL.

Trabajan alrededor de 30 personas distribuidas en 3 secciones que abarca el siguiente organigrama:



En la sección "Química" trabajan:

7 Técnicos
4 Ayudantes técnicos
3 Muestreadores
1 Obrero de limpieza.

En "Espectrografía y Medidas Físicas" lo hacen:

3 Técnicos
4 Ayudantes técnicos
1 Ayudante de laboratorio.

En "Puesta a Punto de Métodos":

2 Técnicos.

La Jefa del laboratorio, con el cargo de "Jefe de Sección" es Mlle. Monique Bliu, que posee el título de Ingeniero.

Los tres encargados de las secciones en que se divide el laboratorio son:

Química: M. Jean Graff
Espectrografía y Medidas Físicas: M. Jacques Nicolas
Puesta a punto de Métodos: M. J. Carpentier.

Todos tienen estudios universitarios.

Los "Técnicos" tienen estudios secundarios completos (baccalauréat).

Los "Ayudantes Técnicos" sólo el ciclo básico de los estudios secundarios (1a. parte del baccalauréat).

Los "Ayudantes de laboratorio": estudios primarios.

2.4.2: HORARIOS, TURNOS, CONTROL.

El personal trabaja, sin excepción, 45 horas semanales: 9 horas diarias, de lunes a viernes. En los 3 laboratorios se cumple el siguiente horario: 8 a 12 y 13,30 a 18,30, de lunes a viernes. La mayoría va a almorzar a su domicilio (casi todos habitan Ballancont, próximo al Centro), el resto lo hace en la cantina.

Aún cuando la planta trabaja, en su mayor parte, 3 turnos, el horario que efectúa el laboratorio, brindando una atención integral entre 8 y 18,30, asegura un apoyo analítico suficiente. Ello se asegura completamente en la presencia de 4 "químicos de turno" (chimistes de poste), pertenecientes a la sección química, que cumplen el mismo horario que el personal de las plantas de producción, que es el siguiente:

Turno mañana: 5 a 14
" tarde: 13 a 22
" noche: 21 a 6

Van rotando de la siguiente manera:

	Turno <u>Mañana</u>	Turno <u>Tarde</u>	Turno <u>Noche</u>
Semana 1	A	B	C
Semana 2	B	C	A
Semana 3	C	A	B

Estos turnos de los "Chimestes de Poste" incluyen sábados y domingos. Go
zan, lógicamente, de descansos semanales. Por el hecho de realizar este hora
rio, incómodo en relación al que cumple el resto del personal del laboratorio,
reciben un interesante complemento de sueldo (alrededor del 25% del sueldo bá
sico).

Por otra parte, en los 2 meses de nuestra permanencia en el Centro, hemos podido comprobar que aún los días sábados siempre hay actividad, dado que se permite al personal concurrir a completar sus 45 horas semanales en los casos en que por razones especiales no las ha hecho de lunes a viernes.

Los "Chimestes de Poste", aún cuando dependen del Encargado de la Sección Química, desarrollan principalmente su actividad en las plantas de producción. Allí cuentan con las comodidades necesarias para hacer algunos controles analíticos.

Diariamente el Jefe de Laboratorio remite a la Sección Personal una planilla con las novedades del día.

El siguiente es un modelo de la misma:

[illegible]

Referencias:

- (1) Nombre del empleado
- (2) Número de horas normales trabajadas (ejemplo: 9)
- (3) " " " extras " (" : $1\frac{1}{2}$)
- (4) Hay, dentro de un mismo laboratorio, personas que realizan una tarea analítica que se considera insalubre (por ejemplo métodos en que se trabaja con cianuro). En esos casos se aplica un índice variable de acuerdo al grado de peligrosidad (según el criterio del Jefe). Por ejemplo: 2, 3, 4, etc. cada unidad se paga 0,40 F la hora.
- (5) Normalmente no se paga la comida, pero a veces, de acuerdo al turno que se hace (noche, o algunos feriados) en los casos de los "Chimistes de Poste", sobre todo, sí se hace. En esos casos corresponde una remuneración extra de 4 F por comida.
- (6) El turno de noche se paga más. Tiene una extra de 3,33 F.
- (7) En los casos en que un empleado tenga que trabajar un domingo o feriado (caso normal para los Chimistes de Poste) se les da una asignación extra por transporte.
- (8), (9), (10) y (11) Casos de ausencias justificadas.

2.4.3: RESULTADOS DE ANALISIS - BOLETAS.

Las muestras para análisis llegan directamente a los laboratorios correspondientes (químico o espectrográfico) de las plantas de producción. Si es necesario su muestreo (caso de concentrados magnésicos o de mineral uranothoria nita, por ejemplo) pasan por el cuarto de muestreo, dependiente del encargado de laboratorio químico.

Cada muestra viene acompañada de 4 boletas, iguales, pero de diferente color. Cada una destinada a un responsable diferente:

Boleta amarilla: Para el archivo del laboratorio

" azul: " " " " Ing. de fabricación

" blanca: " " " " 2° Ing. de fabricación

" rosada: " " " " capataz

Al laboratorio químico llegan varios tipos de boletas diferentes.

Este modelo de boletín es el utilizado para análisis en general; por ejemplo: Nitrato de uranilo, concentrados magnésicos, muestras de la planta de solventes, fluoruro de magnesio, nitrato de torio, UO_3 , etc.

Otro tipo de boletín, utilizado exclusivamente para las muestras de UF4 es el siguiente:

[illegible]

Con respecto a los informes de los análisis de UF_4 cabe hacer la siguiente aclaración:

Al laboratorio llegan dos tipos de muestras de UF_4 : las denominadas "Broyé" (molido), que son las que continúan en Le Bouchet la línea de U metálico, y las correspondientes a las partidas que se envían a la fábrica de Pierrelatte. A las primeras se les determina UO_2 , UO_2F_2 y granulometría, siendo informadas en el 1er. tipo de boletas. A las segundas se les determina UO_2 , UO_2F_2 e impurezas (no se les hace granulometría), y son informadas en las boletas especiales para UF_4 .

Los siguientes son modelos de boletines utilizados en análisis de aguas residuales y demineralizada:

C. E. A. Centro Le Bouchet					<u>CONTROL DE AGUAS RESIDUALES</u>				
Análisis diario del				N°					
Toma de muestra	pH			U / l.					
	Turno 1	Turno 2	Turno 3						
1 Purga Botellas									
2 Purga Botella 9									
3 Retorno purgas calefacción									
4 Agua alimentación									
5 Nivel caldera									
6 Fosa de extracción									
7 Dique decantación B									
8 Dique "Patte d'Oie"									
9 Agua Arroyo									
10									
Observaciones:									
Firma:									
.....									
.....									

C. E. A. Centro Le Bouchet		<u>BOLETIN DE ANALISIS</u>		N°
<u>A G U A D E M I N E R A L I Z A D A</u>				
Agua bruta	ASPECTO	TEMPERATURA	Si Mg/l	
EN SERVICIO		AGUA TRATADA		Si Mg/l
Cadena aniones N° cationes	 m ³			
Lecho mezclado N°	 m ³ acumuladas			
Observaciones sobre la marcha de la es tación				
Muestra tomada por:		Remitida el: Hora:		
Servicio:		Firma del Jefe Laboratorio:		
Fecha: Hora:				

El siguiente es un modelo de boletín utilizado por el Atelier de Recupera
ción:

C.E.A D.P.B. S. F. U.	RECUPERACION EFLUENTES - RESIDUOS - ESCORIAS		Fecha:		
RESULTADOS DE ANALISIS					
F ₂ Ca ó F ₂ Mg		Lixiviados Uraníferos			
U:		Naturaleza	Volumen		Ug/l
Fe:		Lixiv. de esco rrias			
Si		Efluentes:			
Ca(OH) ₂					
N ₂ nítrico					
U R A N A T O S	Nº	Peso	Humedad	U% s/seco	Peso U
.....					
.....					
.....					
O B S E R V A C I O N E S					
.....					
.....					
.....					
Firma del Jefe de Planta:			Firma del Jefe de Laboratorio:		
.....					

Los siguientes son modelos de boletines utilizados en el laboratorio de Espectrografía:

C. E. A. Centro Le Bouchet		BOLETIN DE ANALISIS DE URANIO METALICO		Servicio: Planta:		N° N° de Imputación:						
Tipo de Billetes:		Fecha de recepción en Laboratorio: Observaciones:		Hora:								
Números	Impurezas en ppm:											
	Al	B	C	Cr	Cu	Fe	Mg	Mn	Ni	Si		
Fecha:		Hora:		Firma del Jefe de Laboratorio								

C. E. A. Centro Le Bouchet		<u>DENSITOMETRIA</u>		Film N°	
Fecha:		Referencias del análisis:			
MUESTRA:	Stand.	Elemento:	Elemento:	Elemento:	Elemento:
	Int.	Lect.Rap.Ten.	Lec.Rap.Ten.	Lec.Rap.Ten.	Lect.Rap.Ten.
Firma del Jefe de Laboratorio					

C. E. A. Centro Le Bouohet										ANALISIS ESPECTROGRAFICO										Film N°: Marca: Tipo: Revelado:			
Fecha:										Designación del Analisis													
CHASIS	MUESTRA	REGULACION ESPECTRO			REGULACION EXCITACION				ELECTRODO		REGISTRO			OBSERVACIONES									
		Ranura	Alt. Pose	Diafrag ma	Cap.	Self.	Volt.	Amp.	For- ma	Dist	Fl.	Pose	Cant										
1																							
2																							
3																							
4																							
5																							
6																							
7																							
8																							
9																							
10																							
														Firma Jefe Laboratorio:									

2.4.4: INFORMES MENSUALES - NUMERO DE ANALISIS - COSTOS.

Mensualmente el Jefe de Laboratorio eleva a la Dirección un resumen de las actividades desarrolladas por su Sección. En el mismo se detalla el número de análisis realizados y el destino de cada uno (Atelier de Uranio, Atelier de Torio, Servicios Técnicos, etc.).

El siguiente es un modelo de este boletín:

C. E. A. Centro Le Bouchet Laboratorio		Balance del mes de:	
Servicio que solicita (1)	Nº de Muestras (2)	Nº de Resultados (3)	Nº de Determinac (4)
Firma Jefe Laboratorio:			

Referencias:

- (1) Por ejemplo: Atelier de Uranio, G.A.F. (Grupo Administrativo y Financiero) -G.P.R. (Grupo Protección contra las Radiaciones), Servicios Técnicos, etc.
- (2) Número de muestras llegadas a laboratorio.
- (3) Número de resultados obtenidos: en esta columna se hace constar el número total de análisis, incluyendo duplicados, triplicados, etc, para cada determinación.
- (4) Para el caso en que para una muestra se realice más de una determinación.

A continuación transcribimos, a manera de información, el balance correspondiente al mes de Enero 1967:

Nº total de muestras (Columna 2) = 1.600
 " " " resultados (" 3) = 5.100
 " " " determinac.(" 4) = 3.100

Otro informe mensual, elevado a la Dirección del Centro, es el correspondiente a Costos de análisis.

Para determinarlo se han establecido diferentes coeficientes de acuerdo al tipo de análisis. Esos valores se multiplican por un módulo cuyo valor se fija periódicamente en base a los diferentes factores que tienen incidencia.

Los siguientes son los valores fijados para cada coeficiente:

Coeficiente N°	D e t e r m i n a c i o n	Valor
1	Ph - Densidad - Acidez - Resistividad	1
2	Materias primas - Granulometría - H ₂ O Densidad - Colorimetría directa (sin separaciones).	5
3	U - Th - UO ₂ - UO ₂ F ₂ - F - Cl - HF - O/U - N nítrico - impurezas no nucleares (via química) - Superf.Especif. - Diám. Blaine - <u>In</u> suluble.	20
4	Mat.Orgánica - H ₂ O (Karl Fisher) - Impurezas en U metálico - Impurezas en Mg metálico - Impurezas corrientes - Impurezas en Nitrato de Torio y en UF ₄ de calidad corriente - Impurezas en T.Raras.	50
5	Agua demineralizada (espectrográfico)	100
6	Oxido de T. Raras (espectrográfico)	200

Aparte del balance total que se envía a la Dirección del Centro, se envían otros individuales a cada Servicio. Los siguientes son 2 modelos de los mismos (describimos el correspondiente al Servicio de fabricación de uranio, por ser el más completo, y uno a otra sección auxiliar).

C. E. A. Centro Le Bouchet Laboratorio		RESUMEN DE LA FACTURACION DE LOS ANALISIS REALIZADOS PARA EL SERVICIO DE FABRICACION DE URANIO (SFU).						Mes de:		
SECCIONES	COEFICIENTES						TOTAL DE UNIDADES DE OBRA	HORAS DE MUESTREO	HORAS DE QUIMICOS DE TURNOS	
	1	2	3	4	5	6				
PURIFICACION-DISOLUCION										
" -FUERA DE DISOLUCION										
MAGNESIOTERMIA-Elaboración										
" - DECAPADO										
RECUPERACION-DESECHOS VARIOS										
" - " UF ₄										
" -Efluentes										
" -Escorias Ca										
" - " Mg										
" -Tostación										
REDUCCION - FLUORURACION										
REDUCCION										
DENITRACION-GRANULACION										
T O T A L										
Visa Jefe Laboratorio: Visa Jefe Servicio SFU:										

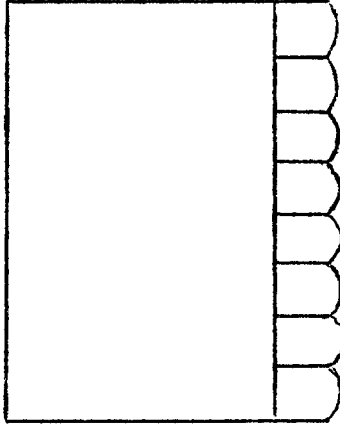
C. E. A. Centro Le Bouchet Laboratorio		RESUMEN DE LA FACTURACION DE LOS ANALISIS REALIZADOS PARA LA SECCION DE SERVICIOS TECNICOS.						Mes de:
	C O E F I C I E N T E S							
	1	2	3	4	5	6		
AGUA DEMINERALIZADA								
C A L D E R A								
Visa Jefe Laboratorio: Visa Jefe Servicios Técnicos.:								

Estos boletines individuales que se envían a cada Servicio, deben ser remitidos, una vez visados por el Jefe del Servicio correspondiente, a la oficina de contabilidad, antes del día 8 del mes siguiente al del boletín.

2.4.5: ARCHIVO DE BOLETINES.

Ya hemos dicho que diariamente, a primera hora de la mañana, los distintos Encargados de Sección, le hacen llegar al Jefe de Laboratorio los boletines con los resultados de los análisis efectuados en la jornada anterior. Estos son firmados por el Jefe quien los distribuye a los Servicios correspondientes mediante un sistema de correo interno (alrededor de las 9 de la mañana pasa un empleado encargado del reparto). Los boletines color amarillo son archivados en el Laboratorio; de esta tarea se encarga la Secretaria. El sistema es el siguiente:

Se tienen carpetas diferentes para cada Servicio. En ellas se archivan los boletines durante todo el mes, al cabo del cual se confeccionan los balances mensuales de los que ya hablamos. Estas carpetas (tamaño oficio) tienen una serie de "pestañas" con diferentes colores correspondientes a los distintos tipos de boletas.



Al cabo del mes, y una vez realizado el recuento para hacer los balances mensuales, las boletas son archivadas en biblioratos, por Servicio y por tipo de boletín.

Debemos destacar que la organización, en este sentido, nos ha parecido excelente.

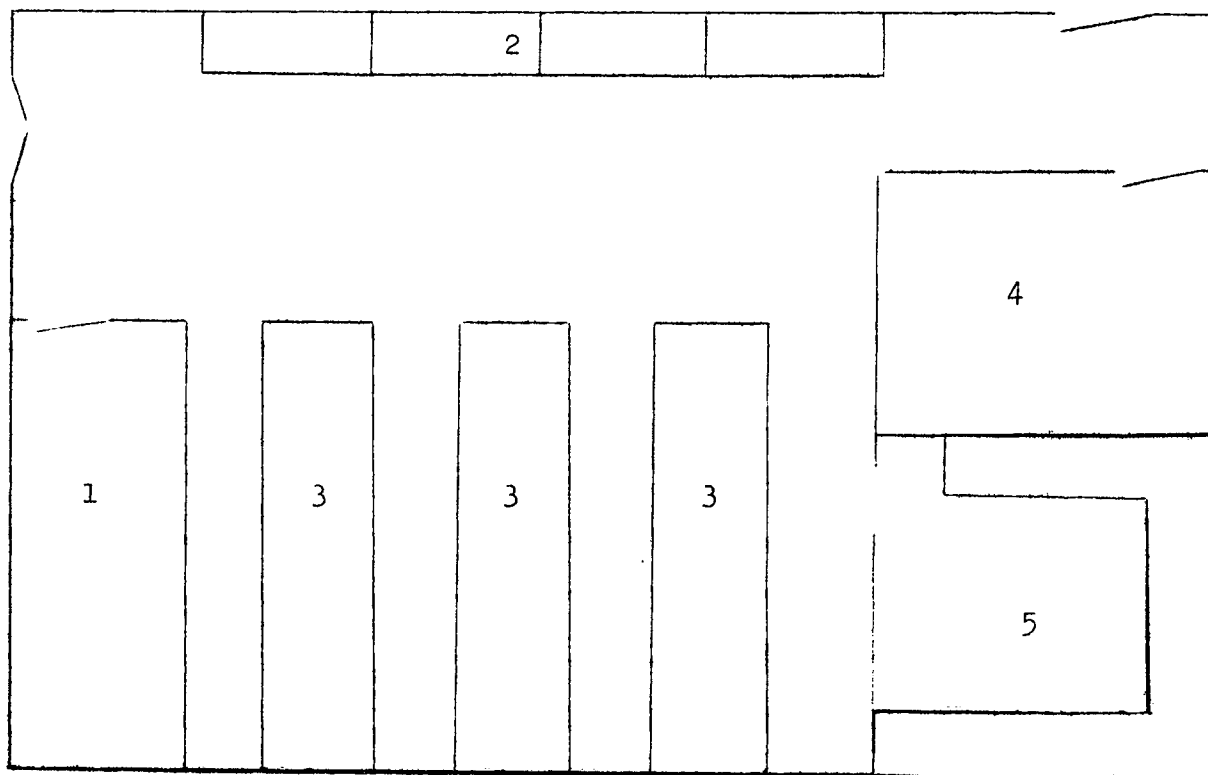
2.5: LABORATORIO QUIMICO.

Este laboratorio, junto con el de Espectrografía y Medidas Físicas, realiza todo el control analítico de los diferentes Servicios del Centro. Como ya hemos dicho cuenta con las comodidades necesarias para la intensa actividad que desarrolla, como así también con un número de personas que le permite llevar a cabo esa tarea con comodidad.

Existen equipos modernos en cantidad suficiente, que posibilitan encarar métodos analíticos rápidos y precisos.

2.5.1: LABORATORIOS: DISTRIBUCION, DIMENSIONES, ILUMINACION, ETC.

El laboratorio químico cuenta con 2 grandes laboratorios de 10 x 16 m con la siguiente distribución:



Escala: 1 cm = 1 m

Referencias:

- 1.- Oficina M. Graff (Encargado Sección Química)
- 2.- Campanas
- 3.- Mesas de trabajo
- 4.- Depósito
- 5.- Sala de balanzas y aparatos (Colorímetro, polarógrafo, etc.).

El anterior es el plano de uno de los laboratorios. Hay otro similar, con igual distribución, pero cabe destacar que la oficina es ocupada por M. Charpentier, Encargado de la Sección "Puesta a punto de métodos", que ocupa, con sus dos colaboradores, una de las mesas de trabajo.

Descripción de las mesas de trabajo:

Son de mampostería. Recubiertas por azulejos blancos. Tienen una gran canaleta en el medio que finaliza en una pileta grande ubicada en el extremo. Tienen gas, agua, vacío y aire comprimido, distribuidos en numerosos picos. Poseen una estantería simple, de madera y vidrios. En la parte inferior, también de madera, hay cajones grandes.

Descripción de las campanas:

Son de mampostería, recubiertas totalmente de azulejos blancos. Están divididas en 4 sectores de poco más de 2 metros cada uno, por separaciones de vidrio con marcos de madera. Existe un extractor para cada sector (estos extractores son muy silenciosos). En el interior hay una pileta, pequeña, para cada sector y poseen también gas, agua, vacío y aire comprimido que se mandan desde el exterior. Exteriormente hay puertas de madera y vidrio (personalmente no hemos visto que se utilizaran, en dos meses de trabajo, lo cual indica un buen tiraje por parte de los extractores).

Iluminación:

Es excelente. A todo lo largo de la gran pared (16 m) opuesta a la de las campanas, existen grandes ventanales que mantienen una gran claridad durante todo el día.

En el techo (cielorraso de madera terciada) hay 10 pares de tubos fluorescentes, que no hemos visto utilizar durante el día.

Datos varios:

- a) Prácticamente no hemos visto utilizar gas. Todo el trabajo se hace con planchas eléctricas.
- b) En un rincón del laboratorio existe una especie de embudo, construido en plástico, que, mediante un tubo, también en plástico, comunica con un recipiente que se encuentra en el exterior. Allí tiran los líquidos con uranio que van a recuperación. Un original sistema de nivel les permite comprobar cuando dicho recipiente está completo, directamente desde el mismo laboratorio.
- c) La mufla y el horno de pirohidrolisis se encuentran en la campana.
- d) En las salas de balanzas hay 4 balanzas analíticas Mettler (en cada laboratorio), y en las salas de trabajo cuentan con 2 más, también Mettler, para grandes pesadas.

2.5.2: MÉTODOS ANALÍTICOS.

La actividad de este laboratorio es intensa y muy variada. Trataremos de reseñar los diversos métodos analíticos que hemos visto utilizar señalando solamente las características fundamentales de los mismos (personalmente disponemos de las técnicas completas que pueden ser consultadas por el lector; su descripción detallada en este informe lo haría muy extenso).

Esta reseña de los métodos analíticos se hará siguiendo, en lo posible, el orden de la línea de producción de U metálico.

a. Materias primas.

a.1: Solución de Nitrato de Uranilo:

Era, en los momentos de nuestro trabajo la principal materia prima de Le Bouchet. La muestra "oficial" llega por correo, en envases de polietileno (conteniendo aproximadamente 50 ml de solución) proveniente de las fábricas de Gueugnon o de Forez (1). Además se analizan muestras de los tanques que arriban al Centro (a lo sumo cada 2 días, durante la época en que nosotros estuvimos); para ello se toman muestras proporcionales al peso de los tanques y se analizan por partidas (1 de cada 10 tanques provenientes de Gueugnon y 1 de cada 5 provenientes de Forez).

De las muestras "oficiales" se efectúan 3 análisis: Gueugnon, Le Bouchet y Fontenay aux Roses. Si los resultados concuerdan se toma la media aritmética como resultado definitivo. Para ello tiene que existir entre los resultados una diferencia máxima relativa de 0,4% (por ejemplo: 25,1 y 25,2%). Si la diferencia es mayor se intercambian los frascos y se rehacen los análisis. Si se mantiene la diferencia se toma una de las muestras que se mantienen en reserva. Primero la analiza Le Bouchet y luego Fontenay aux Roses. Si coinciden se toma el valor, si la diferencia supera la máxima relativa, se da a analizar a otro laboratorio (Grenoble, por ejemplo). Según se nos informó nunca se necesitó recurrir a este último análisis.

A las soluciones de Nitrato de Uranilo se le hacen las siguientes determinaciones:

- 1) pH
- 2) Uranio
- 3) Impurezas (espectrografía)

(1) Una descripción del muestreo del Nitrato de Uranilo se hará cuando hablemos de la Fábrica de Gueugnon (ver pág. 125).

1) pH:

Se determina potenciométricamente.

2) Uranio:

Las muestras "oficiales" son analizadas por cuadruplicado: 2 determinaciones volumétricas y 2 gravimétricas. Las muestras que se toman directamente de los tanques son analizadas sólo por duplicado.

A continuación describimos los métodos utilizados para la determinación de uranio en las soluciones de Nitrato de Uranilo.

I.- Volumétrico simple:

Es uno de los 2 métodos que se emplean para el resultado "oficial".

Se pesa la muestra, alrededor de 1,5 gramos, empleando una jeringa de polietileno. Se pasa a un vaso de precipitado. Allí se agrega ácido sulfúrico y se eliminan nitratos mediante 3 llevadas a humos blancos. Se diluye con agua y luego de agregar la cantidad adecuada de ácido clorhídrico se pasa por el reductor de plomo. Luego se titula, previo agregado de indicador y solución de sulfato férrico, con solución de sulfato cérico 0,1 N (previamente titulado con U_3O_8 patrón).

II.- Gravimétrico simple:

Es el segundo método utilizado para las muestras "oficiales". Las muestras de Nitrato se pesan como en el caso anterior, aunque esta vez alrededor de 3 gramos. Se pasan a ampollas de decantación de 125 ml que contienen ya TBP y solución de Nitrato de Amonio. Se agita para hacer la extracción de U que pasa a la faz orgánica superior. Se extrae la inferior, acuosa, que se pasa a otra ampolla conteniendo también TBP. Se extrae nuevamente. Luego de unir las 2 fases orgánicas en la primera ampolla se hace la reextracción de U con solución de acetato de amonio (3 veces). Esta capa acuosa, conteniendo ahora todo el U, se pasa a un vaso de precipitado. Allí se precipita el U con solución de amoníaco. El diuranato formado, luego de un período de coagulación de una hora es filtrado y lavado. Disuelven en el mismo filtro con ácido nítrico y reprecipitan con amoníaco. Filtran, lavan y calcinan en crisol de platino previamente tarado. Esta operación se realiza en mufla a $900^{\circ}C$ durante una hora.

Luego de pesado el U_3O_8 , es disuelto en el mismo crisol con ácido nítrico. Se filtra y lava y el pequeño precipitado que resta (generalmente restos de sílice) se filtra y calcina. Su peso es restado del peso anterior. La diferencia da el Uranio presente.

A continuación detallamos los resultados obtenidos en los análisis que realizamos a una muestra procedente de la Fábrica Gueugnon:

Volumétrico: 28,09 % y 28,11 %

Gravimétrico: 28,19 % y 28,21 %

(Los resultados expresados como U)

Aunque los anteriores son los 2 métodos utilizados actualmente en Le Bouchet, a continuación citaremos otros métodos también puestos a punto para hacer esta determinación.

III.- Resinas - Volumetría:

Corresponde al método CETAMA N° 91. Su principio es el siguiente: la muestra, pesada con jeringa, es colocada en vasos de 200 ml altos. El uranio es separado de las posibles impurezas fijándolo sobre resina aniónica (Dowex 2). Luego de su reextracción mediante ácido clorhídrico 1,2 N (en un tiempo no inferior a 2 horas), es reducido en columna de plomo y finalmente titulado con dicromato 0,05 N.

IV.- Potenciometría:

El método se basa en una reducción del U^{6+} a U^{4+} en presencia de sal de Mohr (sulfato ferroso amónico), en medio fosfórico y en caliente, trabajando en un ambiente reductor.

Utilizando para el caso un potenciógrafo Metrohm modelo E 336 A, realizando la titulación en una bureta automática Metrohm, de 20 ml modelo E 436.

La muestra, pesada con jeringa, es atacada con 10 ml de ácido perclórico llevándola a humos hasta reducir su volumen a 2 ó 3 ml (no más, para evitar que al enfriar se seque). Una vez fría se le adicionan 60 ml de ácido fosfórico, se instala en el aparato, se calienta y agita (agitado magnético). Disuelto todo el uranio, y manteniendo la agitación y la temperatura algo debajo del punto de ebullición, se titula. La titulación finaliza cuando en el registro que nos da el potenciógrafo aparece un pico en la curva.

Por este rápido método (no más de media hora en total) obtuvimos para un nitrato de uranilo de Gueugnon los siguientes resultados:

U = 26,02 % y 25,99 %

Como valor "oficial" se había obtenido 25,93 %.

La determinación potenciométrica del U^{6+} en medio fosfórico concentrado, por la sal de Mohr, puede ser realizada en cualquier muestra uranífera en

presencia de los elementos siguientes:

V⁵ - Mn⁷ - Co⁶ - Co³ - Mg² - Ta⁵ - Nb⁵ - Bi³ - Bi⁵ - W⁵ - Fe³ - ClO₄

Los elementos que son titulados simultáneamente con el U⁶ son:

V⁴ - Mo⁶ - Se⁴ - Hg¹

Ventajas del método:

- a) Rapidez
- b) Reproducibilidad
- c) Precisión (0,15 % relativa)

V.- Método de Davies y Gray (Volumetría):

El U⁶ es reducido a U⁴ por un exceso de Fe² en medio fosfórico concentrado y en presencia de ácido sulfámico. El exceso de Fe² es oxidado por el ácido nítrico en presencia de Mo⁶ como catalizador. Luego de la adición de ácido sulfúrico y de la dilución en agua, el U⁴ es titulado con una solución de dicromato en presencia de difenilaminesulfanato de bario como indicador.

Este método no es utilizado normalmente por la sección química para el control analítico, pero su bondad se ha demostrado al ser ensayado por la Sección "Puesta a Punto de Métodos".

NOTA: De los 5 métodos señalados vemos que se han adoptado como "oficiales" los dos primeros. Llamará la atención que uno de ellos, el primero, es una de terminación volumétrica directa, sin separación de otros elementos. Ello se ha adoptado considerando que los nitratos que arriban procedentes de Gueugnon o Forez contienen muy pocas impurezas (0,01 a 0,02 %).

Por otra parte, cualquier anormalidad en este aspecto sería inmediatamente puesta de manifiesto por el análisis espectrográfico de impurezas que se efectúa simultáneamente.

a.2: Concentrados magnésicos:

En la época en que nos encontramos trabajando se recibían del Centro de Cadarache unos concentrados magnésicos provenientes de procesos de recuperación de uranio. Los concentrados magnésicos producidos por las fábricas de Bessines y L'Ecarpiere no se recibían en Le Bouchet.

Aunque el producto llega ya bastante seco, para su análisis se trabaja sobre muestra secada a 130 - 140°C. Las determinaciones efectuadas son:

- 1) Uranio
- 2) Impurezas

Las determinaciones de impurezas se efectúan espectrográficamente.

El porcentaje de uranio se obtiene por cualquiera de los dos métodos siguientes:

I.- Resinas - Volumetría:

Es el método que hemos citado anteriormente, al hablar de Nitrato de Uranilo (Método III). Corresponde a la técnica CETAMA N° 91.

II.- Método Mallinckrodt:

Este método, puesto a punto por la fábrica norteamericana de ese nombre, es considerado en este Centro como el más preciso para este tipo de productos. De todos modos, es sumamente largo y se prefiere utilizar el anterrior. Citaremos su principio:

La muestra se disuelve en una mezcla de ácido H_2SO_4 , HNO_3 y HCl . El Si es volatilizado al estado de tetrafluoruro. El Sn destilado como tetracloruro.

El Ti se compleja con agua oxigenada. Los iones interferentes restantes son complejados por el EDTA.

En esas condiciones el U se precipita como fosfato de uranilo y amonio.

Ese precipitado es disuelto, y el U^6 se reduce en columna de plomo a U^4 . Luego es titulado mediante solución de sulfato cérico utilizando ferroína como indicador.

El estudio de las interferencias muestra que:

	25	mg	de	Sb^3
	50	"	"	As^5
	25	"	"	Bi^3
	25	"	"	Cr^3
	50	"	"	Co^2
	100	"	"	Cu^2
	100	"	"	Fe^3
	25	"	"	Mg^2
	50	"	"	Mo^6
	50	"	"	Ni^2
	5	"	"	Nb^5
	10	"	del conjunto de las Tierras Raras	
	25	"	de	Sn^4
	10	"	"	Ti^4
	50	"	"	W^6
y	50	"	"	V^5

no interfieren en este método. Solamente el Cr^6 interfiere algo (alrededor de 0,1 % en valor relativo) en un contenido de 50 mg.

a.3: Uranothorianita:

Ya hemos dicho que entre las materias primas con que cuenta Le Bouchet se encuentra este mineral de uranio y thorio procedente de Madagascar. Aunque su recepción va disminuyendo, durante nuestra estadía en ese Centro presenciamos la llegada de una partida, su muestreo y análisis.

El mineral llega al laboratorio convenientemente cuarteado y homogeneizado. Señalamos la importancia del muestreo debido a que es un mineral que contiene término medio 50 % de Th y 20 % de U. El mismo laboratorio se encarga de este muestreo y lo efectúa en un atelier especial (ver más adelante, pág. 98).

Se efectúan las siguientes determinaciones:

- 1) Uranio
- 2) Thorio

Las dos determinaciones se efectúan en el mismo análisis.

Existen dos métodos que se aplican indistintamente.

I.- Extracción TBP - Precipitación oxálica - Gravimetría:

La muestra (0,5 g) es atacada con agua regia. Se lleva a sequedad. Se toma con ácido nítrico 2,5 N y se hace una separación con TBP (al 50 % en white spirit). De este modo se separan el U y el Th de las impurezas que permanecen en la faz acuosa. Para que la separación del U + Th de las tierras raras sea buena es fundamental hacer un agregado de una buena cantidad de nitrato de amonio.

La reextracción de U + Th se hace con $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 20 %. Luego se acidifica con HNO_3 y se lleva a sequedad.

Se toma con HNO_3 0,5 N y se precipita el Th como oxalato mediante el agregado de 2 g de ácido oxálico. Se filtra y separa. Siempre quedan vestigios de tierras raras que no se separaron de TBP y que ahora precipitan junto con el Th, pero no se las tiene en cuenta. El precipitado se calcina y se pesa como ThO_2 .

Al filtrado conteniendo el U se le agrega HNO_3 fumante para destruir el exceso de ácido oxálico y se lleva a seco. Se toma con 10 ml de HNO_3 concentrado se diluye con agua y se precipita el diuranato de amonio con amoníaco. Se filtra, lava y calcina a U_3O_8 .

II.- Resinas - Gravimetria:

La materia es atacada con agua regia. Se lleva a sequedad. Se toma con 10 ml HCl 6 N y 90 ml de butanol. Se pasa sobre la resina (Dowex 1x8) previamente tratada con la misma mezcla (90 % u-butanol + 10 % HCl 6 N). De esta manera se fijan U + Th. Enseguida se eluye el Th con una mezcla de 90% de Metanol + 10 % de HCl 6 N y finalmente el U con HCl 1 N.

Ambos se determinan gravimétricamente.

a.4: Productos de recuperación:

Existe en el Centro un atelier destinado especialmente a la recuperación de productos uraníferos, que, en relativa importancia quedan como desechos de fabricación. Allí son transformados en U_3O_8 que finalmente es disuelto en ácido nítrico y comienza nuevamente el proceso. Estas muestras de nitratos de uranilo son las que llegan al laboratorio para su control, pero esta vez son analizadas siguiendo un método que incluye la separación de impurezas, no el I o el II que describimos en la sección "a.1: Nitratos de Uranilo" ya que en esta oportunidad se descuenta la presencia de elementos extraños.

b. Muestras del Atelier de Extracción por Solventes:

Al laboratorio llegan muestras acuosas y orgánicas.

Acuosos:

- Acuosos Cargados ("Jus-forts") = Solución rica de Nitrato de Uranilo, disolución de Concentrados magnésicos, Solución provenientes del atelier de uranothorianita.
- Acuosos Cargados de Escorias ("Jus de scories") = Solución de disolución nítrica de las escorias.
- Acuoso de lavado ("Solution lavage") = Producto del lavado del orgánico cargado.
- Acuoso Esteril ("Pied de colonnes") = Acuoso al cual se le extrajo el uranio.
- Solución de Reextracción ("Solvent reextrait") = Solución nítrica, cargada en uranio, producto de la reextracción.

Orgánicos:

- Orgánico Cargado ("Solvent Riche") = Faz orgánica, cargada en U, producto de la extracción.
- Orgánico Lavado ("Solvent Riche Lavé") = Orgánico rico lavado con la solución nítrica.
- Orgánico Descargado ("Solvent appauvri") = Orgánico luego de la reextracción.
- Orgánico Regenerado ("Solvent régénéré") = Es el Orgánico reextraído que se ha lavado dos veces: la primera, Na_2CO_3 y la segunda con HNO_3 .

b.1: Muestras acuosas:

Se les determina:

- 1) Uranio
- 2) Acidez libre
- 3) Densidad
- 4) Impurezas (Solamente se determina a las muestras de solución de Reextracción. Se hace por espectrografía).
- 5) Trazas de TBP.

1) Determinación de Uranio:

Emplean dos métodos: colorimetría con Divenzoilmetano (DBM) y gravimetría como U_3O_8 . El primero lo emplean con muestras conteniendo hasta 10 a 12 g por litro. Si son más ricas hacen gravimetría.

El método colorimétrico es el siguiente (Método CETAMA N° 39):

La muestra se lleva a seco en plancha eléctrica. Se toma con HNO_3 0,5 N y se lleva, con ese mismo ácido, a un volumen tal que nos de entre 3 y 160 μg de U/ml.

La solución se pasa al aparato de extracción donde se le agregan la cantidad suficiente de nitrato de aluminio para que sature la solución. Luego se agregan 20 ml de acetato de Etilo y se comienza a agitar (3 a 5 minutos) (1)

-
- (1) En los análisis de rutina se emplea el sistema que muestra la figura, (Ver pág. sig.). En los análisis de gran precisión no usan ese tipo de agitación, sino ampollas de tapón esmerilado, con lo que evitan posibles proyecciones o evaporación.



Motor eléctrico

Varilla agitadora
de vidrio

Ampolla de extracción
(175 mm alto x 40 mm
de ancho)

Se dejan separar las fases. De la orgánica (superior) se toman 5 ml (o menos si se sospecha, por el color, que sea muy rica) que se pasan a un matraz aforado de 25 ml.

Allí se enrasa con la solución de DBM, que está preparada así:

1 g de DBM disuelto en 500 ml de Piridina
agregar::

12,5 g de EDTA disuelto en 200 ml de agua

10,9 g de $Mg(NO_3)_2$ " " " " " "

Completar a 1.000 ml con agua.

Simultáneamente se hacen un blanco y dos testigos. La lectura en el espectrofotómetro a 415 mμ empleando como referencia acetato de etilo puro.

El método gravimétrico es el descrito en la determinación de Nitrato de Uranilo, a.l.II (pág. 26) = TBP - gravimetría. Se lo utiliza principalmente en las muestras de solución de reextracción.

Las muestras de Acuosos Estériles (pied de colonnes) se determinan por DBM. No hacen fluorimetría. En este sentido no tienen mayores problemas ya que el límite de tolerancia de la Planta es de hasta 50 ppm. (Personalmente hemos visto determinar 17 ppm sin mayores inconvenientes).

2) Acidez libre:

La determinación de acidez libre (nitríca) se realiza así: Se coloca un vaso de 250 ml con 50 ml de agua sobre un agitado magnético. Se agregan 3 - 4 g de exalato de Sodio (depende de la concentración en U. En solucion

nes muy ricas puede llegar a 15 g). Se inicia la agitación. Entonces se agrega la muestra (generalmente 5 ml). Luego de agregar 3 - 4 gotas del indicador (Partes iguales de Rojo de Metilo 0,2 % en alcohol y de Azul de Metileno 0,1 % en agua) se titula con NaOH 0,5 N hasta viraje del violeta al verde.

3) Densidad:

Método convencional, con densímetro

4) Impurezas:

Como ya señalamos se determinan sólo en las muestras de Solución de Reextracción (nuestro "Eluyente Cargado"), espectrográficamente.

5) Determinación de trazas de TBP:

Esta determinación puede efectuarse, eventualmente, en muestras de Solución de Reextracción.

El método se basa en la determinación de fósforo (se considera que todo el P presente proviene del TBP). El principio es éste: El TBP es extraído por el CCl_4 y en el extracto, evaporado y mineralizado, se determina el P colorimétricamente. Previamente se los oxida, de P^3 a P^5 . Se forma el complejo fosfomolibdico que se extrae por acetato de butilo. Se lee a 350 mμ.

Se aplica para tenores comprendidos entre 2 y 100 ppm de P.

En una determinación que efectuamos personalmente encontramos 26 ppm.

Como alternativa tenemos el método siguiente:

Determinación colorimétrica indirecta de TBP: Es un método aplicado a tenores comprendidos entre 5 y 500 ppm. Se basa en la extracción del TBP por el dodecanol; formación del complejo $\frac{\text{TBP}}{\text{U}} = 2$ con una solución saturada de nitrato de uranilo. El uranio "acarreado" es dosado colorimétricamente con DBM directamente en la fase solvente.

Empleando este método obtuvimos, para la misma muestra que utilizamos con el método anterior, 27 ppm.

b.2: Muestras orgánicas:

Se les determina:

- 1) Uranio
- 2) Acidez libre
- 3) Concentración de TBP

1) Determinación de uranio:

Como sucede con las muestras acuosas, se utilizan 2 métodos: colorimetría con DBM y gravimetría como U_3O_8 .

Método colorimétrico:

Se lo utiliza con las muestras de Orgánico Descargado (Solvent appauvri) y Orgánico Regenerado (Solvent régénéré).

Se procede así:

En ampolla de 125 ml se colocan 5 ml de TBP limpio (Solvent S^{40}) y 5 ml de la muestra. Se agita. Se agregan 10 ml de solución saturada de Nitrato de Amonio. Se agita y dejan separar las fases. Se separa la fase acuosa inferior.

Se reextrae 3 veces con porciones de 10 ml exactos de Na_2CO_3 recibiendo en matraz aforado de 50. Enrazar con agua.

Se toma una alícuota de 5 ml que se pasa a un matraz de 25. Se agrega 1 ml de ácido tartárico 50 % y se completa con el reactivo de DBM (es diferente al usado para soluciones acuosas: 1 g DBM + 6,25 EDTA en 250 ml de piridina; se completa a 500 ml). Se lee a 415 mμ.

Método gravimétrico:

Se lo utiliza con muestras de Orgánico Cargado ("Solvent Riche") y Orgánico Lavado ("Solvent Riche Lavé").

A la muestra se le hace una doble extracción con acetato de amonio al 20 %. Una vez extraída la fracción acuosa conteniendo el uranio, se precipita con amoníaco. El diuranato de amonio formado se calcina a U_3O_8 .

2) Acidez libre:

Se utiliza un interesante método que permite determinar pequeñas cantidades de ácido nítrico que puede contener la muestra.

El método se basa en el empleo de la acridina, base débil que forma un precipitado amarillo cristalino con los ácidos minerales.

Se utiliza el reactivo en solución 0,06 M en CCl_4 .

En un vaso de 250 ml se colocan 5 ml de la muestra. Se agregan 100 ml de CCl_4 . Se agita y se agrega un exceso del reactivo.

El precipitado formado se filtra por un crisol filtrante tipo G4, se lava y seca a $90^\circ C$ durante 1 hora.

La composición del precipitado es:



El alto peso molecular del reactivo permite determinar gravimétricamente cantidades pequeñas. En el caso en que trabajamos personalmente, la muestra se diluyó previamente 5 veces (5 ml llevados a 100 y de allí se tomaron 20 ml). El precipitado formado fue de 0,0178 g o sea que para la muestra total: $0,0178 \times 5 = 0,089 \text{ g}$.

$$0,089 \text{ g} \quad \quad 5 \text{ ml}$$

$$17,800 \text{ g} \quad \quad 1.000 \text{ ml}$$

$$\frac{17,8}{242} = 0,073 \text{ N}$$

Existe aún la posibilidad de determinar con gran precisión cantidades mucho menores. Para ello, el precipitado que se forma, que sería difícil de determinar por pesada por ser pequeño, se disuelve en HCl. El color amarillo que se forma en esas condiciones es directamente proporcional a la acidez presente.

3) Concentración de TBP.

El TBP da con el HNO_3 un complejo que depende de la concentración de este ácido. La acidez del solvente es, por idénticas condiciones, directamente proporcional a la concentración de TBP del solvente.

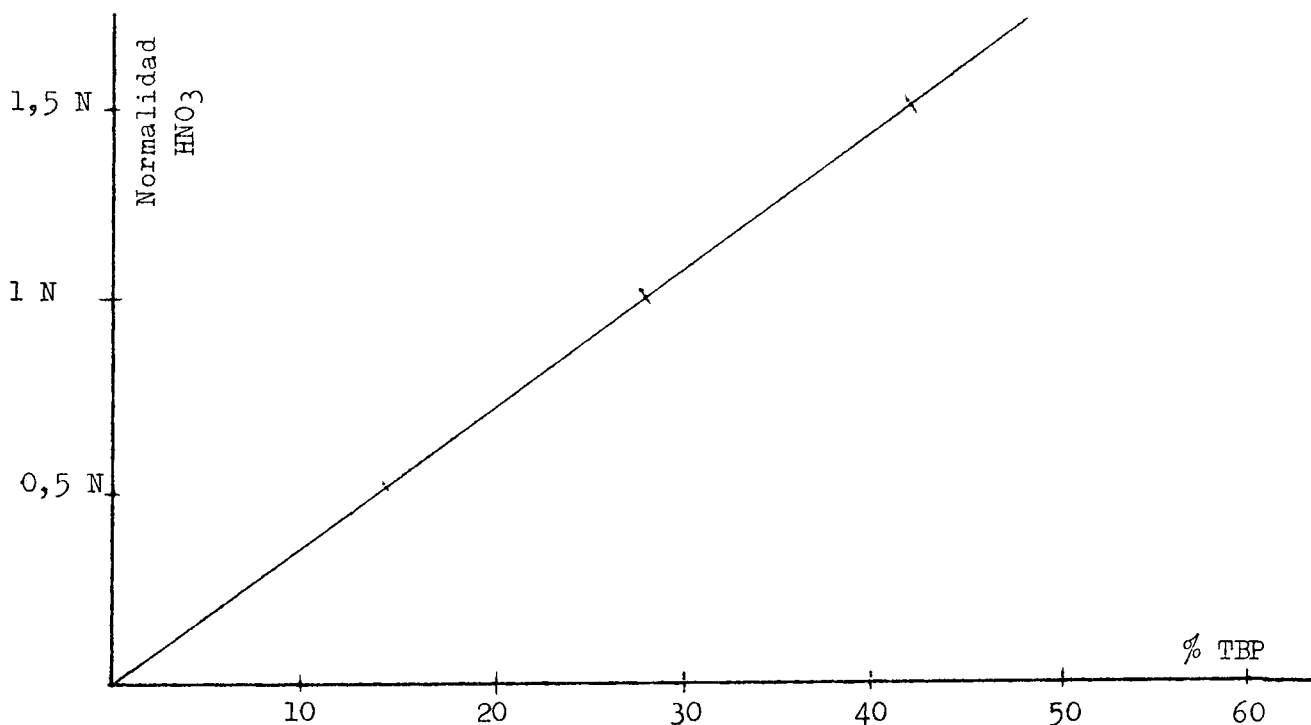
Es suficiente pues determinar la acidez y referirla a una curva standard para obtener la concentración en TBP.

Las mezclas de TBP - dodecanol son previamente tratadas con agua y luego con carbonato de sodio para extraerles el uranio presente.

Entonces se toma una muestra que se agita varios minutos con HNO_3 8 N. Esta extracción se hace 3 veces.

Luego de la tercera se pasa la muestra a un vaso, se diluye con agua y, mientras se agita vigorosamente con un agitador magnético, se titula con NaOH 0,5 N en presencia de fenolftaleína.

Luego de deducida la acidez del solvente, se obtiene el porcentaje de TBP en base a la acidez determinada. Cuando hicimos nuestras determinaciones ésta fue la curva obtenida



c. Muestras de la precipitación amoniacal y calcinación a UO_3 .

Siempre dentro del Atelier de purificación, y continuando la línea de producción, vemos que las soluciones nítricas de uranio, debidamente purificadas, son tratadas con solución de amoníaco que precipita el diuranato de amonio. Este diuranato es secado posteriormente a 400° obteniéndose así el UO_3 . Tenemos pues 2 muestras diferentes:

c.1: Diuranato de amonio:

Actualmente no se realiza ningún tipo de control. Se considera que la purificación que se realiza en el atelier de solventes es completa. Cuando se puso el método a punto y se estudiaron las condiciones de precipitación, se realizaron numerosos ensayos, sobre todo de decantación, tipo de precipitado, etc.

c.2: Trióxido de Uranio (UO_3):

Se le efectúan las siguientes determinaciones:

- 1) Uranio
- 2) Densidad después de molido
- 3) Insoluble en HCl
- 4) Humedad

- 5) Superficie específica (lo efectúa el laboratorio de Espectrografía y Medidas Físicas.
- 6) Impurezas (idem)

1) Uranio:

Como se descuenta que el producto viene prácticamente sin impurezas, se determina gravimétricamente, por pesada directa, calcinando en crisol de platino o de cuarzo. Trabajan con 10 g de muestra en mufla a 850°C.

2) Densidad después de molido:

La muestra, que llega al laboratorio en cajas de plástico de 12 cm Ø por 3 cm de alto, pasa directamente a la sala de muestreo donde se muele en un molino especial.(1)

Enseguida se coloca una cierta cantidad en una especie de probeta (de unos 100 ml) graduada. Allí se pesa, conociéndose previamente la tara. Se coloca la "probeta" en un aparato donde el producto es aplastado mediante un continuo golpeteo. Para los productos pulverulentos, como este caso, utilizan 1.200 golpes. En casos de productos granulares (por ejemplo: Magnesio) son 600 golpes.

Al cabo de los 1.200 golpes se mide el volumen y, conocido el peso, se determina la densidad.

Ejemplo de una determinación que efectuamos:

76 g dieron un volumen de 57 ml: $d = 1.357$

3) Insoluble en HCL:

Se trabaja con 20 g de muestra que se colocan en un vaso de 400 ml con 40 ml de HCl 1=2. Se lleva a ebullición que se mantiene 10 minutos para disolver todo el UO_3 .

Luego de la disolución se agregan 100 ml de agua. Se filtra por un crisol filtrante seco y tarado. Se lava varias veces con HCl diluído y, finalmente, con agua. Se seca y pesa.

Ejemplo de una determinación que realizamos:

Insoluble = 0,45 %

(1) Especie de "licuadora" que posee una hélice en la parte inferior y proyecta las partículas contra las paredes de vidrio.

4) Humedad:

Como el contenido de agua en el UO_3 es pequeño, se lo determina con precisión por el método de Karl Fisher.

Para ello se utiliza un aparato específico fabricado por Metrohm. Type E 297 "Dead - Stop - Gerät".

El método es muy preciso, pero requiere siempre la realización de un "Blanco" ya que los reactivos siempre pueden contener trazas de agua.

Por otra parte, debe considerarse que el UO_3 es higroscópico, por lo que deben cuidarse mucho las condiciones de toma de muestra.

d. Muestras del Atelier de Reducción - Fluoruración:d.1: Bióxido de Uranio (UO_2):

Actualmente, en el Centro Le Bouchet, se analiza el UO_2 "frittable". Este UO_2 sale de un atelier especial, no de la línea de producción de U metálico. Antes, cuando no se tenían los hornos LC de reducción fluoración continua, se producía un UO_2 en forma de pequeñas pastillas que luego se fluoraban. Estas sí se analizaban. En cambio ahora, en la línea de U metálico y con los hornos continuos, el UO_2 no se controla.

Nos queda entonces por describir cuál es el control que se realiza al UO_2 "frittable". Estas son sus determinaciones:

- 1) Uranio
- 2) Insoluble en HNO_3
- 3) Relación $\frac{\text{O}}{\text{U}}$
- 4) Ensayo de F
- 5) Ensayo de C
- 6) Impurezas (Espectrográficamente en la Sección Espectrografía y Medidas Físicas).
- 7) Superficie Específica (En el laboratorio de Espectrografía y Medidas Físicas).
- 8) Diámetro de Blaine (En el laboratorio de Espectrografía y Medidas Físicas).

1) Uranio:

Gravimétricamente, por calcinación directa a U_3O_8 .

2) Insoluble en HNO_3 :

Método convencional.

3) Relación O/U:

Si bien la relación teórica de O/U en el UO_2 es 2, para el caso del UO_2 destinado a ser "fritado" es algo superior (la ideal = 2,08). Ello se debe a la presencia de pequeñas cantidades de UO_3 , o lo que es lo mismo decir, de U_6 .

La determinación analítica puede orientarse entonces al análisis de ese U_6 .

Hay dos métodos: uno muy exacto, polarográfico, y otro de rutina, no tan preciso, pero muy rápido, gravimétrico por pesada directa. Como para el caso de UO_2 frittable los resultados son relativamente altos (ya hemos dicho que alrededor de 2,1 %), en este Centro se realiza solamente la datación directa, gravimétrica. Ella les resulta suficiente. Diferente es el caso en que hay que efectuar la determinación en el UO_2 ya fritado, en ese caso, en que los resultados son muy bajos (2,001 a 2,005), sólo se puede hacer por polarografía.

Este método lo describiremos más adelante, cuando tratemos nuestra estadía en el Centro de Estudios Nucleares de Grenoble.

Método polarográfico: (Ver pág. 144)

Método directo - gravimétrico:

Se hace una calcinación directa, en platino, de 10 g del producto. Manteniendo 1 hora en mufla a $850^\circ C$ todo el uranio a U_3O_8 .

El peso obtenido se transforma en U.

Considerando la relación teórica $O/U=2$ tendríamos que U debería ser 88,2% y O = 11,8 %.

En base al peso encontrado deducimos el oxígeno que le corresponde y de allí la relación.

Cuando trabajamos obtuvimos estos resultados:

Trabajando con 10 g de muestra encontramos 10,360 g de U_3O_8 o lo que es lo mismo 8,78 g de U, o sea 87,85 %.

Por lo tanto tendremos 12,15 % de O.

$$\text{Entonces } O/U = \frac{2.000 \times 12,15}{11,8} = 2,059$$

4) Ensayo de Flúor:

Se encuentra en el UO_2 en cantidades bajas (alrededor de 20 ppm). Se uti

4) Ensayo de Flúor:

Se encuentra en el UO_2 en cantidades bajas (alrededor de 20 ppm). Se utiliza el método espectrofotométrico con xilenol - orange. Permite determinarlo entre 5 y 100 ppm. El principio es el siguiente: Destilación del F en forma de ácido fluorsilícico en corriente de vapor de agua. Recibir el destilado en NaOH. Previa neutralización con HCl hacer el desarrollo del color con solución alcohólica de xilenol - orange. Leer a mp.

Este método, utilizable también para UO_3 y concentrados en general, señala un ataque con HCl de la muestra, pero en el caso de UO_2 se aconseja una mezcla de H_2SO_4 y H_3PO_4 .

Como alternativa, la Sección Puesta a Punto de Métodos, estaba desarrollando el método "SPANDS" (1)

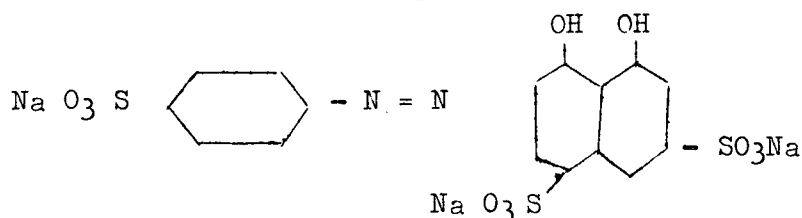
El dosaje del F es uno de los más importantes problemas analíticos que ha tenido la Planta de Le Bouchet. La determinación volumétrica de F por el nitrato de Torio, con el reactivo spands como indicador (método preconizado por FABRE et al) permite la determinación de trazas de F (10 a 80 μg /50 ml de solución). Sin embargo, el viraje es difícil de apreciar y hace falta mucho entrenamiento para que el analista pueda dar resultados válidos. Por eso, basados en la experiencia de recientes trabajos sobre la utilización del spands para determinar el Zr, se ha tratado de eliminar, mediante una titulación espectrofotométrica, los inconvenientes de la volumetría.

5) Ensayo de Carbono:

Esta determinación no se efectuó durante nuestra estadía en el Centro.

Pueden considerarse aplicables los métodos de CETAMA Nos. 123 y 124 cuyos principios son los siguientes:

(x) Compuesto resultante de la copulación del diazo del ácido P-sulfanílico con la sal sódica del ácido cronotrópico.



Método 123:

Combustión en corriente de oxígeno puro. Eliminación de los compuestos sulfurados y nitrogenados. Absorción del CO_2 en $\text{Ba}(\text{OH})_2$. Titulación por retorno con una solución de biftalato de potasio. Método aplicable a tenores comprendidos entre 50 y 500 ppm.

Método 124:

Ataque de la muestra por el vapor de azufre en tubo cerrado. Extracción del sulfuro de carbono por el benceno. Formación del ácido dietilditiocar**u**bónico. Espectrografía del dietilditiocarbamato de cobre. Método aplica**u**ble a tenores comprendidos entre 1 y 500 ppm.

d.2: Tetrafluoruro de Uranio (UF_4):

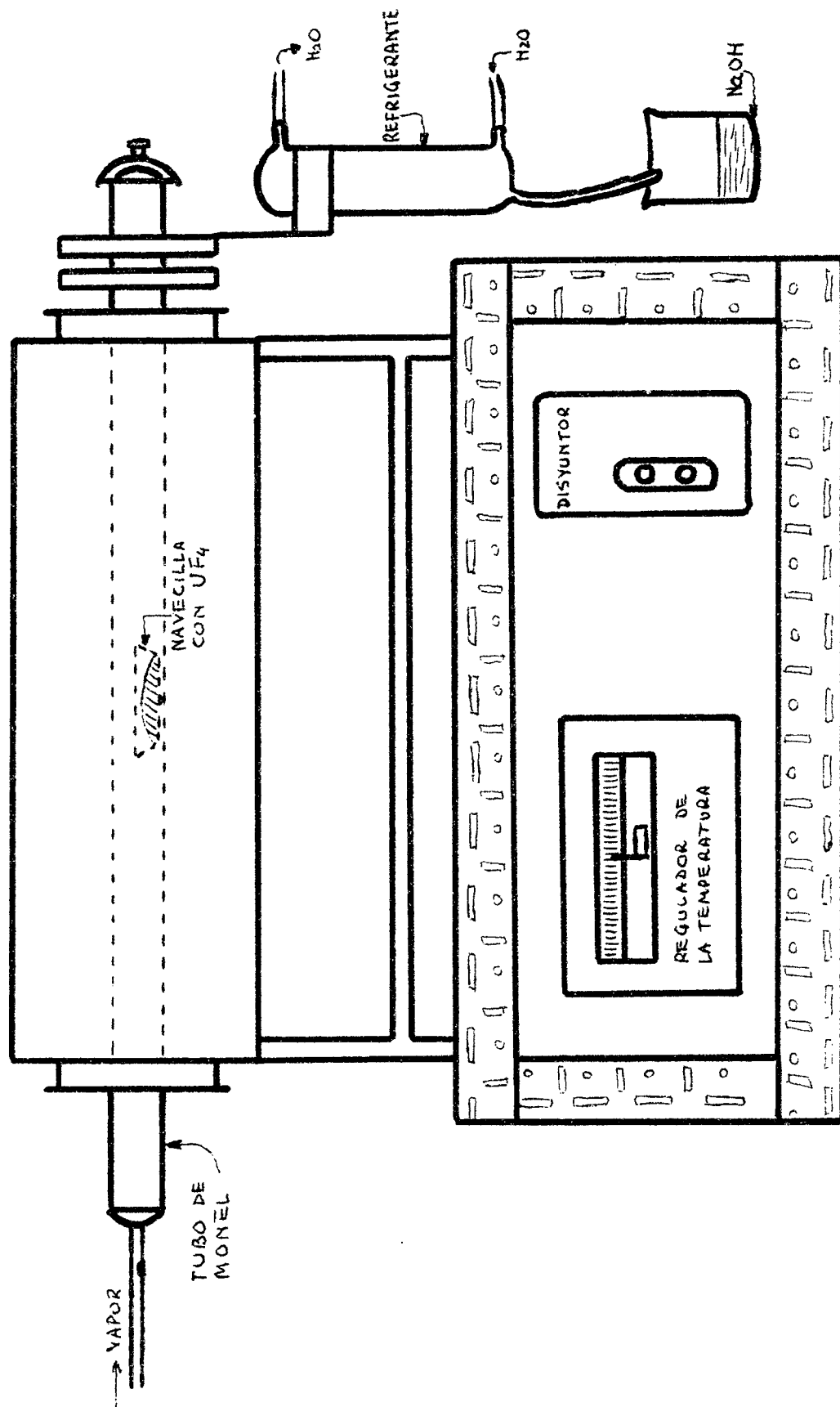
Se le efectúan las siguientes determinaciones:

- 1) Uranio total
- 2) Fluor total
- 3) UO_2
- 4) UO_2F_2
- 5) HF libre
- 6) H_2O
- 7) Impurezas (Laboratorio de Espectrografía y Medidas Físicas)
- 8) Superficie Específica (Laboratorio de Espectrografía y Medidas Físicas).

1) y 2) Uranio y Flúor totales:

La muestra, colocada en una navetilla de platino, se introduce en el tubo de monel (aleación con esta composición aproximada: Ni = 66 %; Cu = 30 %; Al = 3 %; resto C y Mn principalmente) del aparato de pirohidrólisis.

Horno de Pirohidrólisis



El flúor, en corriente de vapor se destila, trabajando a 550°C . Se recibe en un vaso de material plástico conteniendo agua destilada y colocado sobre un agitador magnético. A medida que se produce la destilación se va titulando con solución NaOH 0,5 N hasta persistencia del color rojo de la fenolftaleína.

Finalizada la titulación, es decir, una vez eliminado todo el F de la muestra, se saca la navicilla con el uranio restante que se calcina $\frac{1}{2}$ hora en mufla a $850 - 900^{\circ}\text{C}$. De allí se obtiene el porcentaje de uranio.

La pureza de estas muestras de UF_4 permite realizar esta determinación directa del U.

3) Determinación del UO_2 :

Análisis gravimétrico basado en el principio siguiente: el UF_4 es fácilmente soluble en una solución exalato de amonio mientras que el UO_2 no. De esa manera manteniendo la muestra durante una hora en una ebullición suave y filtrando posteriormente, se separa el UO_2 presente que se determina gravimétricamente calcinándolo a U_3O_8 .

4) Determinación de UO_2F_2 :

Hemos visto tres tipos de determinaciones:

I.- Polarografía:

Método CETAMA N° 178. Se basa en la puesta en suspensión del UF_4 en una mezcla fosfórico - perclórica, seguida del dosaje polarográfico, mediante el registro de la curva debida a la reducción, del U^6 a U^4 .

Nuestras determinaciones las efectuamos en un equipo Metrohm constituido por:

- Polaricord E 261 R
- Compensateur
- Aparato para polarografía a control de gotas E 354 S.

II.- Método gravimétrico:

Método interesante para el caso en que no se cuente con un polarógrafo. Se basa en la solubilidad del UO_2F_2 en alcohol metílico mientras que el UF_4 y el UO_2 no lo son. En realidad sucede lo mismo con el agua, pero la experiencia señala que en este caso hay tendencia a hidrólisis que alteran los resultados. Este inconveniente no existe en el alcohol metílico.

Una vez puesto en solución todo el UO_2F_2 (luego de una hora de ebullición) se filtra por un crisol filtrante tipo G4. Entonces se evapora el alcohol y el uranio restante se disuelve en HNO_3 y se determina por métodos comunes (colorimetría con DBM o gravimetría luego de precipitar con amoníaco).

Este método nos dió resultados muy parecidos a los obtenidos por polarografía:

	<u>Polarografía</u>	<u>Gravimetría</u>
Muestra 1:	13,50 %	13,79 %
Muestra 2:	1,32 %	1,42 %

En este laboratorio, antes de tener desarrollado el método polarográfico, debían hacer gran número de determinaciones por este método. Entonces, para evitar tener que tirar al aire tanto alcohol metílico (tóxico), idearon un sistema de destilación - extracción mediante un aparato de vidrio tipo Sohlet (personalmente disponemos de los planos de este aparato).

III.- Método potenciométrico:

Puede servir de método de confirmación ya que la determinación del UO_2F_2 puede hacerse simultáneamente con la de HF libre y que veremos a continuación.

5) HF libre:

Se basa en la extracción del HF con agua en recipiente de teflón, seguido de una titulación potenciométrica con NaOH 0,1 N.

5 g de muestra se agitan con agua fría durante 5 minutos en agitador magnético. Luego se pasan a vaso centrifuga (también en teflón u otro material plástico) y se retira la solución clara. Esta operación se repite 2 veces más.

Los filtrados se titulan potenciométricamente (se utiliza el aparato Metrohm E 336 ya descripto en la valoración del Uranio, pág. 28) con NaOH 0,1 N.

El primer pico de la curva señala el HF libre presente. Si se dosea se continúa hasta un segundo pico que nos marca el UO_2F_2 presente. Como dijimos, esto se hace habitualmente con lo que se verifican las determinaciones polarográficas de UO_2F_2 .

6) H₂O:

Al igual que como se señaló para el UO₃, el agua en el UF₄ se encuentra en cantidades muy bajas y se la determina mediante el método de Karl Fischer.

Se emplea también el aparato fabricado por Metrohm: Dead - Stop - Gerät tipo E 297.

e. Muestras del Atelier de Magnesiometría.e.1: Uranio Metálico:

Solamente se le determinan impurezas, lo que se hace espectrográficamente en el laboratorio correspondiente. (Ver pág. 54)

e.2: Magnesio Metálico:

Para el Mg utilizado en la magnesiometría se requiere un alto grado de pureza por lo que el control analítico es grande. La mayoría de los elementos que pueden impurificarlo se determinan espectrográficamente, y sólo 3 en el laboratorio químico.

Estas son las determinaciones:

- 1) Nitrógeno
- 2) Cloro
- 3) MgO
- 4) Otras impurezas (Al - Cr - Cu - Fe - Ni - Pb - Si - Mn - Zn - Ca - B - Li Cd - espectrográficamente en el laboratorio correspondiente).

1) Nitrógeno:

Método colorimétrico aplicable a tenores comprendidos entre 1 y 500 ppm. Destilación del N bajo forma de NH₃. Neutralización del NH₃. Formación de un complejo anaranjado con reactivo de Nessler y fotometría a 410 mμ.

2) Cloro:

Método colorimétrico aplicable a tenores comprendidos entre 1 y 100 ppm. Los iones Cl⁻ reaccionan con el tiocianato de Mercurio y liberan una cantidad equivalente de iones SCN⁻ que dan una coloración roja con el Fe³⁺.

3) Oxido de Magnesio (MgO):

Esta determinación en el Mg metálico se hace, sobre todo, para comprobar la oxidación de la superficie.

Hay dos métodos: uno para cantidades comprendidas entre 0,01 y 1 % y otro para tenores superiores a 1 %. Este segundo método se puede emplear para la determinación de la ley en Mg.

Método I.- Tenores entre 0.01 y 1 %:

Ataque del MgO por el ácido crómico. Dosaje del ión Mg^{2+} por solución EDTA en un medio buffer a pH 10,5 en presencia de trietanolamina, de KCN y de negro de eriocromo T, como indicador.

Método II.- Tenores superiores a 1 %:

Ataque del Mg por el HCl. Dosaje por una solución de EDTA en medio buffer a pH 10,5 en presencia de trietanolamina, KCN y el mismo indicador que para el caso anterior.

e.3: Escorias de magnesiotermia:

En los mismos se determina el Mg metálico presente.

I.- Dosaje complexométrico:

Separación del MgO y del U solubles por ataque con ácido crómico. Disolución del Mg metálico en un exceso de EDTA en presencia de trietanolamina, KCN y el indicador ya citado, a pH 10,5.

Hay dos métodos, con pequeñas variantes, para tenores inferiores y superiores a 50 ppm.

II.- Dosaje gasométrico:

Método aplicable a tenores superiores a 50 ppm.

Medición del volumen de hidrógeno producido por el ataque del ácido acético diluido al Mg metálico. Luego de correcciones de presión y temperatura se determina la cantidad de Mg.

f. Análisis Varios.

Aún cuando las determinaciones de impurezas en los diferentes compuestos de uranio que hemos citado son analizados por la Sección Espectrografía, la Sección Química debe realizar, eventualmente, algunas determinaciones, sobre todo cuando se desea corroborar los valores espectrográficos.

A continuación citaremos los métodos utilizados en las determinaciones químicas de las impurezas más comunes:

Fe: Método colorimétrico con ortofenantrolina, previa reducción con clorhidrato de hidroxilamina. En presencia de solución buffer pH 4,28 y trabajando a 500 mp.

Mm: Método colorimétrico con periodato de potasio en medio nítrico - fórico. Lectura a 525 mp.

Cd: Método colorimétrico con ditizona. Lectura a 518 mp.

Cr: Método colorimétrico con difenolcarbazida, en presencia de sal céri_{ca}. Lectura a 540 mp.

Si: Método colorimétrico con molibdato de amonio en presencia de buffer pH 1,6. Lectura a 370 mp.

P : Método colorimétrico con molibdovanadato. Lectura a 390 mp.

Cu: Método colorimétrico con 2-2' diquinolye en medio de alcohol amílico. Lectura a 550 mp.

Ni: Método colorimétrico con dimetilglioxima. Lectura a 530 mp.

Es también responsabilidad del laboratorio químico el control analítico de los distintos reactivos utilizados en los diversos procesos.

Acido Clorhídrico: S

Se determina densidad y concentración.

Acido Nítrico:

Densidad, concentración y Cl' (para evitar corrosión en equipos de acero inoxidable).

Amoníaco:

Densidad y concentración.

Carbonato de Sodio:

Pureza.

Soda Industrial:

Densidad, concentración, SO_4^{2-} .

FUELOIL:

Azufre y agua.

Además se controla cuidadosamente el agua que utilizan los distintos ate liers. Existen equipos purificadores, por los que se reciban muestras antes y después de pasar por la resina.

Determinaciones ANTES del paso por la resina:

- Aspecto
- Temperatura
- Silicio

Determinaciones DESPUES del paso por la resina:

- pH
- U

Agua que se tira al río:

- F
- pH
- U

La concentración habitual de U del agua que se tira al río es de 3 a 4 ppm (aún menos). Una determinación de cantidades tan bajas no se hace por fluorimetría. Se practica una colorimetría del complejo U - dibenzoilmetano en medio tamponado y en presencia de complexona III seguida de una extracción del complejo por el tetracloruro de carbono.

Se procede así:

A un litro de muestra se le agregan 10 ml de HCl 1=1. Se filtra cualquier impureza.

• Se coloca en un extractor (similar, aunque de mayor capacidad, al utilizado para la colorimetría habitual, ver pág. 33).

agregar:

20 g de NaCl sólido

15 ml de complexona III (10 g/litro)

10 ml de solución DBM (1 % en alcohol etílico)

15 ml de piridina

Se agita mecánicamente 3 minutos.

Se agregan 10 ml de tetracloruro de carbono conteniendo 2 - 3 gotas de si
licona líquida.

Se agita otros 3 minutos y se decanta.

Separar la faz orgánica y filtrar.

Leer a 410 mμ.

2.6: LABORATORIO DE ESPECTROGRAFIA Y MEDIDAS FISICAS.

Complementa al laboratorio Químico en el Control Analítico de la producción. Como su nombre lo indica está dividido en 2 partes perfectamente diferenciadas entre sí, ambas dirigidas por M. Jacques Nicolas.

En Espectrografía trabajan:

2 Técnicos
4 Ayudantes técnicos
1 Ayudante de laboratorio

En Medidas Físicas:

1 Técnico.

2.6.1: LABORATORIO DE ESPECTROGRAFIA.

Se cuenta con las comodidades necesarias para la intensa tarea que desarrolla. Existen varios ambientes de trabajo, a saber:

- a) Dos laboratorios para preparación de muestras, de aproximadamente 3 x 4 metros. En uno se realizan la pirohidrólisis, las calcinaciones y la molienda del U_3O_8 . Existen tres muflas grandes. En el segundo están los aparatos agitadores (mezcla $U_3O_8 + Ga$), campana para evaporaciones (preparación de muestras en solución y de agua).
- b) Un cuarto de balanzas. Es pequeño, aproximadamente 3 x 3 metros. Piso recubierto de goma. Mesas con soportes antivibraciones. Cuentan con 4 balanzas analíticas Mettler al 0,1 mg (Cada técnico cuenta con la suya propia).
- c) Laboratorio de revelado, pequeño, aproximadamente 3 x 3 m, en el que se encuentra un aparato ARL para lectura de films, adaptado para densitometría.
- d) Laboratorio en que se encuentra el espectrógrafo pequeño, a films, marca Bausch y Lomb.
- e) Laboratorio donde está el espectrógrafo grande, a lectura directa, marca SOFICA, industria francesa, construido bajo licencia ARL (Applied Research Laboratory). Este aparato tiene ya alrededor de 8 años de uso. En este laboratorio existe aire acondicionado. Se mantiene constancia de humedad y temperatura que se registran en aparatos especiales cuyos gráficos son controlados diariamente por el Jefe.
- f) Salita pequeña con escritorios para los técnicos.

Se hace análisis espectrográfico a las siguientes muestras:

<u>M u e s t r a</u>	<u>D e t e r m i n a c i o n e s</u>
Solución Nitrato de Uranilo Solución de Reextracción UO ₃ , UO ₂ y U metálico	B - Cr - Cu - Fe - Mn - Ni - Si - Al - Mg
U F 4	: Cr - Cu - Fe - Mn - Ni - Al
UO ₂ enriquecido	: B - Cr - Cu - Fe - Mn - Ni - Si - Al - Mg - Mo
Mg metálico	B - Cr - Cu - Fe - Mn - Ni - Si
Ca "	Al - Ca - Zn - Pb - Li - Cd
MgF ₂ y CaF ₂	: Las mismas que para el caso anterior
Agua Demineralizada	: Si
Nitrato de Torio	: Igual que para U, más: Pb - Ba - Ca - Ti - Na - Br - V - Zr - Tierras Raras (La - Ce - Pr - Nd - Sm - Eu - Gd - Tb - Dy - Ho - Er - Tm - Yb). El Y no se determina porque se <u>u</u> sa como colector.

2.2.1.1: Periodicidad de las muestras.

UF₄:

Determinaciones diarias

UO₃ y UO₂:

Antes de cada operación de fluoración

Soluciones de reextracción:

Antes de cada precipitación amoniacal

Uranio metálico:

No se analizan todos los lingotes. Se procede así: Todos los lingotes cuya numeración termina en 0 ó en 5 se analizan y de los 4 restantes se hace un promedio. Estas determinaciones se verifican en Grenoble, a donde se envían las muestras ya preparadas y molidas, en forma de U_3O_8 , en sobrecitos de celofán.

Agua demineralizada:

Esporádicamente. Se le determina sólo Si. Cuando la analizan lo hacen también con el agua común.

Mg, Ca, Nitrato de Torio y residuos varios:

Esporádicamente.

2.6.1.2: Uranio:Preparación de las muestras de Uranio:

En general se puede decir que, como norma general, todas las muestras de Uranio se transforman en U_3O_8 .

1) Soluciones de reextracción:

La muestra se evapora en un espirradiador, en campana, y finalmente se calcina en mufla. Se opera con precauciones y sin calentamientos bruscos (evitarse pérdida de elementos como el boro).

2) UO_3 y UO_2 :

Se calcinan a U_3O_8 .

3) UF_4 .

Se transforma en U_3O_8 . Primero se hace la pirohidrólisis, que ya vimos en detalle anteriormente (pág. 43).

Acá se cuenta con un aparato más perfeccionado. La muestra, más o menos 5 g, se coloca en navecillas de plata. Esta va en una vaina de plata que puede contener 8 navecillas.

No hay fuente productora de vapor como en el caso anterior, en que se hacía hervir el agua en un balón, sino que se logra mediante un sistema electrolítico (Generador Büchi).

El horno también se calienta a $600 - 650^{\circ}\text{C}$. Mediante la pirohidrólisis se elimina todo el F como HF, pero no todo el U pasa a U_3O_8 . Por ello es necesario calcinarlo $\frac{1}{2}$ hora a $850 - 900^{\circ}\text{C}$ en mufla, para lo cual se lo pasa a cápsulas de platino.

4) Uranio metálico:

Llega al laboratorio en forma de virutas. Estas se lavan previamente en una cápsula de platino con HNO_3 diluido (preparado con agua demineralizada). De esta manera se limpia de impurezas superficiales (contaminación por manipulación).

Se lava luego con agua demineralizada.

Se seca con alcohol que al mismo tiempo produce un desengrase.

A continuación se procede a la transformación en U_3O_8 . Para ello se coloca la cápsula en la puerta abierta de la mufla ya caliente. Al tomar temperatura el uranio se inflama, cosa que se facilita dejando una pequeña cantidad del alcohol de lavado. Entonces se retira, se baja y se deja en reposo ardiendo en la campana. Una vez completado se coloca en el interior de la mufla donde se calcina media hora a U_3O_8 .

Luego de la transformación de las muestras de uranio a U_3O_8 éste se muele en morteros de carburo de tungsteno (no se utiliza ágata para evitar contaminación con Si).

Una vez molido se lo envasa en sobrecitos de celofán. El sobrecito, bien plegado, se coloca en una caja con el número correspondiente. Se envasa una cantidad aproximada a 3 g.

De allí pasa, en esas cajitas, a la sala de balanzas, donde se pesa y se mezcla con Ga_2O_3 . El Ga es un "tampón espectrográfico" que facilita la destilación de las impurezas y, por lo tanto, su espectro. (1)

En la sala de balanzas se pesan: 1 g de U_3O_8 + 0,02 g de Ga_2O_3 (el Ga se mezcla en una proporción del 2 %).

Se colocan en unas botellitas de plástico que contienen en su interior una bolita, también de plástoco (aunque más duro y pesado), su tapa.



(1) Otros "tampones espectrográficos" son:

Para muestras de Mg = $\text{SrF}_2 + \text{AgCl}$ (aún no está oficializado)

Para muestras de Li = KCl (es una experiencia de Le Bouchet).

Allí la muestra y el Ga se homogeneizan íntimamente. Ello se logra en un agitador especial (marca STEX, fabricación norteamericana).

De esta manera están listas para ser colocadas en los electrodos de grafito y llevados al espectrógrafo.

Determinación de U con el aparato de lectura directa:

Las determinaciones de U, luego de las preparaciones de las muestras de la manera que se ha descrito, se efectúa con el aparato SOFICA (licencia ARL) de lectura directa.

Diariamente, a primera hora de la mañana, se realiza la standarización del aparato. Ello se logra con patrones de U metal que preparan de la forma ya citada.

Se utiliza para tal fin U de la misma fábrica cuyo contenido de impurezas es ya bien conocido. Se trata, en lo posible, de utilizar este tipo de patrones y no de prepararlos artificialmente.

Para cada elemento se fija una serie de valores "mínimos" y otra de "máximos". Para obtener la serie de "mínimos" se utiliza siempre una misma muestra de U metal de Le Bouchet que salió con muy bajo contenido de impurezas.

Para los "máximos" se toman muestras individuales. Así es que hemos visto trabajar con una especial para Cr, otra de alto Si y Mn juntos, otra de alto Cu y así sucesivamente para los 9 elementos que se dosan habitualmente (ver pág. 52).

Es importante destacar que para cada valor "mínimo" y para cada "máximo" se hacen 5 determinaciones y del registro que aparece en el gráfico se toma el punto medio

Teniendo entonces esos puntos fijados se realiza la determinación de la muestra incógnita, y el registro se compara con el que dieron los standards.

En general se puede decir que todas las muestras de U se determinan con el aparato de lectura directa, pero, cuando existe alguna duda con algún resultado, se confirma con el espectrógrafo Bausch y Lomb, a films.

2.6.1.3: Magnesio:

Las Determinaciones en muestras de Magnesio Metálico:

Se efectúan por espectrometría de emisión en el aparato Bausch y Lomb.

El análisis de las 13 impurezas implica la necesidad de hacer 4 films.

- 1 = Al - Cr - Cu - Fe - Ni - Pb - Si - Mn - Zn - Ca
- 2 = B
- 3 = Li
- 4 = Cd

Preparación de las muestras:

El Mg metálico (aproximadamente 5 g) se ataca con HNO_3 en cápsulas de platino. Se evapora a seco para obtener el MgO sobre el cual se harán los análisis.

1) Dosaje de las impurezas de la 1a. serie:

Se preparan 4 standards a partir de uno sintético obtenido por el método "de las soluciones". Los tenores de impurezas en los standards son iguales a 10 veces los valores fijados por las normas.

Para la preparación de todos los standards se utiliza MgO marca Johnson Mathey.

Las condiciones de trabajo son las siguientes:

- Arco continuo 10 amperes
- Fuente primaria 10 μ
- ϕ = Diafragma 34% de la luz transmitida
- T = Tiempo de exposición: 45 segundos sin "preflambaje"

Técnica de la combustión total:

- Emulsión = SAI - KODAK
- Pesadas de 20 mg - crisoles 4 x 4

2) Dosaje del Boro:

Preparación de un standard sintético particular por el método de las "soluciones".

Tenores = 0,2 - 0,5 - 1 - 5 - 10 ppm.

Las condiciones operativas son las mismas que las anteriores.

3) Dosaje del Litio:

Acá también es necesario preparar un standard especial a partir de una solución de Li_2CO_3 .

Tenores = 1 - 2 - 5 - 10 - 50 - 100 ppm.

El modo operativo es el siguiente:

- Arco continuo 10 amperes
- Fuente primaria μ
- ϕ = Diafragma 34 % de la luz transmitida
- T = Tiempo de exposición = 40 segundos, sin "preflambaje"
- "Entraîneur" = KCl en una proporción de 5 %
- Filtro Kodak Wretten 2 B
- Film Kodak = SAF
- Pesadas = 25 mg - Crisoles 6 x 4

4) Dosaje del Cadmio:

Las mismas condiciones operativas que para el caso anterior.

Entraîneur = el óxido de Galio.

2.6.1.4: Agua demineralizada:

Se determina fundamentalmente Si. Se determina por films en el espectrógrafo Bausch y Lomb.

La toma de muestra se hace en envases de plástico.

En el laboratorio se toman 100 ml que se pasan a cápsula de Pt donde evaporan hasta 25 ml.

De allí se toma 0,1 ml con micropipeta, que se colocan sobre la base del electrodo de cobre.

Estos electrodos de cobre están en un soporte de madera que tiene unas resistencias eléctricas que las rodean y por lo tanto pueden evaporar lentamente las muestras.

Luego de la evaporación se agrega 0,1 ml de solución clorhídrica de Mo que también se evapora.

Una vez fríos, se transportan a la sala de espectrografía en el mismo soporte, que contiene una tapa de material plástico para evitar contaminaciones.

2.6.1.5: Nitrato de Torio:

Durante nuestro período de trabajo en este laboratorio no efectuamos de terminaciones en muestras de Torio. Serán descriptas cuando hablemos de nuestra estadía en el C.E.N. de Grenoble (ver pág. 133).

2.6.1.6: Muestras standards "artificiales"

1) Uranio:

Ya hemos dicho que en lo posible se trata de evitarlas y trabajar con muestras originales. Ahora bien, si es necesario prepararlas, se prefiere el "método de las soluciones" y no el de "mezclas sólidas".

Para ello se homogeneiza bien, en un agitador magnético, la solución de uranio con la que contiene la o las impurezas. Finalmente se toma la alícuota que se evapora a sequedad. En esta operación debe tenerse gran precaución en el caso del Boro ya que puede perderse.

2) Magnesio:

A partir de MgO muy puro que se disuelve y mezcla con la solución deseada.

3) Torio:

Sólo acá se utilizan standards sintéticos preparados a partir de una mezcla "sólida".

Se mezclan íntimamente el Th con los óxidos de las Tierras Raras deseadas más grafito.

2.6.1.7: Archivo de muestras:

Se guardan definitivamente sólo las muestras analizadas de los productos finales: uranio metálico, nitrato de torio, UF_4 (Sólo las que se envían a la fábrica de Pierrelatte), UO_2 frittable.

Las de los productos intermedios sólo unos meses (por ejemplo 6 ó 7).

Las de U se guardan en forma de U_3O_8 en los sobrecitos de celofán que ya hemos descripto.

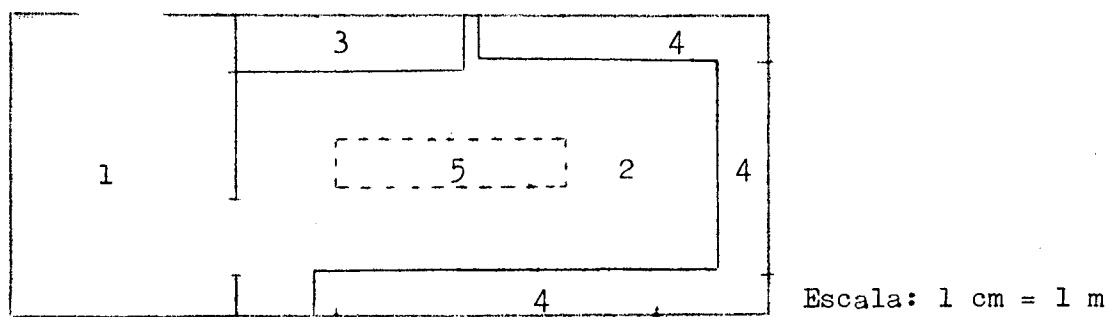
El archivo contiene cajoncitos de material plástico en donde van los sobrecitos conteniendo número de referencia y fecha.

Independientemente del archivo de boletines con resultados que lleva la jefatura del laboratorio (ver pág. 9), en esta sección existe un cuaderno donde se anotan todos los datos de la muestra arribada, incluso la hora de llegada.

2.6.2: LABORATORIO DE MEDIDAS FISICAS.

Consta de una sala de unos 4 x 7 metros y un pequeño depósito.

Existe una gran campana extractora, que llega hasta el piso, en la que se efectúan las determinaciones de densidad cuando éstas son numerosas (se trabaja con tetracloruro de carbono).



Referencias:

- 1.- Depósito
- 2.- Laboratorio
- 3.- Campana
- 4.- Mesas de trabajo
- 5.- Ubicación de los aparatos de Superficie Específica.

Aún cuando en este laboratorio no existe, se considera importante contar con aire acondicionado.

El laboratorio similar perteneciente a la Sección de Combustibles Cerámicos del Departamento de Metalurgia que visitamos en Grenoble (ver pág.150) sí lo tiene.

Las determinaciones que se realizan en estos laboratorios están sujetas a error por variaciones de presión y temperatura.

Tres son las determinaciones que se efectúan:

- Superficie específica
- Permeabilidad (Diámetro de Blaine)
- Densidad

Los productos analizados habitualmente son:

UO₂ = Las 3 citadas

UO₃ y UF₄ = Generalmente se le determina sólo Superficie Específica

El control físico de los compuestos de uranio destinados a la producción del UO₂ fritado es de singular importancia. Las condiciones de "fritabilidad" del UO₂ dependen muy directamente de la Superficie Específica y de las condiciones de permeabilidad, por lo que las 3 determinaciones que se efectúan son cuidadosamente controladas.

Los métodos actualmente en uso en este Centro fueron largamente experimentados. El de Superficie Específica, el más delicado, ha sido varias veces modificado, tendiéndose a hacerlo más sencillo y eficaz.

Precisamente el aparato con el que trabajamos se ha mejorado, y si no lo pudimos apreciar acá en Le Bouchet, sí vimos su nuevo modelo en Grenoble. Oportunamente se hablará de él (ver pág. 150).

2.6.2.1: Determinación de Superficie Específica:

La superficie específica de una sustancia sólida porosa o finamente dividida, es la superficie desarrollada de una cantidad determinada de dicha sustancia. Generalmente se expresa en el m²/g.

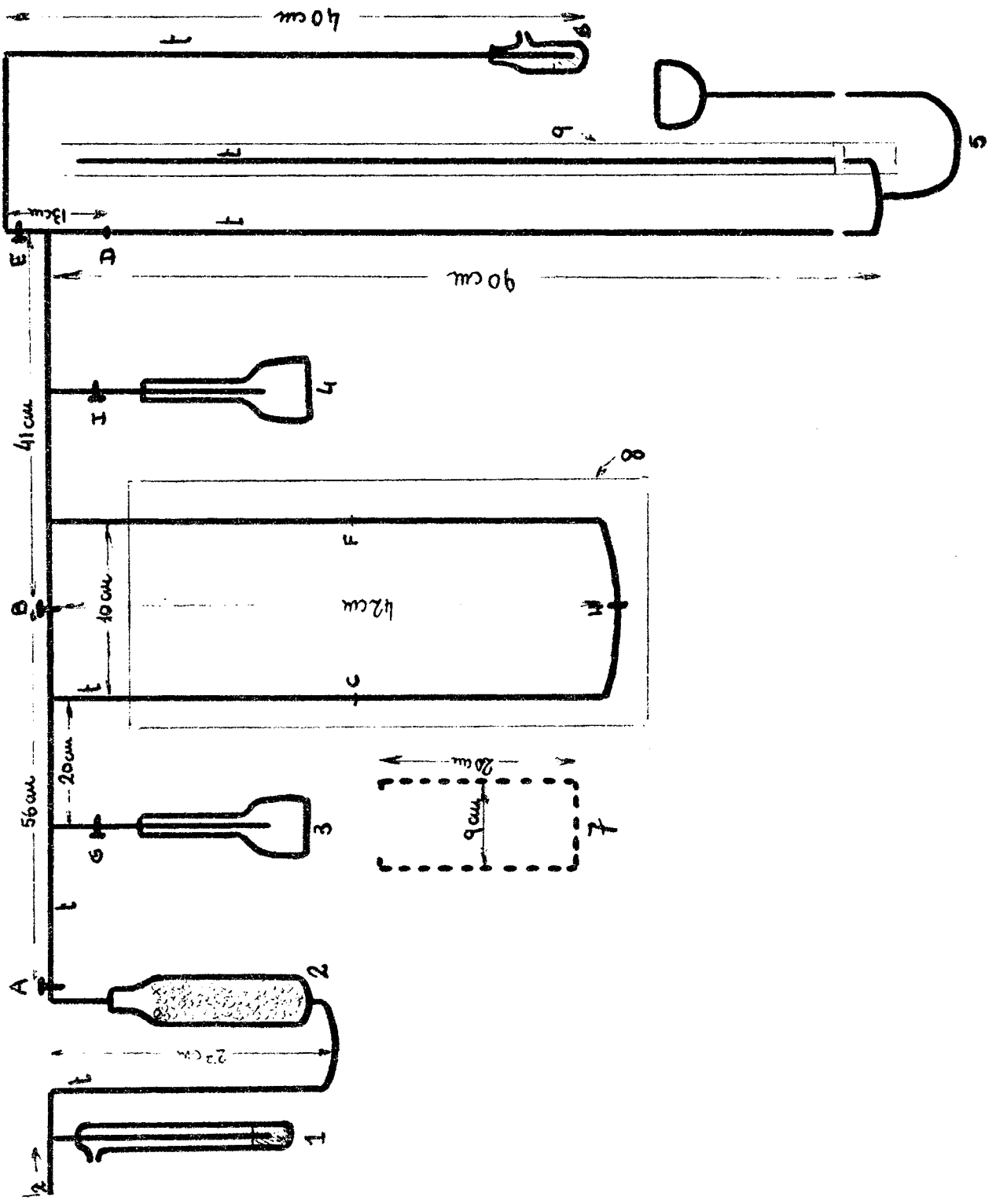
El método actualmente en uso en Le Bouchet es una modificación al método B.E.T.(1) y al conocido como "BET simplificado", que describieran C. Braun y C. Charpentier.(2)

Utiliza un aparato construido en vidrio por el mismo grupo que puso a punto el método.

El siguiente es un esquema del mismo:

(1) S. Brunauer, P. Emmet y E. Teller: Describieron el método en J. Am. Chem. Soc., 1938.

(2) Rapport CEA: DM/CS/CC/EP - 61/257.

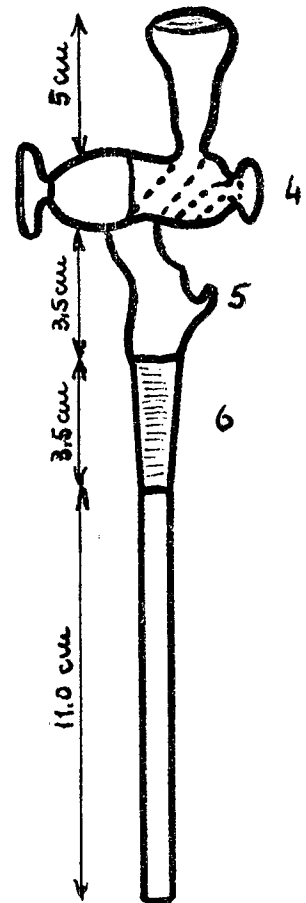
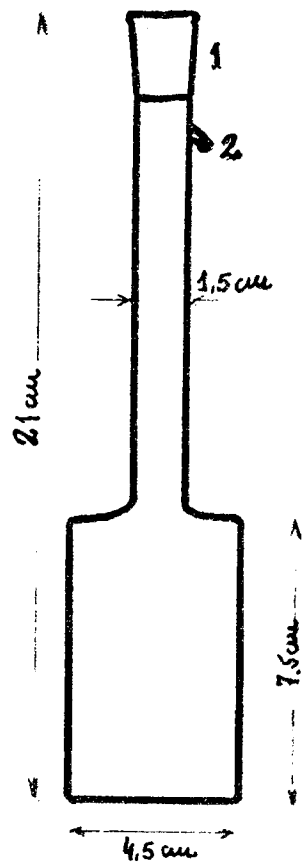


Referencias:

- 1 = Tubo lavador conteniendo mercurio.
- 2 = Tubo lavador conteniendo piedra pómez c/H₂SO₄ (puede emplearse otro desecante.
- 3-4 = Bulbos: en uno se coloca la muestra, el otro es testigo (ver detalle ampliado en la página siguiente).
- 5 = Tubo de plástico conteniendo mercurio.
- 6 = Tubo lavador conteniendo ftalato de butilo.
- 7 = Termo móvil conteniendo Nitrógeno líquido.
- 8 = Tablero con papel milimetrado para leer los niveles del ftalato de butilo.
- 9 = Tablero con regla graduada al milímetro.
- A - B - E - G - H - I = Llaves de paso.
- C - F = Niveles variables del ftalato de butilo en el tubo en U de lectura.
- D = Nivel normal del mercurio.
- t = Tubo de vidrio de 10 mm de ϕ exterior y 7 mm de ϕ interior.

(De este aparato poseemos un plano detallado).

Detalles de los Bulbos:

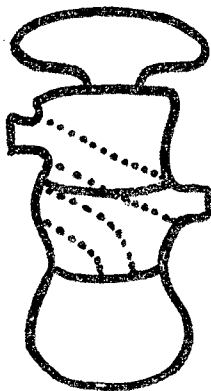


Referencias:

- 1 y 6 = Zonas esmeriladas
- 2 y 5 = Salientes para afirmar goma de seguridad
- 3 = Unión esmerilada redonda, tipo "rótula"
- 4 = Llave de paso tipo "G" de 2 mm

Capacidad de los bulbos == aproximadamente 100 ml

Llaves de paso para vacío, marca Vincent, tipo 3 mm.



Todo el aparato de vidrio va montado sobre soportes de acero con agarraderas de goma (marca Prolabo, sin tornillos: a presión).

Es importante el empleo de una buena grasa para las llaves, a fin de evitar pérdidas. Cuando estuvimos trabajando se utilizaba la siguiente: Apiezon "M" Grease, fabricada por Metropolitan Vickers Electrical Co. Ltd., distribuída por Shell, fabricada en Inglaterra.

Existe otro tipo de la misma marca, tipo "N" para climas más cálidos.

A continuación se describen la serie de operaciones que se llevan a cabo en estas determinaciones:

I.- Toma de muestra:

Es conveniente standarizar las condiciones de toma de muestra a fin de que los resultados sean comparables.

a) Uranatos de amonio:

Son secados durante 24 horas en una estufa ventilada, a 55°C. Luego se conservan en bolsitas plásticas herméticas.

b) UO₃:

Se lo calcina 5 horas a 420°C. En estas condiciones es completa la descomposición del uranato de amonio.

El UO_3 es muy higroscópico por lo que también se lo conserva en bolsitas de plástico herméticas.

En las determinaciones que efectuamos personalmente el producto se encontraba con una granulometría de aproximadamente 1,5 mm.

c) UO_2 :

La muestra es molida en mortero de manera que el polvo obtenido sea inferior a 100 μ .

II.- "Degasage":

Una vez introducida la muestra en el bulbo, éste se ajusta en la rampa de vacío y se hace funcionar la bomba. Allí se deja hasta que el manómetro marque la cifra conveniente. Desde hace corto tiempo se dispone en este Centro de una bomba marca Beaudouin con la que se logra un vacío de 10^{-5} mm Hg. En el caso de no disponerse de un buen manómetro, se detecta el punto final, en el que se ha logrado el máximo vacío, con un aparato Homoflux.

III.- Medida propiamente dicha:

- a) Colocar el bulbo en el aparato, previo engrase de la unión.
- b) Iniciar el paso de Nitrógeno en forma lenta, lo que se controla por el burbujeo en l (Figura pág. 61).
- c) Abrir las llaves A y G (H e I quedan cerradas).
- d) Abrir = B, E e I (antes de abrir B asegurarse que burbujee Nitrógeno en l. Ello es índice que el vacío es bueno).
- e) Elevar el nivel de mercurio hasta D (equivalente al cero de la escala).
- f) Abrir H, disminuyendo previamente la corriente de nitrógeno a l burbuja por segundo.
- g) Dejar el sistema en reposo por 15 minutos sin tocar para nada con los dedos. Es importante que los bulbos estén a la misma temperatura.
- h) Cerrar A y luego E.
- i) Cerrar B y verificar si los niveles de ftalato están iguales. Verificar, también, nuevamente el nivel del mercurio.
- j) Cerrar H y descender el mercurio por debajo de la marca 50.
- k) Levantar los termos conteniendo el N_2 líquido (su temperatura es de aproximadamente -180°C) y sumergir en ellos los 2 bulbos.

Recordar que en este momento deben estar:

A - B - E - H = cerradas

G - I = abiertas

M e r c u r i o = abajo

Controlar que los bulbos no toquen las paredes de los bulbos.

Así se deja en reposo 20 minutos.

1) Abrir la llave H y medir la diferencia de alturas Δh y ΔH . Siendo:

Δh = Diferencia de los niveles del ftalato de butilo

ΔH = Diferencia de los niveles del mercurio.

IV.- Ejemplo de una determinación realizada:

Muestra = m = UO_3 = 1,007 gramos.

Lecturas obtenidas:

$$\Delta h = 17,1 - 7,2 = 9,9 \text{ cm}$$

Acá debe tenerse en cuenta que cada bulbo tiene una corrección particular. Para ello se le efectúa un ensayo en blanco. Con el que trabajamos obtuvimos un "blanco" de 0,8.

Por lo tanto: $\Delta h = 9,9 - 0,8 = 9,1 \text{ cm}$

$$\Delta H = 51,5 \text{ cm Hg (Diferencia real leída)}$$

$$\text{Presión atmosférica} = 75,5 \text{ cm Hg}$$

$$p = P. \text{atmosférica} - \Delta H = 75,5 - 51,5 = 24,0.$$

$$S (\text{Sup. Específica}) = \frac{2004}{m} (78 - p) \Delta h (K)$$

K = constante del aparato. En nuestro caso = 0,116

Reemplazando:

$$S = \frac{2004}{1,007} \times 54 \times 9,1 \times 0,116 = 113.400 \text{ cm}^2/\text{g} = 11,34 \text{ m}^2/\text{g}.$$

$$S = 11,34 \text{ m}^2/\text{g}$$

V.- Desarrollos de las fórmulas que permiten el cálculo de la Superficie Específica:

a) Nomenclatura de los símbolos:

C = Constante de la Isoterma de BET.

Δh = Diferencia de nivel, en cm, en el manómetro de ftalato de butilo.

ΔHg = Diferencia de nivel, en cm, en el manómetro de mercurio.

m = Masa del adsorvente, en gramos.

N_A = Número de Avogadro ($6,02 \times 10^{23}$)

p = Presión de equilibrio (en cm Hg)

pB = Presión barométrica (en cm Hg)

p_0 = Presión de vapor saturado del Nitrógeno (en cm Hg)

$\Delta p = \Delta h \times \rho_{ftalato}$ = Diferencia de presión, expresada en cm Hg, en el ma nómetro diferencial).

R = Constante de los gases perfectos = $82,1 \text{ cm}^3/\text{atm}/\text{mol}/\text{grado}$.

r = Radio del manómetro diferencial de ftalato, en cm.

ρ_{Hg} = Densidad del Hg = $13,54 \text{ g}/\text{cm}^3$ a 22°C .

$\rho_{ftalato}$ = Densidad del ftalato de butilo = $1,043 \text{ g}/\text{cm}^3$ a 22°C .

ρ = Densidad real del producto en g/cm^3

S_g = Superficie específica, en cm^2/g

S = Superficie específica, en cm^2/cm^3

σ_{N_2} = Superficie ocupada por una molécula de N adsorvido = $16,2 \text{ \AA}^2$

T_K = Temperatura del N líquido, en $^\circ\text{K}$

T_A = Temperatura ambiente, en $^\circ\text{K}$

V = Volumen del bulbo porta-muestra, justo hasta el punto medio de los ca pilares.

V_r = Volumen de la rampa, de cada costado del manómetro diferencial.

$X = \frac{\Delta h^2 \pi}{2}$ = Variación de volumen en una de las ramas del manómetro di ferencial.

Y = Cantidad de N adsorvido, en Mol/g de adsorvente.

Y_m = Capacidad de la manocapa en Mol/g .

b) Desarrollo de la ecuación:

La Sg está unida a Ym, N_A y σ N por la siguiente relación:

$$S_g = Y_m \times N_A \times \sigma N^2$$

Será entonces necesario conocer Ym, que estará dado por la Ley de BET:

$$\frac{P}{Y(p_0 - p)} = \frac{1}{Y_m C} + \frac{C - 1}{Y_m C} p/p_0$$

Como C es elevado (>> 100), se podrá escribir, en primera aproximación:

$$Y_m = \frac{Y (p_0 - p)}{p_0}$$

Será entonces necesario conocer Y, p₀ y p.

Para calcular Y se aplicará la relación de los gases perfectos, que nos permite escribir:

$$Y = \frac{1}{76 \text{ m R}} \left(\frac{V \Delta p}{T_K} + \frac{2 x p}{T_A} + \frac{V_r \Delta p}{T_A} + \frac{X \Delta p}{T_A} \right)$$

Teniendo en cuenta la corrección de cero y que las rampas estén perfectamente equilibradas se podrá escribir:

$$S_g = \frac{N_A \sigma N^2}{76 R p_0} \left(\frac{V \Delta p}{T_K} + \frac{2 x p}{T_A} + \frac{V_r \Delta p}{T_A} + \frac{X \Delta p}{T_A} \right) \quad \text{ó}$$

$$S_g = \frac{1,563 \times 10^5 \Delta h}{m p_0} \left((p_0 - p) \frac{V \rho^{\text{ftalato}}}{T_K \rho \text{ Hg}} + \frac{r^2 \pi p}{T_A} + \frac{V_r \rho^{\text{ftalato}}}{T_A} + \frac{r^2 \pi \Delta h \rho^{\text{ftalato}}}{2 T_A \rho \text{ Hg}} \right)$$

Destaquemos que:

I.- Los términos V y V_r se obtienen de los demás.

II.- Para el 2º y 3er. miembro supongamos un T_a = 295°K, una variación de $\frac{t}{5^\circ}$ prácticamente no tiene importancia

III.- Entre 77,4 y 77,8°K, p₀ varía de 76,7 a 80,4 cm Hg. Como p₀ figura en el numerador y en el denominador podemos poner:

$$p_0 = 78 \text{ cm Hg (Constante)}$$

Definición de las constantes:

$$K_1 = \frac{V \rho_{\text{ftalato}}}{T_K \rho_{\text{Hg}}} + \frac{V_r \rho_{\text{ftalato}}}{T_A \rho_{\text{Hg}}}$$

$$K_2 = \frac{\pi r^2}{T_A}$$

lo que permite al fin, escribir la fórmula final:

$$S_g = \frac{2004}{m} (78 - p) \Delta h (K_1 + K_2 p)$$

como el valor de K_2 es sumamente pequeño, en la práctica $K_2 p$ puede suprimirse y por lo tanto quedaría $K_1 + K_2 p = K_1 = K$

De donde, simplificando, la fórmula práctica es:

$$S_g = \frac{2004}{m} = (78 - p) \times \Delta (K)$$

Como $p = p_B - \Delta Hg$, en la determinación es necesario conocer:

p_B = presión barométrica

ΔHg = diferencia en el manómetro de mercurio

Δh = diferencia en el manómetro de ftalato

m = peso de la muestra.

Determinación de K:

Para obtener la constante K del aparato será necesario determinar una so la vez:

V = Volumen del porta-muestras

V_r = Volumen de la mitad de la rampa

r = Radio interior del manómetro diferencial (ftalato)

Prácticamente se la puede determinar a partir de la fórmula general, parti tiendo de un producto testigo cuya S. E. sea conocida.

Cuando más bajo sea el valor de K mejor es. Lo ideal = en el orden de 0,1. El aparato con el que trabajamos tenía una $K = 0,116$.

Algunas consideraciones sobre la importancia
de la determinacion de Superficie Específica

I.- En los uranatos:

La S. E. es función de las condiciones de precipitación. De esa forma se puede controlar la reproducibilidad de los ensayos.

II.- En el UO_3 :

La S. E. es función de la temperatura y duración de calcinación. En general, en el momento de la calcinación de un uranato de amonio, la S.E. del óxido obtenido pasa por un máximo hacia los 450°C (curva 1).

La influencia de la duración de la calcinación sobre la S.E. del UO_3 es, sobre todo, sensible entre 550 y 600°C (curva 2).

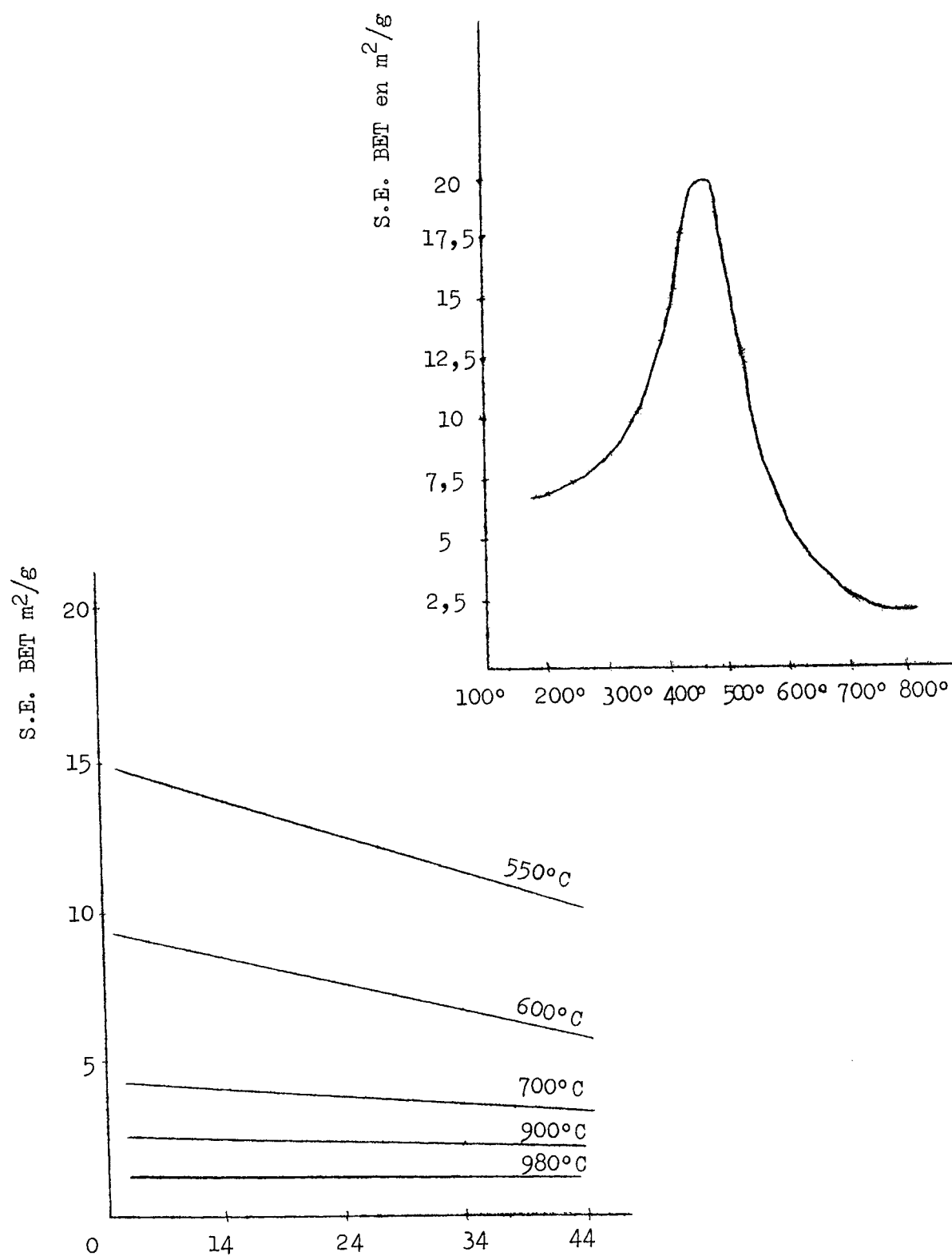
La S. E. de los óxidos calcinados es función inversa de la temperatura de calcinación, por otra parte está también ligada a las características de los uranatos de partida.

III.- En el UO_2 :

La S. E. es tanto más baja según se haya elevado la temperatura de reducción, y que el óxido que ha sido reducido haya sido calcinado a mayor temperatura.

"La S. E. de los UO_2 preparados en hornos giratorios (fours tournants) va de 2 a $7 \text{ m}^2/\text{g}$.

El sólo conocimiento de la S. E. no permite prever su fritabilidad. Ella caracteriza en parte su reactividad. Sin embargo debe permanecer dentro de ciertos límites para que satisfaga sus condiciones de fritabilidad.



2.6.2.2: Determinación de Densidad:

Se efectúan dos tipos de determinaciones: Densidad aparente y Densidad real.

a) Densidad aparente:

Se determina por pesada directa de las muestras previamente sometidas a condiciones standard de vibración. Con ello se controla el grado de aglomeración de los polvos.

Esta determinación se efectúa en la misma planta donde se produce el UO_2 frittable.

b) Densidad real:

Es la más importante de las dos. Su valor es fundamental para la posterior determinación del Diámetro de Blaine. Además, puede orientar, en el caso de los bióxidos, para conocer la composición del UO_{2+x} .

A continuación describiremos el método utilizado en el Centro de Bouchet para la Densidad real.

Principio:

Es el de la picnometría. Peso de la sustancia y posterior medición de su volumen. Las mediciones de volumen se realizan empleando tetracloruro de carbono a $0^\circ C$.

Aparatos

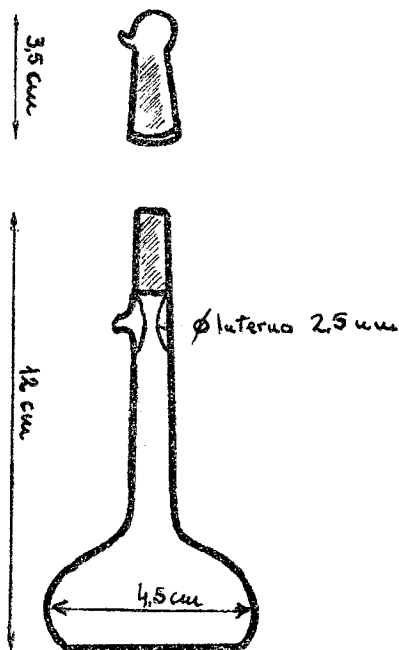
a) Picnómetros:

Se utilizan picnómetros grandes, de vidrio, de 30 a 40 ml de capacidad. El volumen de cada picnómetro es conocido de antemano, con gran exactitud (mediciones con mercurio).

Los tapones son también de vidrio, con uniones standards. De todos modos los tienen numerados para evitar confusiones.

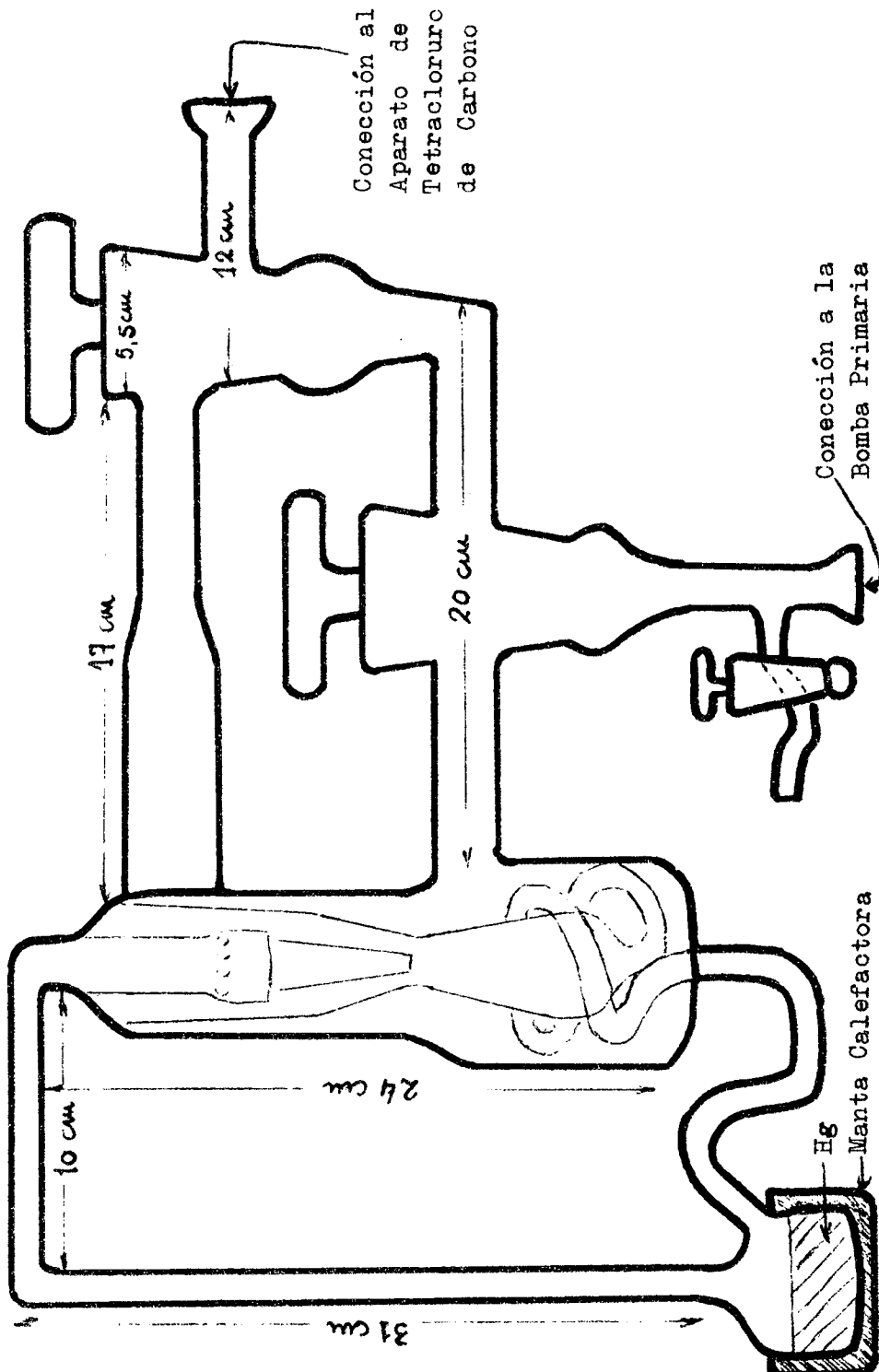
b) Aparato para el Tetracloruro de Carbono:

Consiste en un aparato de vidrio, unido a la bomba de vacío, en el que se adapta el picnómetro para: primero hacerle el vacío (con lo que se logra el secado perfecto de la muestra) y segundo para el llenado con tetracloruro de carbono. (Personalmente disponemos del plano).



c) Bombas de vacío:

Existen dos: una primaria y una secundaria. La bomba primaria es una bomba común de vacío, de laboratorio. La bomba secundaria es una bomba a vapor de mercurio. A continuación hacemos una descripción de la misma:



Modo operatorioImportante:

Durante las manipulaciones es indispensable operar en condiciones óptimas de limpieza del material.

Ante todo limpiar los picnómetros. Secarlos con cuidado para retirar to da traza de agua, CCl_4 , etc. Para secarlos interiormente utilizar el va cío industrial.

Ajustar todos los niveles de agua o de CCl_4 en los picnómetros operando en hielo molido, tratando de que no reposen sobre el fondo del cris taliza dor.

Antes de la pesada esperar que los picnómetros logren la temperatura am biente. Luego secar bien el exterior de los mismos.

a) Standarización de los picnómetros:

Pesar el picnómetro vacío (con su tapa). Se obtiene el peso P_A .

Llenar el picnómetro con agua, enrazar manteniéndolo en el hielo molido. Se obtiene el peso P_B .

Calcular el volumen del picnómetro:

$$V = \frac{P_B - P_A}{d}$$

En la práctica se puede considerar la densidad del agua a 0° aproximada mente igual a 1.

b) Determinación de la densidad del CCl_4 :

Pesar el picnómetro vacío (con tapa). Se obtiene el peso P_V .

Pesarlo lleno de CCl_4 , enrazando manteniéndolo en hielo molido. Se obtie ne el peso P_P .

Calcular la densidad:

$$D = \frac{P_P - P_V}{V}$$

Siendo V el Volumen del picnómetro, obtenido en a)

c) Determinación de la densidad de un polvo uranífero:

- 1) Pesar el picnómetro. Constatar que el peso encontrado sea próximo al determinado cuando su standarización.
- 2) Colocar alrededor de 15 g de polvo en el picnómetro.
- 3) Colocar el picnómetro en la rampa de vacío (aparato de CCl_4) y degasificar durante 1 hora.
- 4) Quitar el picnómetro, pesarlo y volver a colocarlo en la rampa de vacío. Dejar degasificar 20 minutos más.
- 5) Cerrar la llave de paso correspondiente al vacío y abrir la que conecta con el CCl_4 ; cerrarla cuando el CCl_4 haya cubierto completamente el polvo.
- 6) Retirar el picnómetro y completar el llenado con CCl_4 con ayuda de una piseta.
- 7) Colocar el picnómetro en hielo molido y enraizar cuando el líquido se encuentra a 0°C (en la práctica se deja $\frac{1}{2}$ hora). Ello se hace con ayuda de una jeringa.
- 8) Retirar del hielo. Secar muy bien las paredes. Dejar en reposo durante $\frac{1}{2}$ hora, para que el líquido retome la temperatura ambiente y pesar.

d) Cálculos:

Siendo:

 P_1 = Peso del picnómetro vacío P_3 = Peso del picnómetro + muestra P_4 = Peso del picnómetro + muestra + CCl_4 $P_5 = P_3 - P_1$ = Peso de la muestra $P_6 = P_4 - P_3$ = Peso del CCl_4 contenido en el picnómetro, además del polvo $V_2 = \frac{P_6}{D}$ = Volumen del CCl_4 contenido en el picnómetro, además del polvo D = Densidad del CCl_4 (Determinado en b) $V_1 = V - V_2$ = Volumen del polvo V = Volumen del picnómetro (Determinado en a)).

De donde:

$$d = \frac{P_5}{V_1} = \text{densidad del polvo uranífero}$$

Ejemplo de una determinación que realizamos con una muestra de UO_2 friable (por duplicado):

P ₁	=	40,3485 g	y	31,8075 g
P ₃	=	50,5634 g	y	42,3282 g
P ₄	=	102,2756 g	y	94,7586 g
P ₅	=	10,2149 g	y	10,5207 g
P ₆	=	51,7122 g	y	52,4304 g
D	=	1,6328		
V ₂	=	31,6708 ml	y	32,1107 ml
V	=	32,6351 ml	y	33,1031 ml
V ₁	=	0,9643 ml	y	0,9924 ml
d	=	10,5931 g/ml	y	10,6012 g/ml

Como se ve, en el duplicado se obtuvieron 2 valores de densidad que difieren en 0,0081 g/ml. Resultados muy aceptables.

2.6.2.3: Determinación de la Permeabilidad:

Las medidas de la permeabilidad a los gases, de los polvos, determinan en principio la superficie de los granos de un polvo que están en contacto con el pasaje gaseoso; se expresa en m^2/cm^3 .

Los métodos más comunes son tres:

- Fisher
- Kamack
- Blaine

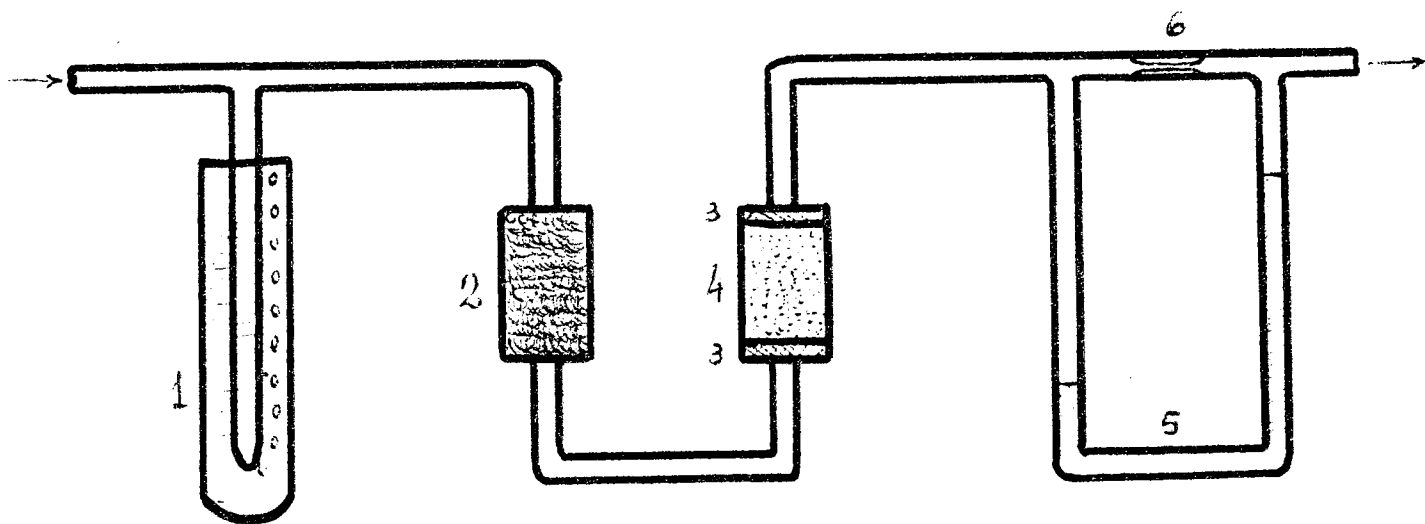
Método de Fisher:

Utiliza el aparato "Sub-Sieve Sizer".

El principio es el siguiente:

Determinando la resistencia a un flujo de aire dada por una cantidad pesada de muestra, y bajo condiciones standards, se puede determinar el tamaño promedio de las partículas del polvo, en forma rápida y reproducible.

El siguiente es un diagrama del método:



Referencias:

- 1 - Regulador de presión constante
- 2 - Desecador
- 3 - Capas porosas
- 4 - Muestra a determinar
- 5 - Manómetro
- 6 - Estrechamiento standard

Al operarse, un flujo de aire seco, regulable, produce, debido al estrechamiento standard 6, una diferencia en los niveles del manómetro 5, que es proporcional a la porosidad del polvo a medir.

Este método permite realizar el control rápido en serie de muestras.

Es menos preciso que los dos métodos siguientes.

Método Kamack:

Denominado así por ser H. J. Kamack, del Dep. Ingeniería de E. I. Dupont de Nemours and Co., Wilmington, Del. USA, quien lo puso a punto (1)

Es muy recomendable para productos muy finos.

(1) Ver Analytical Chemistry Vol. 26, N° 10, Oct. 1954, pág. 1.623.-

Método de Blaine:

Permite determinar la superficie de un polvo en función del pasaje de un fluido a través de una capa de dicho polvo.

Este método es utilizable para polvos de características geométricas poco variables, es decir: a porosidad constante.

Debe cumplirse pues que:

$$\frac{\Delta P}{U} = \text{Cte.}$$

Siendo:

ΔP = caída de presión

U = velocidad de pasaje del fluido

Desarrollo de las fórmulas:I.- Permeabilidad de una capa de polvo:

Está dada por la relación:

$$Bi = \frac{U_i \eta Le}{\Delta P_i}$$

donde:

Bi = permeabilidad

η = viscosidad del fluido

U_i = velocidad lineal de pasaje

Le = espesor de la capa de polvo atravesada

ΔP_i = caída de presión para una porosidad e_i

El desarrollo de las fórmulas necesita la introducción:

a) del radio hidráulico medio R_h

b) de la porosidad de la capa

a) Radio hidráulico promedio de los vacíos:

Es la relación de la superficie (del medio atravesado) participante en el pasaje, con el perímetro de esta superficie.

Se la designa como $R_h = \frac{S}{8}$

$$R_h = \frac{\pi R_c^2}{2 \pi R_c} = \frac{R_c}{2} = \frac{D_c}{4}$$

R_c y D_c representan el radio y el diámetro del capilar equivalente.

b) Porosidad e de un medio:

Está definida por la relación:

$$e = 1 - \frac{\text{Peso del producto}}{V \cdot d_r}$$

d_{ap} = densidad aparente del producto

d_r = densidad real del producto

$$e = 1 - \frac{V \cdot d_{ap}}{V \cdot d_r} = 1 - \frac{d_{ap}}{d_r}$$

Debemos tener en cuenta que d_{ap} es función de la forma del grano, en el caso común de que sea esférico, es función del diámetro.

II.- Relaciones de Kozeny y de Kozeny - Carman:

Siendo L_e el espesor de la capa de polvo atravesado, se puede escribir:

$$R_h = \frac{\pi R_c^2}{2 \pi R_c} \cdot \frac{L_e}{L_e} = \frac{V_V}{S} = \frac{\text{Volumen de los vacíos}}{\text{Superficies envolventes de los vacíos}}$$

$$\phi = V_t = V_S + V_V$$

Volumen total = Volumen de los granos + Volumen de los espacios va
cios.

$\phi = V_V$ depende de la porosidad y del volumen total

$$V_V = e \cdot V_t$$

$$\phi = V_t = V_S + e \cdot V_t$$

$$V_S = (1 - e) \cdot V_t$$

$$y = R_h = \frac{V_V}{S} = \frac{1}{S} \cdot e \cdot V_t = \frac{V_S}{S} \left(e \frac{V_t}{V_S} \right) = \frac{V_S}{S} \left(\frac{e}{1 - e} \right) \quad (1)$$

Si se pone S_V ; superficie por unidad de volumen, la relación (1) se transforma en:

$$R_h = \frac{1}{S_V} \left(\frac{e}{1 - e} \right) \quad y \quad D_h = \frac{4}{S_V} \left(\frac{e}{1 - e} \right)$$

Introducimos la ley de Poisenille sobre el pasaje de los fluídos:

$$\boxed{\frac{\Delta P}{L} = \frac{32\eta}{g} = \frac{U_c}{D^2 c}}$$

$$y \quad U_c = \frac{U}{e} = \frac{L_e}{L}$$

Siendo:

U_c = velocidad de pasaje en el capilar equivalente

U = velocidad media de pasaje

L_c = Largo atravesado

L = Trayectoria real equivalente

$\frac{L_e}{L}$ es la tortuosidad del medio atravesado

$$\frac{L_e}{L} < 1$$

Aplicamos la ley de Poisenille:

$$\frac{\Delta P}{L} = \frac{32\eta U_c}{g} \cdot \frac{1}{\frac{16}{S^2_V} \left(\frac{e}{1-e}\right)^2} = \frac{2\eta S^2_V (1-e)^2}{g e^3} U_c \quad (2)$$

$$o \text{ sinó } = U_c = \frac{U}{e} \frac{L_e}{L} \quad \text{Reemplazando en } (2)$$

$$\frac{\Delta P}{L} = \frac{2\eta S^2_V}{g} \cdot \frac{(1-e)^2}{e^3} \cdot \frac{U L_e}{L}$$

de donde:

$$\boxed{S^2_V = g \frac{1}{2\eta L_e U} \cdot \frac{\Delta P}{L} \cdot \frac{e^3}{(1-e)^2}}$$

Relación de KOZENY
(3)

Carman ha demostrado que la relación

$$\frac{L_e}{L} \text{ es de } 2,5$$

introduce el factor K (K = constante de Carman) tal que:

$$K = \frac{2 L e}{L} = 5$$

de donde:

$$L e = \frac{5 L}{2}$$

Se reemplaza en (3) Le por este valor:

$$S^2_V = g \frac{L}{2 \eta U} \cdot \frac{2}{5 L} \cdot \frac{\Delta P}{L} \cdot \frac{e^3}{(1-e)^2}$$

$$S^2_V = \frac{g}{5 \eta U} \cdot \frac{\Delta P}{L} \cdot \frac{e^3}{(1-e)^2}$$

$$S^2_V = \frac{980}{5 U} \cdot \frac{\Delta P}{L} \cdot \frac{e^3}{(1-e)^2}$$

$$S = \frac{14}{1-e} \sqrt{\frac{\Delta P}{L} \cdot \frac{e^3}{\eta U}}$$

Relación de KOZENY -
CARMAN (4)

Donde:

S = Superficie específica en cm²/cm³ del producto

e = Porosidad del medio

ΔP = Caída de presión en cm

η = Coeficiente de POISEUILLE

U = Velocidad promedio de pasaje

L = Trayectoria real equivalente

ó para BLAINE:

$$\Delta P = \text{Constante} = \frac{1}{L}$$

y

$$e = \text{Constante}$$

Si V es la velocidad de descenso del líquido manométrico, esta velocidad es proporcional a U y a la sección δ de la capa atravesada, e inversamente proporcional a la sección δ_n normal del tubo,

de donde:

$$V = U \frac{\delta}{\delta_n} = \frac{1}{\lambda l} \frac{\delta}{\delta_n} \Delta P$$

Podemos poner:

$$V = \lambda \Delta P \quad \text{con} \quad \boxed{\lambda = \frac{1}{\lambda l} \frac{\delta}{\delta_n}} \quad (4')$$

Si se designa por h_a el nivel del líquido para el tiempo $t = 0$

y h el nivel del líquido para el tiempo $t = t$

siendo σ la densidad del fluido

$$\text{se tiene} = \boxed{\Delta P = 2 \sigma h} \quad \text{para } t = 0$$

$$\text{pues } \Delta P = \sigma H = 2 \sigma h \quad \text{y} \quad H = h + h$$

$$\text{ó } V = - \frac{dh}{dt}$$

$$\text{pero } V = \lambda \Delta P = - \frac{dh}{dt} = \lambda 2 \sigma h$$

$$\frac{dh}{h} = - 2 \lambda \sigma dt$$

$$\log h = - 2 \lambda \sigma t + \text{Cte}$$

de donde:

$$h = C_1 e^{-2 \lambda \sigma t}$$

$$\text{para } t = 0 \quad h_0 = C_1$$

$$\text{de donde: } \boxed{h = h_0 e^{-2 \lambda \sigma t}} \quad (5) \quad (\text{Como vemos en una función exponen} \\ \text{cial del tiempo})$$

La ecuación (5) es la ecuación del movimiento del líquido manométrico en el tubo. Si se conoce el tiempo T en segundos que necesita el líquido para pasar del nivel h_2 al nivel h_1 :

$$(5) \text{ se puede escribir: } h_2 = h_1 \cdot e^{-2 \lambda \sigma t} \quad (6)$$

$$\log \frac{h_2}{h_1} = 2\lambda\sigma T \quad \text{ó} \quad \log \frac{h_1}{h_2} = 2\lambda\sigma T$$

$$\text{de donde } \lambda = \left[\log \frac{h_1}{h_2} \right] \cdot \frac{1}{2\sigma T}$$

con (4') se obtiene:

$$\lambda_1 = \frac{b}{b_n} \cdot \frac{\frac{1}{\log \frac{h_1}{h_2}}}{2\sigma T}$$

$$\text{ó} \quad \Delta P = \lambda_1 U$$

$$\text{de donde: } \frac{\Delta P}{U} = \frac{2\sigma T}{\log \frac{h_1}{h_2}} \cdot \frac{b}{b_n}$$

Por lo que reemplazando $\frac{\Delta P}{U}$ por su valor en la ecuación (4) de KOZENY-CARMAN, se obtiene:

$$S = \frac{14}{1-e} \sqrt{\frac{2\sigma T \cdot e^3}{L \gamma \log \frac{h_1}{h_2}} \cdot \frac{b}{b_n}} \quad (7)$$

$$\text{Poniendo } K' = \frac{14}{1-e} \sqrt{\frac{2\sigma e^3}{L \gamma \log \frac{h_1}{h_2}}} \cdot \frac{b}{b_n}$$

la relación (7) se escribe entonces:

$$S = K' \sqrt{T}$$

Relación de la Superficie de BLAINE que se expresa en cm²/cm³

Donde:

S = Superficie de BLAINE (cm²/ cm³)

K' = Constante del aparato

T = Tiempo que tarda el líquido manométrico para ir del nivel h_2 al nivel h_1 . Tiempo que se expresa en segundos.

Ahora bien, a partir de la fórmula de la Superficie de BLAINE podemos llegar al valor del Diámetro de BLAINE:

Si tenemos que $S = K' \sqrt{T}$ expresado en $\frac{\text{cm}^2}{\text{cm}^3}$

$$\text{tenemos } \frac{\text{superficie}}{\text{volumen}} = \frac{S}{V}$$

Si consideramos que el polvo está constituido por pequeñas esferas:

$$S_T \text{ (Superficie total)} = 4 \pi r^2 = 4 \pi \frac{d^2}{4} = \pi d^2$$

$$V \text{ (Volumen)} = \frac{4}{3} \pi r^3 = \frac{4}{3} \pi \frac{d^3}{8} = \pi \frac{d^3}{6}$$

$$S_V \text{ (Superficie por unidad de Volumen)} = \frac{S_T}{V} = \frac{\pi d^2}{\frac{\pi d^3}{6}} = \frac{6}{d}$$

$$S_V = \frac{6}{d} \quad \text{o sea}$$

$$\boxed{d = \frac{6}{S_V}}$$

Fórmula del Diámetro de BLAINE, expresada en μ

Para el caso del UO_2 , los valores del Diámetro de Blaine están en relación con la densidad del producto fritado. Ello se explica dado que dichos valores, hechos a porosidad constante, agrupan a la vez:

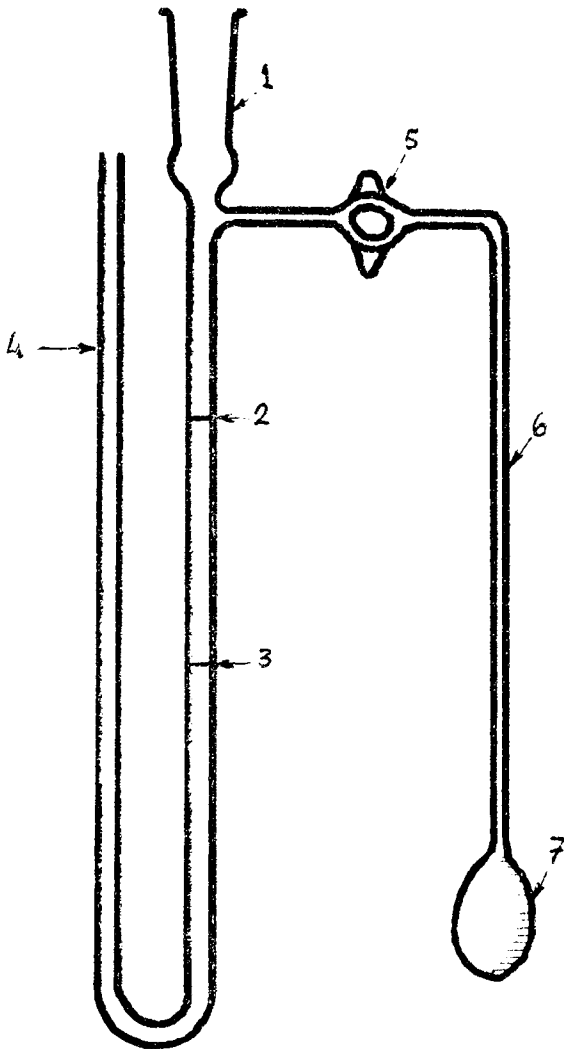
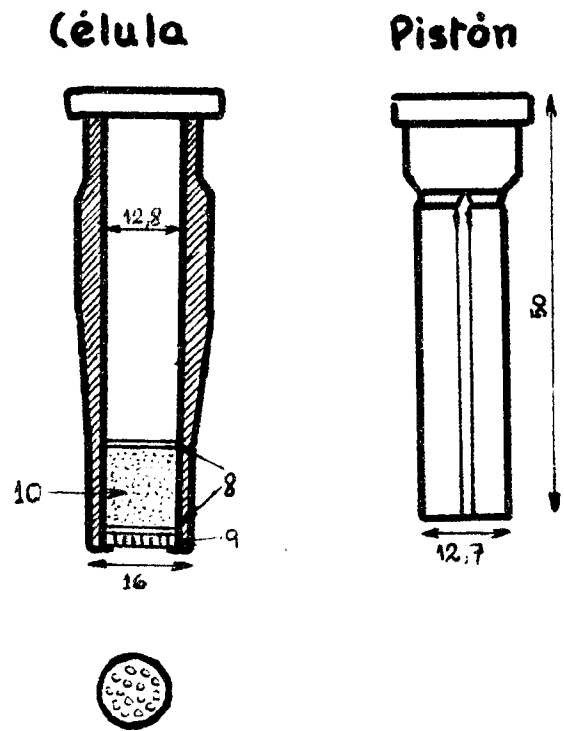
- I.- El diámetro promedio del grano o del aglomerado
- II.- La distribución de los poros.

Esos dos parámetros son de gran importancia en el fritaje del UO_2 .

Las densidades mayores se logran en los UO_2 fritados obtenidos calcinando el UO_3 o el uranato de amonio a U_3O_8 antes de la reducción.

Por otra parte se ha comprobado que los UO_2 reducidos a partir de óxidos calcinados a $700 - 800^\circ\text{C}$ son más finos que los óxidos de los que han surgido.

El método de Blaine se aplica muy bien como control de rutina de una fabricación de UO_2 fritable.

Aparatos:**Aparato de Blaine**Referencias:

- 1 = Unión esmerilada para adaptar la célula
- 2 = Enrase superior
- 3 = Enrase inferior
- 4 = Tubo manométrico de vidrio
- 5 = Llave de paso, de vidrio
- 6 = Tubo de goma
- 7 = Pera de goma, aspirante
- 8 = Discos de papel de filtro
- 9 = Grilla perforada
- 10 = Muestra a analizar

Modo operatorio:A.- Standarización del aparato:

Antes de proceder a la ejecución de las medidas, es indispensable standa
rizar la célula y el aparato de Blaine. Es necesario para ello:

- 1) Determinar el volumen útil de la célula
- 2) Calcular la constante K' del aparato

1) Determinación del volumen útil de la célula:

Se procede de la manera siguiente

- a) Colocar en la célula la grilla más dos pastillas de filtro, llenar de mercurio y efectuar la pesada; se obtiene el peso P₁.
- b) En una segunda operación colocar sucesivamente en la célula:
 - la grilla
 - una pastilla de filtro
 - 5,0000 g de UO₂
 - otra pastilla de filtro

Luego comprimir con ayuda del pistón hasta que el borde del pistón se ponga en contacto con la célula. Retirar el pistón y completar el lle
nado con mercurio hasta llenar. Pesar.

Se obtiene el peso P₂.

- c) Calcular el volumen con ayuda de la fórmula:

$$V = \frac{P_1 - P_3}{D}$$

(Valores obtenidos: V = 1,874 cm³)

Recomenzar 5 veces la determinación de V

$$P_3 = P_2 - M$$

P₁ = Peso de la célula llena de Hg + 2 pastillas de filtro

P₂ = Peso de UO₂ + Hg + 2 pastillas + célula

m = Peso del UO₂ comprimido en la célula. Tomamos m = 5,0000 g

D = Densidad del Hg a la temperatura de la experiencia.
Tomamos: D = 13,54 g/cm³.

2) Determinación de la constante K' del aparato:

Se procede de la manera habitual para una medida pero utilizando standards de UO_2 .

Ejemplo:

$$UO_2 \text{ 174 A} = d = 10,68 - S = 4,9457$$

$$UO_2 \text{ 174 B} = d = 10,71 - S = 2,6500$$

Se encontró:

$$K' = 0,4342$$

B.- Ejecución de una medida:a) Preparación de la muestra:

Después de haber determinado la densidad de la muestra con CCl_4 (ver 2.6.2.2:, pág. 72) se calcula el peso de UO_2 a colocar en la célula, de acuerdo a la fórmula siguiente:

$$P = d (1 - e) V$$

Siendo:

$$d = \text{Densidad del } CCl_4$$

$$e = \text{Porosidad (para el } UO_2 \text{ se toma } e = 0,700)$$

$$V = \text{Volumen útil de la célula (en nuestro caso: } 1,874 \text{ cm}^3\text{)}.$$

Se preparan 2 muestras.

b) Medida:

Colocar sucesivamente en la célula:

- la grilla
- una pastilla de filtro
- la muestra
- otra pastilla de filtro
- el pistón

Y se comprime con la prensa hasta que el pistón se ponga en contacto con la célula.

c) Se quita entonces el pistón y se coloca la célula sobre el esmerilado del aparato luego de haberlo engrasado suavemente.

- d) Se aspira, con ayuda de la pera, el líquido manométrico (ftalato de etilo) hasta el nivel superior, cerrándose entonces el robinete.
- e) Se mide el tiempo que tarda el ftalato en recorrer el espacio comprendido entre los dos niveles.

Repetir 3 veces.

- f) Efectuar el cálculo:

$$S = K' \sqrt{T}$$

Siendo:

S = Superficie de Blaine en m^2/cm^3

K' = Constante del aparato (0,4342 para el aparato con el que trabajamos)

T = Tiempo en segundos

Y finalmente:

$$d = \frac{6}{S}$$

Siendo:

d = Diámetro de Blaine

Ejemplo de una determinación realizada a una muestra de UO_2 fritable:

Densidad (método CCl_4) = 10,750 g/cm^3

Peso de la muestra
(calculado según a) = 6,040 g

Tiempo T = 270 seg.

Superficie de Blaine = $K' \sqrt{T} = 0,4342 \sqrt{270} = 7,145 m^2/cm^3$

$$\text{Diámetro de Blaine} = d = \frac{6}{S} = \frac{6}{7,145} = 0,85 \mu$$

Los valores normales para el UO_2 fritable oscilan entre 0,7 y 1,0 μ

2.7: LABORATORIO DE PUESTA A PUNTO DE METODOS.

Como ya hemos señalado al principio de nuestro informe, en el Centro Le Bouchet existe un laboratorio de Puesta a Punto de Métodos. Como su nombre lo está diciendo tiene por misión estudiar nuevas técnicas analíticas que pueden luego ser aplicadas en los métodos habituales de control. Se tiende, lógicamente, a lograr mayor precisión y rapidez en los mismos.

Durante la visita que realizamos a esta sección se estaba estudiando una nueva técnica para determinar pequeñas cantidades de As, colorimétricamente, en compuestos de uranio, aparecida en una publicación japonesa.

Igualmente pudimos interiorizarnos de un interesante estudio en el que colaboraba esta sección. Se trata de un completo programa de análisis, en el que intervienen varios laboratorios, tendiente a determinar la precisión de los métodos para determinar uranio. Para ello se analizan partidas iguales de tres tipos diferentes de productos: U_3O_8 patrón, Nitrato de Uranilo industrial, y un concentrado magnésico bastante impuros.

Se aplican diferentes métodos, a saber: Colorimetría con DBM; resinas-volumetría, método Mallinkrodt, y Potenciometría. Trabajan 4 analistas por laboratorio haciendo, cada químico, 5 determinaciones.

Este completo estudio es dirigido por M. Pierre Gy (Ingeniero-Consultor del CEA, especialista en estudios estadísticos). Tuvimos oportunidad de presentar las planillas con los resultados acá obtenidos donde comprobamos lo excelente de la reproducibilidad de los métodos. Los errores raramente pasan el 1°/100. Lamentablemente no tuvimos oportunidad de conocer los resultados finales de este estudio.

Como ya se ha dicho en esta sección trabajan 2 técnicos con su Jefe, M.J. Charpentier. Desarrollan su actividad en parte de una de las 2 salas de que dispone el laboratorio químico y aprovechan los equipos de éste.

Es importante destacar que por este grupo han sido elaboradas muchas de las técnicas analíticas posteriormente oficializadas por CETANA (Commission d'Etablissement des Méthodes d'Analyse).

2.8: RESUMEN DE LA ACTIVIDAD ANALITICA DEL LABORATORIO DE LE BOUCHET.

I.- Solución Nitrato de Uranilo:

Periodicidad:

Cada 2 días.

Determinaciones:

U - gravimetría como U_3O_8

volumetría: resinas - reductor plomo - cerimetría.

pH - potenciometría

Impurezas: espectrografía

B y Cd (químicamente)

Resultados presenciados:

U = alrededor de 28,2 % (en peso)

B = < 10 ppm

Cd = < 5 ppm.

No tuvimos oportunidad de presenciar determinaciones del resto de impurezas espectrográficamente.

II.- Muestras del atelier de Solventes:

a) Acuosas estériles (Pied de colonnes)

Periodicidad:

En condiciones normales: 1 muestra cada 4 horas

Si la planta no funciona normalmente: 1 muestra por hora.

Determinaciones:

U = colorimetría con DBM. (No se hace fluorimetría).

Resultados presenciados:

U = alrededor de 15 ppm. (Se consideran despreciables los líquidos conteniendo hasta 50 ppm).

b) Muestras orgánicas (Solventes):Periodicidad:

Una por turno (3 por día).

Determinaciones:

U = colorimetría con DBM si los valores son inferiores a 15 g/l, si son superiores se hace gravimetría.

Eventualmente se puede determinar también Acidez libre (HNO_3): gravimetría con acridina.

Resultados presenciados:

- Solvente rico (orgánico cargado): U = 125 g/litro
- Solvente empobrecido (orgánico descargado): U = 100 ppm
- Solvente regenerado: U = 50 ppm

c) Eluyente cargado (Solvente reextraído):Periodicidad:

Una muestra por turno (3 por día).

Determinaciones:

U = gravimetría.

Impurezas = espectrografía.

Resultados presenciados:

U = alrededor de 120 g/litro

Impurezas:

- Al = < 20 ppm
- B = 0,1 ppm
- Cr = < 3 ppm (A veces entre 3 y 5)
- Cu = < 3 ppm
- Fe = < 15 ppm
- Mn = < 3 ppm
- Ni = < 5 ppm (Generalmente entre 5 y 8)
- Si = < 15 ppm (Ví un resultado de 35 ppm)

III.- Diuranato de Amonio:

Actualmente no se le hace ninguna determinación. Cuando se puso el método a punto se hicieron numerosas determinaciones de U y controles físicos (densidad, decantación, etc).

IV.- Trióxido de Uranio (UO_3):

Periodicidad:

Una muestra por día (Antes se hacía una por turno)

Determinaciones:

U = gravimetría (calcinación directa)

Impurezas = espectrografía (No todos los días. Cada 2 semanas).

Superficie Específica = (cada 1 ó 2 semanas)

Densidad - ϕ Blaine = (" " " " ")

H₂O = (" " " " ")

Insoluble en HCl = (" " " " ")

Resultados presenciados:

U = alrededor de 81,5 %

Impurezas:

Al = < 20 ppm

B = 0.1 ppm

Cr = < 3 ppm (A veces entre 3 y 5)

Cu = < 3 ppm

Fe = < 15 ppm

Mn = < 3 ppm

Ni = entre 3 y 8 ppm

Si = < 15 ppm (A veces entre 15 y 18)

Superficie Específica = 10 a 20 m²/g.

V.- Tetrafluoruro de Uranio (UF_4):

Periodicidad:

Una muestra por turno y por horno (durante nuestra estadía había 5 en funcionamiento.

Cuando la producción es continua, a la salida de los hornos hay un muestreador automático que va sacando las muestras para análisis. Si no, se hace por sondeo: aproximadamente 1 Kg cada 400 Kg.

Determinaciones:

U total - Gravimetría
 F total - Pirohidrólisis - volumetría
 UO₂ - Gravimetría
 UO₂F₂ - Polarografía
 H₂O - Método Karl Fisher
 HF libre - Polarografía ó potenciometría
 Impurezas - Espectrografía
 Superficie Específica.

Resultados presenciados:

U total = 75,8 %
 F total = 24,2 %
 UO₂ = Entre 0,6 y 1,5 %
 UO₂F₂ = Entre 0,5 y 2,5 %
 HF libre = 0,05 %
 H₂O = 0,05 %

Impurezas:

Al =< 20 ppm
 B = --
 Cr =< 3 ppm (A veces entre 3 y 10)
 Cu =< 3 ppm (A veces entre 3 y 20)
 Fe =< 15 ppm (A veces entre 3 y 17)
 Mn =< 3 ppm
 Ni = 5 a 20 ppm (He visto hasta 30 ppm)
 Si = Normalmente no se determina. He visto dos o tres a
 nálisis excepcionales con valores de <5 ppm.

Superficie Específica: Alrededor de 1 m²/g (aunque he visto algunos valores de 2).

VI.- Bióxido de Uranio (UO₂) fritable:

Actualmente en este Centro se analiza sólo el UO₂ destinado a ser frita do, no así el de la línea de U metálico (ver pág. 39).

Perioricidad:

Una muestra por día.

Determinaciones:

U = gravimetría

Impurezas = espectrografía

Insoluble en HNO_3

Relación $\frac{\text{O}}{\text{U}}$ = polarografía o calcinación directa

Superficie específica

Densidad y ϕ de Blaine

F = colorimetría.

Resultados presenciados:

U = 87,8 %

Insoluble = 15 a 30 ppm

F = 15 a 30 ppm

C = 30 a 40 ppm

O/U = 2,07 a 2,10 (los valores ideales oscilan en 2,08)

Superficie Específica = 2,5 a 6 m^2/g (los valores ideales va de 2 a 3)

ϕ de Blaine = 0,55 a 0,90 μ (los valores ideales oscilan en 1 μ)

Impurezas:

Al = <20 ppm

B = 0,1 ppm

Cr = 3 a 6 ppm (Muy pocas veces: <3)

Cu = < 3 ppm (A veces entre 3 y 20)

Fe = 30 a 80 ppm (Vé valores superiores a 100 ppm)

Mn = < 3 pp,

Ni = 3 a 15 ppm (Vé valores superiores a 80 ppm)

Si = 30 a 60 ppm.

VII.- Uranio Metálico:Perioricidad:

Durante nuestra estadía se analizaba cada lingote. Pero se nos informó que en épocas de mayor producción, en forma continua, se toma muestra de cada lingote cuyo número de orden termine en 0 y en 5, y un promedio de los lingotes terminados en 1, 2, 3 y 4.

Determinaciones:

Impurezas = espectrografía.

Resultados presenciados:

Al = <20 ppm (excepcionalmente de 30 a 40)
 B = 0,1 ppm
 Cr = 3 a 6 ppm (hemos visto valores < 3
 y también de 15 ppm)
 Cu = 3 a 8 ppm
 Fe = 30 a 60 ppm (A veces llega a 80)
 Mn = 3 a 8 ppm (A veces <3)
 Ni = 5 a 25 ppm (A veces <5)
 Si = <15 ppm (A veces entre 15 y 30. Vimos un caso de 138
 ppm que fue causa de rechazo y fue a refu
sión).

Como datos ilustrativos detallamos a continuación las especificaciones que se tienen para los lingotes de uranio (modificaciones del 10-7-60):

<u>Elemento</u>	<u>Tenor máximo en lingotes individuales. En ppm:</u>	<u>Tenor medio sobre un lote de 100 lingotes. En ppm:</u>
Cr	30	15
Fe	200	100
Mn	20	10
Ni	50	30
Cu	50	30
Si	70	40
Al	150	100
Th	100	50
B	0,4	0,2
C	200	150
Fe + Cr + Ni + Mn	250	150

VIII.- Agua:Periodicidad:

Cada vez que se cambia o regenera la resina del equipo purificador.

Determinaciones:

- Aspecto
- Temperatura
- Si = espectrografía

Resultados presenciados:a) Antes de pasar por la resina:

Aspecto = límpido
Temperatura = 6 - 10°
Si = 6 - 7 ppm

b) Después de la resina:

Si = < 0,1 ppm.

IX.- Aguas residuales:Periodicidad:

variable.

Elementos determinados:

U = colorimetría DBM
pH = potenciometría
F = colorimetría

Resultados presenciados:

U = 3 - 10 ppm (Ví valores de 25)
pH = 7 a 8
F = 10 a 30 ppm

X.- Reactivos industriales:Periodicidad:

Cuando se adquieren partidas.

Resultados presenciados:a) HCl:

Densidad = Valores similares a nuestros productos
 HCl % = " " " " "

b) HNO₃:

Densidad = " " " " "
 HNO₃ % = " " " " "
 HCl = Se controla para evitar corrosión en los equipos

c) NH₄OH:

Densidad
 NH₃ = Alrededor de 190 g/litro

d) Na₂CO₃:

Pureza = Superior a 99 %
 Fe = Solamente trazas

e) Soda Industrial:

Densidad = 1,51
 NaOH = 47 %
 SO₄ = Valores normales

f) Fueloil:

Se le determinan S y H₂O

g) HF:

Actualmente se le controla solamente SO₄ (en una oportunidad el al to contenido de esta impureza produjo serios inconvenientes).

2.9: SALA DE MUESTREO.

En un lugar totalmente aislado de los laboratorios de análisis se encuentra la sala de muestreo. Allí trabajan 3 "muestreadores" que dependen funcionalmente del encargado de la Sección Química.

Acá se preparan todas las muestras que van a química y sólo algunas de las que se envían a espectrografía (ya vimos que en este mismo laboratorio se preparan sus muestras).

Existen todas las comodidades para una tarea eficiente: campanas, estufas, epirradiadores, balanzas, equipos vibradores, morteros de ágata, etc.

Nos parece interesante detallar el muestreo del mineral uranothorianita que, por su elevada riqueza (50 % de Th y 20 % de U) es objeto de un trato especial:

La fábrica recibe el mineral que va al atelier de Th. Allí es molido. Al pasar por una cinta, un muestreador automático regulable separa una fracción (en el momento que lo vimos era 1 cada 30 segundos) que pasa a una plantita de molienda manipulada por uno de los "muestreadores".

Llega a ésta en tambores (60 cm alto x 35 cm ϕ), molido a aproximadamente 0,5 pulgada.

Toda esta plantita de molienda para muestreo está herméticamente cerrada.

Consta de un molino a martillo, en la parte superior. Debajo continúa uno a rolos y, debajo de éste, uno a discos.

La muestra bien molida cae finalmente en un tamborcito giratorio que llena en forma pareja 6 frascos de 250 ml de capacidad, de vidrio blanco, de boca ancha.

Todo se maneja desde un tablero que está en la parte exterior. Hay un potderoso extractor de polvo.

Las 6 muestras van a los distintos interesados. La que queda en Bouchet generalmente se analiza tal cual llega, pero si se le encuentra un poco gruesa, se la muele más, en la sala de muestreo, con mortero de ágata automático.

3: FABRICA DE GUEUGNON.

Situada en el departamento Saone et Loire, a unos 350 Km al Sur de París, esta planta de tratamiento químico fue levantada en 1954, comenzando su funcionamiento en marzo de 1955.

Inicialmente trató minerales de la División Grury, con una ley media de 0.1 %, por procedimiento de fosfato uranoso. Posteriormente se trataron minerales más ricos (0,5 - 1 %) utilizando el procedimiento de carbonatación directa de las soluciones sulfúricas.

En 1957 se mejoró el procedimiento haciendo una precipitación previa de sulfato de uranilo con cal, antes de la carbonatación.

A comienzos de 1960 la producción se detuvo en el paso de precipitación de uranato de calcio, que fue almacenado, mientras se adaptó la planta para el nuevo proceso de extracción por solventes.

En 1961 se dejaron de tratar minerales.

En noviembre de 1961 se comienzan a recibir los uranovanadatos magnésicos de la CMUF (Compagnie des Mines d'Uranium de Franceville), situada en Gabón, Africa.

Durante nuestra estadía en la fábrica (mayo de 1967) comienzan a llegar envíos de concentrados magnésicos provenientes de Portugal, a la vez que se nota una disminución en la recepción de los de Gabón.

Actualmente la fábrica pertenece a la División Minera de Forez cuya sede se encuentra en Saint-Priest-la-Prugne (Loire).

3.1: ACTIVIDAD INDUSTRIAL.

El objeto es transformar un concentrado de magnesio impuro en un producto nuclearmente puro (nitrato de uranilo).

Los concentrados magnésicos son atacados por el ácido sulfúrico. El U pasa en solución junto con las impurezas.

Como la extracción por TBP no se logra sino en medio nítrico, la pulpa sulfúrica es nitrificada por adición de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$. Este reactivo provee el Ca necesario para precipitar el exceso de H_2SO_4 , en forma de CaSO_4 insoluble y el NO_3^- indispensable para mantener en solución el U, V, Fe, etc.

La solución nítrica, una vez filtrada, es puesta en contacto con TBP, que separa al U de los otros metales. Esta faz orgánica, cargada con U, es puesta en contacto con agua demineralizada que neutraliza el solvente ácido, y, a medida que la acidez disminuye, el complejo se destruye y el U vuelve a pasar a la faz acuosa.

Se está ahora en presencia de nitrato de uranilo nuclearmente puro que se concentra y almacena en una cuba de 50 m³ y luego expedido en recipientes de hierro engomado (fer catchouté) de 2.250 litros, a las usinas de refinación (Le Bouchet ó Malvesi).

Recuperación del vanadio:

La faz acuosa que resta sin uranio, luego de la extracción con TBP, es llevada a pH 2,2 con lechada de cal. De esa manera se obtiene un precipitado de vanadato de hierro que se filtra, y almacena (ver pág. 130).

La faz acuosa de esta filtración, es precipitada a pH 9,5 con cal y filtrada. Se obtiene así un precipitado de hidróxido que se desecha, y una solución de nitrato de calcio que, luego de concentrada, regresa nuevamente a realizar la nitrificación inicial.

Recepción de concentrados:

Los uranovanadatos magnésicos de la CMUF son cargados en bolsas de papel de 60 Kg protegidas por un tambor de madera de fabricación gabonesa.

Estos tambores, expedidos en Mounana en series de lotes, arriban por vía marítima a Burdeos. Una serie comprende 8 a 12 lotes, teniendo cada lote 200 tambores. De Burdeos, por ferrocarril, llegan a Digoin (estación más próxima a Gueugnon, donde no hay estación de ferrocarril), de donde se envían a la fábrica en camiones.

Los tambores son colocados en unas planchaditas de madera (9 tambores cada una) para facilitar el transporte mediante motocargas móviles.

Los tambores llegan a fábrica con una marca que permite su clasificación en playa en base a la ley aproximada.

De la playa de almacenamiento los tambores pasan por una cinta transportadora, al interior de la planta. Allí una sierra automática les corta la parte superior. Las bolsas son destapadas y el recipiente volcado mediante una máquina neumática en la base de su elevador que alimenta una torre de almacenamiento de 20 Th de capacidad (Personalmente observamos en esta Sección abundante polvo. Por más que el único obrero que allí se encuentra trabaja con protección, las condiciones deberían ser mejoradas).

Después del vaciado los tambores son lavados con manguera (el agua recupera) y luego quemados. Las cenizas son almacenadas.

Producción actual de Nitrato de Uranilo:

Oscila entre 300 y 400 Th de U.

3.2: LABORATORIO.

Realiza el control analítico de la planta. Igualmente algunos ensayos destinados al buen funcionamiento de la misma. Las comodidades con que se cuenta no son las óptimas, siendo el local algo reducido (Nos parece objetable que la fluorimetría se realice en el mismo laboratorio en que se determinan macro cantidades).

3.2.1: PERSONAL: HORARIOS, TURNOS, ESTUDIOS:

Hasta octubre de 1964 estaba constituido así:

- 1 Jefe de Laboratorio (Ingeniero)
- 3 Técnicos (Estudios secundarios)
- 1 Obrero muestreador (Estudios primarios)
- 1 Obrera de limpieza.

Los 3 Técnicos trabajaban así:

2 de ellos cubriendo los 2 primeros turnos (mañana y parte de la tarde) = 8 - 12 y 13,30 - 17,30. El 3º atendiendo todo el 2º turno = 12 a 20.

Actualmente el personal está más reducido. El Jefe anterior (Mlle. Georgette Franc) trabaja en el CEN de Grenoble y uno de los técnicos se ha ido; de manera que el personal restante realiza la misma tarea en condiciones que no son ideales.

Su distribución es la siguiente:

- 1 Técnico "a cargo" (Estudios secundarios)
- 1 Técnico (Estudios secundarios)
- 1 Ayudante de Laboratorio (Estudios primarios)
- 1 Obrero muestreador (Estudios primarios)
- 1 Obrera de limpieza.

Las tareas se realizan así:

Todos trabajan de 7,30 a 12 y de 13,30 a 18. Los sábados viene uno que compensa faltando el lunes siguiente. Personalmente encontramos la solución objetable, dado que los días lunes, en que falta uno de los técnicos, es cuando la actividad analítica se incrementa al tener que analizarse muestras promedio semanales.

3.2.2: MUESTRAS ANALIZADAS, DETERMINACIONES, MÉTODOS, etc.

Al ver la descripción del proceso (ver 3.1) comprobamos que en esta fábrica interesa el control analítico tanto del U como del V.

A continuación damos una lista de las distintas muestras que llegan al laboratorio, junto con su periodicidad, elementos dosados, métodos y número de determinaciones de cada una:

I.- Uranato de magnesio (materia prima):

Periodicidad:

Una determinación por día

Una determinación por semana (Promedio ponderal)

Elementos determinados:

U

V

Humedad

Métodos:

U = Resinas - volumetría

V = Volumetría

Humedad = Método convencional

Número de determinaciones:

	<u>Muestras diarias</u>	<u>Muestras semanales</u>
U	= 1	2
V	= 1	2
Humedad	= -	4

II.- Acuoso fresco (Jus fort):Periodicidad:

Una determinación por día

Una determinación por semana

Elementos determinantes:

U

V

SiO₂SO₄"

Acidez

Método:

U = Resinas -- volumetría

V = Volumetría

SiO₂ = GravimetríaSO₄" = GravimetríaH⁺ = PotenciometríaNúmero de determinaciones:

	<u>Muestras diarias</u>	<u>Muestras semanales</u>
U	2	-
V	1	-
SiO ₂	-	1
SO ₄ "	1	-
H ⁺	1	-

La determinación de SiO₂ antes se hacía todos los días, pero desde que se innovó en el proceso industrial, filtrando y clarificando an tes de entrar en solventes, el problema de la presencia de SiO₂ en esos líquidos prácticamente ha desaparecido.

III.- Acuoso estéril (Pied de colonnes):Periodicidad:

Una determinación por día

Elementos determinados:

U

V

Métodos:

U = Colorimetría DBM

V = Volumetría

Número de determinaciones:

U = 1

V = 1

IV.- Orgánico cargado:Periodicidad:

Una determinación por día

Elementos determinados:

U

Densidad

Métodos:U = Extracción con $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ - Volumetría

Densidad = Método convencional

Número de determinaciones:

U = 1

Densidad = 1

V.- Orgánico desextraído:Periodicidad:

Una muestra por día

Elementos determinados:

U

Densidad

% TBP

Métodos:

U = Extracción con $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ - Volumetría
 Densidad = Método convencional
 % TBP = Acidificación nítrica y dosaje H^+

Número de determinaciones:

		<u>Muestras diarias</u>	<u>Muestras semanales</u>
Densidad	=	1	-
U	=	1	-
% TBP	=	-	1

VI.- Efluyente cargado:Periodicidad:

Una muestra por día

Elementos determinados:

U
 Densidad
 Acidez

Métodos:

U = Resinas - Volumetría
 Densidad = Método convencional
 Acidez = Destilación NH_3 , dosaje NO_2

Número de determinaciones:

		<u>Muestras diarias</u>	<u>Muestras semanales</u>
U	=	1	-
Densidad	=	1	-
Acidez	=	-	1

VII.- Nitrato de Uranilo Concentrado:Periodicidad:

Una muestra por día

Elementos determinados:

U
V
Densidad

Métodos:

U = Resinas - Volumetría
V = Volumetría
Densidad = Método convencional

Número de determinaciones:

U = 1
V = 1
Densidad = 1

Cuando se realizan envíos de Nitrato de Uranilo, de las muestras pro medio de cada recipiente se efectúan análisis junto con los laboratorios de otros Centros (ver pág. 125).

VIII.- Residuo insoluble ataque H₂SO₄:

Este no es el residuo que queda en los filtros (residuo de Ca SO₄ que describiremos a continuación), sino el insoluble (preferentemente Mg SO₄) que resta de la disolución sulfúrica del concentrado, luego del ataque inicial y antes de la nitrificación.

Perioricidad:

Una muestra por día

Elementos determinados:

U

Método:

Colorimetría

Número de determinaciones:

1

IX.- Residuo total del ataque:

Este sí es el residuo que viene de los filtros de la planta. Contiene el insoluble inicial, más el exceso de fluorita, más todo el Ca SO_4 formado en la nitrificación.

Perioricidad:

Una muestra diaria

Una muestra por semana

Elementos determinados:

U

V

Métodos:

U = Colorimetría DBM

V = Volumetría

Número de determinaciones:

	<u>Muestras diarias</u>	<u>Muestras semanales</u>
U	= 1	-
V	= -	1

X.- Residuo total lavado:

Las determinaciones se hacen en las aguas de lavado.

Perioricidad:

Una muestra diaria

Elementos determinados:

U

V

Métodos:

U = Colorimetría DBM

V = Volumetría

Número de determinaciones:

U = 1

V = 1

XI.- Residuo de hidróxidos:

Es el precipitado final que se obtiene precipitando con cal a pH 10, luego de haber separado el vanadio.

Periodicidad:

Una muestra diaria

Una muestra semanal

Elementos determinados:

En la faz sólida:

U

V

En la faz líquida:

SO₄"

Ba(NO₃)₂

Métodos:

U = Colorimetría DBM o fluorimetría

V = Volumetría

SO₄ = Gravimetría

Ba(NO₃)₂ = Volumetría con Ba CrO₄

Número de determinaciones:

	<u>Muestras diarias</u>	<u>Muestras semanales</u>
U	= -	1
V	= 1	2
SO ₄	= 1	-
Ba(NO ₃) ₂	= 1	-

XII.- Filtrado de los hidróxidos (Ca(NO₃)₂):

Periodicidad:

Una muestra diaria

Elementos determinados:

U

V

Ca(NO₃)₂

Métodos:

U = Colorimetría DBM - fluorimetría

V = Volumetría

Ca(NO₃)₂ = Volumetría previa reducción a NH₃ con aliación Arnd.XIII.- Concentrado de Vanadio:Perioricidad:

Una muestra diaria

Una muestra semanal

Elementos determinados:

U

V

Humedad

Métodos:

U = Colorimetría DBM

V = Volumetría

Humedad = Método convencional

Número de determinaciones:

	<u>Muestras diarias</u>	<u>Muestras semanales</u>
U	= -	1
V	= 1	-
Humedad	= 1	-

XIV.- Nitrato de Calcio Concentrado:Perioricidad:

Una muestra por día

Elementos determinados:Ba (NO₃)Método:Gravimetría: precipitación como Ba CrO₄Número de determinaciones:

1

XV.- Carbonato de Bario:Periodicidad:

2 muestras por semana

Elementos determinados:

BaCO₃

Método:

Gravimetría

Número de determinaciones:

1

XVI.- Nitrato de Calcio evaporado:

Determinación que se realiza en el condensado del evaporador para verificar el rendimiento de la operación.

Periodicidad:

Una muestra diaria

Elementos determinados:

Ca (NO₃)₂

Método:

Volumetría previa reducción a NH₃ con aleación Arnd.

Número de determinaciones:

1

XVII.- Agua de Caldera:Periodicidad:

Una muestra diaria

Elementos determinados:

Acidez

Método:

Volumetría

Número de determinaciones:

1

XVIII.- Nitrato de Uranilo (Producto final):

Perioricidad:

Depende del stock y de la expedición.

Elementos determinados:

U

Densidad

Métodos:

U = Volumetría: Resinas - reductor Pb - dicromato

Densidad = Método convencional

Número de determinaciones:

U = 4

Densidad = 1

Sobre más detalles relacionados con estas muestras ver pág. 125.

XIX.- Concentrado de Vanadio:

Perioricidad:

Depende del stock y de la expedición.

Elementos determinados:

V sobre muestra húmeda (dato orientativo)

V sobre muestra seca (dato definitivo)

Humedad

Métodos:

V = Volumetría
 Humedad = Método convencional

Número de determinaciones:

V sobre muestra húmeda = 1
 Humedad = 2
 V sobre muestra seca = 2 (se efectúan a partir de las muestras en las que se determinó humedad).

Las determinaciones de V sobre muestra húmeda se realizan para tener una idea rápida del tipo de concentrado de que se trata y así facilitar su clasificación en la playa de almacenaje.

Debe tenerse en cuenta que el producto se vende de acuerdo a sus diferentes calidades (ver pág. 130).

3.2.3: INSTRUCCIONES PARA LAS DIFERENTES TOMAS DE MUESTRAS.I.- Uranato de Magnesio:

1 muestra cada 24 horas.

Pesar:

$$\frac{\text{Peso total de la muestra}}{\text{Nº de operaciones}}$$

$$\frac{\text{Peso de la muestra}}{\text{Peso total del UrMg}} = \text{Informe de la toma de muestra}$$

Homogeneizar 10 minutos

Llenar un frasco de 250 ml

Rotular : UrMg N°

Además se toma una alícuota de, por ejemplo, 5 g de cada una de las operaciones, de la muestra diaria. Ejemplo: si durante las 24 horas en la planta han hecho 6 operaciones, se toman para la muestra semanal $6 \times 5 = 30$ g que se colocan en el frasco semanal bien tapado.

El frasco se rotulará: UrMg Moyen Semanal
N° à N°

Al fin de la semana se homogeneiza bien. Se determina muy bien la humedad secando durante 36 horas a 135 - 140°C. Sobre el producto seco se investigan U y V.

II.- Residuo de ataque:

Se toma la cifra dada por el Contador Altoflux. Con ella se obtiene el "volumen total pasado a la Planta".

- Homogeneizar el contenido total
- Medir ese volumen
- Tomar una alícuota de 2 l
- Filtrar, sin lavar

Así se obtienen:

<u>Sólido</u>	<u>Líquido</u>
- Peso húmedo	- Vol. Líquido medido
- Peso seco	- Se envasa en frasco
- H ₂ O %	- de 500 ml y rotula

Se muele, envasa y rotula

RA N°

RAL N°

En el cuaderno correspondiente se anota:

- a = Volumen total
- b = Volumen contenido
- c = Volumen filtrado
- d = Volumen del líquido
- e = Peso húmedo
- f = Peso seco
- g = Peso de sólido seco por litro

Con esos valores se obtiene:

Tonelaje total;

a x g

Para tener la relación $\frac{\text{Líquido}}{\text{Sólido}}$ de divide $\frac{d}{f}$

Promedio semanal:

Ponderar según el tonelaje seco diario.

III.- Residuo de hidróxidos:

Las mismas indicaciones que para el residuo anterior:

- Tomar una muestra correspondiente a 24 horas
- Homogeneizar bien
- Medir el volumen total
- Tomar una alícuota de 2 litros
- Filtrar, recibir el líquido y medirlo
- Envasarlo en un frasco de 500 ml
- Rotular:

H x L N°

La torta insoluble:

- Pesarla húmeda
- Colocarla en estufa
- Pesarla seca
- Humedad %
- Moler y envasar
- Rotular:

H x S N°

IV.- Acuoso Fresco: (Jus forte)

La muestra se va recibiendo en un frasco. Una vez al día se homogeneiza bien, se llena un frasco de 500 y se rotula:

J. Forte Milien N°

V.- Precipitado de Vanadatos:

La muestra diaria es homogeneizada con el agitador. Se toma 1 litro. Se filtra y el líquido que pasa se envasa como

L Avant N°

En seguida se lava con 1 litro de agua caliente en fracciones de 250 ml. La torta es secada. Se pesa y anota el peso seco como:

Peso del precipitado de vanadio por litro.

Con la muestra diaria homogeneizada se hacen las siguientes operaciones:

- 1.- Pesar una muestra de 100 g húmedo
 - Secar en estufa a 140°C
 - Repesar seco
 - Humedad %
 - Moler
 - Envasar y rotular como

Muestra Vanadato N°

- 2.- Pesar 200 g húmedos
 - Diluir en 500 ml de agua caliente
 - Filtrar
 - Lavar con 1 litro de agua en porciones de 250
 - Mezclar bien el líquido recibido
 - Colocar en un frasco de 500 ml
 - Rotular:

Líquido Vanadato N°

- 3.- Tomar, en Planta, directamente del filtro una muestra de 100 g
 - Secar a 140°C
 - Pesar
 - Humedad %

VI.- Precipitado de hidróxidos:

Se toma una muestra de 24 horas que se homogeneiza bien. Se mide 1 litro que se filtra. El líquido se envasa y se rotula como:

L Avant N°

Enseguida se lava con 1 litro de agua caliente en fracciones de 250 ml. Se pesa la torta, se pesa y anota como:

Peso del precipitado de hidróxidos por litro.

VII.- Residuo Insoluble Ataque Acido:

La toma de muestra la hace un operario de planta con un vaso de acero inoxidable en la cuba de malaxage, una vez cada 24 horas.

Se homogeiniza bien el tiempo necesario.

Moler exactamente 250 ml en una probeta tarada.

- Tomar el peso de la pulpa
- Tomar la temperatura
- Volcar sobre 1 litro de H_2SO_4 diluído 1 = 100 ml)
- Filtrar
- Lavar
- Secar
- Pesar seco y anotar el peso
- Moler y envasar. Rotular:

RIA N°

Otras tomas de muestras no varían de las que ya se señalaron. Por ejemplo: "Acuosos estériles" y "Orgánicos cargados", se muestrean en forma similar al "Acuoso fresco".

3.2.4: METODOS ANALITICOS. RESULTADOS HABITUALES.

I.- Uranatos de Magnesio:

Determinaciones de Uranio:

Trabajan con 1,5 g de muestra húmeda que se ataca con mezcla ácida. Luego se fija el U en resina amónica (Dowex 2 con 10 % de divinilbenzeno). El producto de la elución se lleva a humos con 20 ml de mezcla nitroperclórica (destrucción de restos de materia orgánica). Se lleva a volumen, se toman 2 alícuotas (duplicado) y se pasa por la columna de plomo. La titulación se realiza con dicromato de potasio 0,02 N, con difenilaminaminsulfonato de Bario como indicador, usando un agitador magnético.

Tiempo empleado:

8 horas

Resultado presenciado:

U = 28,7 % (sobre muestra húmeda).

II.- Acuoso fresco (Jus forte):Determinación de uranio:

Utilizan el mismo método que para el caso anterior: Resina - Reductor de plomo - dicromato.

Tiempo empleado:

8 horas

Resultado presenciado:

U = 34,5 g/litro

III.- Eluyente cargado (Nitrato de Uranile filué):Determinación de uranio:

El mismo método que anteriormente

Tiempo empleado:

8 horas

Resultado presenciado:

U = 67,6 g/litro

IV.- Nitrato de Uranilo Concentrado (Producto final):Determinación de uranio:

El mismo método que anteriormente: Resina - reductor de plomo - dicromato.

Aclaración:

Diariamente se hace una determinación de rutina para comunicar a Planta la exactitud de la operación de concentración. En estos casos se realiza una sola determinación y la muestra se mide volumétricamente.

Para obtener el dato definitivo de las partidas que salen de planta se efectúan, como ya ha sido señalado, 4 determinaciones midiéndose las muestras por pesada.

Tiempo empleado:

8 horas

Resultado presenciado:

U = 28,685 (en peso) es equivalente a 477,8 g/litro, considerando que la determinación de densidad dió: 1,666/22°C.

V.- Orgánico cargado:Determinación de uranio:

2 ml de muestra se colocan en ampolla de 100 ml. Se obtiene el U mediante 2 extracciones de 30 ml cada una de $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 20 %. Los productos de extracción se reciben en matraz de 250 de donde se toma una alícuota de 50.

Se concentra y agrega HNO_3 hasta que cese el burbujeo de CO_2 , entonces agregan 5 - 10 ml de HClO_4 y llevan a humos hasta casi total eliminación.

Enfrían y pasan por el reductor de Jones previo ajuste de acidez. Titulan con dicromato.

Tiempo empleado:

8 - 10 horas

Resultado presenciado:

U = 78,54 g/litro

VI.- Orgánico desextraído:Determinación de uranio:

El mismo método que anteriormente, pero con una toma de muestra de 50 ml.

Tiempo empleado:

8 - 10 horas

Resultado presenciado:

U = 0,62 g/litro

VII.- Minerales:Determinación de uranio:

Actualmente se analizan las muestras de minerales que llegan de Foréz, ya con un análisis previo. Lo hacen por colorimetría con DBM. Trabajan por triplicado. Utilizan una curva colorimétrica trazada entre 0 y 250 μ g de U. Checkean la curva cada vez que hacen un análisis, mediante la lectura de 4 puntos: 80, 150, 200 y 250 μ g.

Realizan la pesada de las muestras tratando que para las condiciones de dilución que ya tienen la lectura final caiga en un punto correspondiente a más o menos 200 μ g de la curva. Por ejemplo: para un mineral que viene con un valor radiométrico previo de 0,2 % pesan 1 g, pero para otros pesadas variables: 1,25 g, 0,90 g, etc. (?)

Atacan en vasos de 200 ml con 10 ml de HNO_3 + 20 ml HClO_4 + unas gotas de H_2SO_4 . Mantienen 2 horas en ataque tapando el vaso con vidrio de reloj. Luego lo quitan y llevan a sequedad.

Enfrían y toman con HNO_3 0,5 N. Disuelven sales y pasan, sin filtrar, a matraz aforado de 50 ml.

Filtran y del filtrado toman 5 ml que colocan en frascos de vidrio con tapa de plástico (7 cm alto x 3,5 cm ϕ de la base).

Agregan 30 ml de solución de Al $(\text{HO}_3)_3$ (960 g disueltos en 480 ml de agua caliente) + 20 ml de acetato de etilo. Se colocan los frascos en un agitador que trabaja durante 10 minutos y finalmente se centrifugan 10 minutos.

De la faz de acetato de etilo se toman 5 ml que se pasan a matraz de 25 en donde se completa con solución colorimétrica (1 g DBM + 12,5 g EDTA + 10,9 g $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ + 500 ml Pyridine + H_2O c.s.p. 1 litro). La lectura la hacen a 410 m μ .

Tiempo empleado:

10 horas

VIII.- Acuoso Estéril y Residuo Líquido Ataque Inicial:Determinación de uranio:

Lo determinan colorimétricamente con DBM.

Las muestras de acuoso estéril de la planta de solventes vienen bastante turbias debido a la presencia de CaSO_4 . En cambio las del residuo líquido de ataque son completamente incoloras.

De ambas se miden 5 ml que se colocan en las botellitas descriptas en VII. Se continúa el método como ya se dijo.

Tiempo empleado:

1 hora

Resultados presenciados:

U = 14 ppm en los dos casos.

IX.- Determinación de Vanadio en Concentrados y Líquidos:

Utilizan solamente la volumetría. No hacen colorimetría.

Tratándose de concentrados trabajan con 1 g. El líquido así: acuoso fresco = 5 ó 10; líquidos residuales = 200 ml.

Las muestras sólidas las atacan con 60 ml de H_2SO_4 1=1 durante 30 minutos, sin llevar a seco.

Diluyen con 300 ml de agua (se mantiene la acidez al 10 %) y se disuelven sales. Se filtra cualquier insoluble. Se oxida con MnO_4^- K hasta persistencia de color, reduciéndose el exceso con $NaNO_2$ 1 %, en frío. El excedente de $NaNO_2$ se elimina con úrea. Toda esta operación trabajando con agitador magnético.

Entonces se añaden 25 ml de H_3PO_4 1 = 1, unas gotas de indicador difenilaminsulfanato de Bario y titulan con Sulfato ferroso amónico 0,1N.

Tiempo empleado:

1 hora

Resultados presenciados:

En concentrados magnésicos	= V = 4 a 10 %
En concentrados de vanadio	= V = 6 % (muestra húmeda 50 %)
En acuosos frescos	= V = 5 a 7 g/litro.

X.- Determinación de Uranio en muestras de agua:

Estas muestras proceden del Centro de Forez. Se les determina uranio fluorimétricamente.

Describiremos a continuación el método empleado, haciendo simultáneamente algunas apreciaciones personales.

Fundente:

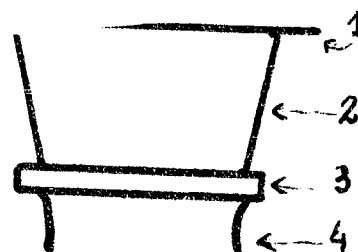
Igual que el utilizado en nuestros laboratorios: Na_2CO_3 90 % + NaF 10 %. Lo compran ya preparado a un proveedor que lo vende a todos los Centros del CEA, en frascos de 1 Kg, ya pastillado (alrededor de 10.000 m/n el Kg). De "blancos" prácticamente negativos. Los frascos vienen con N° de lotes que son verificados por el CEA. La idea nos parece excelente.

Capsulitas de platino:

Son más pequeñas que las nuestras, de diámetro menor (7 - 8 mm), aunque de mayor profundidad, con lo que se logra igual capacidad de fundente = 200 mg.

Mechero:

Tipo Mecker, de gran tamaño. 40 cm de alto con una boca de 6 ó 7. Un refractario que va adaptado sobre la boca, de unos 6 cm de altura, concentra el calor y sirve para soportar una tela metálica de nicrom, cuadrada, de 14 cm de lado, sobre la cual se colocan las capsulitas. Utilizan gas propano, que llega a la fábrica en tubos similares a los nuestros de "supergas".



- 1 = Tela metálica
- 2 = Refractario
- 3 = Adaptador
- 4 = Boca del mechero

Modo operacional:

Para cada muestra preparan 10 capsulitas = 5 de ellas para la muestra y 5 para la muestra + adicional standard.

Se toman 2 matraces de 50 ml. A ambos se les ponen 10 ml de la muestra de agua, pero a 1 de ellos se le agregan 5 ml de la solución standard conteniendo 10 μg U/ml. A ambos se le agregan 2 gotas de H_2SO_4 . Mezclan y envasan con agua.

Se miden en las capsulitas 0,1 de muestra = 5 capsulitas para cada matraz que van colocando en un portacápsulas de aluminio, que tiene 12 orificios en los que van colocadas; agregan una más que hace de blanco, con fundente solamente.

Las muestras, en el portacápsulas, las colocan para su evaporación bajo un epirradiator eléctrico a rayos infrarrojos (en cuarzo).

Una vez secas van sobre la tela metálica de nicrom. Las colocan en forma de espiral, a partir del centro, para su fusión. Para ello, previamente las calcinan un instante al rojo y, una vez frías, les agregan las pastillas de fundente.

Entonces comienza la fusión. Habitualmente vi fundir 40 a la vez. Funden durante 12 minutos. Esta operación nos pareció objetable por las siguientes razones:

- a) Las que están en el centro funden más fácilmente que las de la periferia.
- b) No hay agitación.
- c) Se ven bastantes burbujas que no desaparecen.
- d) Excesivo tiempo de fusión.
- e) Enfriamiento brusco.

Las lecturas se realizan en un fluorímetro construido por el mismo CEA; es un modelo bastante antiguo. Tiene varias escalas de sensibilidades, aunque se trabaja habitualmente con una. La regulación se hace mediante una pastilla standard de plástico, que produce una fluorescencia equivalente a 0,1 μ de U. Con esa cantidad se obtienen lecturas de alrededor de 50, estando la escala graduada hasta 200. Indudablemente que esa dispersión que les da 0,1 μ de U, solamente 1/4 de la escala, nos pareció objetable ya que no se pueden apreciar bien los valores pequeños. Esa debe ser la razón por la cual las determinaciones de U residual en líquidos y residuos la realizan colorimétricamente con DBM que difícilmente les permite determinar valores inferiores a 10 ppm.

De las 7 muestras que vimos analizar en 4 de ellas los resultados fueron negativos = valores iguales al blanco.

Otros resultados presenciados fueron estos:

Muestra A:

	<u>Muestra sola</u>	<u>Muestra + adición standard</u>
	46	87
	45	81
	41	88
	40	90
	<u>40</u>	<u>90</u>
Promedio	42	Promedio 87

Los valores no son malos si recordamos que la adición standard debe dar alrededor de 50.

<u>Muestra B</u>	<u>Muestra sola</u>	<u>Muestra + adición standard</u>
	73	108 (no se tuvo en cuenta)
	75	89
	78	87
	68	107 (no se tuvo en cuenta)
	<u>71</u>	<u>86</u>
Promedio	73	Promedio 87

En este caso siendo las muestras más ricas, se trabajó con $1/3$ de sensibilidad, o sea que el valor de la adición standard es de $\frac{50}{3} = 17$. Como se ve, acá también esos resultados obtenidos son correctos.

Lavado del material:

El material de vidrio utilizado es el mismo que se usa para otras determinaciones (objetable). El lugar en que se efectúan las determinaciones es el mismo en que se hacen otros análisis, aunque debe señalarse que el fluorímetro está en un lugar aparte.

El lavado de las capsulitas lo hacen así:

- 1) 2 veces con agua caliente (la pastilla de fundente no sale sola)
- 2) 2 veces con HCl 1 = 1
- 3) 2 horas en un extractor (una especie de Sohlet) donde trabaja HCl a reflujo
- 4) Agua caliente
- 5) Secado en estufa

Una limpieza muy buena.

En resumen podemos decir que considerando las condiciones desfavorables como hemos visto trabajar, no son malos los resultados obtenidos

XI.- Determinación de Nitratos en Solución de Nitrato de Calcio:

Se reduce la solución mediante la aleación Arnd (Cu 60 % + Mg 40 %); el NO_3 pasa a NH_3 gaseoso que se destila en presencia de MgCl_2^- y se dora volumétricamente.

Tiempo empleado:

1 hora

Resultado presenciado:

$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 = 4,59 \text{ g/litro.}$

3.2.5: RESULTADOS DE ANALISIS: BOLETINES - INFORMES.

Existe un solo tipo de boletín para resultados. Es una hoja de gran tamaño que diariamente el Jefe del Laboratorio remite al Director.

El siguiente es un modelo:

C.E.A. División Forez		Fecha:		
Usine de Gueugnon				
<u>I N F O R M E D E L A B O R A T O R I O</u>				
M U E S T R A	N°	Fecha	Elemento Analizado	Resultado

Además existen cuadernos en los que se anotan los resultados de análisis.

Las muestras llegan al laboratorio sin boletas de pedido.

Le llegan al operario muestreador, quien registra todos los datos en di
chos cuadernos.

Colocan un número de orden que parte de 0 anualmente (el 1º de setiembre, luego de las vacaciones, ya que la fábrica cierra durante el mes de agosto) y se va incrementando en una unidad cada día.

Mensualmente se eleva a la Direction des Productions (Fontenay aux Roses) un resumen de las actividades.

Detallamos a continuación el correspondiente al mes de Marzo de 1967:

Muestras recibidas:

Centro de fabricación	480	
SIMO	16	
Servicio de Investigac.	67	
Explotación	1	
Ensayos de lixiviación	5	
Ensayos FANAY	16	585

Elementos analizados:Uranio:

Volumétrico	=	179	
Colorimétrico	=	199	
Fluorimétrico	=	68	446

Varios:

(Químicos)

Vanadio	=	229	
Sulfatos	=	66	
Sílice	=	23	
Bario	=	44	
Nitratos	=	57	
Agua	=	22	
Acidez	=	26	467

Medidas Físicas:

pH	=	33	
Densidad	=	105	
Humedad	=	138	
Peso/litro	=	196	472

Total de determinaciones 1.385

3.3: CONDICIONES PARA EL MUESTREO DEL NITRATO DE URANILO.

I.- A partir de la cuba stock, mediante bomba, se comienza a llenar el recipiente metálico en el que se homogeinizará el nitrato. Se llena hasta que se produzca el desborde por el tubo lateral (de vidrio). En estas condiciones el contenido de la cuba es de 2.250 l.

II.- Cerrar la válvula de salida del tubo de desborde y agitar durante 15 minutos. En este momento tomar una muestra de la cuba de agitación y medirle el pH. Este debe estar comprendido entre 1 y 2. Si el pH es < 1 agregar el NH_3 necesario manteniendo la agitación.

III.- Parar la agitación y dejar que el líquido esté completamente en reposo. Entonces abrir la válvula del tubo lateral para que desborde el exceso.

IV.- Esperar que escurra todo el exceso.

V.- Colocar el frasco destinado a recibir la muestra para análisis.

VI.- Simultáneamente comenzar el llenado del "container" (recipiente en que se enviará el Nitrato a las plantas de refinación) abriendo la válvula de toma de muestra. Regular la apertura de la válvula colocando la aguja sobre el enrase trazado sobre el disco, de tal manera que un débil caudal regular escurra durante toda la duración del llenado del "container"; de modo que, sin tocar luego del reglaje, se reciban 2.500 l de muestra como mínimo (este volumen está dado por el enrase trazado sobre el frasco).

La muestra es recibida en un frasco estanco en el cual la atmósfera está en contacto con la del "container" por un lado y con la cuba homogeinizadora, por otro.

VII.- Una vez vacía la cuba homogeinizadora, el "container" queda lleno y el muestreo terminado.

Entonces se cierra la válvula de toma de muestra, se retira el frasco conteniendo la muestra, se lo reemplaza por el frasco destinado a recibir las eventuales gotas que restan. El frasco se tapa herméticamente y se le coloca la etiqueta con las indicaciones siguientes:

- N° de frasco
- N° de lote
- N° de container
- Peso neto del container

VIII.- El container es ahora cerrado, pesado, lacrado (plomo) y rotulado.

IX.- La válvula de toma de muestreo será cerrada una vez que las gotas hayan cesado de escurrir.

Indicaciones prácticas para el operario que hace la operación:

- 1 hora antes del comienzo de la operación: reciclaje de la bomba de la cuba stock (alrededor de 15 m³)
- Llenado de la cuba homogeinizadora, graduada: 15 - 20 minutos
- Agitación: 15 minutos
- Reposo: 5 minutos

- Apertura válvula tubo desborde
- Establecimiento del nivel de desborde: 15 minutos
- Llenado del "container": 15 minutos
- Escurreido: 5 minutos
- Toma de peso, cierre y sellado.

Preparación de la muestra para analizar de Nitrato de Uranilo:

De cada 4 "container" se prepara una muestra que va a análisis.

Como ya hemos visto durante el llenado de cada "container" se obtiene un frasco.

Los 4 frascos, herméticamente cerrados, conteniendo cada uno un mínimo de 2.500 ml de muestra, son munidos de una etiqueta portando las siguientes indicaciones:

- N° de frasco
- N° de lote
- N° de container
- Peso bruto
- Tara
- Peso neto del container

Estos datos son transcriptos en el cuaderno de muestras.

Todas las operaciones siguientes se realizan en el laboratorio.

- Colocar a homogeneizar cada frasco durante 10 minutos. Dejar reposar 15 minutos.

Proceder enseguida a todas las operaciones para la constitución de la muestra ponderal, tratando de evitar toda causa de evaporación.

Se dispone de 4 vasos de 3 litros, limpios y secos, y de una balanza uni platillo, sensible al gramo.

- De cada frasco homogeneizado, se tomará la milésima del peso neto del "container" al cual corresponde.

Esta muestra será colocada en un bidón de 20 l (límpio y seco) cuidando mucho que escurra bien todo.

- Una vez introducidas las 4 muestras tapar herméticamente y homogeneizar durante 30 minutos.
- Dejar reposar 30 minutos.

- Los frascos, portando las indicaciones que diremos, reciben cada uno su volumen de muestra final y son inmediatamente munidos de la "cápsula de estanqueidad" (condición de hermeticidad), tapados, etiquetados y lacrados. Estos frascos, en los que ya va la muestra que será analizada, son de plástico, de unos 200 ml de capacidad. Las etiquetas, fijadas en los frascos, llevarán las indicaciones siguientes:

- Naturaleza de la muestra (Nitrato de Uranilo)
- N° de lote
- Fecha de muestreo
- Índice

Las muestras serán expedidas de a 2, en cajas de cartón previstas para estos casos, luego de haberse comprobado la hermeticidad de su cierre y colocado cada una en bolsas de polietileno soldado.

El contenido final de cada frasco será de 100 g de Nitrato de Uranilo.

Los frascos se rodean de "tierra absorbente" y la caja es cerrada herméticamente con banda de papel engomado.

En cada caja se coloca:

- 1) La etiqueta con la dirección del destinatario
- 2) El franqueo necesario para el envío postal certificado
- 3) La letra R escrita de manera bien visible (Recommandé)

Destino de los frascos:

1 frasco marcado A con 250 ml. En reserva en Gueugnon

1 frasco marcado R con 250 ml. En reserva en Gueugnon

1 frasco marcado I con 400 ml. En reserva en Gueugnon: Servirá de muestra neutral para el dosaje de impurezas no nucleares.

1 frasco marcado U con 500 ml. Laboratorio de Gueugnon

1 " " CG con 100 ml. Laboratorio S.C.M.N.: Grenoble

1 " " CD con 100 ml. Laboratorio Tenores, DP/DUN: Fontenay aux Roses.

1 " " CR con 100 ml. Enviado según el caso a: Centro de Bouchet ó Fábrica de Malvesi.

Resultados analíticos:

Aunque el laboratorio de Gueugnon hace sus análisis, los valores oficiales surgen de los laboratorios de Le Bouchet (LB) y de Fontenay aux Roses (FAR).

Ejemplos de como se obtiene el dato definitivo:

N° Lote	% FAR a	% LB. b	Diferencia		"Ecart Partageable" $0,005 \times \frac{a+b}{2}$	Resultado Definitivo	Observaciones
			a - b	$\frac{a-b}{2}$			
8627	27,88	27,80	+ 0,08	0,0029	0,1392	27,84	
8628	27,92	27,78	+ 0,14	0,0050	0,13925	27,85	
8629	27,91	27,77	+ 0,14	0,0050	0,13920	27,84	
8630	28,01	27,83	+ 0,18	0,0064	0,13960		Inter ^A Cam-biar
8631	27,79	27,66	+ 0,13	0,0047	0,13862	27,75	
8732	27,89	27,73	+ 0,16	0,0057	0,13905		Inter ^A Cam-biar

Cuando la diferencia $a - b$ supera el valor del "écart portageable" (caso de las muestras 8630 y 8632), FAR y LB intercambian las muestras que analizaron. Si luego de esto no se llega a un acuerdo se solicita la muestra A, que está en reserva en Gueugnon.

Si luego de estos análisis aún subsiste la diferencia, se solicita a Gueugnon la muestra R.

Estos análisis de A, y, eventualmente, de R, se hacen en un mismo laboratorio entre los 2 químicos, uno de FAR y otro de LB.

3.4: DATOS VARIOS SOBRE LA FABRICA DE GUEUGNON.

3.4.1: ALGUNAS CONSIDERACIONES SOBRE LA VENTA DEL CONCENTRADO DE VANADIO.

I.- Se vende a una fábrica de aceros especiales (Ugine)

II.- Hubo un contrato que se inició en febrero 1965 y finalizó en diciembre 1966. En el mismo se estableció la entrega de 200 Tn de V conten
nido.

III.- La composición tipo del concentrado debía ser la siguiente:

- Pérdida por calcinación	=	40 - 60 %
- Fe_2O_3	=	30 - 35 %
- CaO	=	15 %
- MgO	=	1 %
- SO_3	=	20 - 23 %
- NO_3	=	2 %

Contenido de V, sobre muestra húmeda:

- Barros ricos	=	Más de 7 %
- Barros pobres	=	4 - 7 %

IV.- Las exigencias del contrato actual difiere un poco en lo referente a la ley en V:

- Calidad 1	=	Más de 7 %, sobre muestra húmeda
- Calidad 2	=	3,5 a 7 %, sobre muestra húmeda
- Calidad 3	=	2,75 a 3,5 %, sobre muestra húmeda

El producto debe entregarse con la siguiente proporcionalidad:

- 1 parte de calidad 3
- 3 partes de calidad 2
- 2 partes de calidad 1

V.- El comprador (Ugine) debe constatar un rendimiento de solubilidad su
perior al 75 %.

VI.- Precio:

- Barros ricos	=	3,65 F el Kg de V contenido
- Barros pobres	=	$3,65 - 15\left(\frac{1}{t} - \frac{1}{7,7}\right)$

Siendo t = tenor en V del lote, sobre muestra húmeda.

VII.- Análisis:

La determinación de V se hará sobre muestra seca, en los laboratorios de Gueugnon y de UGINE. Los resultados no deben diferir en 0,5 % de V sobre producto seco. En este caso se toma el promedio. Si la diferencia entre los 2 laboratorios es superior a 0,5 % se analiza el frasco que quedó en reserva en Gueugnon, en un laboratorio del CEA, en presencia de las partes. Su valor es el definitivo.

VIII.- Lotes:

Serán de 200 Tn de peso húmedo.

IX.- Toma de muestra para análisis:

Se hará sacando de cada barril las muestras que se guardan en un recipiente de acero inoxidable. Se homogeneiza 30 minutos y se toma una muestra de 600 g con la que se determina la humedad oficial, por secado a 130°C.

Luego de secada, se muele y tamiza. Se llenan 6 frascos de 100 g cada uno. Estas muestras sirven para determinar el V.

- 2 frascos para el análisis de Gueugnon
- 2 frascos para el análisis de UGINE
- 2 frascos en reserva.

3.4.2: CONSIDERACIONES SOBRE UNOS INTERESANTES ENSAYOS DE EXTRACCION HECHOS CON MINERAL DE FOREZ (Brevet francés).

Tuvimos oportunidad de interiorizarnos de unos ensayos realizados a partir del preconcentrado cálcico integral obtenido de la lixiviación sulfúrica del mineral.

Una vez obtenido el preconcentrado se le incorpora un reactivo que puede ser:

- Acido Sulfúrico
- Sulfato Ferroso hidratado
- Sulfato Férrico
- O el producto de la calcinación del Sulfato Ferroso hidratado, comprendiendo el óxido formado.

Se mezcla en cantidad tal que se obtenga una reacción total con los metales que desplazan al Fe, tales como el U, Al, Mn, Cu y otros que pueda contener el preconcentrado.

Luego se somete la mezcla de preconcentrado - reactivo a una calcinación a 100 a 400°C. Finalmente se lo retoma con una solución de Nitrato de Calcio, en el caso que se quiera obtener una solución de Nitrato de Uranilo.

El caso que la calcinación se haga en presencia de H_2SO_4 , o de sulfato ferroso, la temperatura de calcinación debe ser superior a 350°C.

Pero si se incorporó al precipitado sulfato férrico, es suficiente un rendimiento de extracción del U por lixiviación acuosa cercano al 100 %, además de una muy buena filtrabilidad de las soluciones.

La cantidad de sulfato férrico depende de las cantidades de CaO libre, Cu, Mn, U, Al del concentrado.

El rendimiento es excelente cuando no hay un exceso grande de solución férrica.

El sulfato férrico es preparado de preferencia por calcinación moderada de sulfato ferroso, a 400°C.

En el caso del brevet que estamos describiendo, el concentrado así tratado es disuelto por una solución neutra de Nitrato de Calcio. El U pasa en forma de nitrato de uranilo. Después de filtrado el insoluble, se acidifica con HNO_3 permitiendo el tratamiento con TBP. Se evita de ese modo la presencia de iones SO_4^{2-} que molestan.

La cantidad de NO_3^- depende de los sulfatos solubles existentes, siendo necesario un exceso suficiente.

En resumen: ,

Se trata de un procedimiento que permite:

- 1) Puesta en solución total del U presente
- 2) Economía en el consumo de HNO_3
- 3) Excelente insolubilización y separación de la sílice

4: CENTRO DE ESTUDIOS NUCLEARES DE GRENOBLE (CENG).

Este importante Centro tuvo su creación en 1956. Está ubicado en la misma Ciudad de Grenoble, en el departamento Isère, al pie de los Alpes franceses.

Fué el tercer Centro de Estudios Nucleares creado por el CEA siguiendo un doble objetivo:

- Descentralización de las actividades de investigación.
- Colaboración con la Universidad y con la Industria.

Nuestra estadía en CENG la realizamos en los laboratorios pertenecientes al Serv. Etudes Chimie et Analyse (SECA).

La dividimos en dos partes: la primera interiorizándonos del funcionamiento de la Section Analyse Combustibles Nucléaires y la segunda de la Section Contrôle des Matériels Nucléaires.

Asímismo entrevistamos al Jefe del SECA, M. Jean Artaud, a quien le inte
riorizamos de nuestros proyectos y solicitamos sus opiniones.

4.1: SECCION ANALISIS DE COMBUSTIBLES NUCLEARES.

Se ocupa, principalmente, del análisis de impurezas por vía espectrográfi
ca o de fluorescencia por rayos X.

La Jefa de la Sección es Mlle. Michèle Neuilly, una autoridad en el campo de la espectrografía.

La Sección cuenta con 3 espectrógrafos cuyas condiciones de trabajo son éstas:

- Un Espectrógrafo a lectura directa: ARL (Sofica)
- Muestra: 100 mg de U_3O_8 + "entraineur"
- "Entraineur": Ga_2O_3 al 2 % (20 mg en 1 g de muestra)
(SrF_2 + $AgCl$) al 7 % (70 mg en 1 g de muestra)
- Dos Espectrógrafos vía fotográfica:
- Jarrell - Ash (a red)
Z 4 - Jobin - Yvon (a prisma)
- Muestra: 100 mg de U_3O_8 + "entraineur"
- "Entraineur": ga_2O_3 al 2 %.

Dentro del vasto panorama analítico desarrollado en la Sección, nos interresaron de manera especial dos cosas: la determinación de Tierras Raras y la determinación de impurezas en U metálico.

4.1.1: DETERMINACION DE TIERRAS RARAS EN UO_2 .

Las muestras con las que trabajamos eran dos UO_2 fritables provenientes del Centro de Le Bouchet; ambos enriquecidos: uno con 1,35 % y el otro con 1,65 % de U^{235} .

Actualmente las Tierras Raras determinadas son sólo 4: Dy - Gd - Eu - Sm. Son las únicas que realmente les interesan, por su sección de captura.

El principio del método es el siguiente:

- 1) Puesta en solución de la muestra
- 2) Separación del U mediante extracción con amina.
- 3) Precipitación de las Tierras Raras como oxalatos, con ayuda de un carrier (Y_2O_3)
- 4) Calcinación de los oxalatos a óxidos
- 5) Espectrografía por films

Como el orden en que habitualmente se encuentran es muy pequeño (0,01 ppm) se trabaja con abundante muestra: 25 g de U.

Como las muestras contienen U enriquecido, todas las manipulaciones de pesada, molienda y cuarteo, se hacen en una campana protectora, con una pared de plástico transparente que permite la entrada de los brazos con guantes. En el interior tienen una balanza Mettler, analítica.

Como el resultado se expresa referido a U, para tener 25 g de U se pesan 28,25 g de UO_2 .

El ataque se realiza en un vaso de 1 litro agregando luego de la muestra 5 ml de solución sulfúrica de Y_2O_3 al 0,5 % (o sea 25 mg de Y_2O_3). Luego, lentamente, 200 ml de HNO_3 6 N (marca Merck-Darmstadt, cuyos blancos son negativos). La disolución es excelente, en frío. Se notan solamente unas pequeñas impurezas oscuras, en el fondo. El químico con quien trabajo me dice que es habitual (personalmente pienso que pueden ser trazas carbonosas; recuerdo que en Le Bouchet ví muestras de UO_2 fritable que contenían 30 a 50 ppm de C).

En una plancha eléctrica se lleva a sequedad, lentamente, en campana, sin tapar el vaso.

Una vez seco le agregan el H_2SO_4 y se lleva nuevamente a completa sequedad. Esta operación se mantuvo toda la noche, a temperatura regulada (se trata de que no queden restos de H_2SO_4).

Extracción:

Luego de agregar la cantidad adecuada de H_2SO_4 se calcula la cantidad de amina (titulándola previamente).

Se efectúa una sola extracción: 10 minutos de agitación, en ampolla grande. La separación de fases no es rápida, por lo que se deja en reposo toda la noche.

Precipitación y calcinación:

La faz acuosa se recibe en un vaso de 250, previa filtración por un filtro lento. Se evapora a 100 ml. Se enfría y ajusta el pH a 2,0 con NH_4OH . Entonces se calienta a $60^\circ C$ y se precipitan los oxalatos de Tierras Raras agregando 50 ml de la solución de Acido Oxálico.

Se coagula 1 hora sobre la placa y luego 2 - 3 horas a temperatura ambiente.

Se filtra, lava y calcina a $1.000^\circ C$.

El producto de la calcinación se pesa (Normalmente se obtienen 25 mg, que fue lo agregado de Y_2O_3 , ya que las cantidades de Tierras Raras de las muestras son ínfimas).

Preparación para espectrografía:

Los óxidos de Tierras Raras recuperados se pasan a frasquitos de plástico, con bolita de plástico en su interior (ver pág. 54). Se les agrega idéntica cantidad de grafito (muy exacto). Se agitan bien 6 minutos y luego se pesan 2 muestras de 15 mg cada una de la mezcla que se pasan, mediante papel de celofán, a los electrodos de grafito.

Junto con las muestras se preparan 5 duplicados de los testigos. Se trabaja con 5 testigos artificiales preparados así:

	Testigo 1	Testigo 2	Testigo 3	Testigo 4	Testigo 5
Eu	10 ppm	50 ppm	100 ppm	300 ppm	500 ppm
Gd	50 ppm	100 ppm	300 ppm	10 ppm	500 ppm
Sm	100 ppm	300 ppm	500 ppm	10 ppm	50 ppm
Dy	300 ppm	500 ppm	10 ppm	50 ppm	100 ppm

Se trata de que no haya testigos muy cargados: de allí que se haga esa distribución despareja.

Lecturas:

Trabajamos en un aparato Jarrel - Ash a red y a placas, con una dispersión de $2,5 \text{ \AA/mm}$; en un medio inerte ($\text{Ar} + \text{O}$) a causa de que el C del grafito forma con el N del aire CN que da un fondo muy acuoso, ya que tiene sus rayas muy próximas a las de las Tierras Raras. Ese efecto perjudicial también lo producen los restos de U que siempre quedan.

El sistema de adaptador de muestras, con equipo de refrigeración y de argón, es marca SPEX (también de origen USA).

Las condiciones de trabajo son:

5 segundos de "preflambaje"
25 segundos de "pose"

Los electrodos son marca "Pechinay".

El revelado y secado son rápidos, pasándose inmediatamente al cuarto don de hacemos las lecturas. Si es necesario (como sucedió con el Dy) hacemos densitometría.

Las comparaciones de las rayas de las muestras con los testigos dió resultados equivalentes a $\leq 10 \text{ ppm}$ para Eu, Gd y Sm, y un poco más para el Dy. Por eso éstas se pasaron al densitómetro (alemán, marca Zeiss).

Hay que considerar que esos 10 ppm corresponden a las muestras de 25 mg de Y_2O_3 (colector), y que como éste estaba en una proporción de 1 : 1.000 con el U (25 mg Y_2O_3 + 25 g U), la realidad es que 10 ppm corresponden a 10 : 1.000 o sea 0,01 ppm.

En conclusión los resultados obtenidos fueron estos:

	Muestra 1,35 %	Muestra 1,65 %
Eu	< 0,01 ppm	< 0,01 ppm
Gd	< 0,01 ppm	< 0,01 ppm
Sm	< 0,01 ppm	< 0,01 ppm
Dy	0,02	0,02

4.1.2: DETERMINACION DE IMPUREZAS CORRIENTES EN URANIO.

En general la preparación de la muestra se realiza en forma similar a la utilizada en Le Bouchet (pág. 53): transformación en U_3O_8 en cápsulas de platino.

Cuando se trabaja con aleación U - Mo (U con 0,5 a 1,1 % de Mo) la calcinación no pasa de $500^{\circ}C$ para evitar la pérdida del Mo.

Las determinaciones en UO_2 fritado las realizan con la muestra tal cual viene, sin pasar a U_3O_8 , debido a que en la mayoría de los casos el material viene con un "ligante" (Behenato de Zn) que al calcinarlo se volatiliza.

Los elementos que generalmente se determinan son:

B
Cu
Fe
Cr
Ni
Mn
Si
Mg

Cuando se trata de "U - sicral" (aleación de U conteniendo 350 ppm de Fe y 150 ppm de Al) además se determinan:

Al
Mo

Antes de la calcinación a U_3O_8 se efectúa una cuidadosa "limpieza" de las torneaduras (en los casos de U metálico, sobre todo) ya que a menudo vienen engrasadas y sucias. Para ello se hace:

- a) Desengrasado con acetona
- b) Decapado con HNO_3 diluído
- c) Lavado con agua
- d) Lavado con alcohol metílico
- e) Secado en estufa a $80^{\circ}C$

Durante nuestra permanencia en esta Sección presenciamos numerosas determinaciones de impurezas a muestras de U metálico provenientes del Centro Le Bouchet y de la Fábrica Malvesi. Se trabajó en un aparato de lectura directa ARL.

A continuación resumimos las condiciones de trabajo:

Preparación de la muestra:

- a) Desengrase y limpieza
- b) Inflamación de la virutas y calcinación media hora a 900°C.
- c) Enfriado y molienda (no en ágata, a causa de la posible contaminación de Si, sino en carburo de tungsteno)
- d) Pesar 1 g y mezclar con 70 mg de la mezcla $\text{SrF}_2 + \text{Ag Cl}$ (40 y 60 % respectivamente). Colocar en sobrecitos de celofán.
- e) Pasar el contenido a los frasquitos de plástico ya descriptos.
- f) Colocar 6 minutos en el mezclador (marca Mig L Bug) y luego pasar a otro sobrecito de celofán.
- g) Tomar 100 mg que se pasan a otro papelito de celofán y de allí colocar en el electrodo de grafito.

Preparación del espectrógrafo:

- a) Reglaje de las 3 fuentes: se buscan los valores de máxima lectura.
- b) Standards:

Trabajamos con 2 para cada elemento: 1 de valor bajo y 1 de valor alto. A veces una misma muestra sirve para varios elementos, sobre todo en los de valor bajo. Para los valores altos se siguen 2 caminos: o se utiliza un U natural que haya salido impuro o sino se lo impurifica artificialmente (las impurezas se determinan muy bien por vía química).

Normalmente se pasan varias series de standards (hemos visto pasar 6 en una oportunidad).

Lecturas:

Normalmente trabaja un equipo de 3 personas: Uno "chispea", otro hace las lecturas, y un tercero anota en un escritorio. Se utiliza el sistema "visual", o sea que la persona que hace las lecturas lee el valor que señala el aparato y la comunica al que lo registra.

Este sistema, aún cuando utiliza tres personas, es más rápido que el "registrador", empleado en Le Bouchet; allí trabajan dos personas: uno "chispea" y el otro atiende el aparato registrador. En estas condiciones se trabaja con mayor lentitud.

De todas las muestras y standards se hacen duplicados. Todas las muestras que analizamos dieron resultados parecidos. Consideran motivo de una tercer determinación una diferencia superior al 10 %.

El electrodo superior lo utilizan 2 veces en cada extremo: lógicamente se emplea el mismo extremo para hacer el duplicado.

El duplicado de los standards se realiza al final, de ese modo se checkea el aparato.

Se realizan curvas individuales, una para cada elemento, de acuerdo a los valores de los standards. Con excepción del Si, todos dieron curvas peñfectas. (Me comentaron que el Si es el único elemento que suele ofrecer este inconveniente).

La siguiente es una lista de los resultados habituales que se obtienen con muestras de Uranio metálico procedentes de las fábricas de Le Bouchet y de Malvesi. En una tercera columna se agregan los valores fijados por las especificaciones:

<u>Impureza:</u>	<u>Le Bouchet:</u>	<u>Malvesi:</u>	<u>Especificación:</u>
B	0,1 ppm	0,1 ppm	0,1 ppm
Cr	5 ppm	4 ppm	30 ppm
Cu	5 ppm	20 ppm	50 ppm
Fe	70 ppm	30 ppm	200 ppm
Mg	10 ppm	-	20 ppm
Ni	20 ppm	10 ppm	50 ppm
Si	40 ppm	20 ppm	70 ppm
C	100 ppm	-	200 ppm
Al	50 ppm	80 ppm	150 ppm
Th	50 ppm	-	100 ppm
Mn	3 ppm	4 ppm	50 ppm

[illegible]

4.1.3: OTRAS DETERMINACIONES.

a) Impurezas en Nitratos de Uranilo:

- En cápsula de platino se colocan 10 ml de muestra.
- Evaporar a sequedad, suavemente, sobre placa calefactora.
- Pasar la cápsula a mufla y calcinar a 900°C una media hora.
- Moler en mortero de carburo de tungsteno.
- Continuar como se indicó en 4.1.2:
- Las determinaciones se efectúan en el espectrógrafo Z 4 Jobin - Yvon (vía fotográfica).

b) Impurezas en Uranatos de Magnesio:

- En cápsula de platino se colocan aproximadamente 5 g de muestra.
- Se calcina a 900°C una media hora.
- Moler como se dijo y envasar en celofán.
- Pesar 100 mg de la muestra molida + 900 mg del "diluyente" (U_3O_8 puro) + 20 mg de Ga_2O_3 .
- Mezclar 10 minutos en el mortero y luego 3 minutos en el aparato vibrador (Wig L Bug). Colocar el producto mezclado en un sobre de celofán.
- Continuar como se indicó anteriormente.
- Las determinaciones se hacen en el espectrógrafo Z 4 Jobin - Yvon.

c) Impurezas en Calcio nuclear:

- Se emplea la cal hidratada preparada previamente por el grupo de química (ataque de 3 veces 80 g de calcio metálico).
- Colocarla en cápsula de platino y dejarla evaporar durante 2 horas a $80 - 100^{\circ}\text{C}$.
- Calcinar media hora a 900°C (Se obtiene CaO).
- Moler y homogeneizar durante 15 minutos.
- Pesar 50 mg de CaO + 200 mg de polvo de grafito pastillable.
- Mezclar en el vibrador (Wig L Bug) 6 minutos, guardando la mezcla en sobre de celofán.
- Introducir la mezcla en la matriz de 3 mm de la prensa para pastillar.

- Pasar las pastillas formadas a cápsulas de platino y colocarlas en mufla a 400°C donde se dejan 20 minutos.
- Las lecturas espectrográficas se realizan en el espectrógrafo Jarrell-Ash.

d) Impurezas en Zirconium y Zircaloy:

- Si la muestra llega en forma de virutas o torneaduras se procede a limpiarlas previamente como se indicó para U metálico (ver 4.1.2:pág.137).
- Colocar 2 g en cápsula de platino.
- Proceder como se indicó para U metálico y luego calcinar media hora a 900°C. Enfriar.
- Moler en carburo de tungsteno y envasar en celofán.
- Pesar 400 mg de óxido y 20 mg de Ga_2O_3 y mezclarlos íntimamente con el vibrador Wig L Bug durante 3 minutos.
- De allí hacer tomas de muestras de 50 mg, en celofán.
- Las determinaciones se realizan en el espectrógrafo Z 4.

4.1.4: ESPECTROMETRIA POR RAYOS X (FLUORESCENCE X).

Dentro de esta Sección se encuentra un grupo, dirigido por M. Jacques Florestan, que se ocupa de la Fluorescence X.

Este método consiste en el estudio del espectro X de fluorescencia emitido por una sustancia excitada por un rayo conveniente. Es un método de aplicación relativamente reciente, que se utiliza mucho, sobre todo, en el estudio de los metales pesados.

La sensibilidad es, a menudo, insuficiente para permitir el dosaje de trazas directamente sobre la muestra estudiada. Una ventaja consiste en que la muestra no se altera y puede ser recuperada.

La principal ventaja de este método es su simplicidad operatoria. En general se nota, en los últimos años, una cierta tendencia al reemplazo de los métodos de espectrometría por emisión directa por los de fluorescence X.

El error de los dosajes por fluorescence X es generalmente inferior a 10% (aún hasta 5 %), aunque debe tenerse en cuenta que raramente detecta valores inferiores a 5 ppm.

Actualmente esta Sección utiliza un aparato muy bueno: Espectrómetro Philips automático, tipo PW 1210.

Es ideal para trabajos que requieren un programa grande en corto tiempo.

El aparato está equipado para determinar todos los elementos a partir del Sodio.

Puede analizarse hasta 4 muestras simultáneamente con precisión y reproductibilidad.

Consta de un accesorio intercambiable que permite realizar el "programa" con anterioridad.

Salvo el montaje inicial de la muestra (se prepara una probeta con la muestra montada en plástico) y su instalación en el aparato, desaparece el error humano.

En conclusión:

Los métodos de fluorescence X son ideales cuando se requiere gran rapidez y rendimiento aunque no una extraordinaria precisión (a veces no llega a dosar cantidades muy pequeñas).

Tanto M. Artand como M. Florestan, coincidieron que es ideal para el estudio de aleaciones de U.

4.2: SECCION CONTROL DE MATERIALES NUCLEARES.

Esta es la otra Sección en que se divide este laboratorio. Efectúa análisis por vía química.

Su Jefe es M. André Juart; tanto él, como su inmediato colaborador, M. Jean Corgier me ilustraron sobre los principales problemas que fueron de mi interés.

La Sección cuenta con numerosos laboratorios, varios de los cuales se dedican a determinaciones exclusivas.

A continuación describiremos algunas de las que consideramos de mayor interés.

4.2.1: DETERMINACION POLAROGRAFICA DE LA ESTEQUIOMETRIA DEL UO_2 .

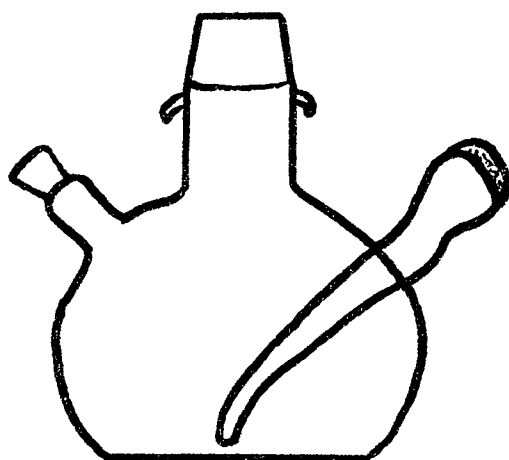
Cuando se trata de determinar la relación $\frac{O}{U}$ en muestras de UO_2 fritable, en que la relación es alta (2,05 a 2,10) la determinación la realizan gravimétrica, directamente por calcinación a U_3O_8 , como vimos en Le Bpuchet (ver pág. 40).

El método polarográfico se utiliza para el UO_2 fritado, en que los valores de la relación $\frac{O}{U}$ son bajos (2,001 a 2,005).

Preparación de la muestra:

Trabajamos con una pastilla de UO_2 fritado "no enriquecido". Molimos en mortero grande de carburo de tungsteno, trabajando con guantes en campana. El éxito de la determinación reside en que la muestra esté finamente dividida; para ello se muele hasta que toda pase la malla 0,1 mm.

Para la polarografía se pesan muestras de 0,5 g que se colocan en recipientes especiales. Allí se atacan con 15 ml de H_3PO_4 , toda la noche, lentamente, manteniéndolas sobre placas calefactoras, con refrigerante a reflujo y bajo atmósfera de argon. A la mañana siguiente, se agregan 35 ml de agua, se enfría y se instala en el polarógrafo.



Dosaje polarográfico:

Vistas las débiles concentraciones de U exavalente que contienen las muestras, utilizando un electrodo a gota de mercurio de tiempo de gota muy corto (1 segundo), no se observa bien el máximo sobre la curva polarográfica.

No se observa ventaja con la adición de timol (como se indicaba en un método anteriormente utilizado).

Ha sido realmente beneficiosos el empleo de un polarógrafo a "gota pulsada". Acá utilizan con éxito el Polarógrafo Rápido Metrohm E 261 R que ofrece las ventajas de rapidez en el registro (1 polarograma en 30 segundos) y gran reproducibilidad de registros sucesivos. El electrodo pulsado es mucho menos sensible a vibraciones parásitas que los electrodos a tiempo de gota clásicos.

Varios detalles de estudios de interferencias y de exactitud del método, se encuentran en reports y notas personales que poseemos.

4.2.2: DETERMINACION DE NITROGENO EN UO_2 .

Se efectúa en un laboratorio especialmente dedicado a ello. Como se lo determina en muy pequeñas cantidades se trata de evitar en todo lo posible cualquier contaminación por NH_3 ambiental.

Por otra parte, toda la limpieza del material utilizado se realiza en el mismo lugar (el mismo Químico se ocupa de ello).

Se sigue la técnica N° 133 que establece CETAMA para N en Zirconio, con algunas variantes que detallaremos:

- a) Se atacan 0,5 g de muestra con 10 ml de una mezcla ácida (60 % H_3PO_4 + 40 % H_2SO_4), 5 minutos en eporradiador (Antes se hacía en baño de arena pero se comprobó que había pequeñas pérdidas dado lo incontrolado de la operación.
- b) El fenol empleado en la preparación de la solución de fenato se destila todos los días (De lo contrario tiene tendencia a colorearse).
- c) Realizan la curva colorimétrica en cada determinación.
- d) Se emplea como standard solución de $(NH_4)_2SO_4$.
- e) En vez de nitroprusiato de potasio, como fija el método, empleamos el de Sodio.

f) En lugar de Na_2HPO_4 usamos K_2HPO_4 , que da blancos mejores.

g) Orden de adición de los reactivos:

- Fenato
- K_2HPO_4
- Nitroprusiato
- Hipoclorito

h) El desarrollo del color se logra al abrigo de la luz.

i) De cada muestra de UO_2 se hacen 2 ataques, y de cada ataque 2 desarrollos de color.

j) La lectura la realizamos a 640 mμ, con referencia al agua.

Los resultados presenciados en 2 muestras analizadas, fueron prácticamente negativos.

4.2.3: DETERMINACION COLORIMETRICA DE Si EN U METALICO.

Se emplea un método que se considera más preciso que el establecido por CETAMA. La reducción se hace con ácido amoninaftolsulfónico en vez de sulfato ferroso.

Tuve oportunidad de presenciar un caso interesante: un lingote de U que venía con el antecedente espectrográfico de 200 ppm(valor sumamente elevado).

Trabajamos por triplicado, y de cada ataque se hicieron 2 desarrollos de color, uno de los cuales con adición standard. De manera que finalmente tuvimos 6 resultados.

Se atacaron 2,5 g con HNO_3 1 = 1 que se llevaron a seco y se tomaron con agua, llevando luego a 25 ml.

De allí se pipetearon 2 ml que se colocaron en vasos de politene (plástico común; no es necesario teflón ya que no se calienta).

A su vez se preparan, en sendo vasitos, los testigos conteniendo 10, 20, 30 y 40 μg de Si. (La solución testigo contiene 0,5 μg/ml, preparada a partir de SiO_2 pura, por fusión en platino con Na_2CO_3).

A las muestras y a los testigos se les agregan 8 gotas de mezcla ácida (20 ml HNO_3 + 5 ml HF). Es importante que el número de gotas sea idéntico siempre. (Personalmente preferiría medir con pipetas de plástico).

En este paso dejan los vasitos bien tapados toda la noche.

Se continúa con el ajuste de pH, previo agregado de 25 ml de la solución absorbente, con potenciómetro y agitador magnético, a pH 1,2 - 1,3.

Se agregan 5 ml de la "mezcla ácida - reactiva" (Solución sulfúrica de ácido tartárico) y 0,8 ml de la solución reductora (a base de ácido aminonafolsulfónico).

Se deja en reposo 20 minutos y se lee a 815 μm con referencias al agua.

El colorímetro empleado es un UNICAM.

El promedio de las 6 lecturas dió por resultado: 190 ppm, que fue el valor comunicado.

4.2.4: DETERMINACION DE ALUMINIO EN U METALICO o UO₂.

El mejor método que tuve oportunidad de presenciar está descrito en un rapport cuyo autor es M. Corgier (adjunto del Jefe de esta Sección).

A continuación describimos algunos detalles del mismo:

- a) Para cada muestra se hacen 4 determinaciones pesando en vasos de 250 ml: 0,5 , 1 , 1,5 y 2,0 g.
- b) Se atacan con 15 ml de H₂SO₄ 9 N y 10 ml de HNO₃ concentrado. Se calienta suavemente al principio y se lleva a humos blancos.
- c) Una vez fríos se toma con la mínima cantidad de HCl 8 N.
- d) Se pasa lentamente por resina Dowex 1 - x 8 (20 - 50 mallas), lavando con el mínimo de HCl 8 N.
- e) Así se fijan el U y otras impurezas, pasando el Al junto con algún otro elemento como el Be y el Zr.
- f) Se recoge el eluido en un cristizador donde se evapora lentamente hasta casi seco (alrededor de 0,5 ml).
- g) Como reactivo colorimétrico se emplea eriocromocianina, realizándose la lectura a 535 μm .

4.2.5: DETERMINACION DE TRAZAS DE SO₄ EN COMPUESTOS DE U.

Tuvimos oportunidad de presenciar un interesante método de determinación de pequeñas cantidades de SO₄" en uranatos.

Una mezcla reductora transforma los SO₄" presentes en SH₂ (Se reduce previamente el U⁶ a U⁴ para evitar el empleo de gran cantidad de mezcla reductora), en un aparato de Rauch.

El SH_2 es arrastrado por una corriente de nitrógeno a una probeta que con tiene NaOH 10 %, formándose pues Na_2S .

Finalmente se titula con acetato mercuríco en presencia de ditizona como indicador.

4.2.6: DETERMINACION DE PEQUEÑAS CANTIDADES DE VANADIO.

Durante nuestra permanencia en estos laboratorios se estaba poniendo a punto un método basado en el empleo del PAR ó 4 -(2 pyridylazo) - resorcinol, que da con el V una reacción coloreada muy sensible, en presencia de DCTA (Acido 1,2 - diaminocyclohexanetetracético).

El procedimiento consiste en:

A la muestra, en medio acético, conteniendo 1 a 5 μg de V

Se le agregan:

5 ml de DCTA	0,05 M
2 ml de PAR	0,001 M

Se diluye a 25 y se mide la densidad óptica, luego de 30 minutos en espec trofotómetro a 550 $\text{m}\mu$.

4.2.7: DETERMINACION DE BORO EN UF_4 .

Considerando que para la determinación espectrográfica del C en UF_4 es ne cesaria una previa preparación química algo complicada (separación del B por extracción bajo forma de tetrafluoborato de tetrafenilarsonium con ayuda de cloroformo), se ha puesto a punto un método químico más simple y más rápido.

Se trata de un método fotométrico que consiste en la disociación de la muestra por calentamiento de la solución carbonatada en presencia de H_2O_2 ; ex tracción del B por el dicloroetano bajo forma de tetrafluoborato de azul de metileno a partir de una solución de H_2SO_4 , con posterior medición de la den sidad óptica del extracto a 656 $\text{m}\mu$.

La curva de calibración se construye dentro de los límites de 0 a 4 μg a partir de una solución de ácido bórico.

La duración de un dosaje es de alrededor de 1 hora.

4.2.8: DETERMINACIONES VARIAS.

Aparte de los métodos ya citados, resumimos a continuación los utilizados de manera corriente en algunas otras determinaciones.

Cu = 2,2' Diquinolyle (en medio alcohol isoamílico)

Cr = Difenilcarbazida

Mn = Paraperiodato de Sodio

Th = Thorin

Zr = Xilenolorange (previa separación)

Mo = Ditiol

P = Fosfomolibdato (previa reducción por ácido aminonaftolsulfónico. Ex tracción acetato de etilo).

Cd = No se determina.

Nos parece interesante también hacer referencias a un moderno aparato recientemente adquirido por el Centro para determinar N, H y O en uranio metáli co, sus compuestos y aleaciones. Se denomina HEXHALOGRAPH y fue adquirido a BALZERS (Liechtenstein).

Permite la determinación de cada uno de los elementos citados en 3 minu tos, o sea 20 determinaciones/hora (!)

Tuve oportunidad de presenciar su puesta a punto trabajando con muestras de carburo de uranio.

4.3: LABORATORIO DE LA SECCION COMBUSTIBLES CERAMICOS.

Tuvimos oportunidad de realizar una interesante visita a la Sección de Combustibles Cerámicos (del Servicio de Química de Sólidos dependiente del Departamento de Metalurgia), cuyo Jefe es M. Jean Holder.

En su compañía visitamos las instalaciones, que consisten en una planta piloto destinada principalmente a estudios sobre UO₂.

El equipo de M. Holder ha intervenido directamente en la puesta a punto del proceso de elaboración de UO₂, utilizado en Le Bouchet, donde existen instalaciones similares a éstas. Asimismo, los métodos de control analítico (su

perficie específica, densidad, etc.) fueron elaborados por este grupo. (x)

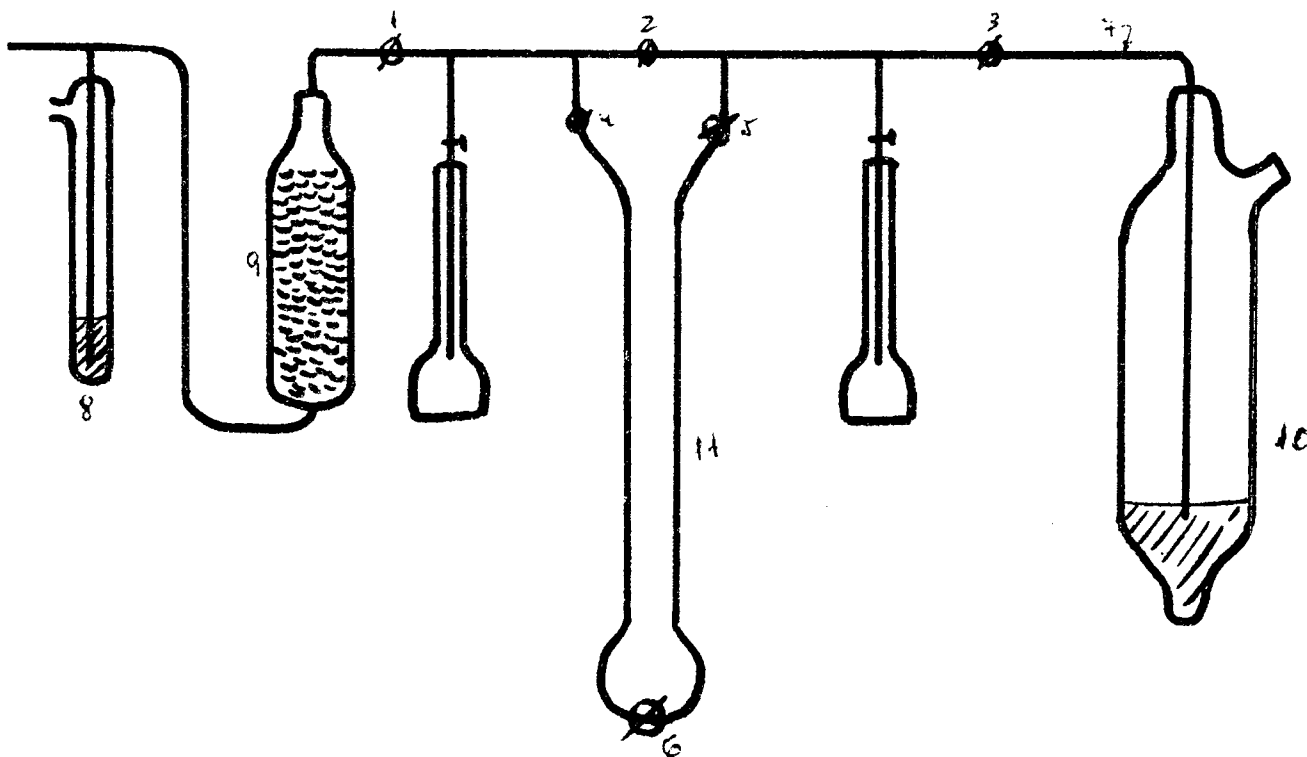
En estos momentos se encuentran interesados en la obtención de UO_2 denso, por fusión. Logran un producto cristalizado homogéneamente (monocristalino). Tuve oportunidad de observar unos tetraedros perfectos. Se consigue así una densidad adecuada, y con ese producto hacen las pastillas deseadas.

Posteriormente visitamos el laboratorio de la Sección, dirigido por M.C. Braun, que era verdaderamente el objeto de nuestra visita.

Tuvimos oportunidad de observar los modernos equipos existentes. Particularmente nos interesaron los destinados a "medidas físicas" (superficie específica, densidad y diámetro de Blaine).

Pudimos comprobar algunas mejoras frente a los del Centro Le Bouchet (ver pág. 59); trataremos de describirlas:

a) Superficie específica:



(x) La producción de UO_2 fritable del CEA, destinada al reactor El 4, ha salido, en parte, de esta planta piloto.

Las diferencias con el método empleado en Le Bouchet (ver pág. 61) son las siguientes:

- 1, 2, 3, 4 y 5 = Todas estas llaves son con sistema "a resortes".
- 6 = Esta llave es de construcción especial: Válvula Tawson a membrana.
- 7 = Todos los tubos de vidrio son de 3x5 mm (importado), más delgados que en Le Bouchet donde son de 7 x 10 mm.
- 8 = Tubo burbujeador con mercurio (igual que en Le Bouchet).
- 9 = Tubo desecador con P_2O_5 (en vez de piedra pómez - H_2SO_4).
- 10 = Tubo con ftalato de butilo más grande.
- 11 = Manómetro con sus brazos más juntos.

b) Diámetro de Blaine:

Comprobamos que en el laboratorio de M. Braun se obtienen no sólo valores de diámetros de Blaine, sino que se emplea también el "Sub - Sieve Sizer", aparato de origen norteamericano, fabricado por Fisher, destinado a determinar permeabilidad de polvos. Algunas características del mismo fueron ya descritas (ver pág. 76).

Este laboratorio cuenta también con microscopios y lupas bioculares para observación de partículas.

5: CENTRO DE ESTUDIOS NUCLEARES DE FONTENAY AUX ROSES (CENFAR).

Fue en el antiguo fuerte de Châtillon donde el CEA reinició en 1945 los estudios y experiencias interrumpidas durante los años de la guerra. Está u bicado en un suburbio al Sur de París. Allí fue construída la primer pila ató mica francesa (ZOE). llamada en ese tiempo El 1, alimentada por óxido de ura nio; entro en servicio el 15 de diciembre de 1948.

En vista del incremento tomado por las investigaciones y el crecimiento del número de personal, se dicidió la creación del Centro de Estudios Nuclea res de Fontenay aux Roses en 1955. Actualmente trabajan más de 1500 personas.

5.1: LABORATORIOS DE TENORES, DE LA DIRECCION DE PRODUCCION.

Nuestra estadía se llevó a cabo en los laboratorios de la Dirección de Producción, principalmente en los de la Sección de Tenores, cuyo Jefe es M.A. Martin.

Acá se analizan los minerales prospectados por el Departamento Prospección, los que provienen de los yacimientos del CEA y privados, los concentra dos y residuos provenientes de las fábricas de tratamiento. Finalmente, se analizan las muestras provenientes de los Laboratorios de Ensayos Químicos y Físicos.

Los métodos analíticos utilizados para determinar U a impurezas, en gene ral no difieren mucho de los presenciados en Centros anteriormente visitados.

Trataremos de describir algunos que nos ofrecieron mayor interés, ya sea para compararlos con los utilizados por nosotros o realmente pensando en su empleo en nuestros laboratorios.

5.1.1: DETERMINACION DE URANIO EN MINERALES Y LIQUIDOS POR COLORIMETRIA CON DBM.

Para determinar U en minerales y líquidos se hace esta colorimetría, o si no fluorimetría. Cuando los tenores pasan del 0,1 % o de 100 ppm en líquidos: colorimetría. Si son inferiores, fluorimetría. En el caso de minerales esa orientación se tiene mediante el análisis radiométrico previo.

En este laboratorio de DBM trabaja solamente una persona; es una señora con muchísima práctica, posee solamente estudios primarios. La parte operacio nal la realiza a la perfección. Personalmente le hemos visto hacer 15 mues tras de minerales, todas por triplicado, empezando en horas de la tarde y fi nalizando en la tarde del día siguiente.

Se le ha preparado un cuadro en el que se le señalan las condiciones de toma de muestra y de dilución, del cual no debe apartarse.

Condiciones de trabajo:

a) para minerales:

Se recibe la muestra ya con un radiométrico hecho. En base a ello se hace la pesada, por triplicado.

En vasos de 50 ml atacan con 20 ml de mezcla $\text{HNO}_3 + \text{HClO}_4$ (60 + 40). Al principio, tapados, en ebullición suave, en plancha eléctrica, durante 2 horas; luego, destapados, poniendo la plancha a menor temperatura, los llevan a sequedad completa.

Se agregan 5 ml de HNO_3 45 % por cada 50 ml del volumen de dilución. Se deja en ebullición 15 minutos, estando el vaso tapado, y pasan al matraz sin filtrar. Enrasan con agua, agitan, y dejan decantar.

Entonces se toman alícuotas de 5 ml que se colocan en frasquitos especiales, de vidro incoloro, de unos 55 - 70 ml de capacidad, de 6,5 cm de alto por 3 cm $\varnothing$, con tapa de plástico (El cierre, aunque bueno, no es perfecto).

A esos 5 ml les agregan, mediante pipetas automáticas, 30 ml de solución de Nitrato de Aluminio, y 20 ml de Acetato de Etilo.

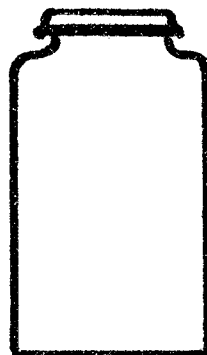
Se tapan bien y se pasan a un agitador automático, accionado por un motor eléctrico, que agita 15 muestras a la vez durante 5 minutos.

De allí se pasan a una centrífuga, que, luego de 5 minutos, logra la separación de las fases.

De la faz superior, de acetato de etilo, se toman siempre 5 ml que se pasan a matraz de 25, enrazando con 20 ml de la solución DBM - piridina.

Una vez desarrollado el color dejan 15 minutos en reposo y se lee a 410 mμ en cubetas de 4 cm.

Simultáneamente se realizan 3 triplicados con soluciones testigos conteniendo 15, 30 y 60 μ g de U/ml a las que se les hizo seguir el proceso completo de extracción.



b) para líquidos:

La alícuota tomada, en vaso de 50 ml es llevada hasta casi sequedad. En tonces se toma con HNO_3 45 % en las condiciones que dijimos antes.

El resto se continúa igual.

c) para muestras de orgánicos:

No hacen extracción con carbonato, como hemos visto en otros lados, sino que llevan 2 veces a humos de HClO_4 en vasos de 250 ml. Continúan como an tes.

La solución de DBM empleada es ésta:

- DBM	=	1 g
- EDTA	=	12,5 g
- $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{ Ag}$	=	10,9 g
- Piridina	=	500 ml
- H_2O c.s.p.	=	1.000 ml

5.1.2: DETERMINACION DE URANIO EN CONCENTRADOS. DOSAJE VOLUMETRICO LUEGO DE SEPARACION POR RESINAS.

Por este método determinan U en diferentes tipos de concentrados de dis tintos orígenes y tenores, sean líquidos o sólidos.

Líquidos son los Nitratos de Gueugnon y Forez, que ya hemos descripto.

Sólidos son los siguientes.

Concentrados de Gabón. Ley aproximada = 20 %.

Concentrados magnésicos de La Crouzille (Bessines) = 70 %.

Hay un tercer tipo de concentrado, de procedencia USA, denominado Cal prods, con ley media de 80 %.

La muestra se seca toda la noche a 130 - 140°C.

De cada muestra se hacen 8 determinaciones: 2 analistas, 4 cada uno.

Pesan por diferencia estas cantidades:

- Concentrado	80 %	=	alrededor de	200 mg
- "	70 "	=	" "	300 "
- "	20 "	=	" "	700 "

En vaso de 250 se hace un ataque con $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HNO}_3 + \text{HCl} + \text{HF}$. Se diluye y agrega un tampón de ácido ascórbico. Entonces se pasa por la columna de resinas. (Dowex 2 con 10 % de divinilbenzene). Se lava varias veces con ácido y agua.

El U fijado se eluye con HCl 10 % recibiendo en vasos de 400 donde se lleva a seco cuidadosamente agregando previamente HCl + H_2SO_4 .

Finalmente se toma con HCl 4,2 N.

Se reduce por columna de plomo siguiendo las técnicas conocidas y se titula con dicromato de potasio 0,05 N previo agregado de 10 ml de percloruro de hierro al 12,8 %, utilizando en la operación una bereta automática Metrohm, tipo eléctrica.

5.1.3: DETERMINACION DE URANIO EN MINERALES Y SOLUCIONES POR FLUORIMETRIA.

Existe un laboratorio, amplio y cómodo, destinado exclusivamente a determinaciones fluorimétricas. Al igual que como vimos en DBM, trabaja una sola persona, sin estudios técnicos, pero sumamente práctica en la parte operacional. Acá también se le han fijado las condiciones de trabajo que se cumplen perfectamente.

Las muestras sólidas (minerales o residuos) llegan ya con un radiométrico previo. Como ya dijimos, si su contenido de U es < 0,1 % se hace por fluorimetría.

En realidad, si la muestra tiene entre 0,05 y 0,1 % hacen las dos cosas: fluorimetría y DBM, ya que consideran que los valores que realmente inspiran absoluta confianza son los < 0,05 %.

Algunas veces cuando se trata de residuos de ensayos de lixiviación, el dato radiométrico que acompaña a la muestra, puede ofrecer ciertas dudas (el radiométrico se hace por contaje beta y puede existir alteración radiométrica, luego de la lixiviación, que falsee los resultados).

Por ello, ante muestras de ese tipo, hacen ensayos semicuantitativos que los aplican también ante soluciones de concentración desconocida.

Para ello hacen un DBM rápido que comparan con tubos que ya tienen una solución coloreada amarilla que hacen de testigos.

Con el dato previo que le da el radiométrico el método antedicho, hacen la toma de muestra en base a tablas completas que les fijan también las alícuotas posteriores.

Trabajan por triplicado; por ejemplo, en minerales, 3 muestras de 1 g que se llevan a 100 ml. De cada uno de los 3 matraces toman 2 muestras de 5 ml que se pasan a matraz de 50 (a uno de los cuales se hace la adición standard). De cada matraz de 50 (hay 6) se toman 4 alícuotas de 0,1 con las que se hacen las pastillas.

Es decir que de cada muestra se hacen 24 pastillas (muy bueno).

En conclusión:

Consideran que la colorimetría por DBM anda bien hasta 0,1 % como mínimo, y la fluorimetría de 0,05 % para abajo.

El margen 0,05 - 0,1 % puede ser cubierto por ambas en condiciones especiales.

Trabajan por fluorimetría directa, sin extracción con acetato de etilo.

Ataque:

Cuando se trata de minerales, se pesan en vasos de 100 ml 3 muestras de 1 g. Atacan con 20 ml de $\text{HNO}_3 + \text{HClO}_4$ (1 : 1). Llevan a principios de humos y entonces tapan para evitar sequedad completa. Este ataque es bueno, pero cuando se trata de minerales que han sido calcinados previamente, para asegurar la puesta en solución de todo el U, hacen un ataque más profundo, en vasos de teflón, con 30 ml de $\text{HF} + 20$ ml de $\text{HNO}_3 + 15$ ml de HClO_4 , dejando a suave temperatura toda la noche.

Una vez terminado el ataque toman con HNO_3 5 % y filtran sobre un matraz adecuado (de acuerdo a la dilución prevista). Lavan 3 veces con HNO_3 5 %.

2a. dilución:

De cada matraz toman 2 alícuotas que pasan a matraces de 50. Se hace a uno de ellos la adición standard = 2 ml de solución testigo conteniendo 9 μg U/ml, se completa a 50 con HNO_3 5 %.

Pastillas:

De cada uno de los 6 matraces de 50 toman 4 alícuotas de 0,1 ml. Emplean para ello un sistema consistente en una pera de goma que tiene, en un extremo, adaptado un tornillo que hace presión suave, permitiendo aspirar y soplar.

Se colocan las alícuotas en capsulitas de platino similares a las empleadas en Gueugnon (pág. 121). Igualmente las colocan en placas metálicas, con 12 orificios, hechas en aluminio, que están numeradas.

En estas placas se llevan a una especie de estufa hecha con planchas de amianto que tiene en su interior 2 lámparas infrarrojas. Allí se secan durante media hora.

Luego se colocan en tela metálica de Nicrom, guardando una disposición que evite confusiones. En total se colocan 48 capsulitas (lo correspondiente a 2 muestras).

Utilizan el mismo flux (Na_2CO_3 90 % + NaF 10 %) que hemos visto usar en todos los centros visitados: adquirido en forma de pastillas a la firma Bounet et Dussan. Sus blancos son despreciables.

Las condiciones de fusión son las siguientes:

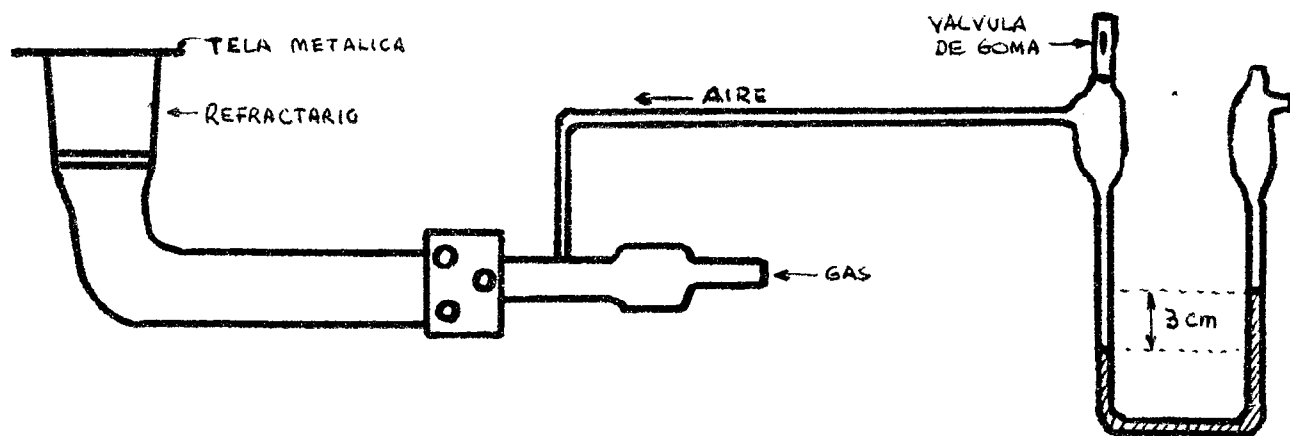
Primero se hace un precalentamiento de 1 minuto. Luego se aumenta la temperatura y cuando se ve que todas están fundidas se inicia la cuenta de 10 minutos, al cabo de los cuales se apaga el mechero.

Al igual que lo observado en Gueugnon, notamos que debido a la falta de agitación se produce formación de burbujas que luego, al enfriarse, no desaparecen. Personalmente nos parece objetable el sistema, sin embargo se nos señaló que siempre que la superficie de la pastilla esté bien lisa, como la fluorimetría es por reflexión, esas burbujas que permanecen en el fondo no ejercen ninguna influencia.

Mechero:

Utilizan un Mecker de gran tamaño, de tipo horizontal, sobre el que descansa un refractario que sostiene la tela con las muestras.

Existe un sistema regulable de inyección de aire.



Lectura:

Se utiliza el mismo tipo de fluorímetro que hemos visto en otros centros. Las capsulitas van colocadas en un disco con 12 orificios, uno de los cuales corresponde a una piecita de plástico, standard, con la que se obtiene el punto 100 (Personalmente hemos notado que este punto 100 no se mantiene estable; tiende a pequeñas variaciones en función del tiempo de calentamiento del aparato). El cero se regula con un ajuste común.

A continuación describimos un ejemplo de lecturas obtenidas con una muestra de "Residuo de mineral". Aclaramos que el blanco dió prácticamente cero, de manera que a las lecturas no se les hizo ninguna substracción.

Muestra sola (12 pastillas) = 17-13-15-14-12-17-17-17-16-12-17-17

Muestra + adic. standard (12 past.) = 50-51-46-55-56-57-52-64-54-55-53-51

Se adopta el criterio siguiente: eliminar los 4 valores más elevados y los 4 más bajos; con los 4 restantes se obtiene el promedio:

$$\text{Muestra sola} = \frac{15 + 16 + 17 + 17}{4} = 16$$

$$\text{Muestra + adic. standard} = \frac{52 + 54 + 55 + 53}{4} = 53$$

Como la adición standard fue inicialmente de 2 ml del sol 9 g/ml en el matraz de 50, en los 0,1 tomados van 0,036 g.

Entonces:

$$\text{Muestra + 0,036 g U} = \text{lectura } 53$$

$$\text{Muestra sola} = \text{" } 16$$

$$0,036 \text{ g U} = \text{" } 37$$

En realidad, el hecho de hacer sistemáticamente las lecturas con la adición standard es para ver si las condiciones de trabajo han sido buenas. Estas se cumplen cuando la diferencia correspondiente a los 0,036 g U oscila en el valor 35 (consideran aceptable entre 32 y 38). Si da más, se puede pensar en contaminaciones, y si da menos, en quenching; en éste caso realizan diluciones diferentes.

Resultado final:

$$\begin{array}{rcl} & \text{lectura } 37 & 0,036 \text{ g U} \\ \text{lectura } 16 \text{ (muestra sola)} & \frac{0,036 \times 16}{37} & = 0,0156 \text{ g U} \end{array}$$

que corresponden (luego de considerar la toma de muestra y las diluciones efectuadas) a 100 g de mineral.

Por lo tanto el resultado es:

$$U = 0,016 \%$$

Observaciones personales:

Las condiciones de trabajo en este laboratorio son excelentes. Totalmente aislado de otros ambientes de trabajo; tiene muy buena iluminación, con amplias campanas y mesas de trabajo. Cuenta con material propio cuya limpieza se efectúa allí mismo.

El lavado de las capsulitas de platino es muy bueno: agua destilada - ácido nítrico - agua destilada - fusión con bisulfato de potasio - ácido nítrico - agua destilada. Prácticamente se descarta la posibilidad de error por cápsula contaminada.

5.1.4: DETERMINACION DE IMPUREZAS EN CONCENTRADOS.

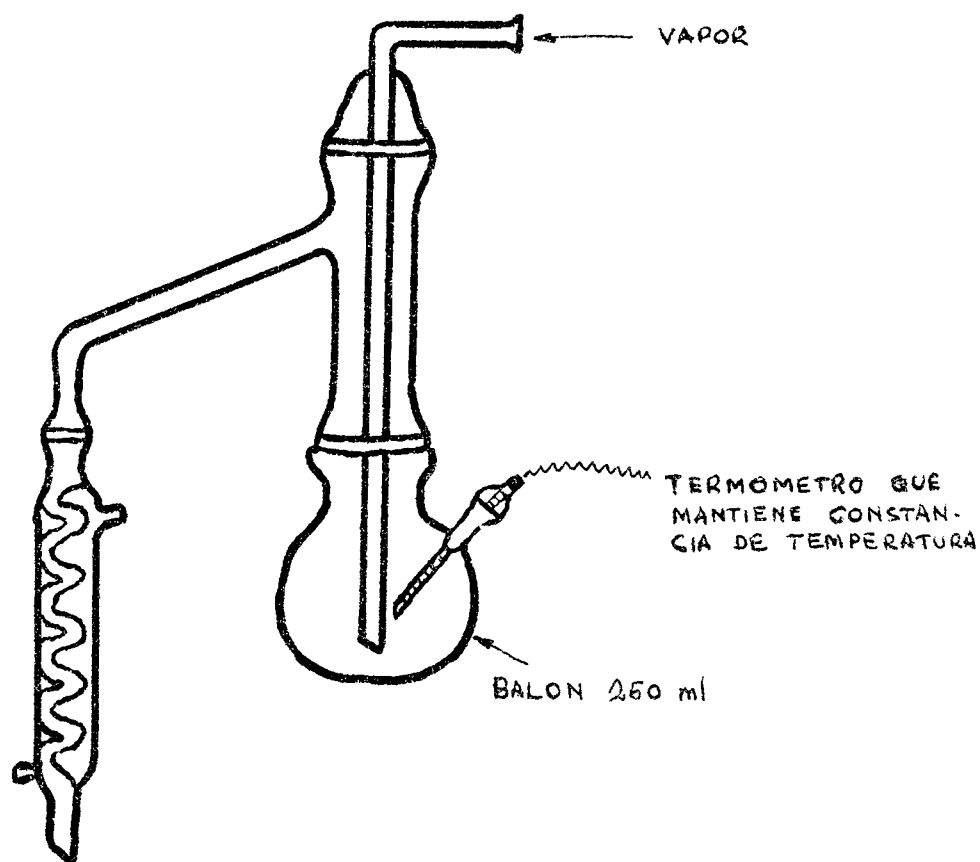
Dedicamos varias semanas a trabajar en estas determinaciones. Es en realidad lo que ofrece más interés en estos laboratorios. Muchas de ellas son similares a las por nosotros realizadas. Sólomente describimos algunas que destacan algún interés particular, aunque señalamos que contamos con las técnicas completas de lo que acá se analiza.

5.1.4.1: Fluor:

Determinación colorimétrica luego de su destilación en corriente de vapor.

Aparato de destilación:

Consta de una gran placa calefactora con 2 concavidades donde se colocan el baloncito con la muestra (ver figura página siguiente) y el balón de 2 litros generador de vapor. Tiene temperaturas regulables.



La muestra (por ejemplo 1 g) va en el balón de 250 ml. Se le agregan 20 ml de ácido perclórico y 0,1 g de SiO_2 (arena fina). Se enciende el aparato y se espera que la temperatura llegue al punto requerido (en este caso 136°C), regulándose en este punto el automático de constancia de temperatura; a partir de ese momento se cuenta una hora de destilación (se recogen aproximadamente 400 ml de destilado).

Se desconecta y pasa lo recogido a un matraz de 500 donde rápidamente se enrasa y se pasa a un recipiente de plástico (ya que se juntan varias muestras para hacer la colorimetría).

De los 500 tomamos alícuotas de 20 que se pasan a matraces de 50. Se agregan gotas de fenolftaleína, NaOH 0,2 N hasta ligero tinte rosado y luego HClO_4 0,05 N hasta decoloración. Entonces se adiciona el reactivo colorimétrico (que se prepara cada vez) constituido por:

- 2 ml tampón pH 4
- 5 ml Nitrato de Cerio 0,001 M
- 10 ml acetona
- 5 ml alizarina - complexona

Se deja en reposo 15 minutos y se lee a 617 mμ en cubetas de 1 cm.

Resultados obtenidos:

$$F = 40 \text{ a } 45 \text{ ppm.}$$

5.1.4.2: Molibdeno:

Método colorimétrico con ditiol, luego de extracción del complejo con CCl_4 .

Trabajamos con 2 g de muestra que se ataca con H_2SO_4 1:1 y se filtra cualquier insoluble, sobre un matraz de 50. Se toma una alícuota en ampolla de decantación de 125, se agregan 15 ml de HCl 1 = 1 y 10 gotas de solución 10 % de hidroxilamina. Se enfría, agregan 10 ml de solución 0,5 % de ditiol, se agita bien (importante). Luego se extrae por 20 ml de CCl_4 recibiendo la faz orgánica en matraz de 50. Se extrae nuevamente; agregar al extracto Na_2SO_4 como deshidratante y enrasar con CCl_4 . Medir la densidad óptica a 680 mμ en cubetas de 4 cm.

Los resultados obtenidos dieron:

$$\text{Mo} = 8 \text{ -a } 16 \text{ ppm}$$

5.1.4.3: Boro:

Método colorimétrico con ácido carmínico, luego de poner en solución la muestra con ácido sulfúrico; aplicable en casos de tenores comprendidos entre 2 y 50 ppm.

La muestra es atacada en un vaso Pyrex de 100 ml con 25 ml de HCl concentrado; luego se transvasa a un matraz de 50. Dejar reposar el insoluble.

Se toman 25 ml de la solución clara que se pasan a un vaso de 100. Se agregan 10 ml de H_2SO_4 concentrado y se evapora hasta principio de humos (un desprendimiento excesivo de H_2SO_4 puede producir pérdida de boro). Pasar a un matraz de 25.

Pasar una alícuota de 2 ml a un matraz de 25. Agregan exactamente 20 ml de solución de ácido carmínico. Conservan al abrigo de la luz de 30 minutos a 2 horas y leer, al cabo, al colorímetro a 570 mμ.

Trabajamos con 4 muestras: 2 de Bessines y 2 de l'Ecarpière obteniéndose estos resultados:

$$B = 100, 102, 90 \text{ y } 95 \text{ ppm respectivamente.}$$

5.1.4.4: Cloro:

Disolución de la muestra en ácido fosfórico. Dosaje potenciométrico por medio de nitrato de plata. De cada muestra se hacen 4 determinaciones: 2 con 1 g y 2 con 2 g.

Se trabajó con potenciómetro Metrohm, con registro automático, y con bureta automática, eléctrica, también Metrohm, que vierte el AgNO_3 0,01 N que se titula periódicamente contra KCl.

La titulación se efectúa hasta obtener el "pico" que se registra automáticamente.

Muestra A:

Para 1 g de muestra da el "pico" en 1,15 ml	}	Cl = 304 ppm
" 2 " " " " " " " 2,15 "		

Muestra B:

Para 1 g de muestra da el "pico" en 2,05 ml	}	Cl = 584 ppm
" 2 " " " " " " " 3,85 "		

5.1.4.5: Vanadio:

Determinación colorimétrica del complejo coloreado que V^4 y V^5 forman con el ácido tánico.

Standardización:

Introducir en matraces de 50, respectivamente 0,5, 10, 15 y 20 ml de solución standard de V 1 g/ml.

Agregar 5 ml de ácido ascórbico. Agitar, completar con tampón acético a proximadamente a 45 ml. Agregar 2 ml de reactivo de ácido tánico y enrasar con tampón.

Luego de 15 minutos leer a 580 mμ en cubas de 5 cm.

Modo operatorio con uranatos de magnesio:

Efectuar una fusión de 0,5 a 1 g con 3 a 5 g de Na_2CO_3 . Extraer el producto de la fusión con agua caliente. Filtrar y lavar.

Concentrar el filtrado a 30 ml e introducir 5 ml de ácido ascórbico 10%.

Ajustar a pH 3 con ácido acético concentrado y transvasar a matraz de 50.

Introducir 2 ml de reactivo y enrasar.

Hacer la lectura luego de 15 minutos.

Observación personal:

Consideramos que este método no resuelve el problema de la determinación de pequeñas cantidades de V en presencia de mucho U. Quizá sería preferible la separación del U por resinas o por cupferrón (como lo hacemos nosotros).

Indudablemente resultan más interesantes los ensayos con el nuevo método PAR-DCTA que se estaba haciendo en Grenoble. (ver pág. 148).

5.1.4.6: Calcio:

Me interesó un método que permite determinar trazas de Ca en compuestos de U, que no ha sido desarrollado por el CEA, sino por los Establecimientos Kuhlman.

Se basa en la formación del complejo Ca - Calciocrome a pH 12. Los elementos interferentes se eliminan mediante el empleo de trietanolamina.

Modo operatorio:

La muestra es disuelta en HNO_3 . La solución, luego de separado el insoluble, es tratada en ampolla de decantación con 40 ml de TBP + 40 ml de benceno. Se tapa y agita.

Introducir la capa acuosa, inferior, en una segunda ampolla que también contiene 40 ml de TBP y 40 de benceno.

Agitar 2 minutos, decantar y separar las fases.

Introducir la faz acuosa, inferior, en una cápsula de platino y evaporar.

Una vez seco, retomar con solución 2,5 N de HCl y calentar.

Transvasar a un matraz de 50 y enrasar. De allí tomar una alícuota de 10 ml y pasar a otro matraz de 50 de NaOH 4,8 %, dejar 5 minutos.

Agregar agua hasta completar 35 ml.

Agitar y agregar 5 ml de acetona. Dejar 5 minutos.

Agitar y agregar 5 ml de reactivo de calciocrome 0,1 %. Enrasar con agua.

Leer en cubetas de 4 cm a 510 mμ luego de 10 minutos.

5.1.4.7: Determinaciones varias en concentrados uraníferos:

Titanio:

Separación por resinas de la mayor parte de los cationes (U, Fe, etc.). El Ti, que no es fijado, se determina enseguida colorimétricamente con ácido cromotrópico.

Zirconio:

Separación del Zr con cupferrón y posterior determinación colorimétrica con alizarina.

Silicio y Fósforo:

Disolución nítrica. Oxidación por permanganato del P^3 a P^5 . Formación de los complejos silicomolibdico y fosfomolibdico. Extracción selectiva de ambos por el alcohol butílico y el ácido butílico. Colorimetría.

Arsénico:

Destilación en medio clorhídrico seguido de colorimetría con molibdato de amonio.

Cerio:

Ataque nítrico. Eliminación de la sílice. Extracción de U y Th por TBP. Coprecipitación del Ce por precipitación de oxalato de calcio. Colorimetría con: EDTA, amoníaco y agua oxigenada.

Hierro:

Disolución nítrica, colorimetría con o-fenantrolina.

Cobre:

Colorimetría con diquinolyle.

5.1.5: DETERMINACION DE ALUMINIO EN MINERALES Y SOLUCIONES DE LIXIVIACION.

Principio:

El aluminio y los elementos extraños son complejados por un exceso de EDTA que se titula. La solución tratada por NaF libera EDTA unido al Al. Este EDTA liberado es titulado. La diferencia entre 2 dosajes corresponde al Al.

El mineral que analizamos personalmente provenía de los nuevos yacimientos de Niger cuya explotación ha iniciado recientemente el CEA. Tiene el antecedente de un alto contenido de SiO₂ (85 %)

Modo operatorio:

Trabajamos por duplicado con 1 g de muestra. Se hizo fusión con Na₂CO₃ en platino.

El producto de la fusión se pasó a vaso de 250 ml, lavando con HCl 35 % hasta completar 100 ml. Se pasó a plancha para completar la disolución de sales. En este paso se comenzó a manifestar el alto porcentaje de SiO₂. Se filtró y enrasó en matraz de 125 ml. (Personalmente sugerimos, aceptándose la idea, que dado el alto contenido de SiO₂, debería efectuarse una deshidratación, filtración y al precipitado, calcinado, eliminarle la SiO₂ con HF; al insoluble restante agregarlo al análisis).

Se tomaron alícuotas de 25 ml (la quinta parte de la muestra) a las que se agregó un exceso de EDTA 0,05 M. En presencia de rojo de metilo se neutralizó con NH₃.

Entonces se agregan 20 ml de solución tampón (acetato amónico - ácido acético) y se llevó a ebullición 3 minutos. Sea esa la solución A.

A otra alícuota se le hizo el mismo proceso, pero luego de la formación del complejo se trató con 30 ml de solución 4 % de NaF y se llevó a ebullición por 3 minutos para eliminar el aluminio del complejo. Sea ésta la solución B.

Titular la solución A con la solución de ZnCl₂ 0,05 M en presencia de azul de metil-tymol como indicador. Sea v el volumen. Titular luego la solución B de igual manera: sea V el volumen.

La diferencia $V - v$ corresponde al ZnCl₂ que ha dosado al EDTA unido al Al.

Resultado:

$$V - v = 9,65 - 4,65 = 5.00 \text{ ml}$$

$$1 \text{ ml ZnCl}_2 \text{ 0,05 M} = 2,55 \text{ mg Al}_2\text{O}_3$$

$$5 \text{ ml ZnCl}_2 \text{ 0,05 M} = 12,75 \text{ mg Al}_2\text{O}_3$$

$$12,75 \text{ mg Al}_2\text{O}_3 \text{ presentes en } \frac{1g}{5}, \text{ o sea } 200 \text{ mg de muestra}$$

$\text{Al}_2\text{O}_3 = 6,37 \%$

Es interesante destacar que a este método se le ha hecho una variante que mejora mucho su grado de precisión.

Para ello se efectúa una titulación colorimétrica mediante un aparato (construido en el mismo CENFAR) que va registrando la titulación y marca un pico en el momento del viraje. Se trabajó a 600 mμ.

Para el caso en que la muestra tenga cantidad importante de titanio, debe hacerse un agregado de ácido tartárico y de fosfato diamónico.

5.1.6: DETERMINACION DE FOSFORO EN MINERALES.

En la época de nuestro trabajo en estos laboratorios había un gran número de determinaciones de fósforo en una serie de minerales (fosfatos uraníferos africanos).

Vimos utilizar un método muy práctico cuyo principio es el siguiente:

Puesta en solución de la muestra en medio nítrico y perclórico. Precipitación del fosfato bajo la forma de fosfomolibdato de quinoleína. Este compuesto, dado su alto peso molecular (2212,7) brinda gran precisión al método.

Una vez hecha la precipitación se deja en reposo 2 horas y se filtra por crisol filtrante N° 4, lavando 3 veces con agua. Se seca y pesa.

$$\text{P}_2\text{O}_5 \% = 3,207 \times \frac{\text{peso del ppdo.}}{\text{muestra}}$$

5.1.7: DETERMINACION DE CO₂ EN MINERALES POR GASOMETRIA.

El mineral es atacado con ácido fosfórico concentrado. El CO₂ eliminado se determina en un aparato tipo Ströhlein (similar al utilizado para C en aceros).

Hemos presenciado numerosos análisis en poco tiempo, con bastante exactitud.

La toma de muestra depende lógicamente del contenido de CO₂: oscila entre 0,5 y 5 g.

5.1.8: DETERMINACION DE AMINAS EN SOLUCIONES ACUOSAS.

La amina forma con la heliantina un compuesto amarillo que se extrae por el dicloroetano del cual se mide su absorbancia.

El reactivo colorimétrico es el siguiente:

Acetato de Sodio	=	29,6 g
Cloruro de Potasio	=	50 g
Acido Acético	=	100 ml
Heliantina 1 °/°°	=	100 ml
Agua c.s.p.	=	500 ml

Curva de standarización:

En 5 ampollas de decantación de 250 ml se colocan: 0,5, 10, 15, 20 y 25 ml de solución standard de amina de 10 mg/litro. Completar a 100 con agua.

Agregar 5 ml del reactivo colorimétrico. Mezclar y dejar reposar 10 minutos.

Agregar 20 ml de dicloroetano y agitar durante 5 minutos. Dejar decantar y recuperar la fase orgánica en matraz de 25 ml conteniendo un poco de sulfato de sodio anhidro.

Agitar, dejar reposar y medir la absorbancia a 420 mμ en cubetas de 1 cm.

Los dosajes propiamente dichos se efectúan siguiendo las condiciones antedichas.

6. VISITAS REALIZADAS.

Durante los 6 meses de permanencia en Francia tuvimos oportunidad de efectuar algunas visitas a centros ligados directa o indirectamente al CEA, como así también a algunos proveedores de equipos para laboratorios.

Trataremos de hacer una descripción de las mismas.

6.1: PLANTA DE PREPARACION MECANICA DE FOREZ.

La división de Forez, del CEA, está situada en los límites de los departamentos de l'Allier, de la Loire y de Puy-de-Dôme; con sede en Saint-Priest-la-Prugne (Loire).

La prospección de la región de Bois-Noirs, en los montes de Forez, comenzó en 1950, mientras que la explotación de la mina de Saint-Priest-la-Prugne, en el curso del año 1960.

La planta de preparación mecánica transforma el mineral proveniente de la mina en una pulpa que se bombea a la planta de tratamiento químico, situada al lado. La capacidad nominal, anual, es de 180.000 toneladas, basada en una recepción diaria de 600 a 700 toneladas y una producción de pulpa bombeada de 550 a 650 toneladas por 24 horas. Funciona en continuo.

No detallaremos acá, por no ser de nuestra especialidad, la molienda, su circuito, las etapas de clasificación, espesamiento y bombeo. Solamente haremos algunas referencias a los sistemas de control utilizados.

A la entrada:

Una báscula integradora da el tonelaje húmedo de entrada. Un muestreo automático permite obtener una muestra promedio, diaria, para obtener la humedad (vecina al 5 %).

A la salida:

Se miden los caudales, densidades y concentraciones.

a) Caudales:

Cronometraje horario del tiempo de llenado de un cono de 690 litros. Como se conoce el tiempo de bombeo diario, se deducen los volúmenes bombeados cotidianamente.

Un caudalímetro electromagnético Altoflux, mide la diferencia de potencial creada por el desplazamiento de la pulpa conductriz en un campo magnético.

b) Densidades:

Un muestreador automático está regulado para tomar la 1/40.000 parte en peso de la pulpa bombeada. Ello constituye la muestra diaria con la que se determina densidad en el laboratorio.

Un gammadensímetro SAIP mide la absorción por la columna de pulpa de los rayos gamma emitidos por una fuente de cobalto. Esta absorción es tá ligada a la densidad.

Un dispositivo potenciométrico - multiplicador, traduce los resultados Altoflux + gammadensímetro en toneladas de producto seco.

c) Concentraciones:

Se la determina en laboratorio sobre la muestra en que se hizo la den sidad, mediante técnicas radiométricas.

Existen además, otros controles, como ser una regulación automática de la densidad, un pHmetro que indica el pH en el espesador.

Todos los registros e indicadores se encuentran concentrados en una moder na sala de comando.

6.2: PLANTA DE TRATAMIENTO QUIMICO DE FOREZ.

Se encuentra ubicada dentro de la División Forez, al lado de la Planta de Preparación Mecánica. Inició sus actividades el año 1960.

El CEA confió su explotación a la SIMO (Société Industrielle des Minerais de l'Ouest), utilizando, dentro de lo posible, personal perteneciente al Com missariat.

Recibe, como hemos visto antes, el mineral ya preparado en forma de pul pa y produce, al igual que Gueugnon, un nitrato de uranilo de gran pureza.

Su capacidad es de 180.000 toneladas/año, mientras que su producción del orden de 330 toneladas de U/año.

El procedimiento industrial empleado difiere del utilizado en Gueugnon (ver pág. 99). En forma sintética lo describiremos:

La pulpa recibida es atacada con ácido sulfúrico en cubas con agitación.

El lavado de los estériles se efectúa sobre filtros en 2 etapas.

La solución sulfúrica, conteniendo uranio e impurezas, es precipitado con cal en 2 etapas.

Una primera, a pH 2,5 - 3, que permite la eliminación del hierro.

Una segunda, a pH 6 - 7, que produce un uranato de calcio, pobre e impuro (U = 15 a 30 %) que constituye un concentrado intermedio.

El concentrado, luego de sacado, es disuelto por el ácido nítrico produciéndose un nitrato de uranilo impuro que se purifica con TBP.

El Nitrato de Uranilo muy puro producido, es concentrado hasta obtener un producto final de 350 - 400 g/litro.

6.2.1: LABORATORIO DE CONTROL.

Luego de la visita general hecha a las instalaciones industriales, pasamos a ver en detalle lo que era de verdadero interés para nosotros. Su laboratorio de control. Contamos con la amabilidad de su Jefe, M.Vanhelputte, quien durante varias horas nos informó sobre su funcionamiento y respondió a todas nuestras preguntas.

A continuación hacemos un resumen de nuestras observaciones:

Muy buen local. Varios ambientes de trabajo separados por mamparas con vidrios. Excelente iluminación y ventilación. El Jefe tiene una sala independiente también separada de los laboratorios por tabiques con vidrios.

Se cuenta con el personal necesario para la tarea de control analítico y también para ensayos de procesos (Justamente, durante nuestra visita pudimos ver a un grupo trabajando en ensayos de producción de UF_4 por vía electrolítica.

Métodos analíticos:

a) Determinación colorimétrica de U con DBM:

Lo consideran el método más preciso para determinar U, aunque bastante caro (notamos que, a diferencia con otros centros, prevalece el concepto de "costos"). Por eso reducen su utilización a sólo algún tipo de muestras. Se emplea para leyes de minerales (la ley media en Forez es de 0.1 a 0,25 %). Trabajan como vimos hacerlo en Gueugnon.

Ataque de 1 g de muestra. Llevar a 50 ml, sin filtrar. Luego de filtrar tomar 5 ml. Extracción con 20 ml de acetato de etilo en presencia de nitrato de aluminio. Alícuota de 5 ml en matraz de 25 y desarrollo de color con la solución de DBM.

Poseen una curva, que verifican periódicamente, hecha entre 0 y 250 μ g de U en 25 ml.

Se usa el espectrofotómetro Jean et Constant, fabricado en Francia por Prolabo S.A., que ya vimos en Gueugnon y Le Bouchet.

Este mismo método lo utilizan para residuos de extracción que tienen entre 50 y 100 ppm. En estos casos trabajan con 10 g de muestra que llevan a 25 ml (!). El resto de las diluciones es el indicado anteriormente.

(Personalmente nos parece objetable el empleo de este método para residuos, caso en el que la fluorimetría permite una precisión muy superior. Inclusive, no somos partidarios de que toda la contabilización del U que ingresa a fábrica descansa en una determinación colorimétrica que toma una alícuota final correspondiente a 25 mg de muestra).

b) Determinación colorimétrica de U con Tiocianato:

Salvo los casos ya citados, todo el control analítico de producción lo hacen utilizando este método, que consideran más barato y rápido que el DBM. La interferencia del Fe la eliminan reduciéndolo con SnCl_2 . La lectura la realizan a 365 m μ .

Hemos visto hacer determinaciones en 15 minutos.

Analizan de esta manera inclusive las muestras de "orgánicos cargados", del atelier de separación por solventes.

(Con respecto a esta determinación, se interesaron mucho por nuestra manera de hacerlo en nuestras fábricas: extracción con Na_2CO_3 . Colorimetría con H_2O_2).

c) Determinación gravimétrica de U en Nitrato de Uranilo:

Emplean este método para determinar la ley del Nitrato producido.

Siguen el mismo criterio que ya vimos en Le Bouchet: calcinación directa sin separación previa de impurezas (según ellos no superan las 50 ppm).

Pesan el producto directamente en cápsula o crisol de platino. Para evitar proyecciones agregan 2 ml de NH_3 antes de la calcinación (en mufla). Luego de pesado el U_3O_8 hacen correcciones.

Observación personal:

Nos parece mejor el trabajo que se realiza en Le Bouchet: aunque acá tan poco hacen separación de impurezas, la pesada de la muestra con jeringa y la corrección final con HNO_3 dan mayor precisión. Asimismo nos parece superior la volumetría directa (columna de plomo - cerimetría).

d) Fluorimetría:

Al igual que en Le Bouchet y Gueugnon se utiliza poco. Las condiciones de trabajo son idénticas a las ya descritas en Gueugnon (ver página 121). Observamos las mismas deficiencias: posibilidad de contaminación de material analítico; inconvenientes en el fundido; poca sensibilidad del fluorímetro.

6.3: CENTRO DE ESTUDIOS NECLEARES DE CADARACHE.

Una breve visita de un día nos sirvió para tener una idea de la magnitud del CEN de Cadarache. Está ubicado en la comuna de Saint-Paul-lez-Durance, en las Bouches du Rhône a 25 Km de Manosque y 38 de Aix-en-Provence. Su superficie es de 1.600 hectáreas de las cuales la mitad está cubierta de bosques.

Cadarache es, esencialmente, un centro de ensayos de reactores prototipos. Se llevan a cabo estudios experimentales sobre materiales de estructuras de pilas y de elementos combustibles, como así también de física, química, biología vegetal y de protección y seguridad.

Entrevistas realizadas:

M. A. Simenauer, Jefe de Grupo de Control Analítico, asimismo, adjunto de M. J. Corpel, Jefe del SACA (Service Analytique Chimie Appliquée); con quien departimos sobre temas de su especialidad, aportándonos interesantes ideas para nuestros planes futuros.

M. Marcaillou, quien nos describió las actividades desarrolladas por su Sección de Tratamiento de Efluentes, que pertenece a SPR (Section Protection Radiations, cuyo Jefe es M. Ménoux).

M. Paul Pottier, de la Sección Estudio de Tratamiento de Minerales, quien aparte de mostrarnos en forma completa su Sección, tuvo la amabilidad de acompañarnos en una recorrida general por el Centro.

6.4: C.E.N.F.A.R.: SERVICIO DE GEOQUIMICA.

Durante nuestra permanencia en el C.E.N. de Fontenay-aux-Roses, tuvimos oportunidad de visitar los laboratorios del Servicio de Geoquímica, dependiendo de la Direction des Production. Allí fuimos deferentemente atendidos por el Jefe del Servicio: M. Grimberg y por el Jefe del laboratorio analítico: M. Bertholet. Fue precisamente éste último quien nos interiorizó del método fluorimétrico para determinar pequeñas cantidades de U en muestras remitidas por los grupos de Geoquímica.

6.4.1: DETERMINACION FLUORIMETRICA DE URANIO.

Los problemas que se presentan son dos: la determinación del U soluble (el caso más habitual en geoquímica), ó la determinación del U total.

Prevalece el concepto de la rapidez en obtener los resultados, por lo que continuamente se trata de mejorar las condiciones con ese objeto.

Ataque de la muestra:

Diferenciaremos los que se hacen para U soluble de los de U total.

1er. caso: U Soluble:

1 g de muestra se ataca, en tubo de ensayo, con HNO_3 2,5 N durante 1 hora en Baño María, agitando periódicamente. Siempre se trabaja por duplicado.

2º caso: U total:

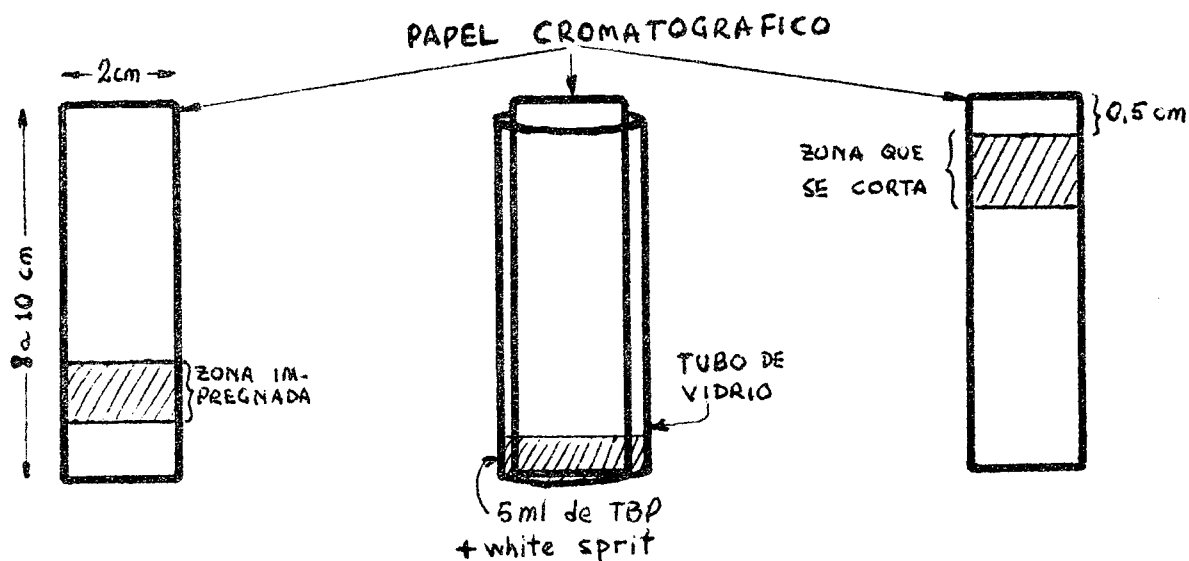
1 g de muestra se ataca, en vaso de teflón con 50 ml de una mezcla de HF + HClO_4 . Se debe calentar a 200-220°C para asegurar la total eliminación del HF que moleste en la cromatografía. También se trabaja por duplicado.

En ambos casos llegan a tener un volumen de 5 ml de solución; en el 1er. caso en presencia de todo el insoluble mientras que en el 2º, debido al agregado de HF, una solución completamente clara (salvo alguna pequeña turbidez debida al K o al Pb, si los hay).

Absorción en papel:

De los 5 ml se toman alícuotas de 0,05, mediante micropipeta, que se colocan en un extremo del papel de cromatografía.

Como se sabe, el líquido (TBP + white spirit) asciende por absorción y al encontrar la zona impregnada hace la "extracción" del U que lo acompaña en su ascenso hasta el límite superior del papel.



Se hace ascender el líquido (lo que se observa perfectamente) hasta alrededor de $1/2$ cm del límite. Una vez logrado, se corta una zona de alrededor de 1,5 cm de ancho que contiene, con absoluta seguridad, las trazas de U presentes. (Esta seguridad es el producto de numerosos ensayos realizados, en los que han desarrollado los cromatogramas con $\text{Fe}(\text{CN})_6\text{K}_2$).

NOTAS:

El hecho de que se trabaje sólo con 0,05 ml de muestra se debe a que 0,1 ml, que daría más precisión al método, necesitan para "montar" un papel cromatográfico más largo, y también más tiempo. Igualmente, la zona que tendría que cortarse tendría que ser mayor, lo que aportaría algunos inconvenientes.

Trabajando con 0,05 ml el método da datos seguros hasta 200 ppm.

La muestra de solvente con que se hizo la extracción, sirve varias más (alrededor de 10), de modo que no se tira.

Sólo debe cuidarse, como es lógico, que la zona impregnada con la muestra jamás toque el solvente del tubo.

Una vez cortados los pequeños trocitos de papel, conteniendo el U, se doblan en 6 y, con ayuda de una pequeña pinza, se colocan en las capsulitas de platino (ya descriptas cuando se habló de los distintos Centros visitados) previamente dispuestas siguiendo una disposición concéntrica sobre una tela de nicrom.

Simultáneamente con las muestras, se hacen blancos completos y testigos con solución de 1 g/ml.

Una vez todas las muestras en la tela, las colocan bajo el calor de un epirradiador, al principio a cierta distancia y luego más próximas. De esa manera logran evaporar primero el tetracloruro de carbono y luego la calcinación del papel.

Una vez calcinadas, están listas para la fusión. Para ello, en cada capsulita colocan una pastilla de flux (igual al ya descripto anteriormente).

Mechero:

Utilizan un mechero rotativo que les da buen resultado. Consta de un mechero con 10 quemadores circulares fijos. Tiene un eje central, accionado por un motorcito eléctrico, que lo hace girar lentamente. Acoplada a ese eje se encuentra la tela de nicrom sobre la que descansan las capsulitas con las muestras y las pastillas de fundente. La lenta rotación hace que fundan de manera uniforme.

Funciona a gas butano, que se encuentra en una garrafa, la que es renovada cuando aún le resta 1/4 de carga (el objeto es que no disminuya la presión de salida).

Existe un manómetro que indica la presión del gas que llega al mechero.

Han fabricado modelos de estos mecheros accionados a pila, para ser empleados en campaña.

Fusión:

Mientras se están calcinando las muestras, ya prenden el mechero. Luego colocan la tela con las capsulitas listas para la fusión y hacen andar el motorcito. Observamos que la fusión se inicia más o menos al minuto. Luego dejan 5 minutos más.

Al igual que lo observado en otros Centros donde vimos fluorimetría vemos que:

- En la fusión se forman burbujas que no desaparecen con el movimiento circular.
- Enfrian rápidamente, por corte rápido del calentamiento.
- Efectúan las lecturas en cuanto están frías.

6.5: C.E.N.F.A.R.: SERVICIOS DE MINERALOGIA.

Otra visita interesante, durante la estadia en el C.E.N. de Fontenay-aux-Roses, fue la realizada al laboratorio de M. Henri Agrinier, ingeniero del Servicio de mineralogía. En su compañía recorrimos sus laboratorios en los que se trabaja particularmente en cromatografía sobre papel.

Me interesó particularmente en un método rápido, semicuantitativo, para el dosaje del uranio "geoquímico", por el que se puedan detectar sin inconvenientes hasta 2 ppm.

Además observé la aplicación de la cromatografía sobre papel en la determinación de varios elementos en minerales y rocas.

Gentilmente me hizo entrega de rapports sobre especialidades.

6.6: CETAMA.

El 25 de Mayo de 1961 se creó la Commission d'Etablissement des Méthodes d'Analyse, o CETAMA.

Tuvo su origen en la necesidad de un ordenamiento de toda la actividad analítica del CEA tanto en el campo de la investigación como en la producción.

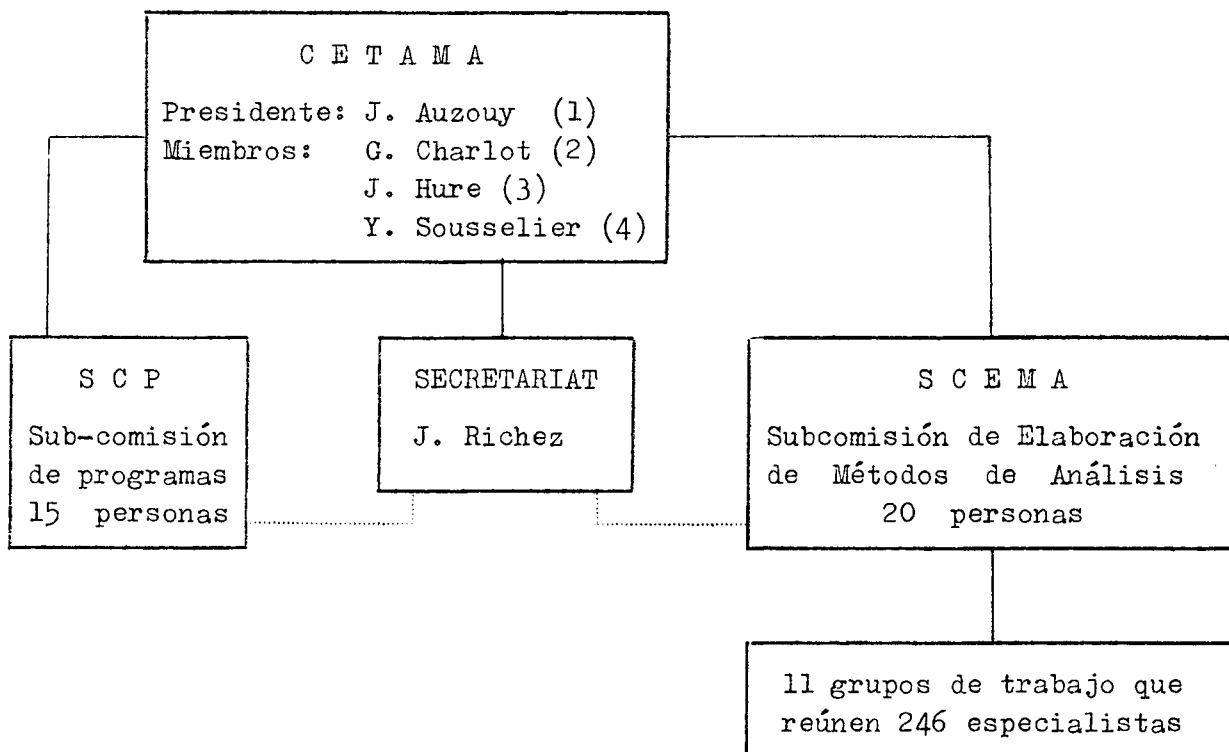
Fue necesario crear numerosos grupos de trabajo con especialistas no sólo del CEA sino también de la industria privada relacionada. Habla de la magnitud de esta organización el hecho que en 1966 colaboraron con CETAMA más de 800 analistas repartidos en 63 laboratorios situados en 15 Centros diferentes.

En última instancia los objetivos esenciales de su creación fueron dos:

- Puesta en contacto de los analistas para permitir un intercambio de ideas y confrontación de experiencias a fin de lograr una difusión de los conocimientos.
- Puesta a punto de métodos de análisis por comparación de los existentes, luego de una evaluación de las necesidades.

Organización:

Aún cuando posee una estructura sólida, su organización es lo suficientemente simple como para brindar gran agilidad en su rol de enlace entre los analistas.

La SCP :

Es el organismo encargado de recibir las necesidades y de proponer los programas. Está constituida por un representante de cada una de las Direcciones del CEA y, además de su actividad natural, sus representantes constituyen un lazo permanente entre las Direcciones y la CETAMA.

- (1) Inspector General CEA.
- (2) Profesor de la Universidad.
- (3) Adjunto del Jefe del Dep. de Química -- DMCN.
- (4) " " " " " Técnico - DP.

La SCEMA:

Tiene un rol de ejecución esencialmente científico. Es la encargada de transformar en realizaciones concretas los proyectos de la SCP.

Está constituida por una veintena de miembros, particularmente los presidentes de los grupos de trabajo.

Durante sus reuniones, la SCEMA se ocupa de cuestiones comunes a todos los grupos:

- orientación de los programas
- informe de actividades
- presentación de obras
- preparación de reuniones de información o estudio
- charlas técnicas de interés general, etc.

Los grupos de trabajo:

Los grupos de trabajo se crean de acuerdo a las necesidades. Actualmente hay 11. Al iniciar las actividades de CETAMA, cuando había todavía pocos participantes, se adoptaron sólomente 4, que se ocupaban de los siguientes temas: materiales no fisibles, uranio, plutonio y torio

El cuadro siguiente muestra la evolución de la CETAMA:

A ñ o	Nº de grupos de trabajo	Nº de <u>especialistas</u> C E A	Nº de <u>especialistas</u> no-CEA	Nº total de Especialistas
1961	8	52	--	52
1962	10	67	--	67
1963	13	107	17	124
1964	14	134	30	164
1965	15	167	38	205
1966	15	176	46	222
1967	11	193	53	246

El crecimiento de CETAMA, el aumento del número de grupos de trabajo, la diversificación de métodos puestos a punto, la mayor precisión exigida, obligó a encarar el estudio de operaciones que acompañan al dosaje en sí: muestreo, cálculos de error, etc.

En general hay tendencia a reducir al mínimo estos grupos de trabajo. Hay grupos que, una vez cumplida su misión de estudio en forma completa, han desaparecido, caso del grupo "fluorimetría".

La Secretaría:

Asegura el enlace entre los organismos precedentes. Facilita sus comunicaciones, transmite las informaciones, coordina las actividades, y supervisa la ejecución de programas.

Elaboración de métodos:

Una vez propuesto por la SCP el método a elaborar, la SCEMA da las directivas al grupo de trabajo correspondiente. Este recibe asimismo todos los antecedentes referidos al futuro método por parte de los laboratorios de los miembros de CETAMA.

El grupo de trabajo puede seleccionar el que crea mejor, elaborar uno propio con los antecedentes recibidos o, inclusive, proponer más de uno.

Es redactado por el miembro del grupo que en la práctica conoce mejor el tema. En el caso que 2 o más laboratorios utilicen métodos parecidos, las diferentes proposiciones son confrontadas en una reunión de grupo para arribar a un texto admitido por todos.

La experiencia de CETAMA enseña que es fácil llegar a un acuerdo ya que todos buscan la mejor solución sin hacer intervenir un amor propio desplazado.

Una vez que el método fue discutido y perfeccionado en reunión de grupo, se pasa a la Secretaría que le da forma escrita definitiva.

Entonces es enviado a, al menos, un segundo laboratorio, elegido de preferencia fuera de los empleadores habituales del método elaborado. Este laboratorio hace llegar entonces al Secretariado su opinión respectiva.

Una vez recibida toda la experiencia requerida, se procede a determinar la precisión de acuerdo a métodos estadísticos. En casos de requerirse una gran precisión puede darse intervención a 4 ó 5 laboratorios que hacen lo menos 20 ó 25 determinaciones por muestra.

Antes de ser editado, el método puesto a punto es sometido a la consideración del presidente de la SCEMA, el Profesor Charlot, de la Facultad de Ciencias de París, quien da el consentimiento final. Debe señalarse que durante la elaboración por el grupo de trabajo, el Profesor Charlot está a su disposición para brindarle los consejos que se juzguen útiles.

Realizaciones:

CETAMA tiene un objetivo claro: facilitar la tarea de los analistas.

Como ya dijimos es sólo un organismo de enlace. No se ocupa de investigaciones propias sino que recibe el fruto de la experiencia de sus miembros para ponerla a disposición de todos.

Un detalle muy importante es que sus documentos son anónimos. En efecto: se trata de "utiles de trabajo" que deben ser empleados como tales por los laboratorios y no de publicaciones científicas. Por eso, al igual que los textos de los organismos de normalización se descarta sistemáticamente toda referencia bibliográfica.

CETAMA no pretende ser un organismo de normalización. Por ello no se ocupa de dosajes de los cuales ya hay normas nacionales o internacionales. Pero, si por otra parte se considera que su experiencia puede ser útil en actividades ajenas a la Energía Nuclear, no duda en ponerla a disposición de AFNOR (Association Francaise de Normalisation), único organismo francés que fija normas de análisis. (Por ejemplo: en 1966 AFNOR adoptó el método CETAMA N° 151, dosaje de Fluor en agua).

Métodos analíticos:

Hasta la fecha CETAMA ha editado 3 volúmenes con métodos. El 1°, en 1962, agrupa 100 métodos. El 2° volumen, publicado en 1964, 50. El 3° con los métodos 151 a 200 apareció a fines de 1966.

De todos ellos he traído un ejemplar.

Otras publicaciones:

CACTUS: (Cahier d'Analyses de Contrôle de Traitement d'Usines de Séparation de Combustibles Irradiés), que es una obra solicitada a CETAMA para facilitar la puesta en marcha del laboratorio de control de una nueva fábrica de tratamiento de combustibles irradiados.

Espectrometría Gamma:

El número cada vez mayor de laboratorios de análisis que efectúan medidas radiométricas, indujo a CETAMA a establecer documentos propios a fin de mejorar la práctica de técnicas radiométricas en química analítica.

El primer volumen en este aspecto está dedicado a la Espectrometría Gamma a Centelleo.

Análisis por activación:

Habiéndosele pedido a CETAMA que hiciera un estudio sobre el análisis por activación en Francia, comenzó por realizar una encuesta entre los diversos laboratorios, públicos o privados, que hubieran practicado estos métodos.

La suma y la confrontación de las informaciones recibidas permitieron la redacción de un volumen cuya primera parte se refiere a las características y posibilidades del análisis por activación; la segunda describe los medios utilizados, destacando sus inconvenientes y las mejoras posibles.

Poseo un ejemplar de este volumen.

Métodos estadísticos:

La sensibilidad cada vez mayor de los aparatos de medida da una gran importancia a los errores fortuitos que alteran los resultados de análisis. Ello obliga a menudo al empleo de los métodos estadísticos.

Es por ello que CETAMA designó un grupo de trabajo que preparó una serie de textos aplicados a problemas definidos:

- estimación de la reproducibilidad
- estimación del muestreo
- eliminación de valores aberrantes
- confrontación de resultados, etc.

Cuento ejemplares de los 4 volúmenes aparecidos hasta mediados de 1967.

Jornadas Cetama:

Considerando que los intercambios de ideas que se efectúan en los grupos de trabajo son fructíferos, pero limitados a un cierto número de especialistas, CETAMA decidió organizar reuniones anuales plenarias, a fin de que sus miembros puedan encontrarse en un medio más abierto, en el que se pueda poner de manifiesto la importancia de la tarea realizada en el año.

Algunos años, como en 1962 y 1966, estas Jornadas se redujeron a reuniones anuales de información, pero en otros años se trató de "Jornadas del Análisis" a las que se invitaron no solamente analistas, sino también to dos aquellos que solicitan o interpretan un análisis (productores, inves tigadores, etc.).

Estas Jornadas del Análisis han sido siempre muy exitosas. Las últimas han contado con más de 300 participantes del CEA y de la Industria. A su fin se elabora un informe que luego es editado por CETAMA.

Personalmente dispongo los siguientes:

- Journée de l'Analyse 1963: "Muestreo".
- " " " 1964: "Interpretación del resultado".
- " " " 1965: "El automatismo en el análisis".

Rapport de Actividades:

Cada fin de año se edita un informe en el que se resume todo lo hecho en el año y se adelantan los proyectos para el año siguiente.

Fichero de Métodos de Análisis:

A menudo, un analista que enfrenta un problema nuevo, tiene dificultades para descubrir la o las personas que ya lo han estudiado. Puede incluso no encontrar ninguna publicación sobre el tema.

Para evitar vacilaciones y búsquedas inútiles, CETAMA ha creado un fiche ro de métodos analíticos empleado en los diversos laboratorios del CEA lo que permite orientar rápidamente al analista que lo solicite, hacia el es pecialista ya experto en esa materia.

La experiencia demostró que, además de su misión de guía que había motiva do su creación, el fichero podía tener otras funciones igualmente venta jas para los laboratorios analíticos.

- Hallazgo de dosajes efectuados con métodos parecidos; la confrontación de esos métodos y su experiencia permitió, en general, la elaboración rápida de un modo operatorio único, mejor que los precedentes.
- Detección rápida de métodos ya puestos a punto que pueden ser publica dos por CETAMA o que pueden ser perfeccionados.

Información sobre equipos de laboratorio:

La Secretaría de CETAMA tiene al día un conjunto de informaciones recibidas de los laboratorios sobre los diferentes equipos utilizados en análisis: cualidades, defectos, controles necesarios, percances habituales, ser vicios, etc.

Durante 1966 la Secretaría recibió 101 consultas de las cuales 96 fueron satisfechas de inmediato. Veamos como ejemplo algunas de ellas:

- Espectrómetro ~~α~~ descompuesto: cómo repararlo rápidamente?
- Cómo dosar flúor en tierras raras?
- " " neodimio en tierras raras?
- " instalar una sala de balanzas para pesadas muy precisas?
- " dosar amoníaco en el agua?, etc.

6.7: AFNOR.

Así como fue de interés la visita a la Secretaría de CETAMA, igualmente provechosa fue la que realicé a la Association Francaise de Normalisation (AFNOR). Allí fui recibido en la Secretaría General por M. Laurent y M. Coll, quienes explicaron la organización general de AFNOR.

Dejé establecido un interesante contacto para el caso de futuras necesida des de nuestra parte.

6.8: BRGM.

De igual manera, debido a la necesidad de unas consultas bibliográficas, visité al Bureau de Recherches Géologiques et Minières (BRGM). Allí pude ob servar algunos aspectos de su organización y visitar su biblioteca.

6.9: CENTRO TECNICO DEL ALUMINIO.

Este importante organismo, patrocinado por los productores franceses de aluminio, agrupa ingenieros especializados en todas las tecnologías de aplicación del aluminio. Igualmente el Centro es un Instituto de Enseñanza donde se pueden apreciar los mejores métodos de empleo del aluminio y sus aleaciones.

En una visita realizada, el Ingeniero Patrick Graudier me asesoró sobre las técnicas analíticas que se utilizan, obsequiandome con muestras patrones de diferentes tipos de aleaciones

6.10: SOCIETE MINERAIS ET METAUX.

Aprovechando mi presencia en las oficinas técnicas de esta Sociedad, ubicadas en la ciudad de París, a la que concurrí con el objeto de adquirir unas reglas de cálculo para muestras, tuve oportunidad de visitar algunos de sus laboratorios.

Igualmente realizar algunas consultas sobre "muestreo", tema del que obtuve folletos que obran en nuestro poder.

6.11: EQUIPOS DE LABORATORIO.

En los últimos días de mi estadía en París, y luego de hacer un resumen de los métodos analíticos presenciados en los diferentes Centros visitados, hice algunas visitas a fabricantes o vendedores de los equipos de laboratorios que más llamaron mi atención.

Fue así que visité:

- SOFRANIE (Société Francaise Industrielle et d'Equipement), Departamento Aparatos Científicos.
- PHILIPS S.A. - Departamento Instrumentación Electrónica.
- PROLABO S.A. - Sociedad para la fabricación y venta de productos y aparatos de laboratorio (Subsidiaria de Rhône et Poulenc).

7. CONSIDERACIONES FINALES.

Personalmente considero beneficioso el saldo de mi beca en Francia. Ha sido una experiencia valiosa el haber conocido distintos Centros del C.E.A., desde los que hacen investigación pura, hasta los que desarrollan una intensa actividad industrial.

Pude observar distintos criterios para encarar la tarea analítica: simples y prácticos en unos casos, y minuciosos y científicos en otros. Todo resultó interesante.

Creo haber logrado los dos objetivos que se me encomendaron:

- 1) "Desarrollo analítico sobre minerales y concentrados de uranio y sus productos intermedios".
- 2) "Completar la formación en el campo de la purificación nuclear en lo referente a control analítico".

Con respecto al primero, pude comprobar con satisfacción que, en esas especialidades, gran parte de las técnicas que ví utilizar eran ya conocidas por nosotros.

Fue en el campo de la purificación nuclear donde encontré un interesante panorama que verdaderamente concentró mi atención.

Fue muy valiosa la estadía en el Centro de Le Bouchet. Su organización analítica me pareció excelente. Sin duda deberá ser tomada en cuenta cuando nuestras plantas encaren la producción de combustibles nucleares.

La estructura de un buen servicio de control no puede ser exclusivamente científica; debe descansar en el acertado criterio de sus Jefes.

Se puede asegurar que ello se ha logrado en Bouchet.

Se sabe cuando aplicar el concepto de rapidez y cuando el de máxima precisión.

En lo referente a personal, también he encontrado criterios acertados. De 30 personas que trabajan en sus laboratorios, 10 de ellas no tienen más que estudios primarios. No obstante se les ha enseñado análisis de rutina que realizan a la perfección.

Más interesante aún es que varios de los actuales Técnicos han obtenido sus diplomas oficiales aprovechando la práctica que les significaba la actividad de trabajo. Ello gracias a un convenio entre el C.E.A. y Conservatoire National des Arts et Métiers.

El caso de Grenoble es diferente. Allí conocí grupos analíticos de singular importancia que se destacan por la precisión en su trabajo.

Sólo excepcionalmente dependen del "URGENTE" que tanto preocupa a los analistas de las plantas de producción.

He visto acudir a Grenoble cuando se necesita un análisis dirimente.

Acá, a diferencia de Le Bouchet, encontré grupos constituídos casi sin excepción por profesionales y técnicos. No ha resultado difícil dado que en esta ciudad, Francia tiene una de sus Universidades más importantes.

Otros Centros de menor importancia, caso de las Fábricas de Gueugnon o de Forez, no aportaron grandes novedades. Sirvieron sí para comprobar la bondad del control analítico que realizamos en nuestras plantas de producción de concentrados. Inclusive, ví con satisfacción que algunas técnicas empleadas (caso del control de estériles, por ejemplo) no son mejores que las que habitualmente utilizamos.

En Fontenay-aux-Roses trabajé en los laboratorios analíticos de la Direction des Productions. La actividad que allí se desarrolla me resultó familiar, ya que se presta apoyo a fábricas, geólogos y grupos que estudian tratamiento de minerales. (Las mismas responsabilidades que tenemos en Córdoba).

También acá observé el criterio aplicado en Bouchet en lo que respecta al personal: de alrededor de 30 personas en actividad, más de la mitad no poseen título técnico; son solamente auxiliares de laboratorio que realizan un número limitado de determinaciones cada uno, siguiendo fielmente los métodos que les han enseñado.

En los Centros de Le Bouchet y de Grenoble, donde es mayor la actividad analítica en el campo de la purificación nuclear mantuve provechosos contactos con los responsables de la conducción de los laboratorios. Siempre fui bien recibido y jamás se me negó la información solicitada.

Fue así que pude entrevistar a prestigiosos profesionales entre los que destaco a M. Artaud, Mlle. Neuilly, M. Huart, M. Florestan, M. Leclerc, M. Corgier, M. Braun, etc. en Grenoble, y a M. Mariette, Mlle. Blin, M. Graff, M. Nicolas y M. Charpentier en Le Bouchet. De todos obtuve valiosa información técnica y me interiorizaron de aspectos organizativos. De este modo recibí interesantes opiniones que, a no dudar, nos convendrá tener en cuenta en nuestros planes próximos.

Ahora bien:

En qué se basa el éxito de la actividad analítica francesa en el campo de la purificación nuclear?

Varios son, a mi juicio, los factores que intervienen:

1.- Una organización ejemplar que posibilita un trabajo intenso, serio y eficiente.

Llama la atención el trabajo coordinado entre grupos analíticos de sectores diferentes del C.E.A.

Es así que vemos colaborar con el Laboratorio del Centro de Bouchet, perteneciente a la Dirección de Producción, al Laboratorio Central de Análisis y Control de Grenoble, que dependen del Departamento de Química de la Dirección de Materiales y Combustibles Nucleares, como así también al de la Sección Combustibles Cerámicos de Grenoble del Departamento de Metalurgia de la Dirección de Pilas Atómicas.

Destaco el hecho de que los laboratorios de importancia no están centralizados en un lugar. Por el contrario, han sido creados verdaderos Centros analíticos regionales.

Podemos así ver que, dependiendo del S.E.C.A. (Servicio de Estudios de Química Analítica) con sede en Fontenay-aux-Roses funcionan:

- a) S.A.C.A. (Servicio de Análisis y Química Aplicada) en Cadarache.
- b) L.C.A.C. (Laboratorio Central de Análisis y Control) en Grenoble.
- c) S.E.A. (Servicio de Estudios Analíticos) en Saclay.

Aún cuando todos los laboratorios que conocí cuentan con personal numeroso (exceptuando al de la Fábrica de Gueugnon), pude comprobar que la actividad se basa en la planificación que realiza un grupo reducido.

En Le Bouchet son sólo 4 personas sobre un total de 30. Ese grupo está constituido por el Jefe del Laboratorio y sus 3 colaboradores inmediatos (ver pág. 6). Todos son profesionales y poseen, aparte de su sólida formación, una extraordinaria experiencia. Están rodeados de un prestigio y una autoridad que su propia competencia les confiere, siendo, por lo tanto, muy respetados por el personal a su cargo.

Los organigramas son más bien reducidos; es así que ví funcionar a la perfección el ejemplo ya citado, en que el Jefe de Laboratorio es sólo "Jefe de Sección" y sus 3 colaboradores "Encargados". O el caso de Mlle. Michele Neuilly en el C.E.N. de Grenoble, una profesional que en el campo de la espectrografía tiene prestigio internacional, que posee el cargo de "Jefe de Sección" sólomente, no obstante tener bajo su responsabilidad 4 secciones de gran importancia en las que funcionan 3 espectrógrafos, espectrómetros por fluorescencia de Rayos X, etc.

Este criterio de que un número reducido de "cadres" (personal ejecutivo posea la responsabilidad de la conducción de toda la actividad analítica, es el que ví aplicado en otros sectores del C.E.A.

En resumen:

Un equipo reducido de talentosos profesionales efectúa la tarea de planificación, mientras que un personal en general numeroso, pero no imprescindible, a veces con estudios primarios solamente, es el en cargado de la ejecución.

Verdadero ejemplo de lo que es organización en el dominio de la Química Analítica dentro del C.E.A., lo da la CETAMA, organismo del que he ha blado detenidamente (ver pág. 176).

2.- Presupuestos acordes con las necesidades.

En casi todos los lugares visitados pude comprobar la existencia de los equipos y materiales de laboratorio que se necesitan. Recordemos sóla mente que en la Sección Análisis de Combustibles Nucleares de Grenoble hay en funcionamiento 3 espectrógrafos. O que en una planta de producción (Le Bouchet) se cuenta con 2 espectrógrafos y se está montando un difractómetro de Rayos X.

Lógicamente, esos presupuestos satisfactorios posibilitan que el personal imprescindible, caso de "cadres" fundamentalmente, tenga remuneraciones acordes con sus merecimientos.

3.- Mantenimiento de un elevado nivel científico.

Como no puede ser de otro modo, todos los Centros importantes visitados poseen apoyo bibliográfico excelente.

Las organizaciones de las bibliotecas son muy buenas. En las de Le Bouchet, Grenoble y Fontenay-aux-Roses pude comprobar la bondad de los servicios que allí se prestan. Si la información deseada no se encuentra, basta una llamada telefónica al Centro de Documentación de Saclay para obtenerla rápidamente.

Esas bibliotecas reciben normalmente las revistas de Química Analítica más importantes que se publican en el mundo.

De la misma manera, la difusión de rapports sobre temas de la especialidad es ágil y eficiente.

El químico tiene, pues, todas las posibilidades de obtener la información que necesite para realizar un trabajo científico de primer orden.

Reinicio mi actividad cotidiana al frente del Laboratorio de Planta Córdoba en momentos en que la C.N.E.A. está por asumir una gran responsabilidad: nuestro país construirá su primer reactor de potencia.

Suponemos que, como parte integrante del Departamento Elaboración de la Gerencia de Materias Primas participaremos en los programas de producción de los combustibles nucleares.

La tarea será difícil, pero no imposible.

En el campo de la actividad analítica la experiencia francesa es digna de ser tenida en cuenta y creo firmemente que esos tres factores que anteriormente señalara, tendrán que ser considerados por quienes encaren la planificación en nuestro medio.

Pienso que el material resumido en este informe puede ser de utilidad cuando se quiere tener una idea del control analítico que se realiza en algunas plantas de la Dirección de Producción del C.E.A., pero solicito a quien se interese en él, tenga en cuenta que personalmente dispongo de material (publicaciones, planos, notas personales, etc.) que por razones de espacio me fue imposible incluir acá.

Sean las palabras finales de agradecimiento a mis superiores que depositaron su confianza en mí al proponerme para esta beca; a la A.S.T.E.F., organismo que la ofreció y del que recibí toda clase de atenciones, y a las autoridades de la Dirección de Producción del C.E.A. que posibilitaron el acceso a los Centros analíticos que verdaderamente nos interesaban.

