

COMISION NACIONAL DE ENERGIA ATOMICA

DIRECCION INVESTIGACION Y DESARROLLO

GERENCIA PROCESOS QUIMICOS

Departamento Química

EVALUACION DE DILUYENTES DE TBP PARA EL PROCESO PUREX,

AUTORES: EDUARDO A. GAUTIER Y ENRIQUE A. ROJO

Anexo I : Determinación del Número H

Gladi N.B. de Salas y Ricardo Garavaglia

Anexo II: Ensayo polarográfico de solventes degradados

Eduardo A. Gautier, Aurora Caridi y Jorge F. Magallanes

Anexo III: Cromatografía gaseosa de diluyentes

Osvaldo A. Lires y Ricardo Garavaglia

Anexo IV: Proveedores de diluyente

Eduardo A. Gautier

EVALUACION DE DILUYENTES DE TBP PARA EL PROCESO PUREX

Eduardo A. Gautier y Enrique A. Rojo

R E S U M E N

Se ha estudiado la resistencia a la degradación química y radiolítica de varios solventes, a fin de seleccionar el más adecuado como diluyente de TBP para el proceso Purex.

Los parámetros empleados para evaluar la degradación fueron la retención de Hf (número H) y polarografía.

Se determinaron asimismo varias propiedades físicas y composición química.

En base a los resultados obtenidos solo uno de los solventes estudiados cumple con las especificaciones requeridas.

1. INTRODUCCION

1.1. Simulación de la degradación del diluyente

1.2. Degradación radiolítica

1.3. Degradación química

1.4. Parámetros a determinar para la evaluación de diluyentes degradados

1.5. Criterios de comparación o aceptación de diluyentes

1.5.1. Otras especificaciones del diluyente

1.6. Tratamiento previo del diluyente

2. PROCEDIMIENTOS DE COMPARACION SELECCIONADOS

2.1. Método de degradación

2.2. Parámetros para determinar el grado de degradación

2.3. Otras propiedades

2.4. Tratamientos previos del diluyente

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1. Tratamientos previos

3.2. Degradación química

3.3. Degradación radiolítica

3.4. Otras propiedades y composición química

4. RESULTADOS

5. CONCLUSIONES

1. INTRODUCCION

En informes anteriores (1, 2) se han discutido los problemas ocasionados por la degradación química y radiolítica del sistema tributilfosfato-diluyente empleado como extractante en el proceso Purex. Se llegó a la conclusión que uno de los efectos adversos más importantes es la formación de ligantes de circonio y otros productos de fisión. Los compuestos que producen esta retención provienen de la degradación tanto del TBP como del diluyente empleado, con la diferencia que los provenientes del TBP, principalmente mono y dibutilfosfato son fácilmente eliminados por lavados alcalinos, mientras que los originados por degradación del diluyente no se eliminan con este tratamiento o con otro procedimiento sencillo, aumentando continuamente en concentración y llegan a provocar la necesidad de cambio del extractante.

Debido a la variedad de diluyentes que pueden emplearse se consideró que la mejor manera de evitar estos efectos indeseables es realizar una selección previa del diluyente a usarse.

Este tipo de estudios ha sido realizado en varios laboratorios que trabajan en el tema y han tenido como consecuencia que la mayoría de las plantas de reprocesamiento hayan cambiado el diluyente primitivamente empleado (querosen desodorizado, base de insecticida, "Ultrasene", etc.) por otros de mayor pureza, tales como "Adakane 12" o mezclas de n-alcános, con una resistencia a la degradación mucho mayor.

Debe mencionarse que entre los hidrocarburos que pueden emplearse como diluyentes la mayor resistencia a la degradación la presentan los alcános normales, seguidos por los alcános ramificados de bajo punto de ebullición; los hidrocarburos olefínicos son fácilmente degradables, mientras que los aromáticos presentan resistencias variables.

Se decidió en consecuencia realizar una selección de diluyentes producidos en el país y de los importados de los que se

dispone habitualmente para otros fines.

A continuación haremos un breve resumen de la metodología que se ha seguido en estos estudios en otros laboratorios y luego una descripción de los métodos seleccionados por nosotros.

1.1. Simulación de la degradación del diluyente

La simulación de las condiciones de degradación a que se ve expuesto el sistema TBP-diluyente en la operación en planta resultan poco menos que imposible de reproducir en el laboratorio, tanto en lo que se refiere a la diversidad e intensidad de la irradiación, como a los tiempos y condiciones de contacto.

La mayoría de los trabajos de laboratorio en este tema han empleado dos formas principales de simular la degradación (3):

- 1- Degradación radiolítica.
- 2- Degradación química.

Las principales variables estudiadas en los dos casos son las siguientes:

1.2. Degradación radiolítica

En este caso se han empleado preferentemente fuentes de irradiación de Co^{60} , Cs^{137} o barras de reactor en el período de enfriamiento. La irradiación se ha llevado a cabo en el diluyente puro o mezclado con TBP, en presencia o no de HNO_3 o $\text{HNO}_3\text{-HNO}_2$, con o sin agitación, en presencia o no de oxígeno, y en general a temperatura ambiente o a la producida por la fuente de irradiación. La elección de condiciones depende en gran medida del objetivo de la experiencia, por ejemplo identificación de productos de degradación, etc.

La irradiación de TBP-diluyente en presencia de HNO_3 con agitación y en presencia de oxígeno es la que mas se aproxima a las condiciones de planta.

1.3. Degradación química

Debido a que parte de la degradación sufrida por el sistema TBP-diluyente es debida a la acción del HNO_3 y HNO_2 , se han empleado varias formas de ataque químico para simular la degradación, entre ellas podemos citar las siguientes:

1.3.1. Ebullición a reflujo con HNO_3 del diluyente, con o sin

TBP durante períodos diversos.

1.3.2. Calentamiento a temperaturas inferiores a la de ebullición, (40° - 70°), con HNO_3 o con mezclas de HNO_3 - HNO_2 , con o sin TBP, con o sin agitación, en recipiente cerrado o abierto, por períodos de tiempo variables.

1.4. Parámetros a determinar para la evaluación de diluyentes degradados

Entre los diversos parámetros que se han empleado para controlar la degradación del diluyente en plantas de reprocessamiento, o en las comparaciones realizadas en el laboratorio podemos mencionar las siguientes:

1.4.1. Determinación del número Z o H.

1.4.2. Polarografía de especies reducibles.

1.4.3. Determinación del tiempo de separación de fases de soluciones alcalinas.

1.4.4. Medición de la tensión interfacial de soluciones alcalinas.

1.4.5. Determinación del consumo de permanganato.

Haremos a continuación algunos comentarios sobre estas determinaciones.

1.4.1. Determinación del número Z o H

El número Z o H es la cantidad de Zr o Hf en solución de HNO_3 que es extraída en forma irreversible por el solvente; se expresa como número de moles de Zr o Hf retenidos por 10^9 L de solvente.

El método original (4) desarrollado para Zr consiste en poner en contacto el solvente con una solución de este elemento, (4×10^{-6} M), en HNO_3 3 M con Zr^{95} como trazador; luego de varios lavados con HNO_3 se mide la actividad del solvente, calculándose de esta manera su concentración. Algunas modificaciones realizadas en este método consisten en el cambio de concentración de Zr a 10^{-3} M, medida del mismo por espectrometría γ y finalmente la substitución del Zr por Hf, empleándose en este caso Hf^{181} como

trazador. Los resultados obtenidos con esta última modificación son equivalentes a los del método original (5).

En lo que se refiere a la precisión obtenible con este método el autor que lo desarrolló (4) indica coeficientes de variación del 3,4% para N° Z del orden de 40 y del 1.3% para Z del orden de 260. Otros autores han indicado coeficientes de variación del 20% y del 17% para valores de Z de 2400 al 41% para Z de 6 (6). En un trabajo (3) en el cual se realizó degradación química y radiolítica del solvente y determinación de Z, se indican para el conjunto de operaciones coeficientes de variación que alcanzan al 100%, con valores medios del 40%. A pesar de esta disparidad de resultados la determinación de este parámetro resulta de utilidad cuando se pretende realizar una clasificación grosera de los diluyentes entre aceptables e inaceptables.

1.4.2. Polarografía de especies reducibles

Se ha comprobado que existe una buena correlación entre la intensidad de la corriente de difusión polarográfica y el número Z para solventes con diverso grado de degradación. Los autores que han desarrollado este método destacan como ventajas frente al número Z su mayor precisión y rapidez (7).

1.4.3. Tiempo de separación de fases de soluciones alcalinas

Es una medida de la tendencia a la formación de emulsiones estables. En general se realiza la medición relativa a la del solvente vírgen. Una relación mayor de 2 indica una considerable degradación del solvente (8).

1.4.4. Tensión interfacial con soluciones alcalinas

Esta medida es complementaria de la anterior, es especialmente útil en los solventes de buena calidad donde la relación de separación de fases resulta cercana a 1 y difícil de medir con exactitud (8).

1.4.5. Demanda de permanganato

Es una medida de los compuestos reducibles producidos por la degradación del solvente (8). En general puede decirse que una demanda mayor de 10 mmoles L^{-1} se presenta en solventes altamente degradados y que tienen un número Z elevado.

1.5. Criterios de comparación o aceptación de diluyentes

Los valores de los parámetros de comparación mencionados poco nos dicen del valor absoluto de un determinado diluyente. Afortunadamente el n-dodecano de pureza mayor de 99%, libre de olefinas y alcoholes se comporta como un diluyente ideal, cuyo único inconveniente es su alto precio. De esta manera se simplifica la comparación sometiendo al solvente en estudio al mismo tratamiento que al n-dodecano, calculándose la relación del parámetro de comparación respecto de éste. Esta relación se denomina relación de inestabilidad, quedando solo por establecer el valor máximo aceptable de la misma.

Un criterio que se ha empleado extensamente (3) es el de considerar aceptable un diluyente que presente un factor de inestabilidad menor de 15, referido a la determinación del número Z, cuando se realiza la comparación mediante degradación química. En el caso de haberse empleado degradación radiolítica esta relación se reduce a 1,1. De acuerdo a los comentarios que hemos hecho respecto a la precisión obtenible en la determinación del número Z o H, resulta más fácil la comparación mediante el método de degradación química, ya que resulta difícil asegurar diferencias del 10%.

1.5.1. Otras especificaciones del diluyente

El diluyente del TBP además de poseer una adecuada estabilidad frente al ataque químico y radiolítico debe tener algunas otras cualidades físicas en lo referente a densidad, viscosidad y punto de inflamación. En las tablas 1 y 2 se observan las especificaciones requeridas en la Planta de Savannah River para la compra de mezclas de n-alcanos (9) y "Adakane 12" (10).

Tabla 1

Especificaciones para n-alcanos

Punto de inflamación (TCC), mínimo	70°
Densidad (25°/25°) máxima	0,77
Viscosidad (25°), máxima	2,0 cP
n-alcanos, mínimo	98%
Olefinas, máximo	0,1%
Aromáticos, máximo	1,0 de máximo de absorción en celdas de 1 cm, de 240 nm a 400 nm, contra 224 trimetil-pentano
Alcoholes, máximo	0,05%
Sólidos	no visibles
Color	incoloro
Tiempo de separación de fases, máximo con 30% de TBP de:	
HONa 1 M	80 segundos
HNO ₃ 1 M	30 segundos

La especificación de contenido de n-alcanos puede eliminarse si el solvente sometido a degradación química y prueba de número 2 es satisfactoria.

Tabla 2

Especificaciones para "Adakane 12"

Punto de inflamación máximo	70°
Densidad máxima	0,77
Viscosidad (25°), máxima	2,0 cP
Composición de n-alcanos	
C ₁₀	
C ₁₂ mínimo	80%
C ₁₃ máximo	15%
C ₁₄ máximo	2%
C ₁₆ máximo	1%
Superiores a C ₁₆ máximo	1%
Olefinas máximo equivalente a número de iodo	0,1%
Aromáticos, absorción U.V. a 280 nm en celda de 1 cm contra 2, 2, 4, trimetil-pentano, máximo	1
Alcoholes máximo	0,05%

1.6. Tratamiento previo del diluyente

Debido a que alguna de las características indeseables del diluyente pueden provenir de impurezas, se han propuesto algunos tratamientos previos a su empleo con el fin de eliminarlas y mejorar su rendimiento (11).

A continuación mencionamos algunos de estos procedimientos, los detalles experimentales de los realizados por nosotros se describen en la parte experimental.

1.6.1. Separación de n-alcanos por el método de la urea

1.6.2. Tratamiento con ácido sulfúrico u oleum

1.6.3. Arrastre con vapor

1.6.4. Pasaje a través de columnas de sílica, alúmina o tamices moleculares.

2. PROCEDIMIENTOS DE COMPARACION SELECCIONADOS

De todas las posibilidades en lo que se refiere a condiciones de degradación y medición de parámetros con el fin de evaluar el comportamiento relativo de los posibles solventes se han seleccionado los que mencionamos a continuación.

2.1. Método de degradación

2.1.1. Degradación química de TBP, con $\text{HNO}_3\text{-HNO}_2$, en tubo cerrado a 70° , sin agitación.

2.1.2. Degradación radiolítica en presencia de TBP, $\text{HNO}_3\text{-HNO}_2$, mediante radiación sin agitación.

2.2. Parámetros para determinar el grado de degradación

2.2.1. Determinación del número H

2.2.2. Determinación de especies reducibles por polarografía

2.3. Otras propiedades

2.3.1. Composición química, especialmente n-alcanos por cromatografía gaseosa

2.3.2. Contenido de aromáticos mediante absorción U.V.

2.3.3. Densidad

2.3.4. Viscosidad

2.3.5. Punto de inflamación (TCC).

2.4. Tratamientos previos de diluyente

2.4.1. Separación de n-alcanos por el método de la urea.

2.4.2. Tratamiento con oleum.

2.4.3. Arrastre con vapor.

En cuanto a criterios de aceptación o rechazo se adoptaron los coeficientes de inestabilidad de 15 y 1,1 para las degradaciones química y radiolítica respectivamente, referidos al número H, respecto al n-dodecano puro.

3. PARTE EXPERIMENTAL

Los solventes elegidos para realizar el estudio fueron los siguientes:

Stoddard YPF
Base de insecticida YPF
Stoddard Shell
Base de insecticida Shell
Base B Esso
Escaid 100 Esso (*)
Solvesso 100 Esso (*)
Solvesso 150 Esso (*)
N-dodecano 95 Haltermann (**)

(*) Solventes importados de abastecimiento normal en el país.

(**) De origen alemán no disponible normalmente.

Como patrón de comparación se empleó n-dodecano Fluka de pureza superior a 99% y libre de olefinas.

3.1. Tratamientos previos

3.1.1. Separación de n-alcanos por el método de la urea (12).

A 50 g de urea humedecidos con 10 mL de metanol se le agregaron lentamente y con agitación 180 mL de base de insecticida de YPF. Luego de una hora de agitación el sólido formado se filtró al vacío y se lavó dos veces con 75 mL de isooctano. El sólido se trató con 150 mL de agua para producir la descomposición del aducto, se separó mediante ampolla de decantación la fase orgánica y luego de secarla con sulfato de sodio anhidro se destiló para eliminar restos de isooctano. Se recogió la fracción que destila entre 160° y 230°.

3.1.2. Destilación por arrastre con vapor.

100 mL de solvente y 300 mL de agua se destilaron sin columna de rectificación hasta el momento de cesar la destilación del material orgánico. El solvente Stoddard destila casi

en forma total, mientras que con la base de insecticida queda un residuo de aproximadamente el 25% de la cantidad original.

3.1.3. Tratamiento con oleum.

100 mL del solvente elegido se agitaron con 20 mL de oleum, en una ampolla de decantación en forma intermitente durante una hora. La fase orgánica se neutralizó con CO_3Na_2 y se secó con Na_2SO_4 anhidro.

3.2. Degradación química

Se colocaron 7 mL de solvente y 3 mL de TBP en tubos de vidrio de 170 mm de largo y 18 mm de diámetro interno provistos con tapón de vidrio esmerilado. Se agregaron 5 mL de NaNO_2 0,2 M y 5 mL de HNO_3 8 M, se agitó un minuto y se colocaron en estufa a 70°C durante 65 horas. En cada serie de experiencias se incluyeron dos tubos con n-dodecano patrón tratadas de la misma manera.

Luego de terminada la degradación se separó la fase orgánica en ampolla de decantación con llave de Teflon y se lavaron tres veces con HONa 1 M y finalmente un lavado con agua destilada. Para mejorar la separación de fases y evitar pérdida de material orgánico las separaciones después de cada lavado se realizaron por centrifugación.

A las muestras así obtenidas se le determinó el número H y especies reducibles por polarografía. Los detalles experimentales de estas determinaciones figuran en los anexos respectivos.

3.3. Degradación radiolítica

Las muestras preparadas por el mismo procedimiento anterior se irradiaron en una fuente gamma de Co^{60} a una dosis total de 10^7 Rads. Los procedimientos de lavado y análisis fueron los mismos que los empleados en la degradación química. Considerando las temperaturas y los tiempos de contacto a que fueron sometidas estas muestras, se llegó a la conclusión luego de analizar los resultados que la contribución de degradación tér-

mica alcanzó cuando más a un 5% de los valores obtenidos, pudiéndosela considerar despreciable.

3.4. Otras propiedades y composición química

3.4.1. Densidad: se determinó mediante el método de la balanza de MOHR.

3.4.2. Viscosidad: se determinó con un viscosímetro HAAKE B/BH.

3.4.3. Punto de inflamación: Fueron realizados en los laboratorios del I.N.T.I. por el método Tag de vaso cerrado (TCC).

3.4.4. Análisis por cromatografía gaseosa: Se determinaron los componentes principales especialmente los n-alcanos. Los detalles experimentales se describen en el anexo correspondiente.

3.4.5. Estimación del contenido de aromáticos: Se determinó la absorbancia en celda de cuarzo de 1 cm de espesor a 270 nm frente a 2, 2, 4, trimetilpentano. En los casos necesarios las muestras fueron diluidas con este mismo solvente. El cálculo se realizó con la siguiente ecuación:

Contenido de aromáticos en peso % = $0,021 \times \text{absorbancia} \times \text{factor de dilución}$.

El factor 0,021 se basa en las siguientes consideraciones:

Absortividad molar a 270 nm para aromáticos = $1 \times 10^3 \text{ L cm}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
densidad = 0,76.

Peso molecular medio = 162 g mol^{-1} .

Debido a estas aproximaciones los resultados son estimativos y solo a efectos de comparación.

4. RESULTADOS

En la tabla 3 se observan las estabilidades relativas al n-dodecano en lo referente a la retención de Hf (N°H), de los solventes estudiados frente a la degradación química y radiolítica.

Tabla 3

Estabilidades relativas a la degradación química
y radiolítica respecto al dodecano (relación del
número H)

	química	radiolítica
dodecano 95 Haltermann	3	0,9
Stoddard YPF tratado con oleum	15	0,7
n-alcanos de base insec. YPF	17	1,5
Stoddard YPF	18	1,6
Stoddard Shell	28	2,0
Solvesso 100 Esso	28	
Base insec. YPF arrastrado con vapor.	37	
Base B Esso	38	
Base insec. YPF tratado con oleum	38	
Base insec. YPF	47	3,0
Base insec. Shell	51	
Escaid 100 Esso	122	

De acuerdo al criterio de estabilidad adoptado es decir 15 y 1,1 como valores máximos respecto al dodecano, solo el n-dodecano 95 y el Stoddard tratado con oleum cumplen con estas condiciones

En la tabla 4 se presentan las propiedades físicas de los solventes donde se observa el bajo punto de inflamación del solvente Stoddard que lo hace inadecuado como diluyente, quedando solo como aceptable el n-dodecano 95 HALTERMANN.

El conjunto de resultados en lo que se refiere a estabilidad debe considerarse razonable, ya que los solventes tipo Stoddard y las bases de insecticidas tienen un elevado contenido de isoparafinas y los Stoddard corresponden a cortes de destilación más livianos. Como hemos mencionado anteriormente las isoparafinas de bajo punto de ebullición tienen una resistencia a la degradación comparable a los n-alcanos; por otra parte estos bajos puntos de ebullición hacen que su punto de inflamación sea inferior al límite establecido y resultan inaceptables como diluyentes de TBP en el proceso Purex.

Tabla 4

Propiedades físicas de los solventes			
	densidad (25/25°)	viscosidad cP (25°)	punto inflamación
Dodecano 95 Haltermann	0,74	1,43	80°
Stoddard YPF	0,77	1,07	45°
Base insec. YPF	0,79	1,42	55°
Stoddard Shell	0,78	1,02	
Base insec. Shell	0,79	1,38	
Base B Esso	0,79	1,50	
Solvesso 100 Esso	0,86	0,81	42°
Solvesso 150 Esso	0,88	1,17	
Escaid 100 Esso	0,80	1,53	

En la tabla 5 se observan las determinaciones de compuestos aromáticos.

Tabla 5

solvente	absorbancia	factor de dilución	% aromáticos
N-dodecano Haltermann	0,347	10	0,07
Stoddard YPF	0,310	500	3,2
Base insec. YPF	0,665	500	7,0
Stoddard Shell	0,521	500	7,5
Base insec. Shell	0,919	500	9,6
Base B Esso	0,777	500	8,1

5. CONCLUSIONES

De todos los solventes estudiados el único que resulta aceptable tanto desde el punto de vista de su resistencia a la degradación como por sus propiedades físicas es el N-dodecano 95 HALTERMANN.

Desafortunadamente ninguno de los otros puede ser aceptado ni siquiera como alternativa.

El N-dodecano 95 es producido por Johann HALTERMANN (GmbH) - Ferdinanstrasse 55-57 - 2000 Hamburgo 1 - República Federal de Alemania.

BIBLIOGRAFIA

1. TEZON, J.G., E.A. ROJO y M.A. MOLINARI. "Evaluación del efecto de radiólisis sobre la fase orgánica en el proceso Purex". Parte I. "Degradación del TBP y del diluyente" PQ/Q/FQ-39, (1979).
2. TEZON, J.G., E. A. ROJO y M.A. MOLINARI, "Evaluación del efecto de radiólisis sobre la fase orgánica en el procesos Purex". Parte II. "Efectos sobre el proceso, en experiencias en planta". PQ/Q/FQ-40, (1979).
3. DENNIS, B.P. and D.L. WEST, "Evaluation of hydrocarbon diluents for the Purex process. Chemical separation processes for plutonium and uranium" DP-671, (1961)
4. GARRETT, T.P., "A test for solvent quality. DP-237, (1957).
5. FIELD, B.O. and E.N. JENKINS, "Degradation of diluents used with TBP in solvent extraction" AERE R 3507. B.O. (1960).
6. DENNIS, B.P., "Radiolytic and chemical stability of pure hydrocarbons. DP-577, (1961).
7. PROPST, R.C. and J.C. SIMMS, "A polarographic test for solvent quality".Part 1 DP-573, (1962).
8. ORTH, D.A. and T.W. OLCOTT, "Purex process performance versus solvent exposure and treatment. Nuclear Science and Engineering" 17, 593-612, (1963).
9. WILHITE, R.N., "Evaluation of n-paraffin mixtures as diluent for TBP in radiochemical separations processes". DP-882, (1964).
10. CHASTAGNER, P.J.P., "Evaluation of "Adakane 12" for Purex use". DP-601, (1961).
11. LANE, E.S., "Performance and degradation of diluents for TBP and the cleanup of degraded solvents. Nuclear Science and Engineering". 17, 620-625, (1963).
12. ZIMMERSCHIED, W.J., R.A. DINERSTEIN, A.W. WEITKAMP and R.F. MARSCHMER, "Crystalline adducts of urea with linear aliphatic compounds. Industrial and Engineering Chemistry". 42, 7, 1300-1206, (1950).

A N E X O I

DETERMINACION DEL NUMERO H

Gladi N.B. de Salas y Ricardo Garavaglia

I N D I C E

1. INTRODUCCION

2. PARTE EXPERIMENTAL

3. PREPARACION DE LA SOLUCION DE ^{180}Hf - ^{181}Hf

4. MEDICION DEL ^{181}Hf RETENIDO Y CALCULO DE LOS H

5. REPRODUCIBILIDAD DEL METODO

6. CONCLUSIONES

1. INTRODUCCION

Como se ha mencionado anteriormente la determinación del número Z o H, es decir el número de moles de Zr o Hf retenidos por 10^9 L de solvente es uno de los parámetros más importantes para evaluar la degradación sufrida por el diluyente de TBP en el proceso Purex.

Debido a que los resultados obtenidos con Zr o Hf son equivalentes, hemos preferido en el presente trabajo el empleo de este último elemento debido a su mayor sección eficaz de captura para neutrones térmicos, que permite con irradiaciones de pocas horas obtener la alta actividad específica necesaria.

El método empleado es similar al descrito en la bibliografía (1,2,3).

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1. Equipos y materiales

- 2.1.1. Multicanal : CANBERRA Serie 3. Detector: cristal de NaI (Tl) de 2 x 2 pulgadas.
- 2.1.2. Agitador BURREL para ampollas
- 2.1.3. Ampollas de decantación: de 25 mL de capacidad provistas de robinete de Teflon con vástago de 6 cm de largo.
- 2.1.4. Cazoletas: de vidrio de forma cilíndrica con doble pared. Capacidad 60 mL. Diámetro interno tal que ajuste perfectamente al detector (2.1.1.).

2.2. Reactivos

- 2.2.1. HfO_2 : SPEX 3-9S de pureza espectrográfica. Contenido en Zr: 40-80 ppm según especificaciones.
- 2.2.2. HNO_3 3 M (1+1) y al 70% reactivo analítico.
- 2.2.3. HNO_3 concentrado reactivo analítico.
- 2.2.4. HF concentrado reactivo analítico.
- 2.2.5. NaOH 10 N: reactivo analítico.

3. PREPARACION DE LA SOLUCION DE ^{180}Hf - ^{181}Hf

3.1. Irradiación del ^{180}Hf

Se parte de 12 mg de $^{180}\text{HfO}_2$, calidad indicada en 2.2.1. Se irradia con neutrones en el Reactor RA3 del CENTRO ATOMICO EZEIZA. Se obtiene 6,65 mCi de ^{181}Hf con muy buena pureza radionucleídica.

El ^{181}Hf tiene un período de semidesintegración de 42,5 días. Es un emisor β y γ .

3.2. Preparación de la solución de Hf

Solución A

Los 12 mg de $^{180}\text{HfO}_2$ irradiados según 3.1. se encuentran en una ampolla de cuarzo de 5 cm de largo y 3 mm de diámetro afinada en un extremo. Se abre la ampolla y se transfiere el óxido a un vaso de Teflon de 50 mL. Se lava la ampolla con gotas de HNO_3 . La disolución se hace con ácido nítrico al medio y gotas de HF concentrado (unas 10 gotas). Se lleva tres veces a seco para eliminar este último, con agregado de HNO_3 al medio cada vez. Se toma finalmente con HNO_3 3 M y se lleva a 25 mL en un matraz. La solución resultante es límpida.

Solución B

El HfO_2 es soluble en HNO_3 y HF, se lo precipita luego con H_3N concentrado seguido de una digestión alcalina.

Se pesan aproximadamente 200 mg de HfO_2 y se colocan en un vaso de Teflon de 250 mL. Se agregan 10 mL de HNO_3 al 70% y 5 mL de HF concentrado. Se calienta hasta disolución sobre plancha. Se agregan 50 mL de agua destilada fría. Luego a 70-80°C se agregan 80 mL de H_3N concentrado. Se deja digerir el precipitado por 2 horas a 50°C. Se filtra por banda blanca y se lava hasta neutralidad con agua tibia. Se pasa el precipitado a un vaso de vidrio, se agregan 50 mL de H_2O destilada y NaOH al 50% hasta pH 12. Se deja 1 hora en digestión a 50°C. Se filtra nuevamente por banda blanca y se lava con agua des-

tilada tibia hasta neutralidad. Se pasa el precipitado a un vaso de vidrio y se disuelve con HNO_3 3 M (aproximadamente 50 mL). Se lleva a 100 mL con HNO_3 3 M. La solución del HfO_2 por este procedimiento permite disolverse perfectamente en medio HNO_3 con un contenido de fluoruro menor de 0,1 ppm determinado éste con electrodo específico de fluoruro.

El contenido de Hf se determina volumétricamente valorándolo con EDTA. La solución final es 1,25 mg Hf/mL o sea $7 \cdot 10^{-3}$ M.

Aplicar este procedimiento a la disolución del $^{181}\text{HfO}_2$ resulta tedioso ya que existen muchas operaciones y manipulaciones que resultan difíciles hacerlas con material activo, además de tener que valorar el F^- y el Hf en esas condiciones.

Por todo esto, se opta por preparar dos soluciones de Hf por dos métodos diferentes. La solución A sin valoración del Hf y con un contenido en F^- estimado entre 0,8-1,0%. La solución B de concentración conocida en Hf y en F^- . La solución de trabajo (mezcla de ambas) con un contenido en F^- que se puede considerar despreciable (0,07%).

Solución de trabajo

Se toman 15,0 mL de la solución A y 50,0 mL de la solución B, se colocan en un matraz volumétrico de 250 mL y se lleva a volumen con HNO_3 3 M.

- Molaridad de la solución de trabajo: $1,5 \cdot 10^{-3}$.
- Concentración de actividad: 158 $\mu\text{Ci/mL}$ a tiempo cero.

Con esta solución se realizan todas las experiencias.

3.3. Equilibrio del solvente con el trazador

De cada solvente degradado se toma una alícuota (2-5 mL), se equilibra con igual volumen de solución de trabajo en un tubo provisto de tapón esmerilado y agitación mecánica según 2.1.2. durante 10 minutos. Con una pipeta tipo Pasteur se re-

tira la fase orgánica (superior) y se pasa a una ampolla de decantación indicada en 2.1.3. para sus posteriores lavados.

3.4. Lavados ácidos del solvente

El solvente en equilibrio con Hf se lava con HNO_3 3 M para eliminar el Hf que es reversiblemente retenido por el solvente. El único Hf que permanece es el retenido por los productos de degradación.

Se hacen lavados con HNO_3 3 M (1) usando volúmenes iguales de solvente y de ácido y agitación mecánica según 2.1.2. durante 10 minutos. Experimentalmente se ve que después de cuatro lavados, la actividad en la fase orgánica se reduce a un valor constante.

El solvente con el Hf retenido irreversiblemente queda así listo para su posterior medición radioquímica.

4. MEDICION DEL ^{181}Hf RETENIDO POR EL SOLVENTE Y CALCULO DE LOS H

4.1. Medición radioquímica del ^{181}Hf retenido por el solvente

Se emplea un espectrómetro de centelleo, con características dadas en 2.1.1.

Se utiliza el pico del ^{181}Hf a 428 Kev.

Como recipientes de medición se usan las cazoletas indicadas en 2.1.4.; éstas se colocan de manera que el tubo del detector entre en ellas y apoye justo en la parte plana de las mismas.

Se calibra el equipo con una solución patrón.

- Preparación de la solución patrón: 1.0 mL de la solución de trabajo se diluye a 50 mL en un matraz volumétrico con HNO_3 3 M, de esta dilución se toma 1,0 mL y se colocan en una cazoleta, se completa el volumen con HNO_3 3 M. Esta cazoleta con la solución patrón se guarda a lo largo de todo el trabajo. Ante cada serie de mediciones se calibra el equipo con ella.

El blanco del equipo se efectúa con una cazoleta llena de benceno. El benceno se emplea como diluyente de las fases orgánicas.

- Medición de las muestras: Una alícuota perfectamente medida del solvente lavado según 3.4., con el Hf retenido irreversiblemente, es colocada en una cazoleta y completado el volumen con el solvente diluyente.

4.2. Evaluación del H

Esquema de los resultados:

SOLUCION	VOLUMEN mL	TIEMPO DE MEDICION (m)	CUENTAS (c)	c.m ⁻¹	(c.m ⁻¹)- fondo	c.m ⁻¹ .mL ⁻¹	H
BLANCO	---	50	3.190	64	---	---	---
PATRON	1:50	1	14.161	14.161	14.097	704.850	---
MUESTRA	2	30	3.210	110	46	23	49

$$H = \frac{\text{c.m}^{-1} \cdot \text{mL}^{-1} \times \text{M de solución trabajo}}{\text{c.m}^{-1} \cdot \text{mL}^{-1} \text{ solución patrón}} \times 10^9$$

$$H = \frac{23 \times 1,5 \times 10^{-3}}{704.850} \times 10^9 = 49 \text{ moles de Hf en mil millones de litros}$$

NOTA: En toda medición se reúne con mínimo de 3.000 cuentas

5. REPRODUCIBILIDAD DEL METODO

5.1. Reproducibilidad en la medición

Una muestra cuya medición es del orden de 4.000 c/m, se mide cinco veces. Los valores de H son:

2073-2097-2053-2093-2957

$$\bar{H} = 2075 \pm 2 S \quad S = \sqrt{\frac{\sum (H - \bar{H})^2}{n-1}} = 20$$

$$\bar{H} = 2075 \pm 40$$

Desviación estándar % = 1%

5.2. Reproducibilidad en las extracciones

Un solvente degradado se divide en cinco porciones, cada porción se trata según 3.3. y 3.4. y se mide según 4.1. Los valores de H son:

1959-1929-2044-1922-2073

$$\bar{H} = 1985 \pm 2 S \quad S = 69$$

$$\bar{H} = 1985 \pm 138$$

Desviación estándar % = 3,5%

5.3. Reproducibilidad en la degradación

Un solvente se divide en cinco porciones, cada una se degrada químicamente en igual forma. Se trata luego según 3.3. y 3.4. y se mide como indica 4.1. Los valores de H son:

754-836-864-741-726

$$\bar{H} = 784 \pm 2 S \quad S = 62$$

$$\bar{H} = 784 \pm 124$$

Desviación estándar % = 8%

6. CONCLUSIONES

El método permitió evaluar la degradación de diferentes solventes, con una reproducibilidad generalmente mayor que la dada en los trabajos hallados en la literatura.

7. BIBLIOGRAFIA

1. WALLACE, R.M., E.R. RUSSELL y T.P. GARRET Jr. "A Test for solvent anality" D.P.= 237 Chemistry General (TID-4500, 13th Ed.) August 1957.
2. HUGGARD, A.J. y B.F. WARNER. Nuclear Science and Engineering 17, 638-650 (1963).
3. FIELD, B.O. y E.N. GENKINS, "Degradation of diluents used with TBP in solvent extraction" AERE-R 3507 (1960).

A N E X O I I

ENSAYO POLAROGRAFICO DE SOLVENTES DEGRADADOS

Eduardo A. Gautier, Aurora Caridi y Jorge F. Magallanes

I N D I C E

1. INTRODUCCION
2. PARTE EXPERIMENTAL
3. RESULTADOS
4. BIBLIOGRAFIA

ENSAYO POLAROGRAFICO DE SOLVENTES DEGRADADOS

1. INTRODUCCION

Se ha ensayado un procedimiento polarográfico para probar la degradación de los solventes orgánicos en el proceso Purrex. Habitualmente la degradación se estima mediante el índice Z que es el número de moles de Zr retenidos por billón de litros de solvente.

Para los ensayos realizados, los solventes han sido degradados según los procedimientos indicados.

Las medidas obtenidas polarográficamente se correlacionan con los valores de Z a fin de evaluar la posibilidad de reemplazar el método de medida, ya que el método polarográfico es mucho más rápido y resulta más reproducible.

El método está basado en la literatura existente (1), (2) que trata específicamente sobre esta determinación. Se ha conservado el mismo diseño de celda propuesto en esos trabajos como así también el tipo de electrolito soporte y electrodos

Se ha cambiado sin embargo el tipo de medición, utilizándose en este caso polarografía de pulso diferencial (P.P.D.) en lugar de polarografía de corriente continua (P.C.C.).

Este cambio se debe fundamentalmente a que la (P.P.D.) tiene mayor poder de resolución sobre las especies electroactivas presentes que la (P.C.C.).

No se han encontrado antecedentes en la literatura sobre la correspondencia entre las ondas polarográficas y alguna de las posibles especies nitradas presentes.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1. Reactivos

LiCl P.A. B&A Allied Chemical. Secado en estufa antes de su utilización.

Metanol grado R.P. CARLO ERBA. Secado por pasaje a través de tamiz molecular de sílice de 4 Å de poro, malla 40.

Benceno P.A.

Nitrógeno cuatro bandas pasado por purificador MATHESON 6404

para eliminar vestigios de O_2 y sobre columna de $CaCl_2$ y silicagel para su secado.

Electrolito soporte $LiCl$ 0.2 M en 30% de benceno en metanol.

2.3. Instrumental.

- Polarógrafo P.A.R. modelo 174 A.
- Baño termostático con circulación externa para la celda polarográfica.
- Micropipetas EPPENDORF.

2.4. Procedimiento

Todas las medidas se hicieron con la celda termostatizada a $25^\circ C$. En las escalas de sensibilidades utilizadas en la práctica las líneas de base obtenidas de la polarografía del electrolito soporte solo, son siempre planas cuando el metanol ha sido secado adecuadamente. De lo contrario se observa un incremento brusco de intensidad en la zona de los potenciales más negativos.

Las soluciones de trabajo se prepararon tomando 100 μl de muestra y diluyendo hasta 10 mL con el electrolito soporte.

La celda se carga con 5 mL de esta solución y se burbujea N_2 durante 20 minutos antes de obtener el polarograma.

Cuando se va a comenzar el barrido de potencial se suspende el burbujeo en la solución y se mantiene la circulación de N_2 sobre la superficie de la solución.

Las condiciones de trabajo del polarógrafo son las siguientes:

- Modo: P.P.D.
- Potencial inicial: - 0.2 V
- Rango de barrido: 1.5 V
- Velocidad de barrido: 2 mV/seg
- Tiempo de goteo (martillo): 2 seg.
- Altura de columna de Hg: 27 cm
- Amplitud de modulación: 25 mV
- Sensibilidad: variable

Potenciales tomados respecto al "pool" de mercurio.

3. RESULTADOS

Se pueden diferenciar dos tipos de polarogramas. Aquellos que corresponden a solventes con alto contenido de hidrocarburos aromáticos dan valores de intensidad muy altos, el aspecto de los polarogramas es el que se aprecia en la Fig. 1. Los que corresponden a solventes con componentes predominantemente alifáticos dan ondas de menor intensidad y tienen la forma general que muestra la Fig. 2.

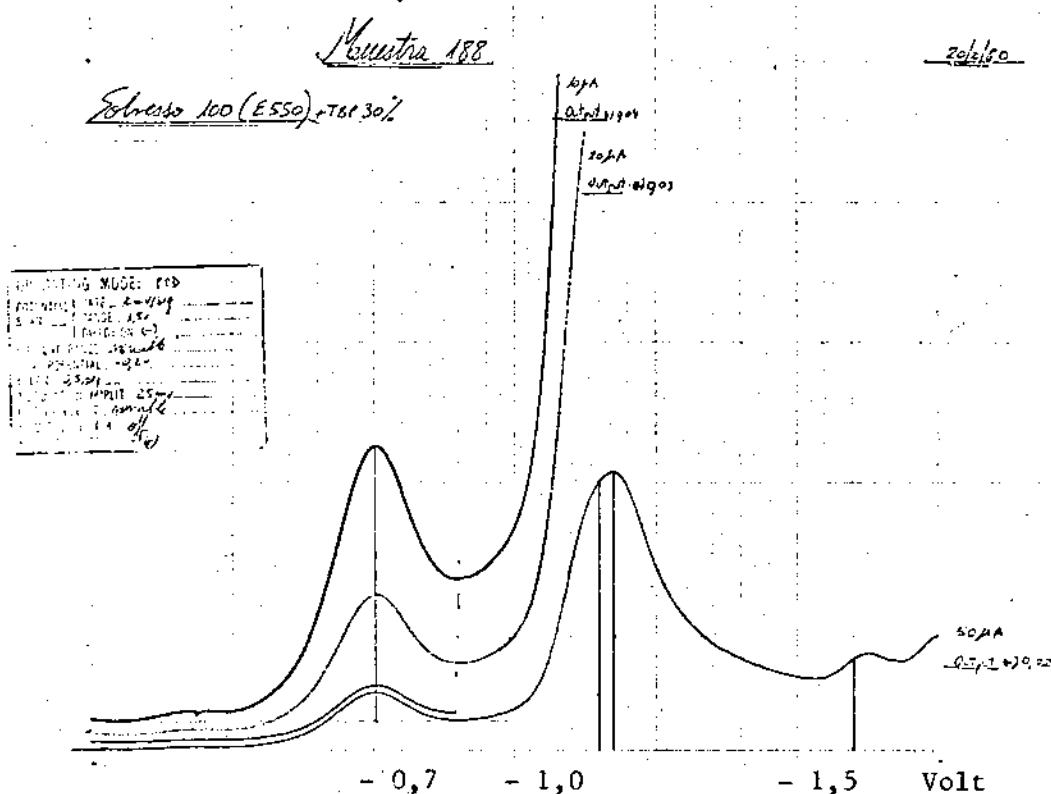


Fig. 1 . Las intensidades que figuran sobre cada curva corresponden al total de la escala.

La posición de los picos no puede darse con mucha precisión ya que por tratarse de reacciones irreversibles la ubicación de estos respecto al potencial de corriente continua depende, entre otras cosas, de la concentración de la especie electroactiva.

Aunque pueda encontrarse cierta correspondencia o coincidencia en la posición de algunos picos entre ambos tipos de

polarograma difícilmente puedan correlacionarse entre sí por provenir seguramente de compuestos muy diferentes.

La correlación con el índice Z, o mejor dicho, índice H, ya que se reemplazó al Zr por el Hf en los ensayos, puede verse en la tabla 1 y 2.

Esta tabla indica aparentemente que el pico N°1 es el más adecuado para ser tomado como referencia de degradación.

Sin embargo, teniendo en cuenta que los índices H o Z estiman una serie de compuestos degradados, es un tanto riesgoso hacer una correlación con un único pico el cual corresponde seguramente a un único producto de degradación. Sería más apropiado hacer el promedio de las alturas de todos los picos que se presentan o alternativamente medir el área total debajo de los picos. La correlación con el promedio de alturas tiene un coeficiente algo menor que el del pico 1, sin embargo el primero pareciera ser más confiable.

Los coeficientes de correlación de alrededor de 0.8 nos conducen a concluir que el método polarográfico se presenta como una alternativa favorable ante el índice H para el ensayo de degradación de los solventes orgánicos, más aún teniendo en cuenta que estos coeficientes fueron obtenidos desde ensayos sobre una variedad de distintos solventes y es de esperar que la correlación aumente considerablemente si se la toma respecto a un único solvente que será el que se utilice en planta.

Tabla 1

Valores de H e intensidades de la corriente de difusión

H	1	2	3	4	PROMEDIO
15	0,32	0,79	3,74	4,14	2,25
18	0,31	0,78	3,84	4,34	2,32
20	0,84	0,92	1,38	----	1,05
34	0,34	1,15	4,26	----	1,92
123	----	0,77	----	1,65	1,21
242	0,38	1,09	3,92	3,80	2,30
250	0,59	1,37	4,40	3,86	2,56
255	0,75	0,90	11,40	----	4,35
263	0,62	1,58	6,36	6,68	4,08
286	0,68	2,76	----	12,16	5,20
287	1,48	2,96	11,60	----	5,35
291	1,44	3,30	14,16	13,12	8,01
300	----	0,91	11,50	----	6,2
309	0,60	1,21	3,82	3,82	2,36
338	1,84	3,54	17,76	16,72	9,97
341	0,96	1,68	4,88	4,00	2,88
370	2,32	3,98	13,68	----	6,66
410	2,76	4,48	26,00	22,00	13,8
536	0,67	2,70	----	10,40	4,59
621	2,16	4,20	19,00	17,80	10,79
665	1,68	4,04	15,12	14,48	8,83
710	----	0,91	11,50	----	6,2
841	1,74	3,90	15,76	14,80	9,50
857	2,04	4,12	17,20	16,80	10,04
864	---	2,20	4,60	4,64	2,9
917	3,64	5,04	26,60	20,00	13,82
1140	---	----	11,40	----	11,40
2192	5,32	6,12	42,60	22,40	19,1

Tabla 2

Parámetros de correlación entre H e intensidades de corrientes
de difusión

	intersección	pendiente	coeficiente de correlación
1	-26,6	328	0,87
2	-44,3	201	0,72
3	32,0	38	0,77
4	43,6	44	0,63
promedio	- 32,2	80	0,80

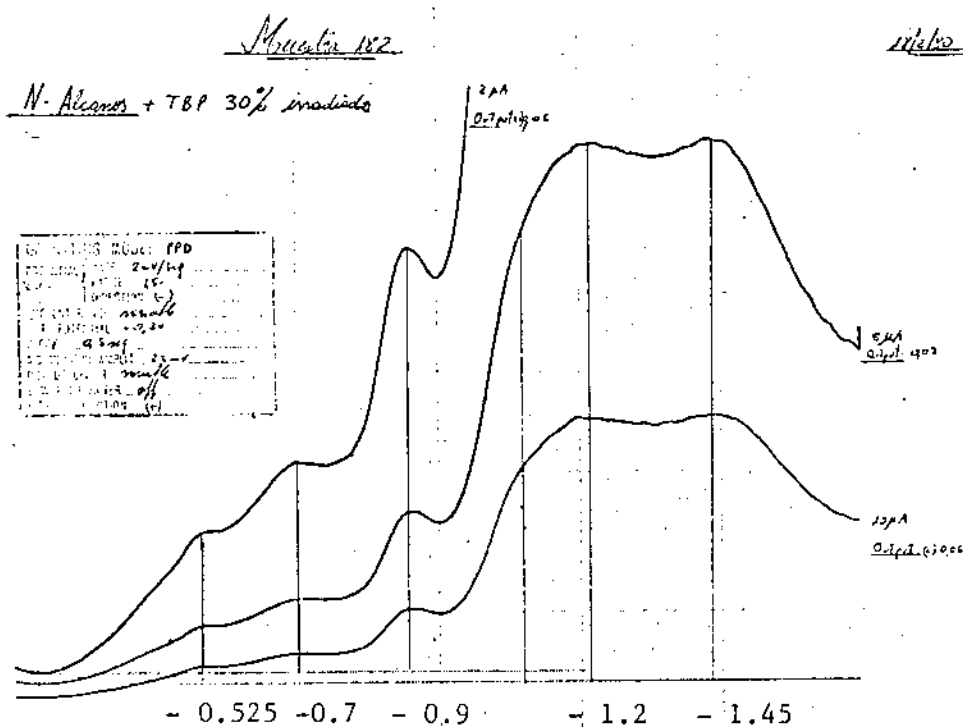


Figura 2

4. BIBLIOGRAFIA

1. PROPST, R.C. AEC Research and Development Report OP - 573, (1961).
2. PROPST, R.C.; J.C. SIMMS, AEC Research and Development Report OP-772. (1962).

A N E X O III

CROMATOGRAFIA GASEOSA DE DILUYENTES

Osvaldo A. Lires y Ricardo Garavaglia

I N D I C E

1. INTRODUCCION
2. PARTE EXPERIMENTAL
3. DISCUSION DE RESULTADOS

1. INTRODUCCION

Como hemos mencionado en el texto principal, la estabilidad frente a la degradación química y radiolítica de los hidrocarburos que pueden emplearse como diluyentes del TBP, varía considerablemente según su naturaleza. Resulta por lo tanto de interés el conocimiento de la composición de los mismos.

Por otra parte debe considerarse que las propiedades desfavorables que pueden presentar los diluyentes pueden ser debidas a impurezas que se encuentren en baja concentración, y no a sus componentes principales; de esta manera la composición química no puede tomarse como el único elemento de juicio o especificación para juzgar la calidad de un diluyente.

Resulta de especial interés la determinación de los n-alcenos debido a su alta resistencia a la degradación, o en caso que se decida realizar una separación de los mismos por el método de la urea poder elegir el material de partida más conveniente por una mayor concentración de los mismos.

2. PARTE EXPERIMENTAL

Las determinaciones se efectuaron en un equipo VARIAN AEROGRAPH 1520, provisto de detector de ionización de llama y programación lineal de temperatura. Se utilizó columna de acero inoxidable de 1/8" x 8 mt rellena con 10% de silicona SE-30 en CHROMOSORB G-AW-DMCS, helio como gas portador y programada entre 80 y 230°C a 8°C por minuto.

Las n-parafinas se identificaron por sus tiempos de retención, usándose como patrones sustancias puras marca QUAL KIT de Policiencia. Otros tipos de compuestos presentes en las muestras, tales como iso-parafinas, olefinas, hidrocarburos aromáticos, etc. no fueron identificados por no disponerse de los patrones correspondientes.

En los detectores de ionización de llama la respuesta de los mismos es proporcional a la masa del compuesto a detectar, siendo la sensibilidad específica del mismo igual para los compuestos de una misma familia química. Esto nos permite, expre-

sando las concentraciones en peso de soluto por peso de solución, utilizar como patrón para el método del estándar directo a una sola de las distintas n-parafinas a determinar. En nuestro caso se utilizó solución de dodecano, marca FLUCKA, en 2,2,4 trimetil pentano (iso-octano), marca CARLO ERBA, para calibrar la respuesta del detector (mg de compuesto por mm^2 de área de pico).

La medición de las áreas de pico se efectuó por el método de triangulación, con normalización de pico en los casos de superposición (overlapping)

3. DISCUSION DE RESULTADOS

3.1. Muestras de solventes comerciales

Se analizaron muestras de los siguientes productos: Stoddard YPF, base insecticida YPF, base B ESSO, Escaid 100 ESSO, Solvesso 100, Solvesso 150, Stoddard SHELL, base insecticida SHELL, n-dodecano 95 HALTERMANN.

Algunos de estos cromatogramas se muestran en Fig. 1. Al no haber sido obtenidos en iguales condiciones de atenuación o programación de temperatura estos no pueden ser comparados directamente. Se incluyen solamente con el fin de ilustrar la configuración general de los mismos.

En la tabla I se indica el contenido de n-alcanos de cada una de las muestras. En el caso del n-dodecano 95 HALTERMANN pudo identificarse como principal impureza a un isómero del tridecano (0,38%) a un isómero del octano, posiblemente el 2,2,4, trimetil pentano (0,19%). El solvesso 100 y solvesso 150 estan compuestos por hidrocarburos aromáticos. Según BARONCELLI y GROSSI (1) los componentes principales del solvesso 100 son 3-etil-metil benceno, 4 etil-1 metil benceno y pseudo cumeno hallándose presente además xilenos; iso y n-propil benceno; mesitileno; 2 etil-1 metil benceno; heminelliteno; orto, meta y para dietil benceno, dureno, etc. A pesar de haberse utilizado una columna cromatográfica diferente el aspecto general del cromatograma obtenido (cantidad, distribución, relación de altura de picos, etc.) coincide con el citado en la bibliografía. No se dispone de datos de composición del solvesso 150, pero

los tiempos de retención indican que son compuestos de mayor punto de ebullición, siendo posiblemente el componente principal durenos.

3.2. Solventes tratados

3.2.1. Tratamiento con oleum

A pesar de haberse encontrado diferencias en el comportamiento de solventes tratados con oleum, con respecto a la estabilidad química como radiolítica (ver tabla 3, texto principal), no se han podido determinar variaciones en los cromatogramas obtenidos.

La gran cantidad de compuestos existentes en cada muestra no permite, con las columnas existentes o de preparación posible en nuestro laboratorio, obtener un pico individual y bien resuelto para cada uno de ellos. Por esta razón la variación en el contenido de la muestra de uno o varios componentes menores, puede quedar disimulada por la poca resolución general del cromatograma.

3.2.2. Tratamiento con urea

Se controló el producto de esta reacción con respecto al contenido de n-parafinas. En la Fig. 2 se muestran cromatogramas del producto original (base insecticida YPF) y de la mezcla de hidrocarburo obtenidos por descomposición del aducto (producto final). En tabla II se indican los datos de composición de ambos. La proporción relativa de las distintas n-parafinas es la misma en ambos casos. Se determinó el rendimiento de extracción de este método, analizando el contenido de n-parafinas de la fracción del producto final que no forma aducto y que se separa por filtración (ver 3.1.1., texto principal). Se extrae aproximadamente un 25% del total.

Tanto la pureza y composición del producto final, como el rendimiento de la reacción están condicionados por variaciones en los parámetros operacionales de la técnica empleada. (por ejemplo tiempo de contacto solvente/urea, lavado de aducto,

destilación, etc.). Los datos presentados corresponden a una operación tipo.

4. BIBLIOGRAFIA

1. BARONCELLI, F; G. GROSSI. "Solvent Extraction Chemistry of Metals". Mac Millan (1965).

Tabla I

Composición de n-parafinas en solventes comerciales
% peso en peso

SOLVENTE	n-C ₈	n-C ₉	n-C ₁₀	n-C ₁₁	n-C ₁₂	n-C ₁₃	n-C ₁₄	n-parafinas totales
Stoddard YPF	0,4	4,15	7,3	7,9	2,5			22,25
Base insect. YPF	0,2	1,0	3,4	2,3	4,3	3,0	1,0	15,2
Base B ESSO	0,25	0,9	4,6	5,6	4,3	1,5		17,1
Escaid 100 ESSO				6,1	6,4	5,3	2,2	19,8
Stoddard SHELL		2,0	8,7	7,6	1,7			20,0
Base insect. SHELL		1,1	4,2	4,3	3,9	2,9	0,6	17,0
n-dodecano 95 HALTERMANN			0,05	0,7	96,0	0,7	0,2	97,6

Tabla II

Composición del producto obtenido por tratamiento con urea

	PRODUCTO ORIGINAL (base insecticida YPF)	PRODUCTO FINAL
n-C ₈	0,2	1,1
n-C ₉	1,0	5,3
n-C ₁₀	3,4	19,7
n-C ₁₁	2,3	13,3
n-C ₁₂	4,3	25,0
n-C ₁₃	3,0	17,4
n-C ₁₄	1,0	5,8
total n-parafinas	15,2	87,6

% peso en peso.

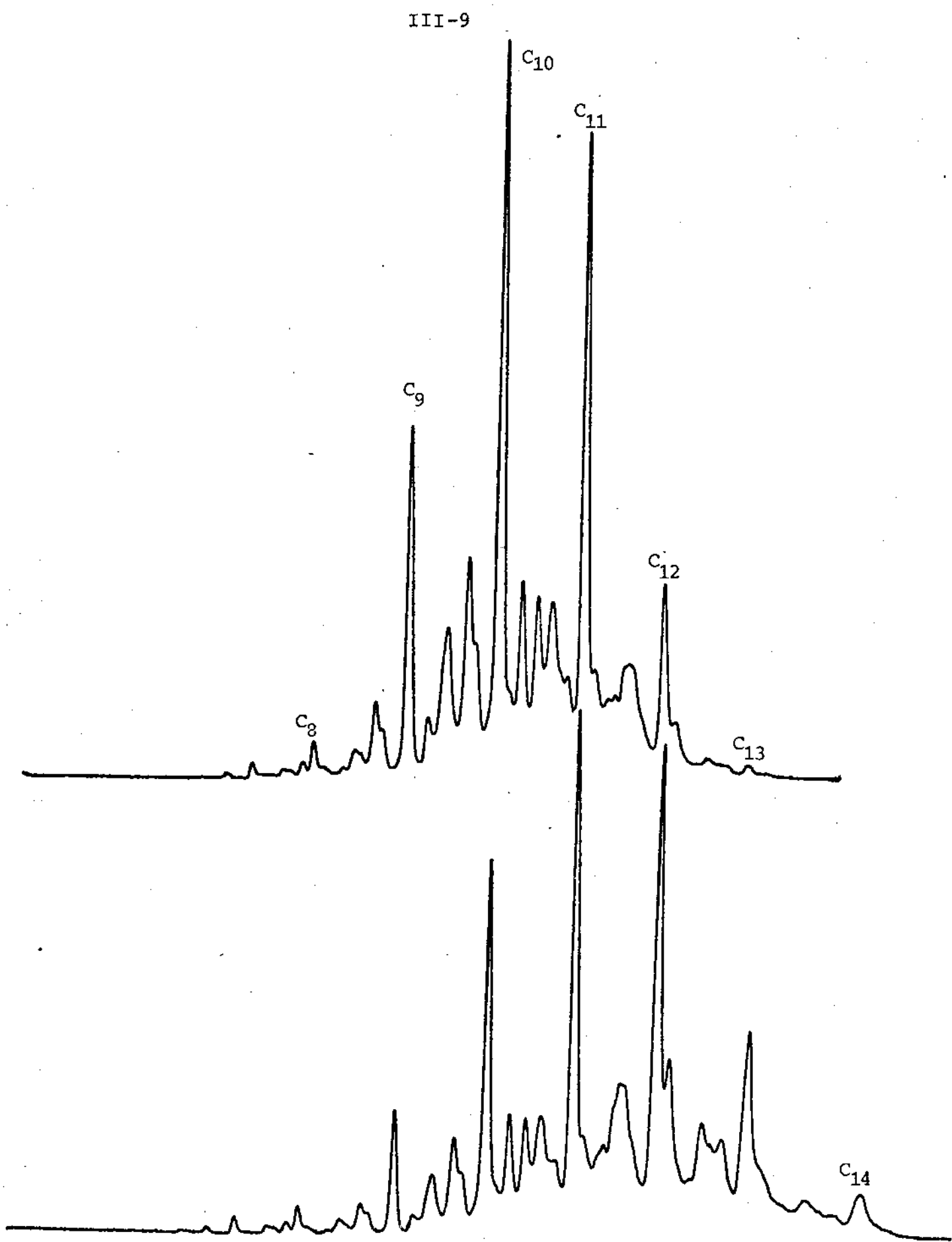
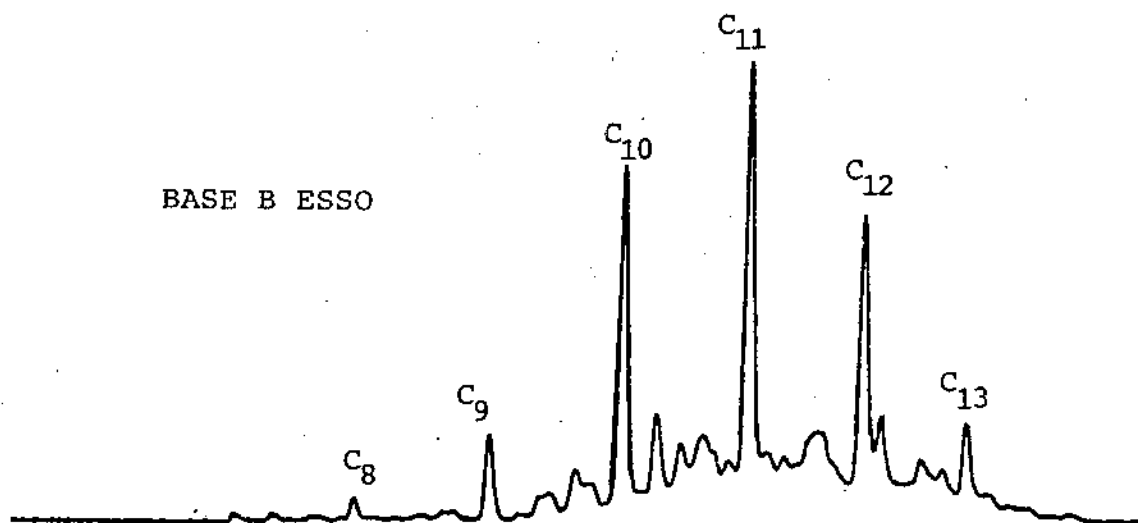
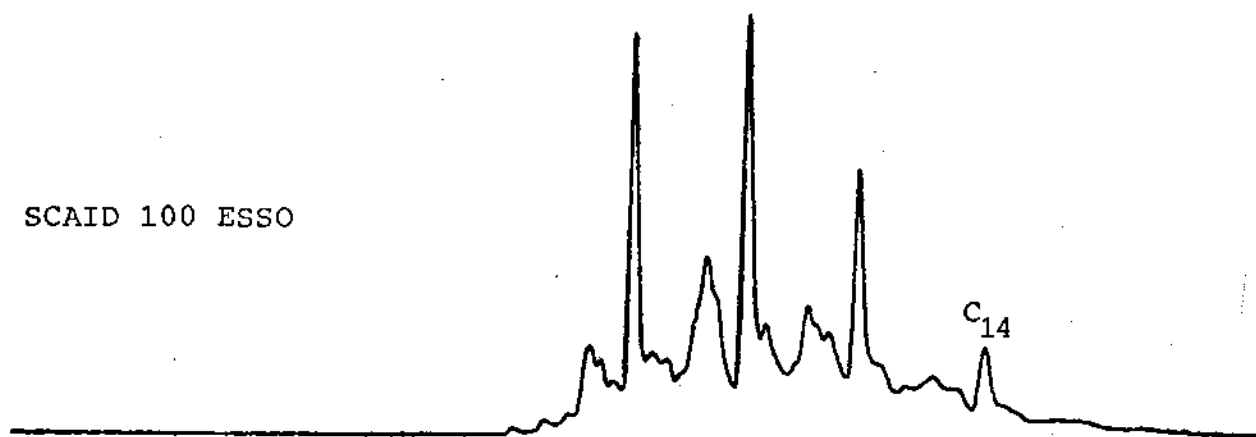


FIGURA 1
CROMATOGRAMAS DE MUESTRAS COMERCIALES

BASE B ESSO



SCAID 100 ESSO



BASE INSECTICIDA SHELL

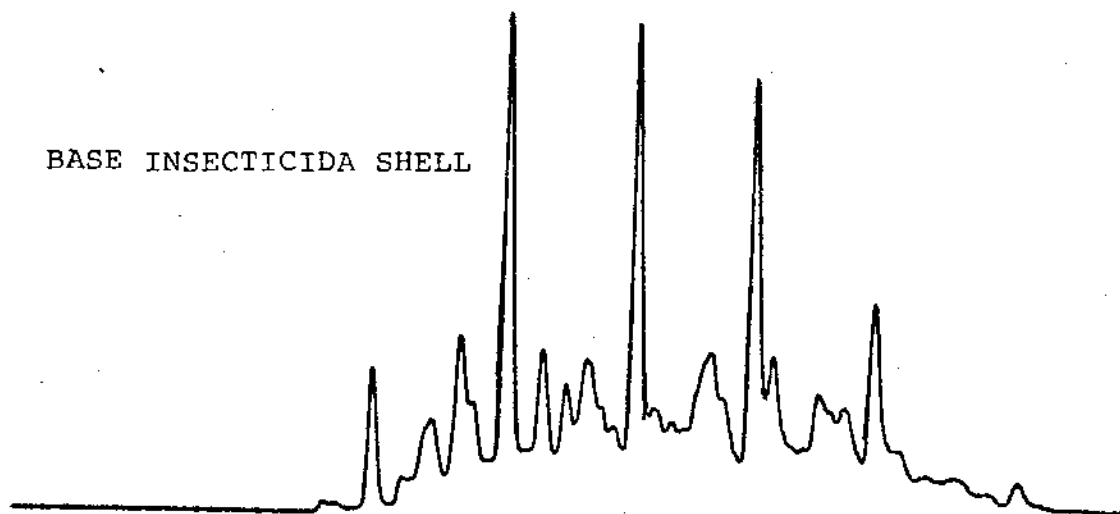
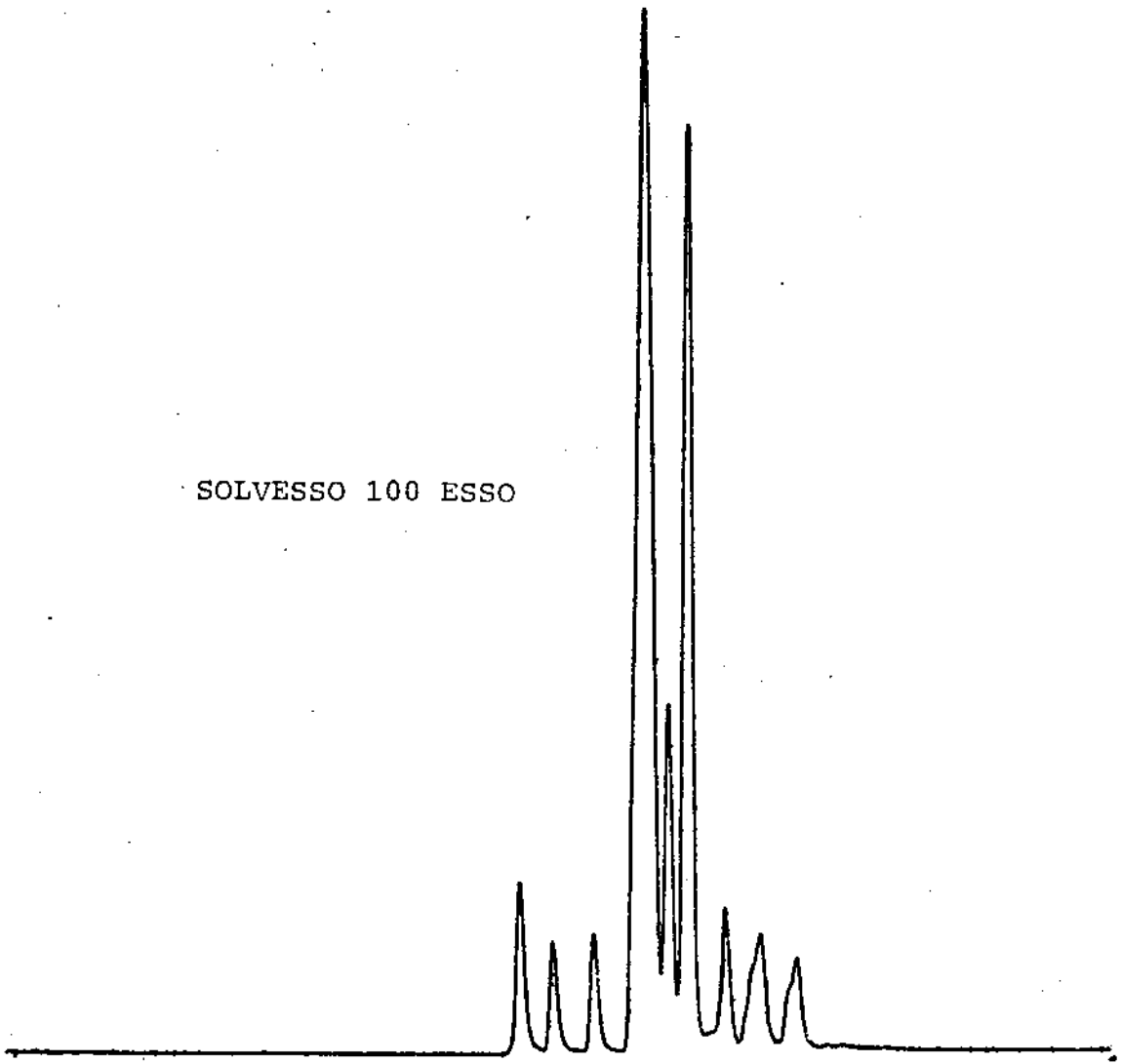


FIGURA 1 (Continuación)

III-11

SOLVESCO 100 ESSO



SOLVESCO 150 ESSO

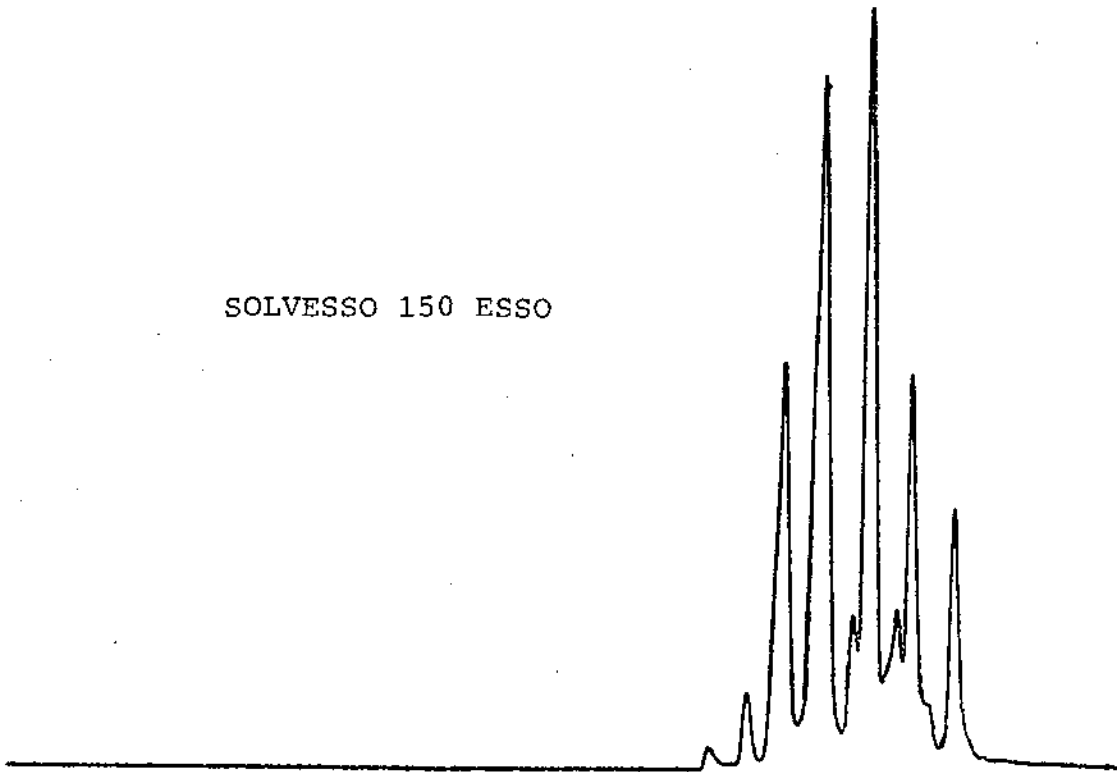


FIGURA 1 (Continuación)

n DODECANO 95
HALTERMANN

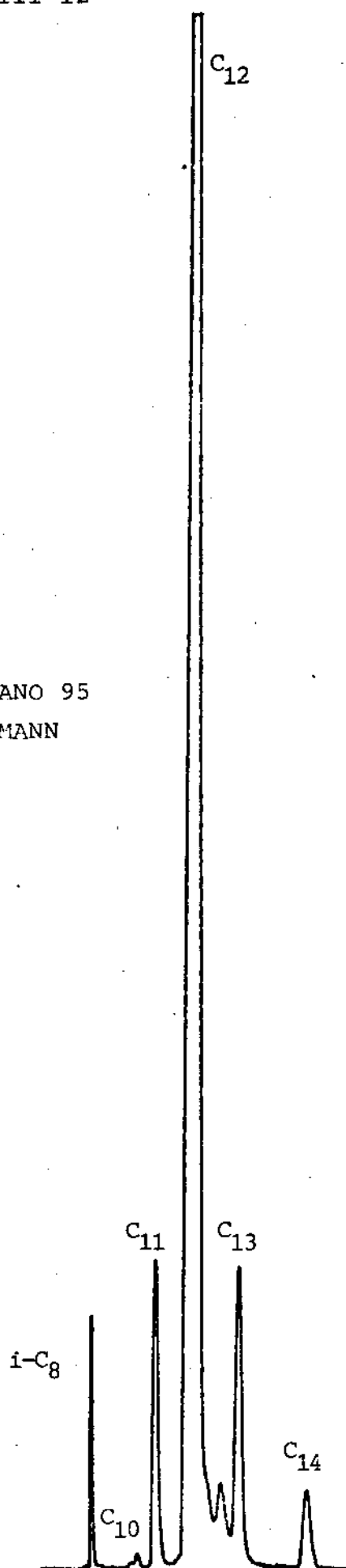


FIGURA 1 (Continuación)

Mezcla de hidrocarburos obtenidos

III-13

Base insecticida YPF,
original

FIGURA 2
TRATAMIENTO CON UREA

A N E X O I V

PROVEEDORES DE DILUYENTES

Eduardo A. Gautier

ANEXOProveedores del diluyente

INTRODUCCION

Como conclusión de una primera selección de solventes comerciales, se dedujo la necesidad de localizar fuentes de provisión de n-dodecano u otro solvente n-parafínico con determinadas especificaciones.

Dichas especificaciones fueron extraídas de la publicación " Evaluation of n-paraffin mixtures as diluent for TBP in radiochemical separations processes " por Richard WILHITE.DP 882 pag. E-1, (1964).

A continuación detallamos las fuentes de informaciones sobre posibles proveedores y el lugar donde fueron consultadas:

- 1) Thomas Register 1978 (Biblioteca Lincoln, Biblioteca Comercial en Embajada de EE.UU.).
- 2) Chemical Mat. Catalog 1969 (C.N.E.A.).
- 3) Chemical Weeks 1979 (Asoc. Química y Biblioteca Comercial de EE.UU.).
- 4) Chemical Weeks (Canadá) 1980 (C.N.E.A.).
- 5) Catálogo inglés (C.N.E.A.).
- 6) Catálogo alemán (Cámara de Comercio Argentino-Alemana)
- 7) Catálogo italiano (Embajada de Italia).
- 8) Catálogo japonés (Cámara de Comercio Argentino-japonesa).
- 9) Catálogo de la Industria Química de Austria (Asoc. Química).
- 10) Catálogo de la Industria Química de Francia (Embajada de Francia).
- 11) Catálogo de la Industria Química de México (Embajada de México).
- 12) Catálogo de diferentes empresas (C.N.E.A.).
- 13) Guía de Caracas (Embajada de Venezuela).

- 14) "Evaluation of hydrocarbon diluents for the Purex process" por B. DENNIS y D. WEST. (C.N.E.A.).

A continuación enumeramos la lista de posibles proveedores que se obtuvieron de las publicaciones arriba mencionadas:

Aclaración:

En el trabajo "Evaluation of hydrocarbon diluents for the Purex process" por B. DENNIS y D. WEST del año 1961 aparece una lista de solventes experimentados y las empresas proveedoras.

Consultado el Thomas Register 1978 se comprobó que han cambiado las empresas proveedoras de dichos solventes. Aquí aparecen las direcciones de esas actuales empresas a las que se les mandó a pedir información; la única excepción fue la del producto "Adakane 12" ya que se le escribió a su antiguo proveedor "ARCHER DANIELS MIDLAND CO." y al actual (1978) "ASHLAND CHEMICAL CO.".

ARGENTINA

- Cámara Argentina de productos químicos.
- Cámara de la industria del petróleo.
- Cámara de la industria química y petroquímica.
- J. LEVIT.
- Zubizarreta.
- Laquimar.
- Química del Oeste.
- Química Mayo.
- Ballester
- Sabra.
- Laher.
- Quimsol.
- Retienne.
- A.C.S.
- Osa.

Direcciones de posibles proveedores de n-dodecano donde se man-
dó correspondencia:

REPUBLICA FEDERAL ALEMANA

- Johann Haltermann (gmb.H & Co.)
Ferdinandstrasse 55/57
2000 Hamburg 1
Rep. Fed. Alemana.

FRANCIA

- Union des industries chimiques
64 Avenue Marceau
75008 París.
Francia.

ITALIA

- A.L.M.A. Spa
XIII Giugno 4
Ravenna 48100
Italia.
- Amic Spa.
Pzza. Boldrini
San Donato Milanese 20097
Italia.
- Carlo Erba Spa. Gruppo Montedison
Via Carlo Imbonati, 24
Milano 20159
Italia.
- S.P.I. Spa.
Via Nazionale 2
Formovo di Taro 43045
Italia.
- Mach Spa.
Via Gustavo Fara 41
Milano 20124
Italia.

JAPON

- Fuji Kosan Co. Ltd.
Nagata-cho Bldg. 4-3
Nagata-cho 2-chome, Chiyoda-ku
Tokyo 100
Japón.

- Maruzen Oil Co. Ltd.
3 Nagahoribashi - suji 1 chome
Minami-ku Osaka 542-91
POBOX 293 - Osaka - Minami
Japón.
- Miki & Co. Ltd.
15-5 Nihombashi 3 - chome, chuo-ku
Tokyo 103
Japón.

VENEZUELA

- Mencey del Centro
1ra. calle Ciudad Industrial - Catia
Caracas
Venezuela.
- Químisol S.R.L.
Carretera La Mariposa
Hacienda Turmerito Local 3, Caracas
Venezuela.
- Química Mato Juan C.A.
Apartado postal 6658
Caracas
Venezuela

GRAN BRETAÑA

- Koch-Light Ltd.
Colnbrook SL 3 OBZ
Buckinghamshire
Inglaterra.
- B.D.H. Chemicals Ltd.
Poole BH 12 4 NN
Inglaterra
- Carless Solvents Ltd.
Petrol Hse.
Hepscott Rd. London E9 5 HD
Inglaterra.
- B.P. Chemicals Ltd.
Devonshire Hse.
Piccadilly - London W1X 6 AY
Inglaterra.
- Bostik Ltd.
Ulverscroft Rd.
Leicester LE4 6 BW
Inglaterra.
- Thos Ness Ltd.
Lyon Rd. Harrow HA1 2 ES
Inglaterra.
- Kraken International Ltd.
Cwmdu Ind. Est.
Swansea - Wales
Gran Bretaña.

AUSTRIA

- Donau Chemie Aktiengesellschaft
1037 - Wien, Am Heumarkt 10
Austria.
- Gross, Bussetti & Co..
1171 Wien, Hermalser Hauptstrasse 108
Austria.
- J.L.C. Chemmie Josef Lasnausky & Co.
1020 Wien Praterstrasse 42
Austria.
- Krems Ges m.b. H
3500 Krems, Hafeustrasse 77, NO
Austria.
- OMV Aktiengesseltschafte
1090 Wien, Post Fach 15, Otto Wagner - Platz 5
Austria.
- Wildschek Ing. Egon & Co. Chem. Lackfabrik
1231 Wien, Industrie gasse 8
Austria.
- Osterreichische Hieg-Werke Ag
1015 Wien, Gluckgasse 2
Austria.

MEXICO

- Egon Meyer
Henry Ford 38 Méx.
México.
- Negociación Alvi S.A.
Minerva 319. Col. Florida
Méx. 20 DF
México
- Químiproduktos S.A.
Vía a Matamoros N° 540
Col. Garza Cantú
San Nicolás de las Garzas NL
México.
- Solventes y Derivados S.A.
Homero 538. Desp 303
Méx. 5, DF
México.
- Solventes y productos químicos S.A.
Apartado postal 75-288
Méx. 14 DF. Calz. de la Laguna N 4
Sta. Clara. Est. de México
México.
- Solvmex S.A.
Calz. Coltongo 175
Méx. 18 DF
México.
- Du Pont S.A. de C.V.
Homero 206, Méx. 5 DF
México.

- Productos químicos Géminis S.A.
Laguna de Mayrón N°411
Local R-2 Apdo. postal N° 53057
Méx. 17 DF.
México.

- Química Delta
Calzada S. Lorenzo 62, Area 2
Méx. 13 DF - Apartado postal 55-512
México.

- Química Henkel
Blvd. Avila Carmacho N° 1-20
Piso Plaza Comermex
Méx. 10 DF
México.

CANADA

- Arliss Chemicals
1224 Kamato Rd.
Mississauga - Ont. L4W 2 M2
Canadá.
- Ashland Chemicals
150 Bronoco Ave.
Toronto - Ont. M6E 4Y1
Canadá.
- Apco. Industries
10 Industrial St.
Toronto - Ont. M4G 1 Z1
Canadá.
- Bate Chemical Co. Inc.
160 Lasmill Rd.
Don Mills - Ont. M3B 2T7
Canadá
- Finachem Canadá
1 Place Ville Marie
Montreal - Que H3B 4A9
Canadá
- Pennwalt of Canadá
700 Third line
Oakville - Ont. L6J 5A3
Canadá.
- Petrosar Ltd.
P.O. Box 7000
Corunna - Ont. N0N 1G0
Canadá.

- Stauchem Div. PP6 Ind. Canada Ltd.
5029 St. Ambroise St.
Montreal - Que. H4C 2E 9
Canada.

- Van Waters and Rogers Ltd.
9800 Van Horne Way
Richmond - BC V6X 1 W5
Canada.

ESTADOS UNIDOS DE NORTEAMERICA

- Archer-Daniels Midland Co.
P.O. Box 1470
Decatur, Ill. 62525
Estados Unidos de Norteamérica

- Archer Daniels Midland Co.
1701 Armour Rd.
North Kansas City Mo. 64116
EE.UU.

- Archer Daniels Midland Co.
350 W 3rd. Box 123
Winona - Minn. 55937
EE.UU.

- Ashland Chem. Co.
P.O. Box 2219
Columbus - Ohio 43216
EE.UU.

- Aceto Chem. Co. Inc.
126-02 Northern Blvd.
Flushing - NY 11368

- Alfa Div. Ventron Corporation
152 Andover St.
Danvers - Mass. 01923
EE.UU.

- American Gilsonite Co.
1150 Kennecott Bldg.
Salt Lake City - Utah 84133
EE.UU.

- Amsco Div. Union Oil Co. of. Calif.
1345 N. Meacham Rd.
Schaumburg - Ill 60196.
EE.UU.
- Atlantic Richfield Co.
515 S. Flower
Los Angeles - Cal. 90071
EE.UU.
- Arco Chem. Co.
717 Fifth Ave.
New York. NY 10022
EE.UU.
- Aldrich Chem. Co.
EE.UU.
- Continental Oil Co.
Conoco Chem. Div.
5 Greenway Plaza - P.O.Box 2197
Houston - Tx. 77001.
- Eastman Organic Chem.
Rochester NY. 14650
EE.UU.
- Humphrey Chem. Co.
Devine St.
North Haven- Connecticut 06473
EE.UU.
- Kendall Amalie Div.
1177 Kendall Ave.
Bradford Pa. 16701
EE.UU.

- MC/B Chem. Centers
2909 Highland Ave.
Norwood - Ohio 45212
EE.UU.
- Pfaltz and Bauer
375 Fairfield Ave.
Stanford - Connecticut 06902
EE.UU.
- Penreco A. Penzoil Div.
106 S Main St.
Butler, Pa. 16001
EE.UU.
- Organic Chem. Div. of SCM Corp.
Pobox 3895
Jacksonville - Fla. 32201
EE.UU.
- Phillips Petroleum Co.
Bartlesville - Oklahoma 74003
EE.UU.
- Sigma
P.O.Box 14508
Saint Louis - Missouri 63178
EE.UU.
- Sun Petroleum Products Co.
1608 Walnut St.
Philadelphia Pa. 19103
EE.UU.
- Signo Trading Inter. Ltd.
208 S 14th. Ave.
Mount Vernon NY-10550
EE.UU.

- Union Carbide Corp. and Chem.
270 Park Ave. 11th. Floor
New York - NY- 10017
- Witco Chem. Corp.
277 A Park Ave.
New York - NY-10017
- EE.UU.

A todas ellas se les envió una carta cuya copia aparece adjunta.

Dear Sirs:

We will thank you very much if you could send us information on:

- 1) Whether you produce and/or distribute n-dodecane or another n-paraffin solvent with the following specifications:

Minimum flash point (TCC).	70°C
Maximum specific gravity (25/25°C)	0,77
Maximum viscosity (at 25°C)	2,0 cp
Minimum n-paraffin content	98 %
Maximum olefin content	0,1 %
Maximum aromatic content	1,0 %
Maximum alcohol content	0,05%
- 2) Which are the current export sale conditions and prices, for quantities in the order of 200 liters.
- 3) If previous answers are affirmative, whether you can send us in advance a small sample.
- 4) In case you do not deal with this product we will thank you very much information on other possible suppliers.

Sincerely yours,

MAM/zms

Repuestas obtenidas

De un total de 71 cartas enviadas, se obtuvieron 14 respuestas negativas (ver tabla I) y 8 respuestas positivas (ver tabla II).

Tabla I

Respuestas negativas

- 1) Aceto Chemical
- 2) Arco Chem. Co.
- 3) Ashland
- 4) Bostik
- 5) Carless
- 6) M.C.B.
- 7) Negociación Alvi
- 8) Petrosar
- 9) Penreco
- 10) S.C.M. Organic Chem.
- 11) Sun Petroleum
- 12) Thomas Ness Ltd.
- 13) Union Carbide
- 14) Union des industries chimiques
- 15) Empresas argentinas (ver lista)

Se les solicitó a las firmas, muestras y solamente se recibió hasta la fecha n-dodecano de HALTERMANN, la cual fue ensayada con resultados favorables.