

**DETERMINAÇÃO DOS COEFICIENTES DE DIFUSÃO DO NITRATO DE  
URANILO EM MEIO AQUOSO E EM MEIO ORGANICO PELO MÉTGO  
DO DIAFRAGMA POROSO**

*GILBERTO ORIVALDO CHERICE*

**PUBLICAÇÃO IEA N.º 361**

Novembro — 1974

**INSTITUTO DE ENERGIA ATÔMICA  
Caixa Postal 11049 (Pinheiros)  
CIDADE UNIVERSITÁRIA "ARMANDO DE SALLES OLIVEIRA"  
SÃO PAULO — BRASIL**

**DETERMINAÇÃO DOS COEFICIENTES DE DIFUSÃO DO NITRATO  
DE URÂNIO EM MEIO AQUOSO E EM MEIO ORGÂNICO  
PELO MÉTODO DO DIAFRAGMA POROSO.**

**Gilberto Grivaldo Chierice**

**Coordenadoria de Engenharia Química  
Instituto de Energia Atômica  
São Paulo - Brasil**

**Publicação IEA Nº 381  
Novembro - 1974**

**Instituto de Energia Atômica**

**Conselho Superior**

Eng<sup>o</sup> Roberto N. Jefet - Presidente  
Prof.Dr.Emilio Mattar - Vice-Presidente  
Prof.Dr.José Augusto Martins  
Prof.Dr. Milton Campos  
Eng<sup>o</sup> Helcio Modesto da Costa

**Superintendente**

Rômulo Ribeiro Pieroni

# DETERMINAÇÃO DOS COEFICIENTES DE DIFUSÃO DO NITRATO DE URÂNIO EM MEIO AQUOSO E EM MEIO ORGÂNICO PELO MÉTODO DO DIAFRAGMA POROSO

Gilberto Orivaldo Chiarice

## RESUMO

O presente trabalho apresenta um estudo sobre a determinação dos coeficientes de difusão do nitrato de urânio nos meios orgânicos e aquosos, utilizando-se o método do diafragma poroso, o mais simples entre os métodos estacionários.

O coeficiente de difusão é um dos parâmetros necessários para a obtenção dos coeficientes exponenciais de extração, contidos na expressão de cálculo da H.T.U. (altura da unidade de transferência) operando em fase orgânica contínua.

A fase orgânica utilizada foi fosfato de tributila (TBP) e Versol nas proporções 35% e 65%, respectivamente. Após cada experiência nesse sistema, a quantidade de urânio presente em cada compartimento foi determinada espectrofotometricamente e as quantidades contidas nas fases aquosas foram determinadas por titulação volumétrica.

Foi verificado que o coeficiente de difusão do ion urânio é duas vezes e meia menor em fase orgânica, fato atribuído às maiores interações do ion urânio em meio orgânico do que em meio aquoso.

## I INTRODUÇÃO:

Para determinar os coeficientes de difusão do ion urânio usou-se o método estacionário mais simples, que é o método do diafragma poroso. Este método consiste em confinar o processo de difusão nos poros capilares de um diafragma de vidro sinterizado, com a finalidade de evitar os efeitos perturbadores de vibração e as pequenas flutuações de temperatura.

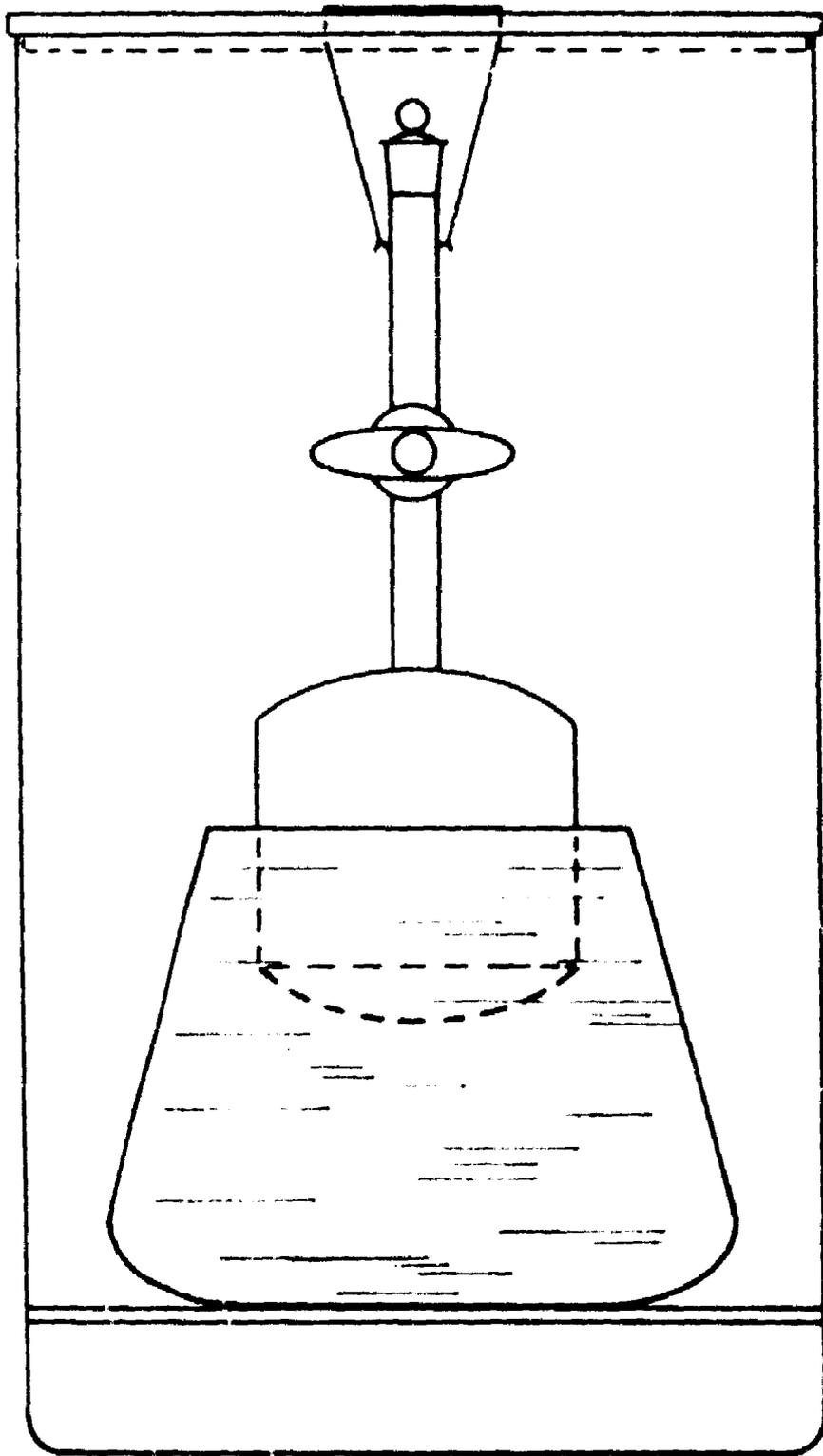
O objetivo deste trabalho é fornecer dados para se calcular a altura da unidade de transferência, no projeto de uma coluna pulsada para extração do urânio em contra corrente.

O coeficiente de difusão obtido pelo método da célula do diafragma poroso é uma das grandezas necessárias para a obtenção dos coeficientes exponenciais de extração, que estão contidos na fórmula da H.T.U. (altura da unidade de transferência)<sup>(1,2)</sup>, operando em fase orgânica contínua.

Obtidos os coeficientes exponenciais, pode-se calcular a H.T.U. e dimensionar as colunas para a purificação de urânio em escala industrial.

## II EQUIPAMENTOS

As medidas dos coeficientes de difusão do nitrato de urânio foram realizadas na célula representada na figura 1. Essa célula foi termostalizada a  $25,00 \pm 0,01^\circ\text{C}$  através de um banho termostático marca Magnum, modelo Magnum Will.



**Figura 1**  
**Célula de diafragma poroso sem agitação**

### III - MÉTODO ANALÍTICO

O urânio foi determinado por titulação com dicromato de potássio após a redução com cloreto estânico em presença de ferro e ácido fosfórico, como catalizadores, conforme descrito por MAIN<sup>(2,3)</sup>, usando a difenilamina como indicador e cloreto mercurioso para eliminar o excesso do redutor

### IV - PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

#### IV.1 - Determinação da constante da célula

Para a determinação da constante da célula usou-se KCl p.a (1M), cujo coeficiente de difusão é conhecido da bibliografia<sup>(4)</sup>. A análise da solução inicial, assim como das soluções finais, foi efetuada por titulação potenciométrica, utilizando-se AgNO<sub>3</sub> como titulante.

Usando-se a equação (1), dada por Stokes, podemos calcular

$$D = \frac{1}{\beta t} \log \frac{C_1 - C_2}{C_3 - C_4} \quad (1)$$

onde:

- D = coeficiente de difusão (cm<sup>2</sup>/s)
- β = constante da célula
- C<sub>1</sub> = concentração inicial no compartimento (1)
- C<sub>2</sub> = concentração inicial no compartimento (2)
- C<sub>3</sub> = concentração final no compartimento (1)
- C<sub>4</sub> = concentração final no compartimento (2)
- t = tempo de difusão (s)

Os resultados dessa calibração estão na Tabela 1, C<sub>1</sub> e C<sub>2</sub> representam as concentrações iniciais e C<sub>3</sub> e C<sub>4</sub> as concentrações finais de KCl em cada compartimento, respectivamente.

Tabela 1

Constante da Célula

EXPERIÊNCIA.	t x 10 <sup>-2</sup> (s)	C <sub>1</sub> g/l	C <sub>2</sub> g/l	C <sub>3</sub> g/l	C <sub>4</sub> g/l	β x 10 <sup>2</sup> (cm <sup>-2</sup> )
1	504	63,325	0	61,835	2,235	2,707
2	504	63,325	0	61,835	2,235	2,707
3	504	69,808	0	67,050	2,235	2,658

Com os valores dos coeficientes de difusão do KCl fornecidos pela literatura e aplicados na equação (1) foram obtidos os valores da última coluna da tabela I. A média destes valores é:

$$\beta = 2,690 \times 10^{-7} \text{ cm}^{-2}$$

#### IV 2 - Determinação do coeficiente de difusão do nitrato de urânio em meio aquoso

A solução de nitrato de urânio de concentração 101,64gU/l foi preparada a partir do nitrato de urânio nuclearmente puro produzido na CEQ IEA.

Os valores dos coeficientes de difusão do nitrato de urânio foram calculados a partir da equação I e estão na tabela II.

Tabela II

Coefficiente de Difusão do Nitrato de Urânio em Meio Aquoso

EXPERIÊNCIA	$t \times 10^{-2}$ (s)	$C_1$ g/l	$C_2$ g/l	$C_3$ g/l	$C_4$ g/l	$D \times 10^5$ $\text{cm}^2/\text{s}$
1	864	101,64	0	94,11	7,53	1,419
2	864	101,64	0	94,12	7,51	1,419
3	864	101,64	0	94,20	7,49	1,419

Como podemos observar pela tabela II, os resultados do coeficiente de difusão para o nitrato de urânio em meio aquoso foram repetitivos, provando não haver interação do íon urânio com o solvente em questão (água).

#### IV 3 - Determinação do coeficiente de difusão do nitrato de urânio em meio orgânico

Para a determinação do coeficiente de difusão do nitrato de urânio em meio orgânico foi utilizado uma solução de 120,50 gU/l em TBP-versol na proporção de 35% e 65%, respectivamente. Depois de cada experimento, o nitrato de urânio era determinado espectrofotometricamente<sup>/5/</sup>.

Os resultados estão na tabela III.

Como podemos observar, o coeficiente de difusão do nitrato de urânio em meio orgânico é duas vezes e meia menor do que em meio aquoso, o que pode ser atribuído ao fato de as interações do íon urânio serem maiores em meio orgânico do que em meio aquoso. Devido às tensões superficiais serem bastante diferentes, não foi possível a determinação do coeficiente de difusão do íon urânio do meio aquoso para o meio orgânico e vice versa.

Foram feitas as medidas do coeficiente de difusão do nitrato de urânio do meio aquoso para o meio orgânico e vice versa mas os resultados não foram satisfatórios; isso pode ser

atribuído as tensões superficiais, bastante diferentes

Tabela III

Coeficiente de Difusão do Nitrato de Urânio em Meio Orgânico

EXPERIÊNCIA	$t \times 10^3$ (s)	$C_1$ g/l	$C_2$ g/l	$C_3$ g/l	$C_4$ g/l	$D \times 10^6$ cm <sup>2</sup> /s
1	864	120,50	0	116,36	4,14	5,62
2	864	120,50	0	116,40	4,08	5,62
3	864	120,50	0	116,43	4,11	5,62

## V. CONCLUSÕES

Os valores obtidos para os coeficientes de difusão do nitrato de urânio estão em perfeita concordância com aqueles calculados através do uso das viscosidades.<sup>6/</sup> Por outro lado esses valores foram utilizados para cálculos H T U<sup>7/</sup> e os resultados práticos foram bons

Não foi possível calcular os coeficientes de difusão do nitrato de urânio do meio aquoso para o meio orgânico e vice versa, atribuindo-se que esta impossibilidade possa ser devido à diferença das tensões superficiais dos meios e considerando-se que as interações do íon urânio nesses dois meios são bastante diferentes.

O método do diafragma poroso permite também o cálculo do coeficiente de difusão médio para outros íons em solução. De especial interesse para as pesquisas em desenvolvimento na CEQ - IEA, é a determinação dos coeficientes de difusão do nitrato de tório em meios aquoso e orgânico (TBP-versol). Para isso será aplicada a mesma técnica.

## AGRADECIMENTOS

Ao pessoal do Laboratório Analítico, em nome de seu titular, Dra. Ludmila Federgrum, pela execução das análises de urânio e ao Dr. Alcídio Abrão, Coordenador de Engenharia Química, pelas facilidades e cooperação.

## ABSTRACT

This work presents a study on the determination of uranyl nitrate diffusion coefficients in organic and aqueous media, using the porous diaphragm method, the simplest among the stationary methods.

The diffusion coefficient is one of the parameters necessary for the obtention of the extraction exponential coefficients, that are contained within the H.T.U. (height of transfer unity) calculation expression, when operating with continuous organic phase.

The organic phase used was tri-n-butyl phosphate (TBP) and versol in the 35% and 65% proportions

respectively. After each experiment ~~in this system~~ the uranium content present in each compartment was spectrophotometrically determined and the quantities contained in the aqueous phases were determined by means of volumetric titration.

It was found out that the uranyl ion diffusion coefficient is two and one half times less in organic phase this just being attributed to the greater interactions of the uranyl ions in organic than in aqueous medium.

## RÉSUMÉ

Cet ouvrage nous présente l'étude sur la détermination des coefficients de diffusion du nitrate d'uranyle dans les moyens organique et aqueux en utilisant la méthode de diaphragme poreux la plus simple des méthodes stationnaires.

Pour l'obtention des coefficients exponentielles d'extraction contenus dans l'expression du calcul de la H.T.U. (Hauteur de l'unité de transfert) en opérant dans une phase organique continue, il faut user comme paramètre ce coefficient de diffusion.

La phase organique utilisée a été le tri n butyl phosphate et varsol dans les proportions 35% et 65% respectivement. Après chaque expérience dans ce système, la quantité d'uranium existant dans chaque division a été déterminé par spectrophotométrie et les quantités existantes dans les phases aqueuses ont été déterminées par la titulation volumétrique.

On a vérifié aussi que le coefficient de diffusion d'ion uranyle est deux fois et demie plus petit que celui de la phase organique. Ce résultat a été attribué à une plus grande interaction d'ion uranyle dans le moyen organique plutôt que dans le moyen aqueux.

## BIBLIOGRAFIA

- 1) - DIFFUSION and mass transfer TREYBAL, R.E., Liquid extraction New York, McGraw-Hill, 1951 p.97-124 (chemical engineering series).
- 2) - MAIN, A.R. Determination of uranium by reduction with stannous chloride. *Analyt Chem.*, Easton, Pa 26(9) 1507-9, 1954.
- 3) - BRIL, K.J., Bril, S. et alii., LPO 1 (1959).
- 4) - FEDERGRUN, L. & Abrão, A. Determinação espectrofotométrica direta de urânio na fase orgânica fosfato de n-tributilo-nitrato de urânio. São Paulo, Instituto de Energia Atômica, 1971. (Publicação IEA, n° 242).
- 5) - HARNED, S.H. & Nuttall, R. The diffusion coefficient of potassium chloride in dilute aqueous solution. *J Am Chem. Soc.* Easton, Pa 69(4) 736-40, 1947.
- 6) - KOSHKIN, N. & Shirkevich, M. Handbook of elementary physics. Moscow, Foreign Languages, 1968.
- 7) - DAMIANI, L. et alii. La colonne pulsate nell'estrazione liquido-liquido. *Energia Nucl.*, Milano. 7(7) 463-76, 1960.