

**DETERMINAÇÃO DE FOSFATO TRI-n-BUTILA (TBP) POR DENSIMETRIA  
DE PRECISÃO NO SISTEMA TBP-VARSOL-HNO<sub>3</sub>**

**Harko Tamura Matsuda, Bertha Floh de Araújo e J. Adroaldo de Araújo**

**PUBLICAÇÃO IPEN 23  
IPEN - Pub - 23**

**MAIO/1981**

## **CONSELHO DELIBERATIVO**

### **MEMBROS**

Dr. Luiz Cintra do Prado – Presidente  
Dr. Edgardo Azevedo Soares Júnior – Vice-Presidente

### **CONSELHEIROS**

Dr. Hélcio Modesto da Costa  
Dr. Ivano Humbert Marchesi  
Dr. Waldyr Muniz Olive

### **REPRESENTANTES**

Dr. Jacó Charcot Pereira Rio  
Dr. Samuel Angarita Ferreira da Silva

### **SUPERINTENDENTE**

Hernani Augusto Lopes de Amorim

**DETERMINAÇÃO DE FOSFATO TRI-n-BUTILA (TBP) POR DENSIMETRIA  
DE PRECISÃO NO SISTEMA TBP-VARSOL-HNO<sub>3</sub>**

**Harko Tamura Matsuda, Bertha Fioh de Araújo e J. Adroaldo de Araújo**

**CENTRO DE ENGENHARIA QUÍMICA  
ÁREA DE REPROCESSAMENTO**

**INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES  
SÃO PAULO - BRASIL**

Série PUBLICAÇÃO IPEN

**INIS Categories and Descriptors**

**8 13**

**8 16**

**TBP: Densimeters**

**DENSIMETERS: TBP**

**VARIATIONS: Frequency measurements**

**MEASURING METHOD: Densimeters**

**CEQ/REPRO 1**

**Recbido em Dezembro de 1980.**

**Aprovado para publicação em Janeiro de 1981.**

**Nota: A redação, ortografia, conceitos e revisão final são de responsabilidade dos Autores.**

# DETERMINAÇÃO DE FOSFATO DE TRI-n-BUTILA (TBP) POR DENSIMETRIA DE PRECISÃO NO SISTEMA TBP-VARSOL-HNO<sub>3</sub>\*

Herko Tamura Matsuda, Bertha Fioh de Araújo e J. Adroaldo de Araújo

## RESUMO

Nos processos de tratamento de combustível nuclear irradiado, que usam como técnica de separação a extração de actínidos com fosfato de tri-n-butila/dilúente, é importante que se disponha de um método simples e rápido para determinação de concentração do extratante nos solventes de alimentação e de reciclagem.

Neste trabalho apresenta-se um método para a determinação direta do TBP por medidas de densidade. O método baseia-se na variação da frequência natural de um oscilador côncavo quando cheio de solvente. Para esta finalidade, utilizou-se um densímetro de precisão modelo DMA 02C, marca PAAR. Há uma relação direta entre a densidade de amostra e a frequência do oscilador cheio.

Obtém-se a densidade do TBP, segundo a equação:

$$d_{\text{amostra}} = \frac{T_{\text{amostra}} - T_{\text{H}_2\text{O}}}{A} + d_{\text{H}_2\text{O}}$$

onde:

A → constante do equipamento obtida por calibração mediante amostras de densidades conhecidas

T → período

d → densidade

## 1 – INTRODUÇÃO

O fosfato de tri-n-butila é o agente extrator mais empregado nos processos de separação e purificação de actínidos, que usam a técnica de extração com solventes. Nos processos de tratamento de urânio irradiado, esse solvente orgânico é também o mais indicado para separação de elementos físis e férteis dos produtos de fissão.

O TBP apresenta uma série de vantagens que possibilitam seu uso em diversas fases do ciclo do combustível, especialmente no processamento de combustível irradiado, tais como:

- alta seletividade para urânio e plutônio comparado aos produtos de fissão;
- alta estabilidade química;
- baixa solubilidade em soluções aquosas;
- propriedades físicas satisfatórias (densidade, tensão superficial, viscosidade);

(\*) Trabalho apresentado no XXI Congresso Brasileiro de Química, realizado em Porto Alegre de 26 a 31 de outubro de 1980.

- baixa pressão de vapor e alto ponto de fulgor;
- facilidade de purificação para reutilização;
- praticamente não corrosivo;
- baixa toxicidade.

O TBP é um líquido relativamente viscoso, não sendo usado diretamente nos processos de extração. Para se obter uma fase orgânica com viscosidade, densidade e tensão superficial satisfatórias, costuma-se diluir o TBP com um diluente inerte, pouco solúvel em água. Utiliza-se geralmente, uma fração de petróleo com baixo teor de hidrocarbonetos aromáticos.

O comportamento químico do TBP como solvente é relativamente simples. Contém um único grupo funcional, o grupo fosforil que age como doador de elétrons. O metal na forma de nitrato passa para a fase orgânica, em forma de uma molécula neutra do tipo  $M(NO_3)_4 \cdot 2TBP$ ,  $MO_2(NO_3)_2 \cdot 2TBP$  e  $M(NO_3)_3 \cdot 3TBP$ .

Uma das desvantagens do uso de TBP sob o ponto de vista do processo, está relacionada às reações de radiólise e hidrólise. A hidrólise ácida ocorre por quebra da ligação C-O formando butanol, dibutilfosfato (DBP), monobutil fosfato (MBP) e, eventualmente,  $H_3PO_4$ . A hidrólise alcalina envolve a quebra da ligação P-O que termina com a formação de sais alcalinos do DBP.

A presença de MBP e DBP no solvente dá origem a vários problemas: ambos formam complexos com  $UO_2^{2+}$ , Pu(VI) e Pu(IV), alguns produtos de fissão, especialmente Ru e Zr, com baixa solubilidade em soluções aquosas, contribuindo para a formação de emulsões e interferindo nos mecanismos de transferência. Portanto, antes de ser reciclado ao processo, o solvente deve ser regenerado e ajustado às condições desejadas.

O sistema mais comumente empregado para a purificação do TBP é o da lavagem com soluções aquosas de NaOH,  $Na_2CO_3$ ,  $HNO_3$ <sup>(12)</sup>. As soluções de NaOH e  $Na_2CO_3$  removem os produtos de degradação de TBP, formando sais solúveis nas fases aquosas, do tipo Na-DBP. Da mesma forma removem os produtos de fissão complexados pelos produtos da decomposição do TBP, reduzindo a atividade final.

Existem diversos métodos para determinação de TBP, como absorção no infra vermelho<sup>(7,10,11)</sup>, medidas de constantes dielétricas<sup>(8,9)</sup>, turbidimetria<sup>(5)</sup>, fotometria de chama<sup>(3)</sup> e gravidade específica<sup>(14)</sup>. Foram propostos também muitos métodos de determinação indireta. No método de decomposição<sup>(2)</sup>, por exemplo, o TBP é degradado até a obtenção de ácido fosfórico e determinado mediante as análises de fosfato por espectrofotometria ou volumetria.

Já, o método da saturação ácida<sup>(2,13)</sup> consiste em se equilibrar o solvente com uma solução de  $HNO_3$  e titular o ácido extraído com uma solução de NaOH. Como uma variante desse método, foi proposto também o método da saturação com urânio<sup>(1)</sup>.

Mais recentemente, tanto o TBP quanto os seus produtos de degradação são determinados pela técnica de cromatografia gasosa<sup>(4,6,15)</sup>. Por este método, o TBP e seus produtos de degradação são analisados após a transformação em compostos metilados voláteis.

Neste trabalho, apresenta-se um método simples e rápido para determinação direta de TBP, por densimetria de precisão visando o controle da concentração do solvente nos sistemas TBP-varsoi durante o processo de tratamento de urânio irradiado, em fase de implantação no Centro de Engenharia Química do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares.

## 2 – PRINCÍPIO DO MÉTODO

O método baseia-se na determinação da densidade de líquidos ou gases, pela medida eletrônica da variação da frequência natural ( $f$ ) ou período ( $T = 1/f$ ), de um oscilador de vidro, contendo um líquido ou gás. Esse oscilador é constituído por um tubo de vidro de curvatura côncava, conforme o arranjo estabelecido no densímetro marca PAAR. Na frequência do oscilador, influi apenas a fração do volume de líquido ou gás contido entre dois pontos fixos do oscilador. Desde que o volume seja definido no oscilador, há uma relação direta entre a densidade da amostra e a frequência do oscilador carregado.

A medida da frequência depende da temperatura de operação e da pressão atmosférica local.

Para o cálculo, pode-se considerar um sistema equivalente, representado por um corpo côncavo de massa  $M$ , suspenso por uma mola espiral constante  $C$ , de volume  $V$ , contendo uma amostra de densidade  $d$ . A frequência natural ( $f$ ) deste sistema será:

$$f = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{c}{dv + M}}$$

onde

$f$  = frequência

$d$  = densidade da amostra

$v$  = volume da mola

$c$  = constante da mola

$M$  = massa da mola

ou

$$T = 2\pi \sqrt{\frac{dv + M}{c}}$$

$$T^2 = A.d + B,$$

onde:

$$A = \frac{4.\pi^2.v}{c}$$

$$B = \frac{4.\pi^2.M}{c}$$

Para uma diferença de densidades entre duas amostras tem-se:

$$d_1 - d_2 = \frac{1}{A} (T_1^2 - T_2^2) \quad (1)$$

$A$  pode ser considerado como uma constante do equipamento e pode ser obtida mediante medidas de calibração de amostras de densidades conhecidas.

### 3 – PARTE EXPERIMENTAL

#### 3.1 – Equipamento

- densímetro de precisão modelo DMA 02C, marca PAAR com um termômetro de alta precisão, ultratermostato e uma impressora digital.

#### 3.2 – Reagentes

- fosfato de tri-n-butila p.a., MERCK.
- varsol, procedência: ESSO STANDARD DO BRASIL. Composição aproximada: 18% hidrocarbonetos aromáticos, 40% hidrocarbonetos naftênicos e 42% em parafínicos.
- Reagentes p.a.

#### 3.3 – Procedimento

Considerando-se o aparelho termostatizado, registra-se, inicialmente, o período correspondente ao ar. Em seguida, injeta-se água destilada, mantida a uma temperatura próxima à temperatura de operação, com auxílio de uma seringa hipodérmica. Necessita-se, aproximadamente, de um volume de 0,7 ml para o enchimento do tubo capilar. Aguarda-se o tempo necessário para que a amostra atinja a temperatura de equilíbrio, iniciando-se em seguida as medidas. Deve-se repetir as medidas até a obtenção de 3 valores iguais de período (T). Retira-se a água, lava-se a célula com álcool metílico ou etílico ou ainda solvente similar e, em seguida, injeta-se ar até secagem perfeita do capilar. A medida do período correspondente ao ar, deve ser efetuada após a introdução de cada amostra no capilar, para o controle da limpeza do mesmo. Injeta-se em seguida, a amostra a analisar (TBP-varsol), seguindo o procedimento descrito para água, e registra-se o período.

O cálculo da densidade é efetuado, segundo a relação:

$$d_{\text{amostra}} = \frac{T^2_{\text{amostra}} - T^2_{\text{H}_2\text{O}}}{A} + d_{\text{H}_2\text{O}} \quad (2)$$

onde:

$A$  = constante do equipamento

$T$  = nº de período

$d$  = densidade ( $\text{g/cm}^3$ )

## 4 – RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 4.1 – Determinação da Constante A

Fez-se a determinação da constante A, mediante a medida dos períodos de duas amostras de densidades conhecidas, isto é, ar e água, segundo o procedimento descrito. As leituras foram registradas à temperatura de 25°C e a pressão atmosférica local foi de 709 mm Hg.

Aplicando-se a fórmula 1, tem-se:

$$A = \frac{T_1^2 - T_2^2}{d_1 - d_2}$$

onde:

$$T_1 = \text{nº de períodos do ar} = 159,101$$

$$T_2 = \text{nº de períodos d'água} = 219,246$$

$$d_1 = \text{densidade de ar úmido} = 0,001105 \text{ g/cm}^3, \text{ obtido em função de temp. de } 25^\circ\text{C} \text{ e pressão atmosférica de } 709 \text{ mm Hg}$$

$$d_2 = \text{densidade da água} = 0,99707 \text{ g/cm}^3$$

Portanto,

$$A = 228,478 \times 10^{-15} \text{ cm}^3/\text{g}$$

### 4.2 – Determinação da Densidade da Mistura TBP-varsol v/v

Nas instalações piloto de purificação de urânio e de tório, bem como no laboratório de tratamento de urânio irradiado, do Centro de Engenharia Química, utiliza-se o TBP diluído em varsol como solvente orgânico. Levando-se em conta os intervalos de concentração de TBP utilizados nesses processos, prepararam-se, cuidadosamente, diversas misturas TBP-varsol, com concentrações variadas em TBP entre 5 a 50%.

Registraram-se os períodos correspondentes a cada uma das soluções, segundo o procedimento já descrito e, calcularam-se as densidades em função da densidade da água, aplicando-se a relação (2),

$$d_{\text{amostra}} = \frac{T_{\text{amostra}}^2 - T_{\text{H}_2\text{O}}^2}{A} + d_{\text{H}_2\text{O}}$$

onde:

$$T_{\text{água}} = 219,246, \text{ para água destilada}$$

$$d_{\text{água}} = 0,99707 \text{ g/cm}^3$$

Os resultados encontram-se na Tabela I. A concentração de TBP na mistura TBP-varsol pode ser obtida mediante a curva de Calibração (densidade x TBP %-varsol v/v) da Figura 1.

**Tabela I**  
Valores Numéricos de Períodos e Densidades das Misturas TBP-Varsol V/V

TBP %-Varsol V/V	T <sub>amostra</sub>	T <sup>2</sup> <sub>amostra</sub>	Densidade (g/cm <sup>3</sup> )
varsol 100%	206800	427662 x 10 <sup>5</sup>	0,7650
5	207336	429882 x 10 <sup>5</sup>	0,7747
10	207914	432283 x 10 <sup>5</sup>	0,7852
20	209032	436943 x 10 <sup>5</sup>	0,8066
25	209605	439342 x 10 <sup>5</sup>	0,8161
30	210134	441562 x 10 <sup>5</sup>	0,8259
35	210702	443953 x 10 <sup>5</sup>	0,8363
40	211248	446257 x 10 <sup>5</sup>	0,8464
45	211801	448596 x 10 <sup>5</sup>	0,8566
50	212358	450959 x 10 <sup>5</sup>	0,8670
TBP 100%	217938	474969 x 10 <sup>5</sup>	0,9722

#### 4.3 – Influência da saturação do solvente em HNO<sub>3</sub>

Considerando-se que as fases orgânicas utilizadas no processo, normalmente, são pré-equilibradas com ácido nítrico verificou-se o desvio introduzido na curva de calibração, quando da saturação do solvente. As amostras foram preparadas por contacto das fases orgânicas com solução de ácido nítrico 3 M em relação volumétrica unitária. Este tratamento é realizado nas soluções de processo de modo a evitar a competição HNO<sub>3</sub>/actínídeo pelos radicais livres de TBP, responsáveis pela extração preferencial do urânio. Assim, ao se equilibrar a solução orgânica, a extração será devida, unicamente, à molécula tipo MO<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> ou M(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>.

Na Tabela II encontram-se os dados relativos a estes experimentos, observando-se na Figura 2 a curva de calibração. Nota-se por esta curva, que ao se equilibrar o solvente com HNO<sub>3</sub>, este é extraído pelo TBP, formando molécula solvatada do tipo HNO<sub>3</sub>.TBP e variando, portanto, a densidade do solvente.

#### 4.4 – Solvente de Reciclagem

O TBP após a sua utilização é recuperado e reciclado ao processo. Faz-se esse tratamento, normalmente, com lavagens sucessivas com soluções de carbonato de sódio e soluções diluídas de hidróxido de sódio, a fim de reverter totalmente os produtos de degradação do solvente, bem como actínídeos residuais e no caso de processamento de material irradiado, alguns produtos de fissão residuais.

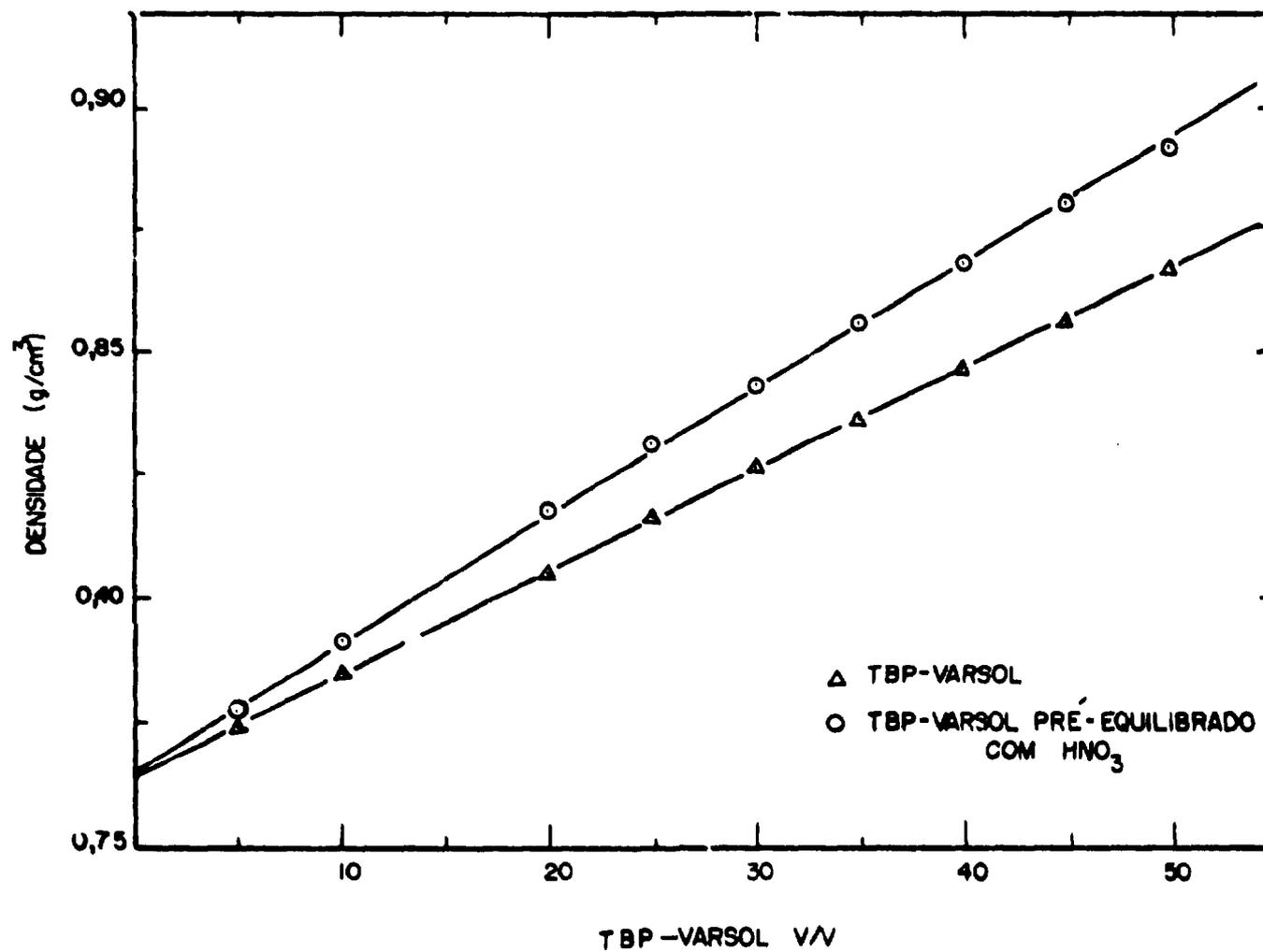


Figura 1 - Curva de calibração para determinação da concentração de TBP na mistura TBP-varsol por medida da densidade. Temperatura de operação = 25°C; pressão atmosférica = 700 mm Hg;  $A = 228478 \times 10^6$ .

**Tabela II**  
**Valores Numéricos de Períodos e Densidades das Misturas**  
**TBP-Varsol V/V Pré-Equilibradas com HNO<sub>3</sub>**

TBP %-Varsol (V/V) Pré-Equilibrado	T <sub>amostra</sub>	T <sub>amostra</sub> <sup>2</sup>	Densidade (g/cm <sup>3</sup> )
varsol 100%	206808	427686 x 10 <sup>5</sup>	0,7652
5	207513	430616 x 10 <sup>5</sup>	0,7779
10	208266	433747 x 10 <sup>5</sup>	0,7916
20	209701	439745 x 10 <sup>5</sup>	0,8179
25	210417	442753 x 10 <sup>5</sup>	0,8311
30	211079	445543 x 10 <sup>5</sup>	0,8433
35	211765	448444 x 10 <sup>5</sup>	0,8559
40	212448	451341 x 10 <sup>5</sup>	0,8686
45	213084	454047 x 10 <sup>5</sup>	0,8804
50	213729	456800 x 10 <sup>5</sup>	0,8925
TBP 100%	219793	474969 x 10 <sup>5</sup>	1,0077

O solvente, assim regenerado, é reajustado às condições desejadas, retornando ao processo.

Levando-se em consideração esse fator, prepararam-se misturas de TBP-varsol, submetendo-as ao mesmo tipo de tratamento do solvente de reciclagem e realizaram-se as medidas, segundo o procedimento descrito. Verifica-se pelos dados da Tabela III que as densidades obtidas são correspondentes àquelas obtidas para TBP-varsol, sem qualquer tratamento, podendo-se utilizar a mesma curva de calibração (Figura 1), para determinação da concentração do TBP.

**Tabela III**  
**Valores Numéricos de Período e Densidade das Misturas TBP-Varsol V/V de Reciclagem**

TBP %-Varsol (V/V) para Reciclagem	T <sub>amostra</sub>	T <sub>amostra</sub> <sup>2</sup>	Densidade (g/cm <sup>3</sup> )
10	207950	432432 x 10 <sup>5</sup>	0,7856
20	209043	436989 x 10 <sup>5</sup>	0,8056
30	210197	441827 x 10 <sup>5</sup>	0,8268
40	211327	446591 x 10 <sup>5</sup>	0,8477

## 5 - CONCLUSÃO

O método da densimetria para determinação direta de TBP, no sistema TBP-varsol, é simples, rápido e preciso, sendo, normalmente, utilizado no controle do processo de tratamento de urânio irradiado do CEQ/IPEN.

## ABSTRACT

The use of tributyl phosphate (TBP) as <sup>an</sup> extractant in the chemical processing of irradiated nuclear fuels has led to the need of knowing the TBP content in the TBP/diluent mixture in the feed and recycle solvents.

This paper presents <sup>A</sup> direct TBP determination by digital density measurements. <sup>is presented</sup> The method is based on the variation of the natural frequency of a hollow oscillator when filled with a solvent. For this purpose ~~was used~~ a digital densimeter DMA 02C, from PAAR. <sup>was used</sup> There is a simple relationship between the density of the sample and the frequency of the filled oscillator.

The TBP density is obtained from the following calculation:

$$d_{\text{sample}} = \frac{T_{\text{sample}}^2 - T_{\text{H}_2\text{O}}^2}{A} + d_{\text{H}_2\text{O}}$$

where:

A = apparatus constant, it is obtained from two calibration measurements of samples of known density.

T = period.

d = density.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS\*

1. ALLEN, R. J. & DESESA, M. A. *Determination of tributyl phosphate*. Winchester, Mass., National Lead Company, Nov 1956. (WIN-52)
2. ALLEN, R. J. & DESESA, M. A. New and improved analysis for tri-n-butyl phosphate. *Nucleonics*, New York, 15(10):88-98, 1957
3. BRITTE, D. W. *The flame photometric determination of tributyl phosphate*. Richland, Wash., Hanford Atomic Products Operation, 1954. (HW-34141)
4. BRODDA, B. G. & MERZ, E. Z. *Analyt. Chem.*, 273:113-16, 1975. Apud STIEGLITZ, L.; BECKER, R.; BAUTZ, H.; WUNSCHER, A. *Die routineanalytische Bestimmung von Di- und Tributylphosphat in Purex-Prozesslösungen*. Karlsruhe, Kernforschungszentrum, mar. 1978. (KFK-2813).
5. EWING, R. A.; KIEHL JR, S. J.; BEARSE, A. E. (BMI-909). Apud ALLEN, R. J. & DESESA, M. A. New and improved analysis for tri-n-butyl phosphate. *Nucleonics*, 15(10):88-98, 1957.
6. HARDY, C. J. Analysis of alkylesters of phosphoric acid by gas chromatography. *J. Chromatogr.*, 13:372-6, 1964.
7. HEALY JR., W. C. *Statistical evaluation of calibration data infrared method for determination of % TBP*. Richland, Wash., Hanford Atomic Products Operation, 1950. (HW-17521)
8. HUBBAR, H. M. *Dielectric determination of tributyl phosphate in Kerosene*. Aiken, S. C., Savannah River Lab., 1954. (DP-75)i,

(\* ) As referências bibliográficas relativas a documentos localizados pelo IPEN foram revistas e enquadradas na NB-86 da Associação Brasileira de Normas Técnicas.

9. KELLY, M. T.; THOMSON, P. F.; HORTON, A. D.; HORTON, J. L. *Estimation of tributyl-phosphate (TBP) in mixture of TBP-versol*. Oak Ridge, Oak Ridge National Lab., 1956. (ORNL-599).
10. MOORE, R. H. *The determination of tributyl phosphate in deodorized shell base with the infrared spectrometer*. Richland, Wash., Hanford Atomic Products Operation, 1950. (HW-17175)
11. MOORE, R. H. & BRITTE, D. W. *An infrared absorption method for TBP after extraction from aqueous phase*. Richland, Wash., Hanford Works, 1951. (HW-22090)
12. NAYLOR, A. *TBP extraction systems; TBP and diluent degradation*. Seascale, U. K., UKAEA, ser. 1957. p. 120-42. (KR-126)
13. OAK RIDGE NATIONAL LABORATORY. *Master analytical manual. Method no 9012206*. Oak Ridge, Technical Information Service. (TID-7015).
14. SIMMONS, J. W. (FMPC-69) Apud ALLEN, R. J. & DESESA, M. A. New improved analysis for tri-n-butyl phosphate. *Nucleonics*, 15(10):88-98, 1957.
15. STIEGLITZ, L.; BECKER, R.; BAUTZ, H.; WUNSCHEL, A. *Die routineanalytische Bestimmung von Di-und-Tributyl phosphate in Purex-Prozesslösungen*. Karlsruhe, Kernforschungszentrum, mar. 1978. (KFK-2613)

**INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES**  
Caixa Postal, 11 049 – Pinheiros  
CEP 05508  
01000 – São Paulo – SP

Telefone: 211-6011  
Endereço Telegráfico – IPENUCLEAR  
Telex – (011) 23592 - IPEN - BR