

**RESOLUÇÃO DA MISTURA TBP-H₂MBP-HDBP-H₃PO₄. APLICAÇÃO AOS SISTEMAS
UO₂(NO₃)₂-TBP, Th(NO₃)₄-TBP E ZrO(NO₃)₂-TBP**

Maria Aparecida Faustino Pires e Alcídio Abrão

**PUBLICAÇÃO IPEN 19
IPEN - Pub - 19**

ABRIL/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 Rios
Dr. Samuel Angarita Ferreira da Silva

SUPERINTENDENTE

Hernani Augusto Lopes de Amorim

**RESOLUÇÃO DA MISTURA TBP-H₂MBP-HDBP-H₃PO₄. APLICAÇÃO AOS SISTEMAS
UO₂(NO₃)₂-TBP, Th(NO₃)₄-TBP E ZrO(NO₃)₂-TBP**

Maria Aparecida Faustino Pires e Alcídio Abrão

**CENTRO DE ENGENHARIA QUÍMICA
ÁREA DE URÂNIO E TÓRIO**

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

Série PUBLICAÇÃO IPEN

INIS Categories and Descriptors

B 16

DBP: Organic phosphorus compounds

BUTYL PHOSPHATES: Organic phosphorus compounds

TBP: Butyl phosphate

SEPARATION PROCESSES: Ion exchange chromatography

TBP: Decomposition

DECOMPOSITION: TBP

TBP: Analysis

ANALYSIS: TBP

CEQ - AUT - 80

Recebido em Dezembro de 1980.

Aprovado para publicação em Janeiro de 1981.

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

RESOLUÇÃO DA MISTURA TBP-H₂MBP-HDBP-H₃PO₄. APLICAÇÃO AOS SISTEMAS UO₂(NO₃)₂-TBP, Th(NO₃)₄-TBP E ZrO(NO₃)₂-TBP*

Maria Aparecida Faustino Pires e Alcídio Abrão

RESUMO

Estudaram-se sistematicamente vários esquemas de separação dos ácidos di-n-butil fosfórico (HDBP), mono-butil fosfórico (H₂MBP) e H₃PO₄, produtos de degradação hidrolítica e radiolítica do fosfato de tri-n-butila (TBP).

Para a resolução da mistura HDBP, H₂MBP e H₃PO₄ em TBP-diluinte, ou TBP-diluinte-nitrato de metais pesados (U-VI, Th-IV e Zr-IV), procurou-se aplicar as técnicas de cromatografia de troca iônica, cromatografia de íons e separação em coluna de alumina ativada. Para a identificação, determinação e acompanhamento da resolução analítica dos vários sistemas usados aplicaram-se as técnicas de medida de índice de refração, condutividade elétrica, espectrofotometria de absorção molecular e cromatografia a gás.

Estudou-se, com especial ênfase, a separação em coluna de alumina, fixando-se e eluindo-se, seletivamente, o ácido HDBP de misturas TBP/varsol - nitrato de urânio e fizeram-se adaptações deste procedimento para as amostras provenientes da Usina Piloto de Purificação de Urânio do Centro de Engenharia Química do IPEN.

1 - II. INTRODUÇÃO

Razoavelmente estável aos ácidos e hidróxidos e resistente às radiações ionizantes, o fosfato de tri-n-butila (TBP) é, atualmente, o extratante mais utilizado na tecnologia do urânio, tório e zircônio, quer na purificação a partir de seus concentrados, quer no reaproveitamento dos metais pesados no retratamento do combustível irradiado.

O uso preferencial do TBP está relacionado com as suas propriedades extrativas. Primeiro, o TBP é muito estável à oxidação, podendo-se trabalhar com altas concentrações de ácido nítrico sem que ocorra uma decomposição apreciável e segundo, o TBP apresenta alta seletividade pelo urânio em relação a muitos metais e aos produtos de fissão, em presença de ácido nítrico^(7,8).

É bem conhecido⁽¹⁷⁾ que misturas de TBP e solventes orgânicos (diluentes) são eficientes para a extração de urânio, formando um complexo com a molécula de nitrato de urânio, UO₂(NO₃)₂.2TBP, em meio nítrico. A extração com TBP é hoje uma técnica especialmente eficiente para separar U(VI) de metais alcalinos, alcalino-terrosos, Ce(IV), Y, terras raras, Zr, Hf, Th, Fe(III), Sc(III), Te(III), Au(III), Ru(IV), Pa(IV), Pu(IV), Np(IV e VI) e Am(VI). Na prática, outros elementos podem ser separados, considerando-se a escolha dos diluentes para o TBP, o uso de agentes salificadores, ou o ajuste da concentração do ácido nítrico.

Dado que o TBP tem uma alta capacidade extratora para urânio, alcança-se uma extração completa do nitrato de urânio na fase orgânica. Porém, esta mesma facilidade com que o urânio é extraído, constitui uma dificuldade para a sua reversão, requerendo sucessivos contatos com o agente de reversão (água, HNO₃ diluído). Na prática, apenas o ácido fosfórico é capaz de remover, num só estágio, o urânio da fase orgânica TBP-diluinte.

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

Devido a suas propriedades físicas⁽¹²⁾ o TBP não possui condições adequadas para ser aplicado em processos contínuos de extração líquido-líquido, sem antes ser diluído em solventes praticamente "inertes". Sua alta viscosidade é o segundo fator que pode ser visto como uma desvantagem, a qual exige o uso de agentes diluentes, geralmente hidrocarbonetos alifáticos (C₁₀-C₁₃) como n-dodcano, querosene⁽⁴⁾, ou ciclohexano e tetracloreto de carbono.

Um terceiro fator adverso é a decomposição hidrolítica e radiolítica do TBP e seus diluentes^(1,7,15), pois, embora satisfatoriamente estável, ele, como outros ésteres fosfatados, durante os processos de extração, é submetido a uma severa ação química e radiolítica do meio.

Apesar destes fatores vistos como adversos, TBP é ainda o agente extratante que oferece maior resistência ao efeito da concentração dos ácidos e das radiações. Por esta razão, é o agente extratante mais usado na tecnologia do retratamento do elemento combustível, na purificação de urânio, de zircônio e de tório, bem como na determinação de urânio em materiais nucleares especiais, como as ligas do tipo "fissium", cuja composição inclui Mo, Ru, Th e Pd.

Entre os produtos de degradação do TBP, aparecem, em ordem decrescente de seus rendimentos, os ácidos di-n-butil-fosfórico (HDBP), mono-butil-fosfórico (H₂MBP) e orto-fosfórico. Durante os processos de extração, o único produto de degradação formado em quantidades apreciáveis (10⁻⁵ - 10⁻⁴ M) é o HDBP, que causa o maior efeito adverso durante a extração^(4,15), pois:

- a) forma complexos muito estáveis com o urânio e plutônio, os quais não são completamente revertidos da fase TBP-diluyente para a fase aquosa, interferindo na capacidade de extração;
- b) forma complexos estáveis com alguns produtos de fissão, afetando a eficiência do processo de retratamento do combustível nuclear e a recuperação do urânio;
- c) forma emulsões e precipitados com o zircônio, os quais prejudicam o funcionamento do equipamento de extração contínua.

Com a presença dos produtos de degradação do TBP na fase orgânica, é necessário que o extratante TBP-diluyente seja regenerado. Geralmente utiliza-se solução aquosa de carbonato de sódio, para eliminar os produtos de degradação^(8,15).

Sendo indesejável o acúmulo dos produtos de degradação do TBP na fase orgânica, torna-se mandatório um controle analítico para a determinação destes produtos, principalmente o HDBP, nas várias situações práticas de uso do TBP, especialmente na presença de urânio, tório e zircônio.

2 - USO DE TBP NAS USINAS PILOTO (U, Th, Zr) DO IPEN

Fosfato de tri-n-butila é extensivamente usado nas unidades piloto e nos laboratórios do Centro de Engenharia Química (CEQ) do IPEN. Na unidade piloto de purificação de urânio, faz-se a extração do nitrato de urânio com 35%-TBP-varsol (nome comercial de um tipo de querosene produzido no País). Na unidade piloto de purificação de tório, faz-se a extração do nitrato de tório com 45%-TBP-varsol. Estas são as duas unidades que utilizam o maior inventário em TBP. Em menor escala, TBP é usado na unidade de purificação de nitrato de zirconilo, com o duplo objetivo de obter zircônio nuclearmente puro e separá-lo do háfnio que o acompanha. Para a extração de zircônio, usa-se a mistura 60%-TBP-diluyente.

Na unidade de purificação de urânio no IPEN, após a extração do nitrato de urânio e sua reversão para a fase aquosa, o TBP-varsol é tratado com Na₂CO₃ 2 M para remover os produtos de degradação. A solução aquosa de carbonato de sódio proveniente deste tratamento tem ainda pequena

concentração de urânio na forma de tricarbonato de uranilo (solúvel) e algum zircônio que havia sido extraído pelo TBP e ficou retido após a reversão do urânio, uma vez que os complexos de zircônio com HDBP são muito estáveis.

O tratamento da mistura TBP-dilúente nas unidades de purificação de tório e zircônio é semelhante ao da usina de purificação de urânio, isto é, ela é tratada com uma solução de carbonato de sódio.

A quantidade de H_2MBP e HDBP no TBP depende, naturalmente, do grau de hidrólise e radiólise durante a extração. A degradação produzida no TBP e dilúentes nos casos de extrações de urânio, tório e zircônio é diferente, dependendo das condições de extração.

3 – SEPARAÇÃO E DETERMINAÇÃO DE HDBP E H_2MBP

Vários métodos são descritos na literatura para a resolução do sistema TBP-HDBP- H_2MBP .

Burger⁽⁴⁾ sugeriu dois métodos analíticos para a determinação de HDBP e H_2MBP : 1º) Na ausência de outros ácidos, estes produtos podem ser determinados por titulação potenciométrica direta com uma base; 2º) Em misturas complexas, pode-se efetuar a complexação do HDBP com o íon uranilo e a subsequente reversão do urânio da fase orgânica como medida da concentração de HDBP. Entretanto, a extração do urânio é uma função tanto da quantidade de TBP quanto de urânio e o método não é facilmente adaptado às amostras contendo quantidades variadas desses componentes.

Ewing e colaboradores⁽⁶⁾ extraíram HDBP de misturas TBP-querosene com solução aquosa de carbonato de sódio 1% e determinaram o fosfato inorgânico, depois da hidrólise ácida do HDBP, por colorimetria. O método não é aplicável a pequena quantidade de HDBP devido à coextração de quantidade mínima de TBP.

Apelbalt e Azouloy⁽¹¹⁾ determinaram H_2MBP e HDBP em TBP ou em mistura com hidrocarbonetos utilizando-se de dois equilíbrios independentes: o primeiro com $ZrO(NO_3)_2$ e o segundo com $Zr(SO_4)_2$. Somente o $Zr(SO_4)_2$ é extraído pelo H_2MBP e o $ZrO(NO_3)_2$ pelos dois ésteres. O zircônio remanescente na fase aquosa é determinado por titulação complexométrica com EDTA. A concentração de HDBP é determinada pela diferença das quantidades de zircônio extraído.

Hardy e Scargill⁽¹¹⁾ estudaram a separação dos ácidos mono- e di-n-butil fosfóricos a partir de uma mistura comercial, utilizando-se da extração com solventes para a separação dos ácidos e da cromatografia de papel para sua determinação.

Mais tarde, desenvolveu-se um processo quantitativo para a determinação desses componentes utilizando-se da análise de ativação por nêutrons, aplicada à cromatografia de papel.

Wade e Yamamura⁽¹⁹⁾ estudaram a adsorção do HDBP, no sistema TBP-dilúente, em uma coluna de alumina ácida, seguida por eluição e determinação espectrofotométrica do fósforo inorgânico contido no HDBP eluído.

Hardy⁽¹⁰⁾ desenvolveu um método que tornou possível o uso da cromatografia de fase gasosa na determinação dos ácidos alquil-fosfóricos. O método consiste na transformação prévia destes compostos nos ésteres metílicos correspondentes, por reação com diazometano. Após a publicação do trabalho de Hardy vários outros pesquisadores fizeram uso do diazometano para a mesma finalidade.

Brignocchi e colaboradores⁽³⁾, baseados no trabalho de Hardy, desenvolveram um método quantitativo de análise por cromatografia gasosa, para a determinação de H_2MBP e HDBP em amostras de TBP-dilúente.

Recentemente, devido aos danos e perigo potencial causado pelo diazometano, foram investigadas outras alternativas de análise. Mac-Dougall⁽¹⁴⁾ estudou a análise por cromatografia gasosa dos ésteres metílicos correspondentes, pela reação com o reagente dimetilformamida-dimetil-acetal. O limite de detecção alcançado foi somente de 1×10^{-3} M.

Uma técnica mais recente desenvolvida por Small, Stevens e Bauman⁽¹⁸⁾, a cromatografia de íon (ion chromatography), foi aplicada por Lash e Hill⁽¹³⁾ na separação dos ácidos HDBP, H₂MBP e H₃PO₄ em solução TBP querosene utilizada em reprocessamento. Esta técnica utiliza a cromatografia líquida em combinação com a eluição em resinas iônicas e a medida da condutividade elétrica como meio de detecção. A coluna cromatográfica é empacotada com leito de poliestireno ativo e de baixa capacidade de superfície. Esta coluna é seguida por uma coluna supressora de alta capacidade de troca que remove o excesso de base do eluente e permite a medida dos íons de interesse por condutividade elétrica⁽¹⁸⁾. Aplicando essa técnica Lash e Hill⁽¹³⁾ atingiram um limite de detecção do HDBP de $7,1 \times 10^{-6}$.

Neste trabalho, para a resolução da mistura HDBP, H₂MBP e H₃PO₄ em TBP-diluente ou TBP-diluente-nitrato de urânio, tório ou zirconio, provenientes das várias usinas piloto do CEQ procurou-se avaliar as várias técnicas de separação e determinação.

4 – EXPERIMENTAL

4.1 – Equipamentos

Utilizou-se na realização deste trabalho um espectrofotômetro da HITACHI PERKIN-ELMER, modelo 139, um pHmetro METHROM, um condutímetro METHROM A. G. HERISON, Schweiz E382, um contador GEIGER-MÜLLER, modelo 8166, série 8160 da NUCLEAR CHICAGO CORP., um cromatógrafo da HEWLETT PACKARD, modelo 5711A.

4.2 – Reagentes

Utilizou-se no trabalho experimental: óxido de alumínio neutro para cromatografia da MERCK (art. 1097); tri-n-butil fosfato purificado, da FISHER SCIENTIFIC COMPANY; di-n-butil fosfato pract., do KOCH-LIGHT-LABORATORIES LTD.; varsol, da ESSO STANDARD DO BRASIL; resina catiônica forte e resina aniônica forte; polímeros macroporosos (XAD-4, XAD-7) e solução de Na₂HPO₄ contendo fósforo marcado (P-32) fornecida pelo CPMR-IPEN.

4.3 – Métodos Analíticos

A pureza e a determinação da concentração do HDBP pract., usado como padrão foram determinadas por titulação potenciométrica. Um ml de HDBP pract. diluído em 20 ml de acetona foi titulado com NaOH 0,5 N, obtendo-se uma concentração de 933,5 g/l em HDBP.

A determinação de fósforo nas análises foi feita por espectrofotometria de absorção molecular. A análise baseia-se na formação do complexo fosfomolibdico. Adiciona-se molibdato de amônio a uma solução ácida contendo o íon fosfato e faz-se a sua extração com uma mistura orgânica constituída de duas partes de álcool amílico e uma parte de acetato de butila. Reduz-se o complexo com cloreto estanoso na própria fase orgânica, procedendo-se à determinação num comprimento de onda de 660 nm. Este procedimento foi usado após a decomposição oxidativa das espécies TBP, H₂MBP e HDBP.

Utilizou-se a determinação condutimétrica para acompanhar a eluição dos íons. As alíquotas recolhidas da coluna de separação são diluídas em bequer de vidro, a 25 ml com água ou etanol,

dependendo do sistema e determinadas por condutimetria.

Para a determinação de HDBP por cromatografia a gás torna-se impenhosa a separação total do urânio. Fez-se esta separação adaptando-se o método de Barreta⁽²⁾. Num funil de separação colocam-se 5 ml da amostra TBP-varsol-nitrato de urânio e agita-se com 2 x 5 ml de Na₂CO₃ M. Reunem-se as fases aquosas às quais adiciona-se ácido nítrico até levemente ácido. Extrai-se esta fase aquosa com 10 ml de CCl₄. Ao tetracloreto juntam-se 10 µl de pentaceno (padrão interno). Desta fase orgânica retira-se uma alíquota de 1 ou 2 ml para a metilação do ácido dibutil-fosfórico com diazometano e sua determinação.

4.4 – Índice de Refração e Condutimetria para Acompanhamento dos Procedimentos de Separação das Espécies TBP, H₂MBP E HDBP

Procurou-se usar as medidas do índice de refração e condutimetria como técnicas rápidas para seguir a evolução das várias espécies efluentes da coluna de separação.

Embora a medida dos índices de refração (n_D) fosse bastante rápida e precisa, os primeiros ensaios exploratórios revelaram que não é prática no caso de amostras da unidade de purificação de urânio. Os valores teóricos dos n_D , a 25°C, do H₂MBP (1,4199) e HDBP (1,4256) são muito próximos dos valores do próprio TBP comercial (1,4215), TBP purificado (1,4179) e mesmo do varsol original (1,4266) usado como diluente. Como o varsol contém, infelizmente, uma elevada taxa (18%)⁽⁸⁾ de compostos aromáticos, durante o trabalho de purificação, na presença de ácido nítrico, vão surgindo nitrocompostos, com alteração nítida da composição e aspecto (cor) da mistura extratante. Por esta razão, as medidas dos índices de refração, nas condições reais do trabalho, ficaram prejudicadas, não sendo recomendadas como seguras.

As medidas condutimétricas são rápidas, fáceis e acessíveis, podendo ser usadas convenientemente para o acompanhamento da evolução de um cromatograma ou separação pela técnica em coluna. Neste trabalho, demonstrou-se que é possível medir, por condutimetria, HDBP em concentrações a partir de 0,1 mg/ml, diluído em etanol. O ácido monobutilfosfórico, H₂MBP, também conduz, porém, por falta de padrões não foram feitas as medidas. O próprio TBP, mesmo purificado por tratamento com NaOH e sucessivas lavagens com água e diluído em etanol é muito pouco condutor. A medida condutimétrica é de grande valor quando é nítida a separação das três espécies (TBP, H₂MBP e HDBP) na coluna.

4.5 – Métodos de Separação de HDBP-H₂MBP-TBP

4.5.1 – Adsorção de TBP-HDBP em Resina Catiônica Saturada com U(VI)

Procurou-se resolver a mistura TBP-HDBP tentando cromatografar os dois ésteres numa coluna de resina catiônica forte saturada com o íon UO₂⁺⁺. Para isso, a resina na forma hidrogeniônica foi saturada com solução de nitrato de urânio, lavada com água até eliminação completa do excesso de UO₂(NO₃)₂, seguindo-se a lavagem por medida condutimétrica.

Em seguida, percolou-se (coluna de $\phi = 0,8$ cm e 5 ml de resina) a mistura padrão HDBP-TBP-varsol diretamente, não tendo sido necessário eliminar a água da coluna por lavagem com etanol ou acetona. O experimento mostrou que TBP fica totalmente retido na resina, enquanto o HDBP o é apenas parcialmente. Fez-se a eluição com etanol, observando-se que o HDBP é totalmente eluído, o mesmo acontecendo com o TBP, porém este apresentou pronunciado efeito de cauda.

Assim, embora ficasse demonstrada a possibilidade de associação dos ésteres com o íon UO₂⁺⁺ fixado na resina, a mistura não foi resolvida satisfatoriamente.

4.5.2 – Cromatografia de Iões

Cromatografia de íons (ion chromatography)⁽¹⁸⁾ é uma técnica recente baseada na cromatografia de troca iônica e que usa a medida condutimétrica como detecção. Esta técnica se aplica tanto para a separação e determinação de íons inorgânicos como também para íons orgânicos. A técnica é altamente sensível e rápida, sendo aplicada para microquantidades. Nesta técnica usam-se, geralmente, duas colunas. A primeira é a coluna cromatográfica, na qual resolve-se a mistura, separando-se os íons. Em seguida, o efluído é percolado na segunda coluna, dita supressora, contendo resina catiônica forte na forma hidrogeniônica, cuja finalidade é permitir que o efluente saia na forma de ácido livre, o qual é medido condutimetricamente.

Embora não dispondo de equipamento especial para a cromatografia de íons, procurou-se aplicar a mesma técnica montando as colunas e fazendo-se as medidas com a ponte condutimétrica disponível. Naturalmente, nestas condições, os volumes usados foram consideravelmente maiores.

A coluna cromatográfica (2,5 ml Al_2O_3 ácida ou 5 ml de resina aniônica forte, Dowex I-X10, em tubo de vidro de 0,8 cm de diâmetro interno) foi previamente tratada com NH_4OH 1 M, água e $HClO_4$ 1 M ou HCl 1 M, lavada em seguida com água e etanol, até condutância constante. A coluna supressora (1 cm de diâmetro interno, 12 ml de Dowex 50 W, forma H) foi tratada com HCl 1 M e lavada com água até condutância constante.

Percolada a amostra na primeira coluna (TBP purificado-varsol, 2 ml de HDBP-varsol com 32 mg de P por litro, TBP-varsol-nitrato de urânio, TBP-HDBP-varsol), lavou-se o leito com acetona, para a completa eliminação do TBP e do varsol, lavando-se em seguida com água. Conectou-se a coluna de separação sobre a coluna supressora e fez-se a eluição do HDBP com solução alcalina (como eluentes foram experimentados: NH_4OH 1 M, NH_4OH 0,5 M, mistura $NaHCO_3$ 0,003 M, Na_2CO_3 0,0024 M). Coletou-se o efluído em frações de 3 ou 5 ml, as quais eram diluídas a 25 ml com água ou etanol, sendo logo medidas condutimetricamente.

Os experimentos mostraram que é possível separar HDBP do TBP e diluente, bem como separar HDBP do TBP, diluente e nitrato de urânio. Porém, a eluição do HDBP, acompanhada pelas medidas condutimétricas foram prejudicadas pela presença inevitável de outros íons, os quais geravam ácidos livres na coluna supressora. Exemplo desta situação é a eluição do íon ClO_4^- retido na coluna de Al_2O_3 e parcialmente eluído, gerando $HClO_4$ na coluna supressora e saindo junto com o HDBP, sem resolução. Buscou-se, então, o uso de polímeros orgânicos para a resolução das mencionadas misturas.

4.5.3 – Cromatografia em Polímeros Macroporosos

Estudou-se inicialmente o comportamento do éster HDBP e da mistura TBP-varsol em colunas contendo polímeros macroporosos XAD-4 e XAD-7 (ambos fabricados pela ROHM & HAAS) em meio aquoso e em etanol. A resolução dos sistemas também foi seguida pelas medidas condutimétricas. Verificou-se que o TBP é bem retido no polímero quando o meio é aquoso, podendo ser totalmente eluído com etanol. Compostos inorgânicos, especialmente HNO_3 e $UO_2(NO_3)_2$, são totalmente eliminados da coluna por lavagem com água, o que poderá ser aproveitado com vantagens.

Com estes polímeros, o HDBP apresentou um comportamento que não se presta para a resolução do problema como proposto, visto que é parcialmente eluído do polímero com água e totalmente eluído com etanol. Estes estudos poderão ser retomados com colunas bem mais longas ou então com o uso de outros polímeros.

4.5.4 – Cromatografia em Coluna de Alumina

Usando-se como ponto de partida o trabalho de Wade e Yamamura⁽¹⁹⁾, procurou-se fazer a

resolução do sistema $H_2MBP-HDBP-TBP$ -dilúente. É bem conhecido que em meio ácido a alumina se comporta como um trocador aniônico. TBP, como éster neutro, não é retido na alumina, enquanto H_2MBP e $HDBP$, bem como PO_4^{3-} o são. Desta mistura, o $HDBP$ é o componente de maior interesse podendo ser eluído seletivamente da alumina, enquanto fosfato inorgânico continua retido^(9,16). A alumina deve ser tratada primeiro com ácido perclórico para transformá-la na forma aniótrópica ClO_4^- , lavando-se em seguida com acetona para a eliminação da água, uma vez que os ésteres livres e o dilúente do TBP (varsol) são imiscíveis em água. Alternativamente o $HDBP$ pode ser revertido da mistura orgânica TBP-dilúente com solução diluída de $NaOH$ acidificado e percolado na coluna, sendo, finalmente, $HDBP$ eluído com NH_4OH .

A análise dos ésteres foi feita espectrofotometricamente após a decomposição por oxidação com $HClO_4$ e determinação do ácido fosfórico resultante.

Condiçãoou-se a alumina (7,5 ml) numa coluna de vidro (0,8 cm de diâmetro interno, altura 9 cm) com o tratamento seqüencial: (10 ml de cada) NH_4OH M, água, $HClO_4$ M e acetona. Fizeram-se os experimentos usando misturas $HDBP-TBP$ -varsol bem como material revetido destas misturas com solução de $NaOH$ 0,02 M.

Percolada a mistura, a coluna é lavada com 50 ml de acetona seguida de 10 ml de água, com o que são eliminados TBP e varsol. Em seguida $HDBP$ é eluído com 12 ml de NH_4OH M.

Ensaio feitos com alumina previamente tratada com HNO_3 M mostraram que quando se percolam misturas $HDBP$ -varsol, TBP -varsol e $TBP-H_2MBP$ -varsol, TBP tende a ficar retido na coluna, juntamente com $HDBP$, porém, parte deste é eliminado da coluna, tomando sua retenção incompleta. Assim, torna-se necessário o condicionamento da coluna de Al_2O_3 com $HClO_4$.

Estudou-se o comportamento de fixação e eluição do íon PO_4^{3-} em alumina usando-se Na_2PO_4 marcado com ^{32}P .

Visando, portanto, a determinação de $HDBP$ oriundo da degradação de TBP 35% diluído em varsol usado na unidade de purificação de urânio do CEQ, todos os parâmetros envolvidos nesta análise foram revistos e estudados cuidadosamente. Assim, estudou-se a retenção e eluição do $HDBP$, a eliminação de TBP intersticial, a fixação e eluição de fosfato e a forma de condicionamento da própria alumina. Sabendo-se, da literatura, que a degradação a H_2MBP é muito pequena, procurou-se apenas a determinação do $HDBP$.

Para comparação com uma outra técnica analítica recomendada para esta determinação, as mesmas amostras (TBP-varsol da usina piloto de purificação de urânio) foram analisadas por cromatografia em alumina e submetidas à análise por cromatografia a gás.

5 – RESULTADOS

5.1 – Determinação de $HDBP$ em Amostras Sintéticas 35%-TBP-Varsol, após Reversão com $NaOH$

Para estas análises purificou-se o TBP-varsol por tratamento alcalino, lavando-se com água e adicionando-se em seguida quantidades conhecidas de $HDBP$ padrão. Este foi revertido da fase orgânica tratando-se 5 ml da mistura TBP-varsol- $HDBP$ (após diluição com varsol para 20 ml) com 3 x 15 ml de $NaOH$ 0,02 M. As soluções aquosas foram reunidas e acidificadas com $HClO_4$ e em seguida percoladas em coluna (0,8 cm x 9 cm) contendo 7,5 ml de alumina previamente tratada com $HClO_4$ M. Terminada a carga lava-se a coluna com 50 ml de acetona seguida de 10 ml de água. Faz-se a eluição com 12 ml de NH_4OH M seguida de 10 ml de água.

Os resultados estão na Tabela I.

Tabela I
Determinação de HDBP em 35%-TBP-Varsol, Após Reversão com NaOH 0,02M

DI-n-BUTIL-FOSFATO (HDBP)			
Adicionado HDBP (μ g)	Teor em P (μ g)	Encontrado P (μ g)	Recuperação %
139,17	20,50	19,8	96,9
278,34	41,0	41,1	100,2
556,68	82,0	86,3	104,0
835,02	123,3	124,3	101,0

5.2 – Determinação de HDBP em Amostras Sintéticas 35%-Varsol, por Percolação Direta na Coluna de Alumina

Para estas análises, percolaram-se 5 ml de amostra 35%-TBP-HDBP-varsol diretamente na coluna de alumina anisotrópica na forma perclorato e remontada com acetona. Terminou-se a carga lavando-se com 50 ml de acetona seguida de 10 ml de água, eluindo-se por fim o HDBP com 12 ml de NH_4OH M seguido de 10 ml de água. Os resultados estão na Tabela II.

Tabela II
Determinação de HDBP em 35%-TBP-Varsol por Percolação Direta na Coluna de Alumina

Adicionado HDBP (g)	Teor em P (μ g)	Encontrado em P (μ g)	Recuperação (%)
139,17	20,50	21,0	102,4
278,34	41,0	41,2	100,5
556,68	82,0	82,7	100,8
1113,36	206,0	206,1	100,5

5.3 – Determinação de HDBP em Amostras Sintéticas 35%-TBP-Varsol- $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$, por Percolação Direta na Coluna de Alumina

As soluções sintéticas contendo de 50 a 200 miligramas de urânio, como nitrato de urânio, simulando a fase orgânica TBP-varsol da usina piloto de purificação de urânio, após a reversão, adicionou-se HDBP padrão. Alíquotas de 5,0 ml foram percoladas na coluna de alumina, seguindo o procedimento descrito no item 2 de Resultados. A Tabela III apresenta os resultados.

Tabela III
Determinação de HDBP em 35%-TBP-Varsol- $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ por Percolação Direta em Alumina

Mistura 35%-TBP-Varsol-HDBP- $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$			
U (mg/l)	Ácido Di-n-Butil-Fosfórico (HDBP)		
	P adicionado (μ g)	P encontrado (μ g)	Recuperação (%)
52,0	64,0	60,0	93,8
52,0	64,0	63,0	98,4
208,3	64,0	68,0	106,3
208,3	64,0	64,7	101,1

5.4 – Aplicação à Determinação de HDBP na Fase Orgânica TBP- $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ -Varsol da Usina de Purificação de Urânio.

A Tabela IV mostra os resultados da determinação de HDBP na fase orgânica 35%-TBP-varsol carregada com nitrato de urânio, nas condições de trabalho da usina de purificação de urânio no IPEN.

Tabela IV
Determinação de HDBP em FO 35%-TBP- $\text{UO}_2(\text{HNO}_3)_2$ -Varsol, por Percolação Direta em Alumina

Fase Orgânica Tipo	Urânio (g/l)	Volume Percolado (ml)	Encontrado	
			P (mg)	HDBP (moles/l). 10^4
"G"	135,7	10	0,44	14,2
		5	0,26	16,8
		5	0,22	14,2
"J"	113,1	10	0,41	13,2
		5	0,21	13,6
"G" Antes e "J" Depois da Lavagem com Água na Usina				

5.5 – Determinação de HDBP na Fase Orgânica TBP-UO₂(NO₃)₂-Varsol da Usina de Purificação de Urânio, por Cromatografia de Fase Gasosa

As mesmas amostras descritas na Tabela IV foram analisadas por cromatografia de fase gasosa. Os resultados estão na Tabela V.

Tabela V
Determinação de HDBP em FO 35%-TBP-UO₂(NO₃)₂-Varsol por Cromatografia de Fase Gasosa

Amostra	Ácido Dibutil-Fosfórico (HDBP) (Mol/l). 10 ⁴	
	Esperado	Encontrado
AT (Padrão)	10,4	10,4 ± 0,3
"G"	—	11,7 ± 0,4
"G" + AT	22,1 ± 0,1	22,6 ± 0,4
"J"	—	10,2 ± 0,1
"J" + AT	20,6 ± 0,2	18,6 ± 0,3

Um cromatograma de fase gasosa da fase orgânica "G", tratada e analisada é visto na Figura 1.

6 – CONCLUSÕES

Embora todos os métodos analisados neste trabalho tenham trazido informações interessantes e valiosas contribuições para futuros desenvolvimentos, apenas o método da separação em coluna de alumina e o método da separação e determinação por cromatografia de fase gasosa levaram a resultados almejados. Os resultados dos dois métodos se comparam razoavelmente bem. Demonstrou-se que o íon fosfato não interfere na determinação. Mostrou-se também que é possível determinar HDBP na presença de pequenas e elevadas concentrações de urânio na fase orgânica, podendo-se optar pela percolação direta da fase orgânica na coluna ou separação do HDBP por reversão alcalina.

A separação via coluna de alumina tem a vantagem de não exigir limite inferior de concentração do HDBP, uma vez que permite sua concentração na coluna. É uma técnica simples e de fácil aplicação.

Os resultados obtidos por cromatografia gasosa são levemente inferiores aos obtidos por alumina e determinação espectrofotométrica. Segundo Dias da Cunha⁽⁵⁾ a eficiência de extração do HDBP com CCl₄ é inferior a 100%, havendo perdas de 7 a 10%. O método usado para a separação de HDBP da fase orgânica carregada em urânio é adaptado, uma vez que Barreta⁽²⁾ usa H₂(NH₄)₂PO₄ para a reversão do urânio da fase orgânica. Além disso, o sistema estudado por Barreta⁽²⁾ é TBP-UO₂(NO₃)₂-dodecano e tem a vantagem de ser mais estável quanto ao diluente, dodecano, quando comparado com o varsol, que apresenta produtos de degradação, ainda não identificados.

Sabe-se que na separação em alumina⁽¹⁸⁾, pequeníssima quantidade de TBP pode ficar retida no leito cromatográfico, podendo ser eluída com o HDBP e causar, conseqüentemente, resultados analíticos com erros positivos. Para evitar este inconveniente, procurou-se, neste trabalho, concentrar o HDBP na

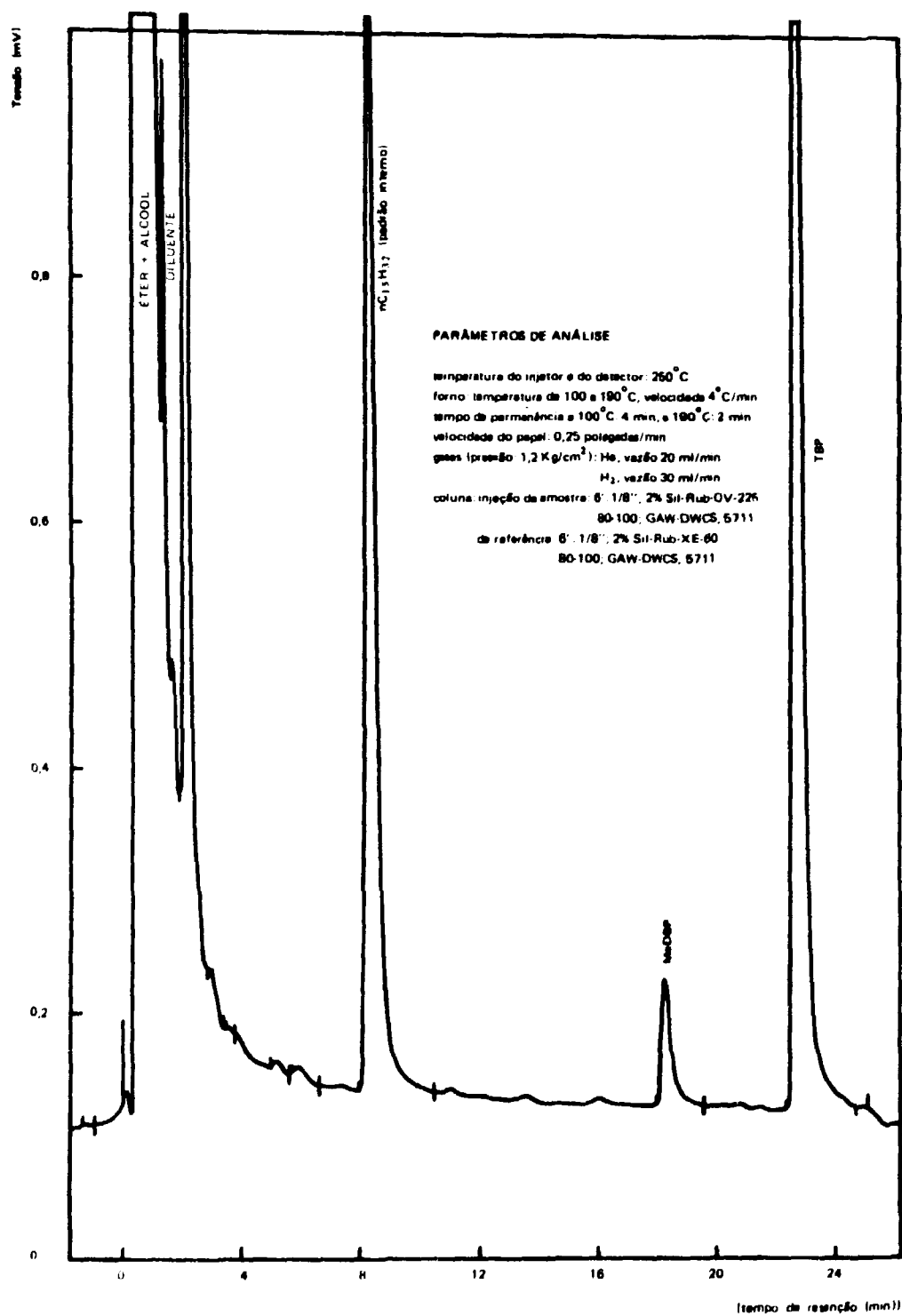


Figura 1 - Cromatograma da Fase Orgânica "G"

alumina, trabalhando-se com o máximo cuidado para que a lavagem do TBP intersticial fosse feita quantitativamente e fazendo-se as análises com níveis ótimos daquele ester.

AGRADECIMENTOS

Os autores manifestam sua gratidão ao Instituto de Engenharia Nuclear (IEN), Rio de Janeiro, nas pessoas do MS LUIZ GILBERTO BARRETA e DRA. BARTYRA DE CASTRO AREZZO.

ABSTRACT

Several schemes for the separation of dibutylphosphoric acid (HDBP), monobutylphosphoric acid (H₂MBP) and orthophosphoric acid (H₃PO₄) as hydrolytic and radiolytic degradation products from tri-n-butylphosphate (TBP) were studied.

For the resolution of a HDBP, H₂MPB and H₃PO₄ mixture in TBP-diluent, or in TBP-diluent-heavy metal nitrate (U-VI, Th-IV ou Zr-IV), techniques such as ion exchange chromatography, ion chromatography and separation onto a chromatographic alumina column were investigated. For the identification, determination and analytical resolution following up for the several systems studied, techniques such as refraction index measurement, electrical conductivity measurement, molecular spectrophotometry and gas chromatography were applied.

Special emphasis was given to the separation using alumina column where the HDBP acid was retained and eluted selectively for its separation from TBP-versol-uranyl nitrate mixtures. This analytical procedure was applied to the samples coming from the Uranium Purification Pilot Plant in operation at the Centro de Engenharia Química (IPEN).

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS*

1. APELBLAT, A. & AZOULAY, D. Determination of mono-butyl-phosphate and di-butyl-phosphate in tri-n-butyl-phosphate. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 35:3938-40, 1973.
2. BARRETA, L. G. *Degradação hidrolítica e radiolítica do TBP em sistemas TBP. 30% V/V-dodecano/UO₂(NO₃)₂. HNO₃. H₂O*. Rio de Janeiro, COPPE, 1980. (Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Faculdade de Engenharia)
3. BRIGNOCCHI, A.; GASPARINI, G. M.; PIZZICHINI, M. *Gas-chromatographic analysis of TBP degradation products in solutions from irradiated-nuclear-fuel processing*. Roma, Comitato Nazionale per L'Energia Nucleare, sem data. (AEC-Tr-7587)
4. BURGER, L. L. The decomposition reactions of tributyl phosphate and its diluents and their effect on uranium recovery processes. *Progr. Nucl. Energy, Ser. III, Proc. Chem.*, 2:307-319
5. DIAS DA CUNHA, J. W. S. *Influência da acidez e da dose de radiação na degradação hidrolítica e radiolítica do TBP em sistemas TBP 30% V/V - dodecano/H₂O/HNO₃*. Rio de Janeiro, COPPE, 1978. (Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio de Janeiro)
6. EWING, R. A.; KIEHL, S. J. Jr.; BEARSE, A. E. *Degradation products of tributyl phosphate*. (BMI-1073)
7. FLAGG, J. F. *Chemical processing of reactor fuels*. New York, Academic Press, 1981. (Nuclear Science and Tecnology-A series of Monographs and Textbooks, 1)

(*) As referências bibliográficas relativas a documentos localizados pelo IPEN foram revistas e enquadradas na NB-66 da Associação Brasileira de Normas Técnicas.

8. FRANÇA Jr., J. M. *Usina piloto de purificação de urânio pelo processo de colunas pulsadas em operação no Instituto de Energia Atômica*. São Paulo, Instituto de Energia Atômica, 1972. (IEA-Pub-277).
9. FULLER, M. J. Inorganic ion-exchange chromatography on oxides and hydrous oxides. *Chromat. Rev.*, 14:45-76, 1971
10. HARDY, C. J. Analysis of alkyl esters of phosphoric acid by gas-chromatography. *J. Chromatog.*, 13:372-6, 1964.
11. HARDY, C. J. & SCARGILL, D. Studies on mono and di-n-butyl phosphoric acids – I. The separation of mono and di-n-butyl phosphoric acids by solvent extraction and by paper chromatography. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 10:323-7, 1959.
12. HARRINGTON, C. D. ed. & RUEHLE, A. E. ed. *Uranium production technology*. Princeton, N. J., Van Nostrand, 1959.
13. LASH, R. P. & HILL, C. J. Ion chromatographic determination of di-butyl-phosphoric acid in nuclear fuel reprocessing streams. *J. Liquid Chromatogr.*, 2(3):417-27, 1979.
14. MacDOUGALL, C. S. *Information Center – Oak Ridge National Laboratory*. 1978 (TM-6268).
15. NAYLOR, A. TBP extraction systems: TBP and diluent degradation. In: INSTITUTT FOR ATOMENERGI. Kjeller Research Establishment. Kjeller, Norway. *Reprocessing of fuel from present and future power reactors*. Kjeller, 1967. p.120-42 (KR-126).
16. NYDAHL, F. Determination of sulfur in iron and steel by barium chloride method: after chromatographic separation of sulfuric acid. *Anal. Chem.*, 26(3):580-4, 1954.
17. RODDEN, C. J. *Analysis of essential nuclear reactor materials*. Washington, U. S. Gov. Print Office, 1964.
18. SMALL, H.; STEVENS, T. S.; BAUMAN, W. C. Method using conductimetric detection. *Anal. Chem.*, 47:1801-9, 1975.
19. WADE, M. A. & YAMAMURA, S. S. *Determination of dibutylphosphate in tributylphosphate-kerosene solutions as alumina column separation procedure*. Idaho Falls, Atomic Energy Division, Spectrometry of Reactor Materials, 1962. p. 181 (TID-7655)

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