

**CNEN/SP**

---

**ipen** Instituto de Pesquisas  
Energéticas e Nucleares

**DETERMINAÇÃO DE TBP EM SOLUÇÕES NÍTRICAS  
DE PROCESSO**

**Terezinha Akico Kuada, Etsuko Ikeda de Carvalho, Izilda da Cruz de Araújo e  
Victor Haim Cohen**

IPEN - PUB - 168

**PUBLICAÇÃO IPEN 168**

**JULHO/1988**

**DETERMINAÇÃO DE TBP EM SOLUÇÕES NÍTRICAS DE PROCESSO**

**Terezinha Akico Kuada, Etsuko Ikeda de Carvalho, Izilda da Cruz de Araújo e Victor Heim Cohen**

**DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA**

**CNEN/SP  
INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES  
SÃO PAULO - BRASIL**

Série PUBLICAÇÃO IPEN

INIS Categories and Descriptors

B16.20

TBP

DBP

SOLVENT EXTRACTION

GAS CHROMATOGRAPHY

---

IPEN - Doc - 3034

Aprovado para publicação em 18/03/88.

Nota: A redação, ortografia, conceitos e revisão final são de responsabilidade do(s) autor(es).

## DETERMINAÇÃO DE TBP EM SOLUÇÕES NÍTRICAS DE PROCESSO\*

Terezinha Akico Kuada, Etsuko Ikeda de Carvalho,  
Izilda da Cruz de Araujo e Victor Haim Cohen

### RESUMO

Nos processos de separação de actinídeos por extração com TBP/diluyente observam-se, as vèzes, fases orgânicas pesadas, conhecidas como "red oils". Estes ocasionam distúrbios nas fases finais de concentração ou de disposição. Desta forma, é necessário que se conheça o teor de orgânicos nessas soluções.

O método proposto envolve uma primeira fase de separação dos orgânicos com clorofórmio, purificação por retenção em coluna de sílica e, finalmente, análise do TBP e seu produto de degradação (DBP) por cromatografia a gás.

### TBP DETERMINATION IN NITRIC ACID SOLUTIONS FROM SOLVENT EXTRACTION PROCESS

### ABSTRACT

Heavy organic phases have been observed on some occasions during TBP extraction process. These products, described as red oils, were considered as the main cause for process failures, specially in evaporators and concentrators. In view of safety aspects it is necessary to control organic concentration in product and waste solutions.

The proposed method involves the organic removal by chloroform as a first step, followed by purification onto a silica gel column. The results are given from analysing TBP and its degradation product (DBP) by gas chromatography.

(\*) Trabalho apresentado no II Congresso Geral de Energia Nuclear realizado no Rio de Janeiro de 24 a 27 de Abril de 1988.

## INTRODUÇÃO

Nas operações do ciclo do combustível utiliza-se, com frequência, a técnica de extração com TBP/diluyente para a obtenção de actinídeos com pureza nuclear. Esse processo, seja no processamento ou no reprocessamento, representa fases intermediárias para a obtenção dos produtos. Portanto, as soluções resultantes dos processos de separação com TBP serão submetidas, necessariamente, a outros processos químicos e físicos para a fabricação dos combustíveis.

As soluções do processo de extração, produtos ou rejeitos, devem ser controladas de modo a evitar danos nas operações posteriores. Além do controle de impurezas nos produtos e de emissores alfa nos rejeitos, é necessário que se conheça o teor de orgânicos. Estes, em algumas fases como a de desnitração ou concentração por evaporação, tem a tendência de se acumularem nos evaporadores e concentradores sob a forma de uma fase orgânica pesada, comumente designada "red oil", dificultando as operações<sup>(1,2,3,4)</sup>.

Considerando-se os riscos decorrentes dessas reações exotérmicas e para aumentar a segurança das operações, é fundamental o controle de orgânicos nas fases aquosas nítricas dos processos de separação de actinídeos com TBP.

Neste trabalho, propõe-se uma técnica para o controle de traços de TBP e DBP nas fases aquosas do processo. O método baseia-se na extração dessas espécies para uma fase de clorofórmio, purificação adicional em coluna de sílica para retenção de emissores alfa e determinação por cromatografia gasosa.

## PARTE EXPERIMENTAL

### 1. Reagentes

- fosfato de tri-n-butíla (TBP), p.a. Merck
- solução contendo mistura de ácidos di-n-butíil-fosfórico

(HDBP) e mono-butil-fosfórico ( $H_2MBP$ ), p.a. Merck

- solução de padrão interno: - solução de fosfato de tri-n-propila (TPP) obtida por síntese<sup>(5)</sup>
- solução de diazometano obtida por síntese<sup>(6)</sup>
- solução de nitrato de uranilo (70g U/L) obtida por dissolução de  $U_3O_8$  nuclearmente puro.

## 2. Procedimento

### 2.1. Separação de TBP e DBP por extração com clorofórmio

Ajusta-se a acidez da solução a 3-4M com HCl e faz-se a extração com clorofórmio, numa relação volumétrica de 1:1 v/v, com agitação vigorosa por dois minutos. Repete-se esta operação por duas vezes. Juntam-se as duas fases orgânicas e, antes de se prosseguir com a análise por cromatografia gasosa, deve-se verificar a presença de emissores alfa. Este ensaio é feito por espectrometria alfa. Caso seja constatada a presença desses nuclídeos, faz-se uma purificação adicional, passando-se a solução clorofórmica por uma coluna de sílica-gel. Após esta fase, deve-se repetir o controle de emissores alfa.

### 2.2. Preparação da amostra e determinação por cromatografia gasosa

A preparação da amostra para análise de DBP foi feita segundo o procedimento desenvolvido por Kuada<sup>(7)</sup>. No caso do TBP, adiciona-se diretamente à solução clorofórmica, o padrão interno de concentração adequada (30 ou 100µg/mL de TPP) numa relação volumétrica de 1:1 v/v. Injeta-se 1µL da solução resultante e faz-se a análise cromatográfica. O esquema da separação e preparação da amostra encontra-se na Figura 1.

Em todas as determinações utilizou-se cromatógrafo a gás modelo 2440, marca Varian, provido de duplo detector de ionização de chama, um integrador modelo CDS-111 e um registrador gráfico. As condições operacionais foram: - temperatura do injetor de 240°C e do detector 250°C; coluna de vidro

.04.

de 4m por 1/8" de diâmetro externo usando como fase estacionária Chromsorb W impregnado com 3% de OV-225; temperatura da coluna estabelecida em 140°C constante por 2 minutos e programada com aumento de 2°C min.<sup>-1</sup> até 180°C. Como gás de arraste utilizou-se hélio com fluxo de 30mL min.<sup>-1</sup>.

Na Figura 2 tem-se o cromatograma onde se vê os tempos de retenção do TBP, DBP e do TPP. As determinações basearam-se nas medidas das áreas sob os picos do TBP ( $A_{TBP}$ ) ou do DBP ( $A_{DBP}$ ) relacionadas com a área do padrão interno ( $A_{PI}$ ).

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 1. Separação de TBP e DBP

Os estudos de separação de TBP e DBP foram realizados, utilizando-se solução padrão de nitrato de uranilo (70g U/L) e adicionando-se quantidades conhecidas de TBP e de DBP. Verificou-se a influência do tempo de agitação na extração de TBP com clorofórmio, segundo as condições estabelecidas para DBP<sup>(7)</sup>. Os dados das Tabelas I e II mostram que a partir de 2 minutos de agitação, as relações de área mantêm-se constantes, indicando extração total tanto para TBP quanto para DBP.

### 2. Reprodutibilidade e curva de calibração

Estabelecidas as condições de extração, determinou-se a precisão de medidas para o intervalo de concentração de 10 a 500µg TBP/mL. Na Tabela III tem-se os dados correspondentes à média de 5 análises, onde pode-se observar que as medidas apresentam um desvio padrão relativo variando de 2 a 6%, dependendo da concentração

As curvas de calibração estão representadas nas Figuras 3 e 4, para intervalos de concentração de 5 a 50µg TBP/mL e de 50 a 500µg TBP/mL, respectivamente.

Considerou-se como limite inferior de análise a concentração de 10µg TBP/mL ( erro relativo de 10% ). Por outro lado , para medidas por cromatografia gasosa, recomenda-se um limite máximo de 500µg/mL ( erro relativo de 2% ).

### 3. Aplicação à determinação de TBP e DBP em soluções aquosas de processo

Realizaram-se análises de TBP e DBP em diversas soluções aquosas de processo, contendo quantidades variadas de urânio. Nas Tabelas IV e V encontram-se os resultados de algumas de terminações de TBP e de DBP, respectivamente.

### CONCLUSÃO

Os resultados mostraram que o procedimento de separação de orgânicos de soluções nítricas é eficaz, como também a de terminação final por cromatografia a gás é eficiente, dentro dos intervalos de concentração estudados. É conveniente reg saltar que, quando aplicados às soluções de reprocessamento, o ensaio prévio dos emissores alfa é fundamental, a fim de evitar problemas de contaminação da coluna e garantir a segu rança operacional.



.06.

Tabela I - Influência do tempo de agitação na extração do TBP

Concentração de TBP (µg/mL)	Tempo de agitação (min.)	Concentração do PI (µg/mL)	$[A_{TBP}/A_{PI}]$
23,33	1	30,14	0,69432
	2		0,77312
	3		0,78754
	4		0,77754
145,83	1	100,47	1,30193
	2		1,45348
	3		1,44688
	4		1,45021

Tabela II - Influência do tempo de agitação na separação de DBP<sup>(7)</sup>

Concentração de DBP (µg/mL)	Tempo de agitação (min.)	Concentração do PI (µg/mL)	$[A_{DBP}/A_{PI}]$
9,76	1	25,12	0,18953
	2		0,23150
	3		0,23389
	4		0,21706
325,38	1	100,47	1,51442
	2		1,57319
	3		1,55578
	4		1,56438

Tabela III - Reprodutibilidade das medidas de TBP

Concentração de TBP ( $\mu\text{g/mL}$ )	Concentração do PI ( $\mu\text{g/mL}$ )	Relação de áreas [ $A_{\text{TBP}}/A_{\text{PI}}$ ]	$\sigma$ (%)
11,67	30,14	0,47259	3,16
		0,44253	
		0,52890	
		0,49552	
		0,48373	
29,17	30,14	0,83181	1,59
		0,80936	
		0,84338	
		0,80519	
		0,82743	
83,33	100,47	0,85409	3,88
		0,78625	
		0,82309	
		0,86261	
		0,77625	
291,66	100,47	2,76496	4,33
		2,80121	
		2,69251	
		2,71090	
		2,75017	
520,65	100,47	4,97257	6,06
		5,08210	
		4,94021	
		4,92932	
		4,98941	

.08.

Tabela IV - Análise cromatográfica de TBP em soluções aquosas de processo

Amostra		Concentração do PI (µg /mL)	$[A_{TBP}/A_{PI}]$	TBP encontrado (µg/mL)
nº	Concentração de urânio ( g/L )			
1	53,46	100,47	1,65664	171,91
2	42,75	100,47	1,35587	139,43
3	61,00	30,14	1,04966	39,31
4	1,87	100,47	3,68881	391,36

Tabela V - Análise cromatográfica de DBP em soluções aquosas de processo

Amostra		Concentração do PI (µg /mL)	$[A_{DBP}/A_{PI}]$	DBP encontrado (µg/mL)
nº	Concentração de urânio ( g/L )			
1	53,46	25,12	0,798239	27,13
2	61,00	25,12	0,499580	18,08
3	53,46	25,12	0,16695	7,99

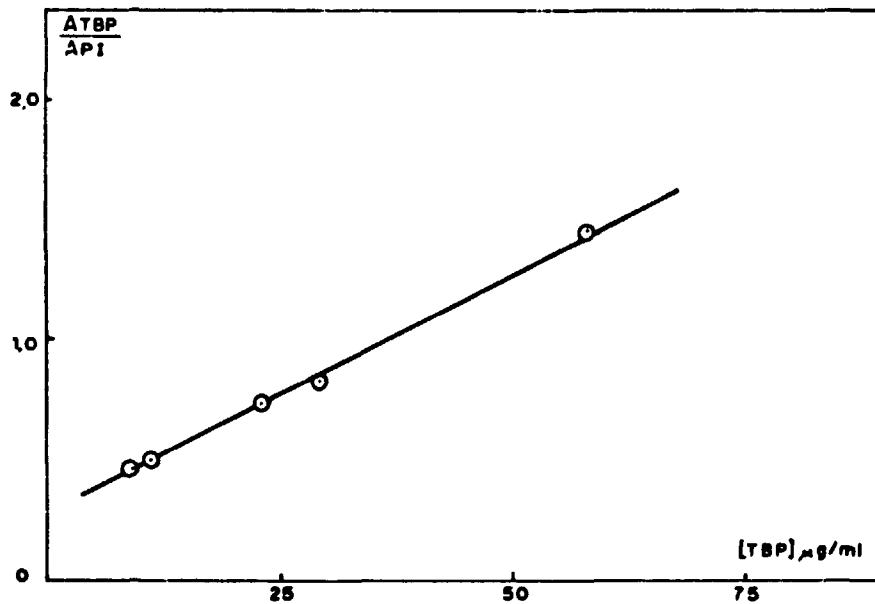


FIGURA 3 - CURVA DE CALIBRAÇÃO PARA DETERMINAÇÃO DE TBP DE 5 A 50  $\mu g/ml$

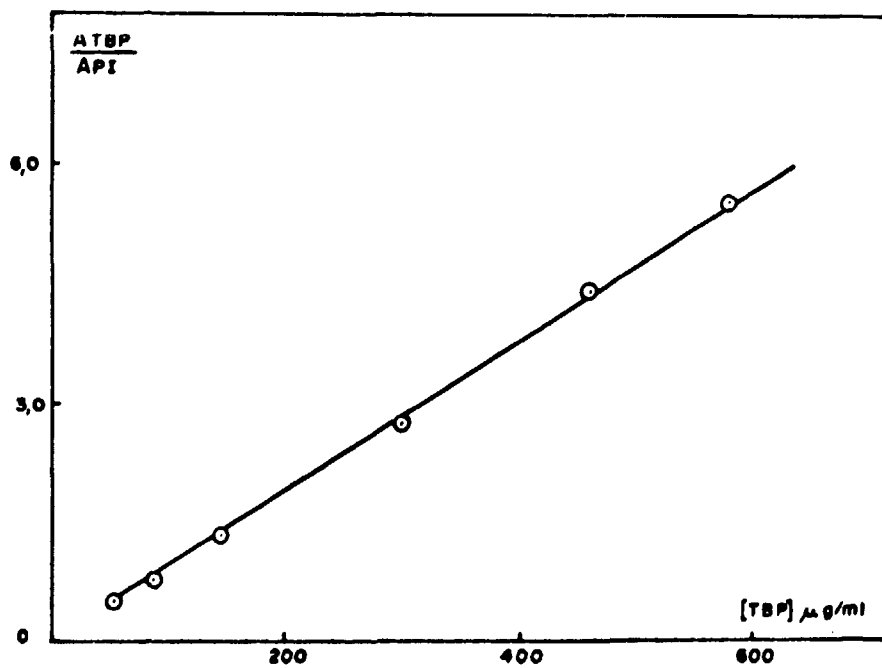


FIGURA 4 - CURVA DE CALIBRAÇÃO PARA DETERMINAÇÃO DE TBP DE 50 A 500  $\mu g/ml$

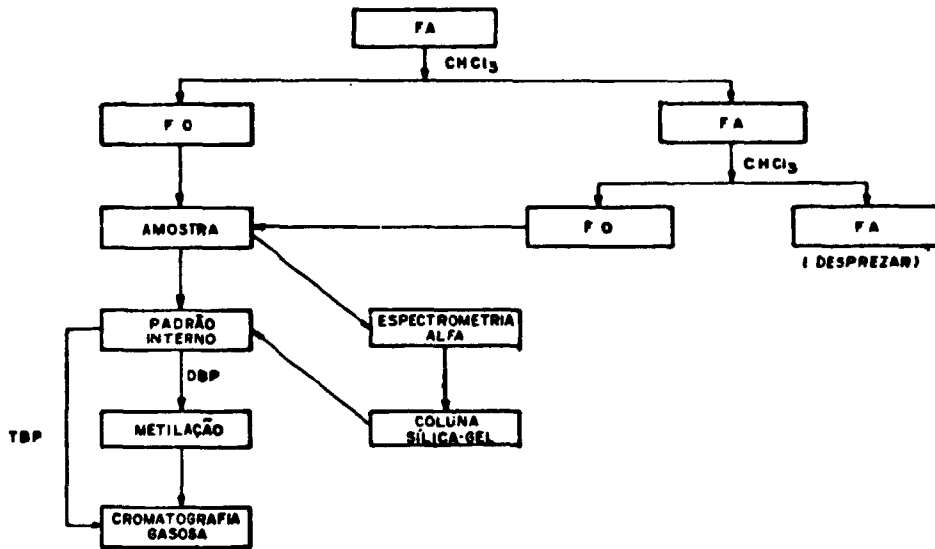


FIGURA 1 - ESQUEMA DA SEPARAÇÃO DO TBP E DO HDBP E PREPARAÇÃO DA AMOSTRA PARA ANÁLISE CROMATOGRÁFICA

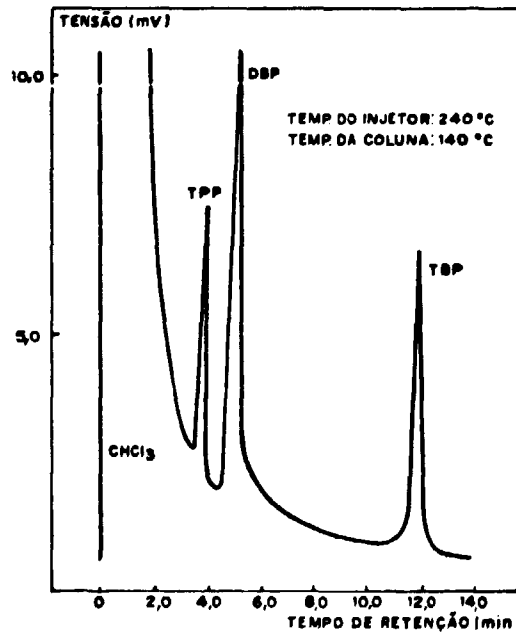


FIGURA 2 - CROMATOGRAMA DA SOLUÇÃO CLOROFÓRMICA DE TBP E DBP.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. COLVEN, JR., J.T.; NICHOLS, T.H.; SIDDALL, T.H. TNX evaporator incident January 12, 1953. Interin report. Aiken, S.C. Savannah River Laboratory Report, May, 1953. (DP-25).
2. SHEPICHIK, J.J. Safety aspects of purex plant concentrator operation. Richland, WA, Hanford Atomic Products Operation, Dec. 1955. (HW-40556m).
3. MCKIBBEN, J.M. conip. Explosion and fire in the uranium trioxide production facilities at the Savannah River Plant of february 12, 1975. Aiken, S.C. Du Pont de Nemours, Oct. 1976. (DPSPU-76-11-1).
4. HARMON, H.D.; ITYDER, M.L.; TIFFANY, B.; GRAY, L.W.; SOLTYS, P.A. Behaviour of tributyl phosphate in a line processes. Aiken, S.C., Du Pont de Nemours. Aug. 1976. (DP-1418).
5. NOLLER, C.R. & DUTTON, G.R. Note on the preparation of trialkyl phosphates and their use as alkylating agents. J. Amer. Chem. Soc., 55:424, 1933.
6. BRODDA, B.G. & MERZ, E. Gas chromatographische. Überwachung des Extraktionsmittels bei der Wiederaufarbeitung von HTR-Brennelement. Z. Anal. Chem., 273:113-6, 1975.
7. KUADA, T.A.; ALEM, C.M.; MATSUDA, H.T.; ARAUJO, J.A. Produtos de degradação do TBP. Separação e determinação por cromatografia gasosa. In: QUÍMICA: Anais do Congresso da Associação Brasileira de Química, 06 a 11 outubro 1985 em Fortaleza. (INIS-BR-456) Resumos. 269