

**DETERMINAÇÃO DE FOSFATO TRI-n-BUTILA (TBP) POR DENSIMETRIA
DE PRECISÃO NO SISTEMA TBP-VARSOL-HNO₃**

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-HNO₃**

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 redacção, 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-HNO₃*

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 físseis 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 ⁽¹²⁾. 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^(7,10,11), medidas de constantes dielétricas^(8,9), turbidimetria⁽⁵⁾, fotometria de chama⁽³⁾ e gravidade específica⁽¹⁴⁾. Foram propostos também muitos métodos de determinação indireta. No método de decomposição⁽²⁾, 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^(2,13) 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⁽¹⁾.

Mais recentemente, tanto o TBP quanto os seus produtos de degradação são determinados pela técnica de cromatografia gasosa^(4,6,15). 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 termostaticado, 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 (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:

$$T_1 = \text{nº de períodos do ar} = 150,101$$

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

$$d_1 = \text{densidade de ar úmido} = 0,001105 \text{ g/cm}^3, \text{ obtido em função de temp. de } 26^\circ\text{C} \text{ e pressão atmosférica de } 709 \text{ mm Hg}$$

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

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

4.3 – Influência da saturação do solvente em HNO₃

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 HNO₃/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 MO₂(NO₃)₂ ou M(NO₃)₄.

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 HNO₃, este é extraído pelo TBP, formando molécula solvatada do tipo HNO₃.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.

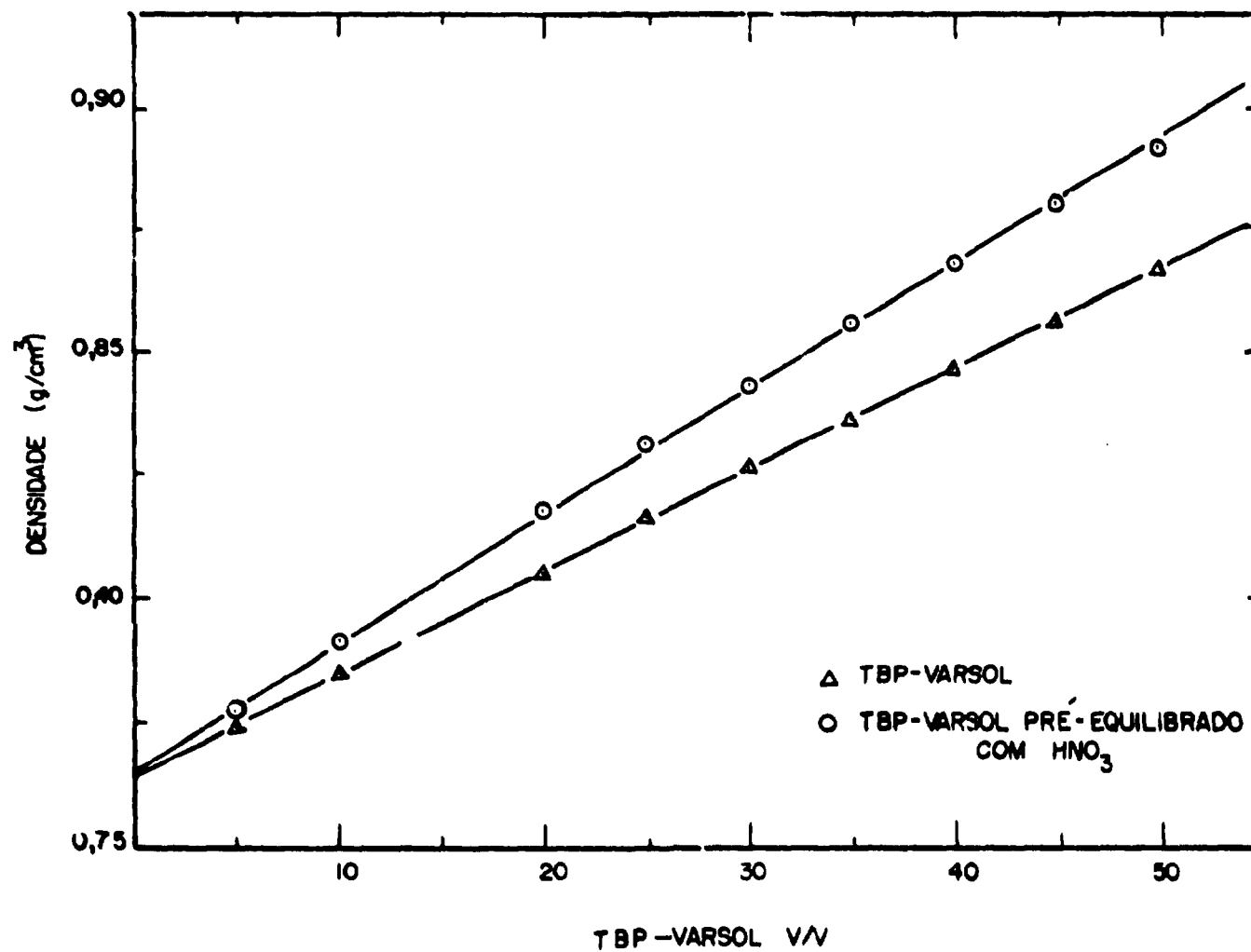


Figura 1 - Curva de calibração para determinação da concentração de TBP na mistura TBP-varsol por medida da densidade. Temperatura de operação = 25°C; pressão atmosférica = 700 mm Hg; A = 228478 x 10⁶.

Tabela II
Valores Numéricos de Períodos e Densidades das Misturas
TBP-Varsol V/V Pré-Equilibradas com HNO₃

TBP %-Varsol (V/V) Pré-Equilibrado	T _{amostra}	T _{amostra} ²	Densidade (g/cm ³)
varsol 100%	206808	427686 x 10 ⁵	0,7652
5	207513	430616 x 10 ⁵	0,7779
10	208266	433747 x 10 ⁵	0,7916
20	209701	439745 x 10 ⁵	0,8179
25	210417	442753 x 10 ⁵	0,8311
30	211079	445543 x 10 ⁵	0,8433
35	211765	448444 x 10 ⁵	0,8559
40	212448	451341 x 10 ⁵	0,8686
45	213084	454047 x 10 ⁵	0,8804
50	213729	456800 x 10 ⁵	0,8925
TBP 100%	219793	474969 x 10 ⁵	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 _{amostra}	T _{amostra} ²	Densidade (g/cm ³)
10	207950	432432 x 10 ⁵	0,7856
20	209043	436989 x 10 ⁵	0,8056
30	210197	441827 x 10 ⁵	0,8268
40	211327	446591 x 10 ⁵	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 ^{an} 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 ^A direct TBP determination by digital density measurements. ^{is presented} 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. ^{was used} 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.; WUNSCHER, 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 Telefónico – IPENUCLEAR
Telex – (011) 23592 - IPEN - BR