

**CNEN/SP****ipen** Instituto de Pesquisas
Energéticas e Nucleares

GOVERNO DO BRASIL

**PRODUTOS DE DEGRADAÇÃO DO TBP. SEPARAÇÃO
E DETERMINAÇÃO POR CROMATOGRAFIA GASOSA****Terezinha Akico KUADA, Célia Maria ALÉM, Harko Tamura MATSUDA,
Bertha Floh de ARAUJO e José Adroaldo de ARAUJO**

IPEN-Pub-356

NOVEMBRO/1991

SÃO PAULO

**PRODUTOS DE DEGRADAÇÃO DO TBP. SEPARAÇÃO E DETERMINAÇÃO POR
CROMATOGRAFIA GASOSA**

**Terezinha Akico KUADA, Célia Maria ALÉM, Harko Tamura MATSUDA, Bertha Fioh de ARAUJO
e José Adroaldo de ARAUJO**

DEPARTAMENTO DO CICLO COMBUSTÍVEL

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

Série PUBLICAÇÃO IPEN

INIS Categories and Descriptors

B16.20

B11.30

BUTYL PHOSPHATES

TBP

ESTERIFICATION

GAS CHROMATOGRAPHY

RADIOLYSIS

IPEN - Doc - 4084

Aprovado para publicação em 06/08/91

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

PRODUTOS DE DEGRADAÇÃO DO TBP. SEPARAÇÃO E DETERMINAÇÃO POR
CROMATOGRAFIA GASOSA*

Terezinha Akico KUADA, Célia Maria ALÉM, Harko Tamura
MATSUDA, Bertha Floh de ARAUJO e José Adroaldo de
ARAUJO

COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR - SP
INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Caixa Postal 11049 - Pinheiros
05499 - São Paulo - Brasil

RESUMO

Durante o processo de separação de actinídeos utilizando TBP como agente extrator, ocorre decomposição tanto por hidrólise quanto por radiólise, dando origem aos produtos de degradação: HDBP, H_2MBP e H_3PO_4 . Neste trabalho apresenta-se um método de separação desses produtos das fases orgânica e aquosa contendo traços de actinídeos e produtos de fissão. A determinação final é feita por cromatografia gasosa, após a conversão de HDBP e H_2MBP em produtos voláteis por meio da esterificação com diazometano. Utilizou-se o TPP como padrão interno e o intervalo de análise é de 5 a 500mg/L, com desvio padrão variando de 1 a 10% dependendo da concentração.

(*) Trabalho apresentado no XXVI Congresso Brasileiro de Química, realizado de 06 a 11 de outubro de 1985, em Fortaleza, Brasil.

**TBP DEGRADATION PRODUCTS. SEPARATION AND GAS-CHROMATOGRAPHIC
DETERMINATION***

Terezinha Akico KUADA, Célia Maria ALÉM, Harko Tamura
MATSUDA, Bertha Floh de ARAUJO e José Adroaldo de
ARAUJO

COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR - SP
INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Caixa Postal 11049 - Pinheiros
05499 - São Paulo - Brasil

ABSTRACT

In the actinides separation process using TBP as extractant, hydrolytic and radiolytic reactions cause a gradual decomposition resulting dibutylphosphate, monobutylphosphate and phosphoric acids as degradation products. This papers deals with a separation method for these compounds in organic and aqueous streams of the process containing variable amounts of actinides and fission products. The products were separated by extraction and after methylation the final determination was carried out by gas chromatography. TPP was used as internal standard and 5 to 500mg/L concentration range was determined with 1 to 10% deviation depending on the concentration of organophosphates.

(*) Paper presented at XXVI Congresso Brasileiro de Química, Fortaleza, Brazil, October 1985.

I - INTRODUÇÃO

O fosfato de tri-n-butila (TBP) é o agente extrator mais utilizado nos processos de separação de actínídeos de soluções nítricas devido a sua alta seletividade em relação a esses elementos.

Dada as suas propriedades físicas, o TBP é normalmente diluído com um solvente orgânico inerte, geralmente hidrocarbonetos alifáticos, para obtenção de soluções com viscosidade e densidade adequadas.

Embora estável, o TBP sofre decomposição tanto hidrolítica quanto radiolítica, dando origem aos ácidos di-n-butil fosfórico (HDBP), mono-butil fosfórico (H_2MBP) e H_3PO_4 , dependendo do grau de degradação. Durante os processos de extração, forma-se somente o HDBP em quantidade que possa causar efeitos adversos durante a extração. Esse produto de degradação interfere na eficiência do processo de extração, principalmente, no caso de tratamento de combustíveis irradiados, pois:

- forma complexos com o urânio e plutônio, muito solúveis na fase orgânica e de difícil reversão para a fase aquosa, acarretando perdas de U e de Pu e aumento do nível de atividade da fase orgânica;
- forma complexos com os produtos de fissão, pouco solúveis tanto na fase aquosa quanto na fase orgânica, os quais dão origem a emulsões na interface dificultando a separação das fases;
- forma precipitados com o zircônio (cruds) que se depositam nas conexões dos equipamentos, provocando sérios problemas na operação do processo.

Devido a esses problemas, o solvente deve ser tratado antes de ser reutilizado. Para tanto, realiza-se, normalmente, lavagens com soluções alcalinas a fim de remover os produtos de degradação e manter, assim, a eficiência do agente

extrator.

II - SEPARAÇÃO E DETERMINAÇÃO DOS PRODUTOS DE DEGRADAÇÃO

Encontram-se na literatura vários métodos para a de terminação do HDBP e H_2 MBP.

EWING e colaboradores¹ utilizaram solução aquosa de carbonato de sódio 1% para extrair o HDBP de misturas TBP-querosene e determinaram o HDBP como fosfato inorgânico por colorimetria, após a hidrólise ácida do HDBP. O método não é aplicável à pequena quantidade de HDBP devido à extração de quantidade mínima de TBP.

HARDY & SCARGILL² desenvolveram um método rápido para determinação qualitativa de H_3PO_4 , H_2 MBP e HDBP em TBP usando cromatografia de papel, após a separação desses pro dutos de degradação por técnica de extração com solventes. Mais tarde, TOWLE & FARRAND³ desenvolveram um método adequado para a determinação quantitativa destas impurezas em so luções de TBP em diluente hidrocarboneto.

Diversos métodos espectrofotométricos foram propos tos para efetuar tais análises^{4,5,6,7}.

HIGGINS & BALDWIN⁸ usaram a técnica de pirólise para a medida da degradação do TBP, determinando os produtos de degradação por cromatografia gasosa. HARDY⁹ desenvolveu um método para determinação de HDBP e H_2 MBP por cromatografia gasosa após a conversão desses ácidos em ésteres metílicos mais voláteis, por reação com diazometano. Com base nestes estudos, vários outros pesquisadores utilizaram diazometano para determinação de HDBP e H_2 MBP por cromatografia gas sa^{10,11,12}.

Neste trabalho apresenta-se um método de separação dos produtos de degradação do TBP das fases orgânica e aquosa contendo traços de actinídeos e produtos de fissão, dando-se ênfase maior à separação de HDBP por ser o maior

constituente. A determinação final é feita por cromatografia gasosa, após a conversão de HDBP e H₂MBP em produtos voláteis por meio da reação de esterificação com diazometano.

III - PARTE EXPERIMENTAL

III.1. Equipamento e Condições Operacionais

Utilizou-se um cromatógrafo a gás da VARIAN, modelo 2440, equipado com duplo detector de ionização de chama, um sistema de dados cromatográficos modelo CDS-111 e um registrator linear de gráficos. As temperaturas do injetor e detector foram de 240 e 250°C, respectivamente. Utilizou-se uma coluna de vidro (4' de comprimento x 1/8" de diâmetro externo) usando como fase estacionária Cromossorb W impregnado com 3% de OV-225. A temperatura da coluna foi estabelecida em 140°C constante por 2 minutos, e programada com aumento de 2°C. min⁻¹ até 180°C. Utilizou-se o hélio como gás de arraste, com fluxo de 30mL . min⁻¹.

III.2. Reagentes

- Soluções padrões de HDBP preparadas por diluição da solução de HDBP em clorofórmio ou em TBP 30%/n-dodecano.
- Solução de padrão interno: solução de fosfato de tri-n-propila (TPP) obtida por síntese¹³.
- Solução de diazometano obtida por síntese pelo método da destilação¹⁴.
- Solução de fluoreto de sódio 0,5M.
- Solução de carbonato de sódio 0,5M.
- Solução de nitrato de uranilo (84,0 g/L), obtida por dis

solução de U_3O_8 nuclearmente puro com ácido nítrico.

III.3. Procedimento

III.3.1. Separação dos produtos de degradação

A) Fase orgânica

Pipeta-se, em um funil de separação, uma alíquota de 1mL (50-500 μ g HDBP/mL) ou 5mL (5-50 μ g HDBP/mL) da fase orgânica, adiciona-se 2mL da solução de NaF 0,5M e 2mL da solução de Na_2CO_3 0,5M e, agita-se vigorosamente, por dois minutos. O DBP e o MBP são revertidos para a fase aquosa sob a forma de sal de sódio. Despreza-se a fase orgânica e lava-se a fase aquosa com 2mL de clorofórmio agitando-se por 2 minutos.

Acidifica-se a fase aquosa com 3mL de HCl 8M para converter os sais de sódio novamente em HDBP e H_2MBP . Em seguida, faz-se a separação desses ácidos por extração com clorofórmio (2mL). Repete-se esta operação por duas vezes. Juntam-se as fases orgânicas e prossegue-se a análise por cromatografia gasosa.

No caso de soluções orgânicas provenientes dos processos de tratamento de combustíveis irradiados, é necessária a verificação da presença de plutônio antes de prosseguir a análise cromatográfica. Este ensaio é feito por espectrometria alfa. Caso seja constatada a presença de Pu, faz-se uma purificação passando a solução clorofórmica contendo os produtos de degradação em uma coluna de sílica-gel.

B) Fase aquosa

No caso da fase aquosa faz-se diretamente a extração com clorofórmio, após o ajuste da acidez a 3 - 4M com HCl e prossegue-se como no caso da fase orgânica.

III.3.2. Preparação da amostra e determinação por cromatografia gasosa

Em um tubo de ensaio, pipeta-se 1mL da solução clorofórmica (item III.3.1) e adiciona-se mesmo volume da solução de padrão interno de concentração adequada. Em seguida, adiciona-se 1mL de diazometano e evapora-se em banho-maria a 50-60°C, até o volume anterior. Repete-se essa operação até que todo HDBP e H₂MBP se transformem em ésteres voláteis (MDBP e DMRP, respectivamente). O final da reação de esterificação pode ser observado quando a solução mantiver a coloração amarela permanente. Injeta-se 1μL desta solução e faz-se a análise cromatográfica.

Na Figura 1 apresenta-se um esquema da separação e preparação da amostra para análise cromatográfica dos produtos de degradação.

IV - RESULTADOS E DISCUSSÃO

Para os estudos da separação e determinação do HDBP e do H₂MBP em soluções orgânicas de TBP 30%/n-dodecano, utilizou-se o TBP após uma purificação prévia por meio de lavagem com Na₂CO₃ 0,5M para retirar possíveis traços desses produtos, adicionando-se, em seguida, quantidades conhecidas de HDBP.

Realizaram-se todos os ensaios segundo o procedimento descrito no item III.3 e as determinações basearam-se nas medidas das áreas sob os picos do HDBP (A_{DBP}) e do padrão interno (A_{PI}).

IV.1. Estudo da Influência do Tempo de Agitação na Separação

Verificou-se a influência do tempo de agitação na

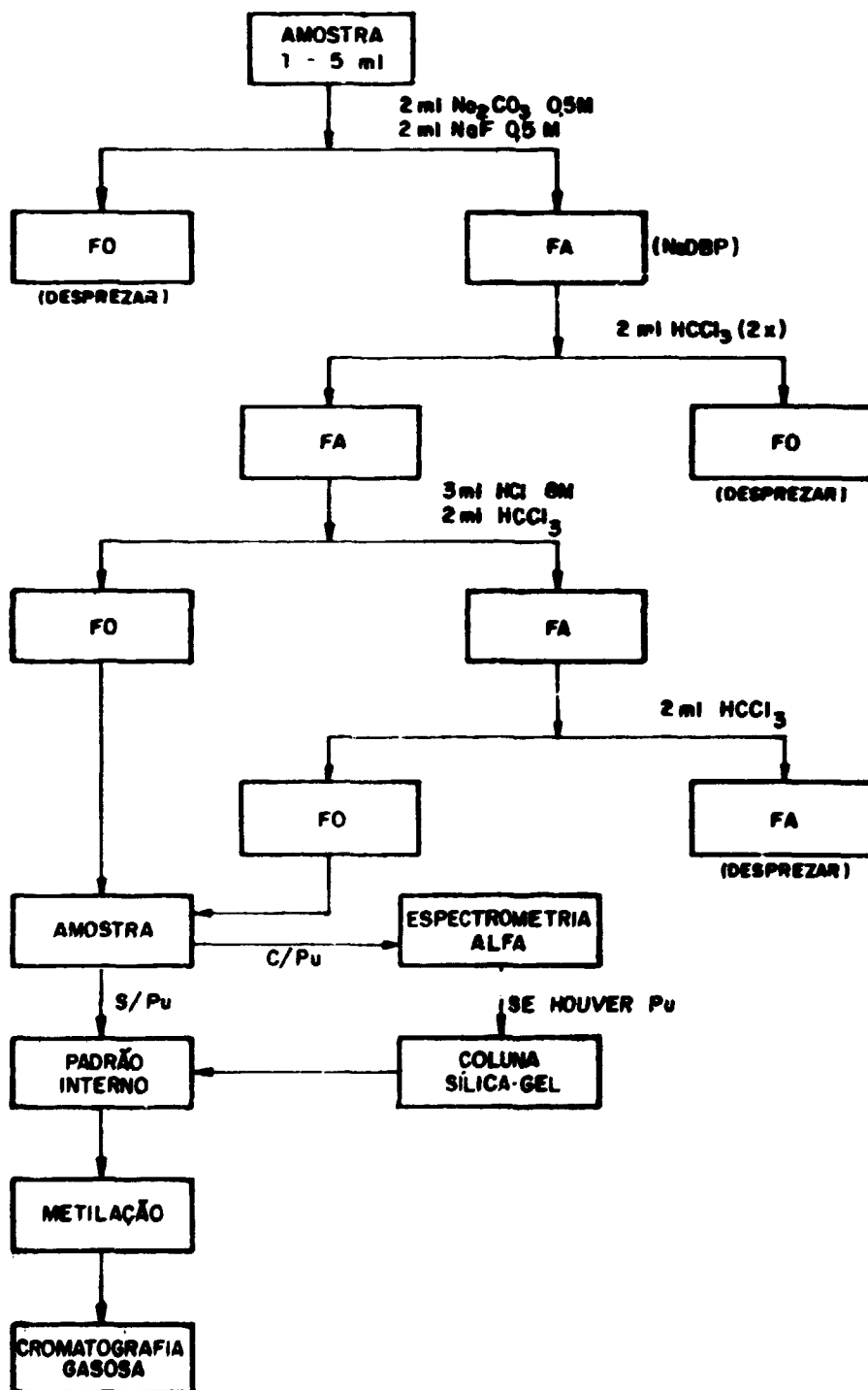


FIGURA 1 - ESQUEMA DA SEPARAÇÃO DO NDBP E PREPARAÇÃO DA AMOSTRA PARA ANÁLISE CROMATOGRAFICA.

separação do HDBP com clorofórmio, variando-se de 1 a 4 minutos.

Pelos dados da Tabela I verifica-se que, para os tempos de agitação de 2 a 4 minutos, a relação de áreas (A_{DBP}/A_{PI}) é praticamente constante. Já, para o tempo de agitação de 1 minuto, a relação de áreas é menor.

Conclui-se, portanto, que o tempo de agitação deve ser de, no mínimo, 2 minutos.

Tabela I - Influência do tempo de agitação na separação de HDBP

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

IV.2. Eficiência de Separação dos Produtos de Degradação

Verificou-se a eficiência de separação do HDBP determinando-o em soluções de HDBP diluídas diretamente em clorofórmio, e em soluções clorofórmicas após a separação segundo o procedimento descrito no item III.3.

Na Figura 2 apresenta-se um cromatograma do DBP após a sua separação, onde se verifica um tempo de retenção de

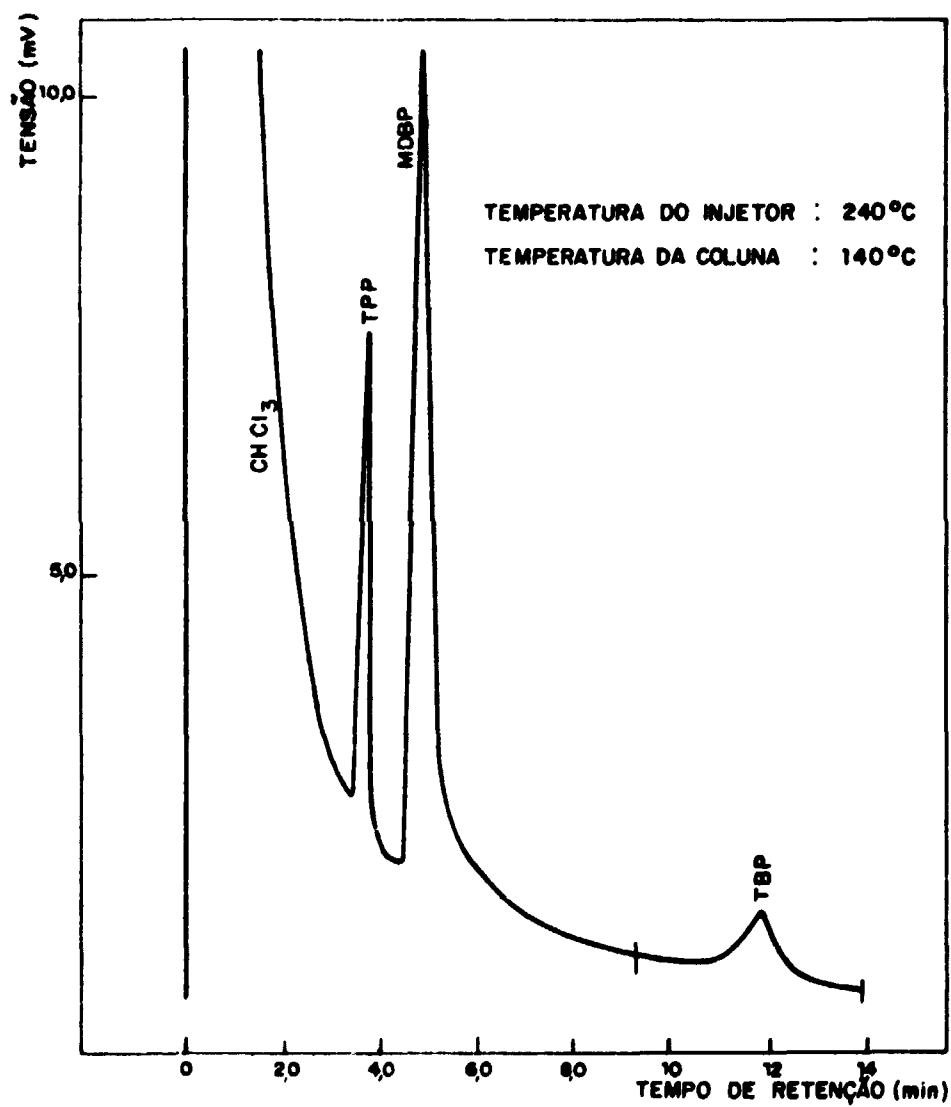


FIGURA 2 - CROMATOGRAMA DA SOLUÇÃO DE HDBP APÓS A SUA SEPARAÇÃO.

4,85 min para HDBP e de 3,76 min para o padrão interno (TPP). No tempo de retenção de 11,72 min, verifica-se a presença de pequena quantidade de TBP o qual, dada a baixa concentração, não apresenta nenhuma interferência na determinação de HDBP. Todas as análises basearam-se na relação de áreas (A_{DBP}/A_{PI}).

Pelos dados da Tabela II, observa-se que não há variação significativa da relação de áreas, A_{DBP}/A_{PI} , indicando que foi eficiente a separação do HDBP.

Tabela II - Eficiência de separação do HDBP de soluções orgânicas (TBP 30%/n-dodecano) para determinação de HDBP por cromatografia gasosa

HDBP adicionado ($\mu\text{g/mL}$)	HDBP/ HCCl_3 $[A_{DBP}/A_{PI}]$	HDBP-TBP 30%/n-dodecano $[A_{DBP}/A_{PI}]^*$
20,84	0,56633	0,57300
52,11	1,66494	1,67883
102,81	0,42857	0,41211

* Após separação do HDBP.

IV.3. Determinação da Reprodutibilidade e Curvas de Calibração

Procurou-se determinar a precisão de medidas no intervalo de concentração de HDBP de 5 a 500 $\mu\text{g/mL}$, bem como verificar a linearidade entre a relação de áreas (A_{DBP}/A_{PI}) e a concentração de HDBP.

Na Tabela III tem-se os dados correspondentes a uma média de 5 análises. As medidas foram realizadas com um desvio padrão relativo variando de 1 a 10%, dependendo da

concentração. Considerou-se, dessa forma, o limite inferior de análise de 5 μ g de HDBP com um desvio padrão relativo de 10%.

Tabela III - Reprodutibilidade das medidas de HDBP

Concentração de HDBP (μ g/mL)	Concentração do PI (μ g/mL)	Relação de áreas [A_{DBP}/A_{PI}]	σ (%)
5,21	25,12	0,10047 0,09100 0,11597 0,10561 0,09378	9,83
10,42	25,12	0,26297 0,24005 0,24073 0,25388 0,24211	4,08
52,11	25,12	1,72004 1,64510 1,65206 1,64494 1,73201	2,58
102,81	100,47	0,42857 0,41211 0,42206 0,42091 0,43006	1,69
321,29	100,47	1,52311 1,54196 1,53806 1,51467 1,54196	0,81

Conhecida a precisão de medidas, traçou-se uma curva de calibração para determinação de HDBP (relação de

áreas, A_{DBP}/A_{PI} , em função da concentração de HDBP) para o intervalo de concentração de 5 a 50 $\mu\text{g/mL}$, utilizando-se padrão interno (TPP) de concentração 25,12 $\mu\text{g/mL}$ (Figura 3), e outra para o intervalo de 50 a 500 $\mu\text{g/mL}$, com um padrão interno de 100,47 $\mu\text{g/mL}$ (Figura 4).

IV.4. Determinação de HDBP em TBP 30%/n-dodecano-nitrato de Uranilo

A determinação dos produtos de degradação do agente extrator é importante, não somente no solvente de reciclagem como também nas diversas fases do processo de extração, contendo quantidades variáveis de actínídeos.

Dessa forma, estudou-se a separação de HDBP de soluções orgânicas contendo quantidades variáveis de urânio. Seguiu-se o mesmo procedimento descrito no item III.3, tendo-se o cuidado de verificar a presença de urânio antes de se realizar a análise cromatográfica.

Pelos dados da Tabela IV observa-se que há uma separação eficiente de HDBP, mesmo de soluções orgânicas saturadas em urânio, podendo ser analisado diretamente por cromatografia gasosa, após a extração com clorofórmio, sem que haja necessidade de introdução de mais uma fase de purificação em relação ao urânio.

IV.5. Determinação de HDBP em TBP 30%/n-dodecano na Presença de Plutônio

Realizaram-se apenas ensaios preliminares, passando-se a solução clorofórmica resultante do processo de separação (item III.3) em coluna de sílica-gel para retenção final de traços de Pu. Os ensaios mostraram uma separação final eficiente de Pu quando da presença de quantidades ao nível de traços.

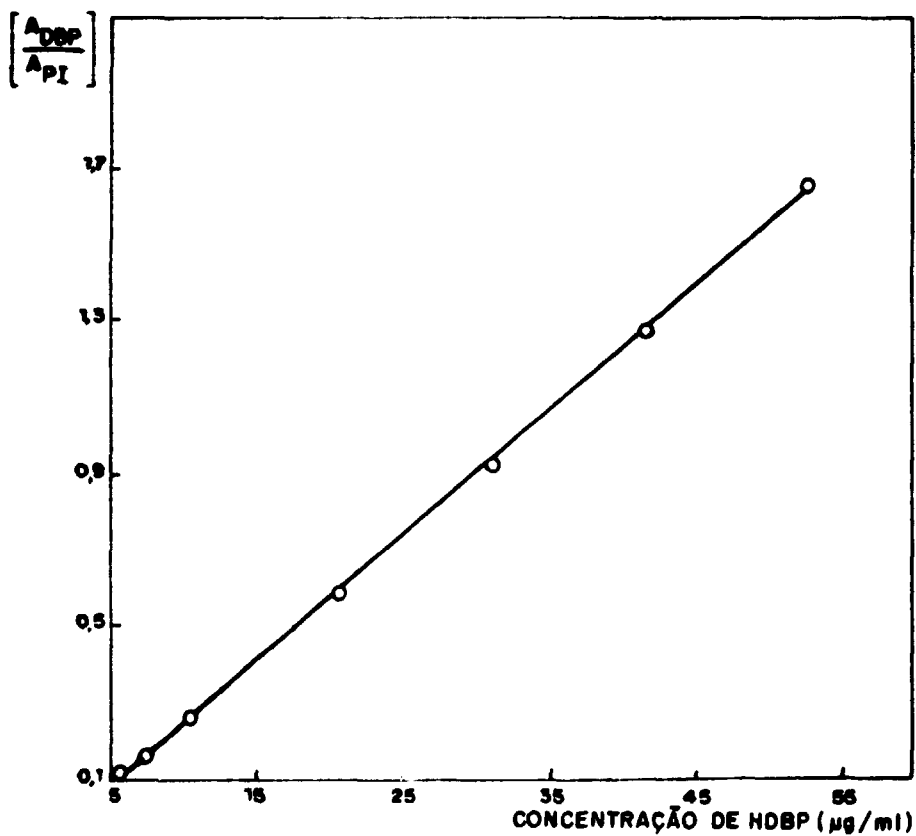


FIGURA 3 - CURVA DE CALIBRAÇÃO PARA DETERMINAÇÃO DE HDBP NO INTERVALO DE 5 A 50 $\mu\text{g}/\text{ml}$.

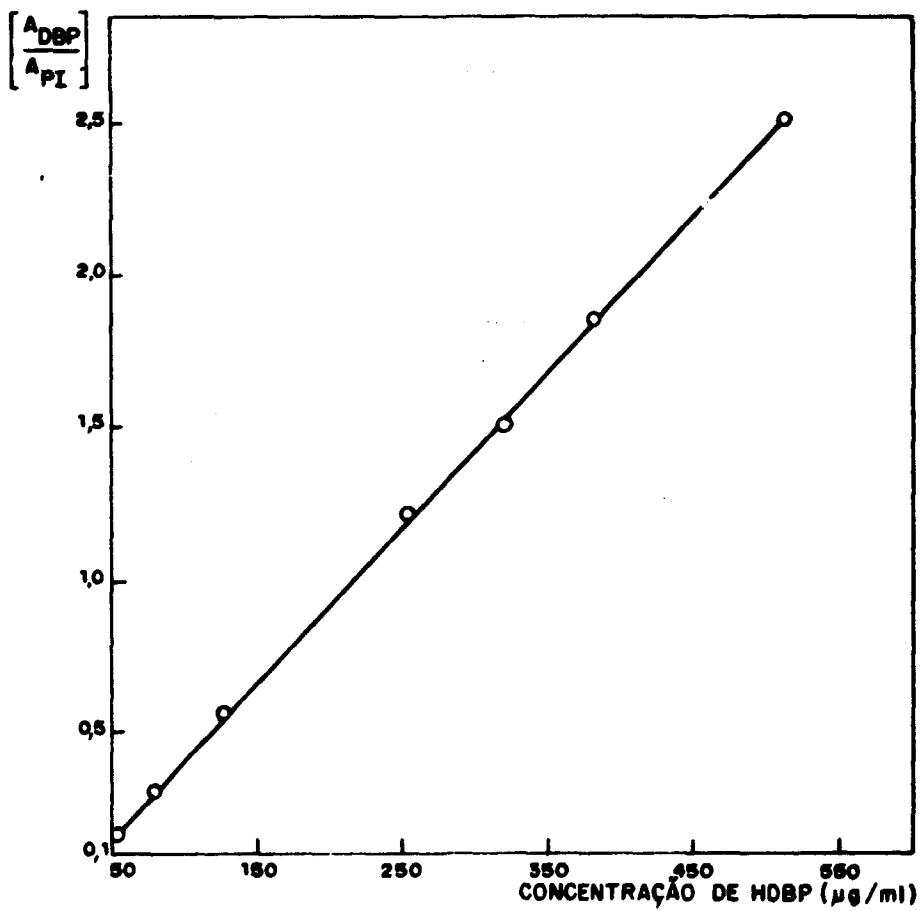


FIGURA 4 - CURVA DE CALIBRAÇÃO PARA DETERMINAÇÃO DE HDBP NO INTERVALO DE 50 A 500 $\mu\text{g/ml}$.

**Tabela IV - Determinação de HDBP em TBP 30%/n-dodecano-ni
trato de urânio**

TBP 30%/n-dodecano - HDBP - $UO_2(NO_3)_2$					
urânio			HDBP		
inicial* (g/L)	após a separação** (g/L)	adicionado (μ g/mL)	encontrado (μ g/mL)	ε %	
1,06	< 0,01	10,42	10,80	+3,65	
1,06	< 0,01	52,11	53,01	+1,73	
84,47	< 0,01	52,11	52,99	+1,69	
84,47	< 0,01	255,03	252,77	-0,89	

* - Espectrometria de fluorescência de raios-X.

** - Espectrofotometria de absorção molecular e fluorimetria.

V - CONCLUSÃO

O método proposto mostrou-se eficiente na determinação de HDBP em soluções de processo e vem sendo aplicado ao controle de TBP 30%/n-dodecano utilizado nas instalações da Divisão de Reprocessamento. Os trabalhos deverão prosseguir até obtenção de dados mais conclusivos quando da presença de plutônio no solvente orgânico.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 01 - EWING, R.A., KIEHL JR, S.J., BEARSE, A.E. *Degradation products of tributyl phosphate*, 1956. (BMI-1073).
- 02 - HARDY, C.J. & SCARGIL, 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.
- 03 - TOWLE, L.H. & FARRAND, R.S. *Radiation Stability of organic liquids semi-Annual Report for January-June*. U.S.A.E.C., 1960. (TID-6186).
- 04 - SHANK, R.C. *Analytical Chemistry Branch Annual Report*. Idaho Falls, E.U., Idaho Nuclear Corp., 1970. 186p. (IN-1426).
- 05 - SHANKER, R. & VENKATESWARLU, K.S. *A new method for the estimation of dibutyl phosphate (DBP) and a study of the parameters involved in the extraction of molecular iodine by tri-n-butyl phosphate (TBP)*. Bombay, India, Bhabha Atomic Research Centre, 1971. (BARC-544).
- 06 - STIEGLITZ, L. & OCHSENFELD, W. *Influence of the radiolysis of tributyl phosphate on the plutonium yield in the PUREX Process for high plutonium content*. Euratom Fast Reactor Exchange Program (E.U.) 1968. (EURFNR-663).
- 07 - WADE, M.A. & YAMAMURA, S.S. *Determination of dibutyl phosphate in tributylphosphate-Kerosene solutions as alumina column separation procedure*. Idaho Falls,

Atomic Energy Division, Spectrometry of Reactor Materials, 1962. 181p. (TID-7655).

- 08 - HIGGINS, C.E. & BALDWIN, W.H. The thermal decomposition of tributyl phosphate. *J. Org. Chem.*, 26:846-50, 1961.
- 09 - HARDY, C.J. Analysis of alkyl esters of phosphoric acid by gas chromatography. *J. Chromatog.*, 13:372-6, 1964.
- 10 - BRIGNOCCHI, A., GASPARINI, G.M., PIZZICHINI, M. Gas chromatographic analysis of TBP degradation products in solutions from irradiated-nuclear-fuel-processing. Washington, D.C. USAEC, 1973. (AEC-tr-7587).
- 11 - KUO, C.H., SHIH, J.S., YEH, Y.C. Determination of dibutyl and monobutyl phosphates in mixtures of kerosene and tributyl phosphate. *Analyst.*, 107: 1190-4, October 1982.
- 12 - LEE, Y.C. & TING, G. Determination of dibutyl and monobutyl phosphates in tributyl phosphates kerosene mixtures by solvent extraction and chromatography. *Anal. Chim. Acta.*, 106:373-78, 1979.
- 13 - NOLLER, C.R. & DUTTON, G.R. Note on the preparation of trialkyl phosphates and their use as alkylating agents. *J. Am. Chem. Soc.*, 55:424, 1933.
- 14 - BRODDA, B.G. & MERZ, E. Gas-chromatographische Überwachung des Extraktionsmittels bei der Wiederaufarbeitung von HTR-Brennelementen. *Z. Anal. Chem.*, 273:113-16, 1975.