

2

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES  
AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

RESOLUÇÃO ANALÍTICA DA MISTURA TBP-HDBP-H<sub>2</sub>MBP-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>.  
APLICAÇÃO AO SISTEMA UO<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-HNO<sub>3</sub>-TBP-DILUENTE.

María Aparecida Faustino Pires

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do grau de "Mestre na Área de Concentração em Reactores Nucleares de Potência e Tecnologia do Combustível Nuclear".

Orientador: Dr. Alcídio Abrão

SÃO PAULO

1983

Este trabalho intitulado "RESOLUÇÃO ANALÍTICA DA MISTURA TBP-HDBP-H<sub>2</sub>MBP-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. APLICAÇÃO AO SISTEMA UO<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-HNO<sub>3</sub>-TBP-DI LUENTE", que se constitui na Dissertação de Mestrado de MARIA APARECIDA FAUSTINO PIRES, foi parcialmente financiado pela Comissão Nacional de Energia Nuclear. Por este motivo, o autor apresenta os seus agradecimentos a essa Comissão.

## SUMÁRIO

	página
RESUMO.....	I
ABSTRACT.....	III
OBJETIVO.....	V
CAPÍTULO I - INTRODUÇÃO	
1.1. Processos de Purificação de Urânio.....	5
1.2. Extração por Solventes.....	5
1.3. Uso de TBP nas Usinas Piloto (U, Th, Zr) do IPEN..	7
CAPÍTULO II - TBP E SUAS APLICAÇÕES	
II.1. TBP como Agente Extrator.....	11
II.2. Propriedades Físicas do TBP.....	13
II.3. Espécies Extraíveis.....	15
II.3.1. Competição das Espécies Extraíveis pe lo TBP.....	17
II.4. Importância do Diluente.....	18
II.4.1. Estabilidade do Diluente.....	19
II.4.2. Degradação do Diluente.....	21
II.5. Estabilidade Química do TBP.....	22
II.5.1. Degradação Hidrolítica.....	25
II.5.2. Degradação Radiolítica.....	28
II.5.3. Fatores que Influenciam a Degradação do TBP.....	29
II.5.4. Purificação da Mistura TBP/diluente...	32
II.6. Métodos Analíticos para Determinação dos Produ tos de Degradação do TBP.....	35

11.6.1. Análise do H <sub>2</sub> MBP e HDBP por Cromatografia de Fase Gasosa (GC) e Cromatografia de Ion (IC).....	38
---	----

### CAPÍTULO III - TROCA IÔNICA E CROMATOGRAFIA DE ÍONS

III.1. Separação Cromatográfica por Troca Iônica.....	43
III.1.1. Introdução.....	43
III.1.2. Processo Cromatográfico.....	44
III.1.3. Alumina como Trocador.....	46
III.2. Considerações sobre Cromatografia de Íons.....	52
III.2.1. Princípio da Cromatografia de Íons..	52
III.2.2. O Cromatógrafo de Íons.....	53
III.2.3. Coluna Supressora.....	60
III.2.4. Resinas de Troca Iônica Usadas na Cromatografia de Íons.....	63
III.2.5. Seletividade, Parâmetros de Eluição e seus Efeitos na Separação por Cromatografia de Íons.....	66
III.2.6. Espécies Analisadas por Cromatografia de Íons.....	70
III.2.7. Quantificação.....	71

### CAPÍTULO IV - PARTE EXPERIMENTAL: MATERIAL E MÉTODOS

IV.1. Reagentes.....	72
IV.2. Equipamentos.....	73
IV.3. Métodos Analíticos.....	73

IV.4.	Medidas dos Índices de Refração e Condutimetria para Acompanhamento dos Procedimentos de Separação das Espécies TBP e HDBP.....	76
IV.4.1.	Medidas do Índice de Refração.....	76
IV.4.2.	Determinação Condutimétrica.....	80
IV.5.	Métodos de Separação de TBP-HDBP.....	81
IV.5.1.	Separação por Troca Iônica e Medida Condutimétrica.....	81
IV.5.2.	Cromatografia em Polímeros Macroporosos.....	87
IV.5.3.	Adsorção de TBP-HDBP em Resina Catiônica Forte Saturada com U(VI).....	91
IV.5.4.	Resolução do Sistema TBP-HDBP em Coluna de Alumina.....	93
IV.5.5.	Determinação de HDBP e H <sub>2</sub> MBP por Cromatografia de Íons.....	108

**CAPÍTULO V - RESULTADOS**

V.1.	Separação com Coluna de Alumina e Determinação Colorimétrica.....	120
V.1.1.	Determinação de HDBP em Amostras 35% TBP/Varsol, por Percolação Direta em Coluna de Alumina Condicionada com HNO <sub>3</sub> M.....	121
V.1.2.	Determinação de HDBP em Amostras Sintéticas 35% TBP/Varsol, Após Reversão com NaOH, e Percolação em Coluna de Alumina na Forma Perclorato.....	122

V.1.3.	Determinação de HDBP em Amostras 35% TBP/ Varsol, por Percolação Direta na Coluna de Alumina Condicionada com $HCl_4$ M.....	123
V.1.4.	Determinação de HDBP em Amostras 35% TBP/ Varsol- $UO_2(NO_3)_2$ por Percolação Direta na Coluna de Alumina.....	124
V.1.5.	Aplicação à Determinação de HDBP na F.O. 35% TBP/Varsol-Nitrato de Uranilo Proveniente da Usina Piloto de Purificação de Urânio.....	126
V.2.	Determinação de HDBP em F.O. 35% TBP/Varsol-Nitrato de Uranilo por Cromatografia de Fase Gasosa..	127
V.3.	Separação e Determinação do HDBP por Cromatografia de Íons.....	129
V.3.1.	Determinação de HDBP e $H_2MBP$ em Amostras Sintéticas 35% TBP/Varsol-Nitrato de Uranilo por Cromatografia de Íons.....	129
V.3.2.	Determinação de HDBP e $H_2MBP$ em F.O. 35% TBP/Varsol-Nitrato de Uranilo Proveniente da Usina de Purificação de Urânio por Cromatografia de Íons.....	130
V.3.3.	Determinação por Cromatografia de Íons de HDBP e $H_2MBP$ em F.O. 45% TBP/Varsol- $Th(NO_3)_4-HNO_3$ Proveniente da Usina Piloto de Purificação de Tório.....	134

CAPÍTULO VI - DISCUSSÃO E CONCLUSÕES

VI.1.	Experimentos com Alumina.....	139
-------	-------------------------------	-----

	página
VI.2. Determinação por Cromatografia de Íons.....	140
VI.3. Aplicação na Análise de HDBP em Amostras de Unidade Piloto de Purificação de Urânio.....	142
VI.4. Comparação entre os Métodos de Determinação do HDBP por Cromatografia Gasosa e Coluna de Alumina.....	144
VI.5. Vantagens e Desvantagens dos Métodos aqui Estudados.....	146
VI.5.1. Cromatografia em Coluna de Alumina....	146
VI.5.2. Cromatografia de Íon.....	148
VI.6. Sugestões.....	149
 APÊNDICE 1 - DETERMINAÇÃO POTENCIOMÉTRICA DE HDBP E H <sub>2</sub> MBP EM AMOSTRAS COMERCIAIS.....	 151
 APÊNDICE 2 - DETERMINAÇÃO ESPECTROFOTOMÉTRICA DE FÓSFORO.....	 156
 APÊNDICE 3 - DETERMINAÇÃO DE HDBP POR CROMATOGRÁFIA DE FASE GASOSA.....	 159
 APÊNDICE 4 - DETERMINAÇÃO DO URÂNIO POR FLUORIMETRIA EM MEIO SÓLIDO.....	 172
 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	 175

RESOLUÇÃO ANALÍTICA DA MISTURA TBP-HDBP-H<sub>2</sub>MBP-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>.

APLICAÇÃO AO SISTEMA UO<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-HNO<sub>3</sub>-TBP-DILUENTE.

RESUMO

Estudaram-se sistematicamente vários esquemas de separação do ácido di-n-butil-fosfórico (HDBP), principal produto de degradação do fosfato de tri-n-butila (TBP), em misturas com TBP/diluyente, TBP/diluyente-nitrato de uranilo e TBP/diluyente-nitrato de tório.

Para a resolução dos sistemas HDBP-TBP/diluyente ou TBP/diluyente-nitrato de uranilo procurou-se aplicar as técnicas de cromatografia de troca iônica, cromatografia de íons com resinas convencionais 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, condutimetria, espectrofotometria de absorção molecular, cromatografia a gás e cromatografia de íons.

Estudou-se a separação em coluna de alumina, fixando-se e eluindo-se, seletivamente, o ácido HDBP de misturas TBP/diluyente-nitrato de uranilo e fizeram-se adaptações deste procedimento para as amostras provenientes da Usina Piloto de



**Purificação de Urânio do Centro de Engenharia Química do IPEN.**

Estudou-se também, com especial ênfase, a determinação de HDBP por um método rápido, a cromatografia de íons. O HDBP é separado do ácido mono-butil-fosfórico ( $H_2MBP$ ) e do ácido fosfórico ( $H_3PO_4$ ) por cromatografia de íons e é determinado pela medida da altura do pico. Fez-se a determinação dos produtos de degradação do TBP em amostras TBP/diluente-nitrato de urânio e TBP/diluente-nitrato de tório provenientes das Usinas Piloto de Purificação de Urânio e de Tório. Estabeleceu-se, como limite de detecção, o valor de 1,0  $\mu g$  HDBP/mL na solução injetada no cromatôgrafo de íons.

ANALYTICAL RESOLUTION OF THE TBP-HDBP-H<sub>2</sub>MBP-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> MIXTURE.APPLICATION TO THE UO<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-HNO<sub>3</sub>-TBP-DILUENT SYSTEM.

## ABSTRACT

Several schemes for the separation of dibutyl phosphoric acid (HDBP), principal degradation product of tributylphosphate (TBP), in TBP/diluent, TBP-diluent-uranyl nitrate and TBP-diluent-thorium nitrate mixtures were studied.

For the resolution of HDBP-TBP/diluent- heavy metal nitrates (U-VI, Th-IV) systems, techniques such as ion exchange chromatography, ion chromatography using common ion exchangers and chromatographic separation with alumina column were investigated. For the identification, determination and analytical resolution following up of the several systems studied, techniques such as refraction index measurement, electrical conductivity measurement, molecular spectrophotometry, gas chromatography and ion chromatography were applied.

The separation of the HDBP component was achieved using an alumina column where it was adsorbed from the TBP/diluent-uranyl nitrate and selectively eluted. Several modifications of this procedure for samples from the Uranium

Purification Pilot Plant were made.

Special emphasis was given to the determination of HDBP using the ion chromatography technique. HDBP along with any monobutylphosphate acid ( $H_2MBP$ ) and phosphoric acid ( $H_3PO_4$ ) were striped from the organic phase into dilute sodium hydroxide. HDBP is separated from  $H_2MBP$  and  $H_3PO_4$  by ion chromatography and determined by its peak height. The determination of degradation products from TBP in TBP-diluent-uranyl nitrate and TBP-diluent-thorium nitrate systems was made. The detection limit for dibutylphosphate is 1,0  $\mu g$  HDBP/mL of analyte solution.

## OBJETIVO

Objetiva-se, neste trabalho, a elaboração de um método de separação e determinação dos produtos de degradação do fosfato tri-n-butila (TBP), em especial o ácido di-n-butyl-fosfórico (HDBP).

Procurou-se, além da escolha de um método de separação conveniente, efetuar uma análise quantitativa do HDBP em diversas soluções.

Estudou-se a possibilidade de determinar os produtos de degradação do TBP pela aplicação das seguintes técnicas: cromatografia de fase gasosa, índice de refração, condutimetria, cromatografia em coluna de alumina, cromatografia de troca iônica, separação em coluna de polímeros macroporosos e cromatografia de íons.

Aplicar-se-á este estudo aos sistemas TBP/diluente-nitrato de metais pesados (urânio, tório e zircônio) e em soluções orgânicas utilizadas no retratamento de urânio irradiado.

Uma das técnicas de resolução da mistura dos produtos de degradação do TBP, usada neste trabalho, baseia-se na retenção do componente HDBP em uma coluna cromatográfica de óxido de alumínio e sua determinação indireta por medida espectrofotométrica do fósforo nele contido.

Outra técnica usada foi a cromatografia de íons. Os produtos de degradação são separados quantitativamente, transformados em ácidos e determinados por condutividade.

## CAPITULO I

### INTRODUÇÃO

No ciclo dos combustíveis nucleares, o fosfato de tri-n-butila (TBP), diluído em hidrocarbonetos praticamente inertes, é atualmente o extraente mais usado 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 às 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 outros metais e aos produtos de fissão, em presença de ácido nítrico<sup>(43,44)</sup>.

É bem conhecido<sup>(77)</sup> que misturas de TBP e solventes orgânicos (diluentes) são eficientes para a extração de urânio, formando com a molécula de nitrato de urânio um complexo:  $UO_2(NO_3)_2 \cdot 2TBP$ . A extração com TBP é hoje uma técnica

ca 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(VI), 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 <sup>(4)</sup>.

Dado que o TBP tem 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, ácido nítrico diluído). Da prática, apenas o ácido fosfórico é capaz de remover, num só estágio, o urânio da fase orgânica TBP-diluyente <sup>(4)</sup>.

Devido suas propriedades físicas <sup>(22,44,49,54)</sup> o TBP não possui características 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 (C<sub>10</sub> - C<sub>13</sub>) como n-dodecano, querosene <sup>(23)</sup> ou ciclohexano e solventes clorados com o tetracloreto de carbono.

Um terceiro fator adverso é a decomposição hidrolítica e radiolítica do TBP e seus diluentes <sup>(23,43,69)</sup>, 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 extraente que oferece maior resistência ao efeito da concentração dos ácidos e das radiações. Por esta razão é o agente de extração mais usado na tecnologia do tratamento do elemento combustível, na purificação de urânio, zircônio e tório, bem como na determinação de urânio em materiais nucleares altamente específicos, como as ligas do tipo "fissium", cuja composição inclui Mo, Ru, Th e Pd.

Dos produtos de degradação do TBP aparecem, em ordem decrescente de seus rendimentos, os ácidos di-n-butil fosfórico (HDBP), mono-butil-fosfórico ( $H_2MBP$ ) e orto-fosfórico. Há ainda produtos gasosos produzidos na radiólise do TBP<sup>(24)</sup>, entre os quais hidrogênio, propano e butano. Durante os processos de extração, o único produto de degradação formado em quantidades apreciáveis ( $10^{-5}$  -  $10^{-4}$  M em TBP 30-35%) é o HDBP, que causa o maior efeito adverso durante a extração<sup>(20,21,37,42,44,46,56,90)</sup>, pois:

- a) Forma complexos muito estáveis com urânio e plutônio, os quais não são completamente revertidos da fase orgânica TBP-diluyente para a fase aquosa, interferindo na capacidade de extração;
- b) Forma complexos estáveis com alguns produtos de fissão (Zr, Nb, Ru e lantanídeos) e cátions como Fe(III), Cd(II),



Mn(II), Zn(II) e Al(III), afetando a eficiência do processo de retratamento do combustível nuclear, reduzindo o fator de descontaminação de alguns produtos de fissão;

c) Forma emulsões e precipitados com o zircônio, os quais prejudicam o funcionamento do equipamento de extração contínua.

A extensão da degradação do TBP e, consequentemente, a concentração dos produtos de degradação nas soluções, dependem de uma série de fatores como a dose de radiação absorvida pelas soluções, a natureza do diluente, a concentração de ácido e o tempo de resistência do solvente em contato com a fase aquosa no equipamento utilizado.

Devido a presença dos produtos de degradação do TBP na fase orgânica é necessário que o extraente TBP-diluyente seja regenerado. Geralmente usa-se solução aquosa de carbonato de sódio para eliminar os produtos de degradação<sup>(44,89,90)</sup>. Algumas vezes faz-se o tratamento do solvente com sólidos, como o dióxido de manganês e carvão ativado. Geralmente, para baixos níveis de degradação, estes tratamentos são suficientes<sup>(32)</sup>.

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

## 1.1. PROCESSOS DE PURIFICAÇÃO DE URÂNIO <sup>(44,49)</sup>

Na escolha de um processo para a purificação de urânio deve-se levar em consideração, não só o processo de purificação em si, mas também, a preparação do composto de urânio ( $UO_2$ ,  $UC$ ,  $UF_4$ ,  $UF_6$  e outros) que será posteriormente usado para a fabricação do combustível nuclear.

De modo geral os processos industriais para a purificação de urânio seguem uma das duas técnicas:

- 1º) Extração com solventes;
- 2º) Troca iônica.

A extração com solvente é o processo mais utilizado nas refinarias em todo o mundo, devido ao seu elevado rendimento industrial, assegurando, ao mesmo tempo, um alto nível de purificação de urânio, independente da origem do concentrado usado como material de partida.

## 1.2. EXTRAÇÃO POR SOLVENTES <sup>(52,67)</sup>

A extração de metais por solventes envolve o contato de sua solução aquosa com uma fase orgânica (F.O.) imiscível, havendo transferência dos íons metálicos da fase aquosa (F.A.) para a fase orgânica. A reação é reversível, de tal forma que o metal pode ser subsequentemente revertido para

outra fase aquosa, mediante modificações nos meios em contato. Com isso, produz-se uma solução purificada do metal e também consegue-se a recuperação do reagente orgânico para a reutilização.

De acordo com a lei de distribuição de Nernst, se uma substância dissolvida se distribui entre dois líquidos, essencialmente imiscíveis, a razão das concentrações (atividades) do soluto nas duas fases (coeficiente ou constante de partição ou distribuição) no equilíbrio, em uma dada temperatura, desde que o soluto tenha a mesma composição molecular nas duas fases, é independente de sua quantidade total. Então, o coeficiente de distribuição ( $K_D$ ) pode ser representado pela expressão:

$$K_D = \frac{\text{Concentração da substância na F.O.}}{\text{Concentração da substância na F.A.}} \quad (1.1)$$

Costuma-se referir ainda à razão de distribuição,  $D$ , como a razão das concentrações estequiométricas totais de uma substância que se distribui entre as duas fases imiscíveis. O valor de  $D$  é constante ( $K_D$ ) quando a substância que se distribui não reage quimicamente em qualquer fase. Muito frequentemente, porém, a razão de distribuição é função das condições experimentais.

Na tecnologia de extração por solvente, o termo "solvente" significa uma fase orgânica constituída geralmente do agente extraente e de um diluente. O agente tem a capacidade de reagir com a espécie a ser extraída por solvata

ção, complexação, troca iônica e associação de íons, sendo os produtos resultantes da reação solúveis na fase orgânica. Entre as finalidades do diluente estão a diminuição da viscosidade da fase orgânica, o aumento da diferença de densidade entre as fases, permitindo ainda um controle de seletividade de extração.

### 1.3. USO DE TBP NAS USINAS PILOTO (U, Th, Zr) DO IPEN <sup>(44)</sup>

Fosfato de tri-n-butila é extensivamente usado nas unidades piloto e nos laboratórios do Centro de Engenharia Química (CEQ), do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN). Na unidade piloto de purificação de urânio, faz-se a extração do nitrato de urânio com 35% (V/V) - 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 têm, no momento, maior inventário em TBP. Em menor escala TBP é usado na unidade de purificação de nitrato de zircônio, 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/varsol. A partir de 1984 far-se-á a purificação de zircônio em escala piloto, com o aumento do inventário de TBP.

Na unidade de purificação de urânio no IPEN, após a extração do nitrato de urânio e sua reversão para a fase aquosa, a mistura TBP/varsol é tratada com  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  2M 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 urânio (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.

Na tabela 1.1 encontram-se os dados numéricos de uma operação tipo de extração com solventes, realizada no CEQ<sup>(44)</sup>.

A figura 1.1. representa um diagrama em bloco das etapas de extração do nitrato de urânio na unidade piloto de purificação de urânio do CEQ.

O tratamento da mistura TBP/diluyente nas unidades de purificação de tório e zircônio é semelhante ao da usina de purificação de urânio, isto é, contato com solução de carbonato de sódio.

A quantidade de  $\text{H}_2\text{MBP}$  e HDBP no TBP depende, naturalmente, do grau de hidrólise e radiólise durante a extração. A degradação produzida no TBP e diluentes, nos casos de extração de urânio, tório e zircônio é diferente, dadas as condições de extração.

**TABELA 1.1: Dados numéricos de uma operação tipo de extração com solventes realizada na unidade de purificação do CEQ<sup>(44)</sup>.**

(F.O. = fase orgânica; F.A. = fase aquosa)

<b>EXTRAÇÃO</b>	
urânio na F.A. de alimentação .....	=300 g/L
acidez livre (HNO <sub>3</sub> ) na F.A. de alimentação .....	1M
mistura extraente .....	35% TBP-varsol
temperatura de extração .....	ambiente (=30°C)
urânio na F.O. após a extração .....	120 - 140 g/L
relação de volume (V <sub>org</sub> /V <sub>aq</sub> ).....	2,2 - 2,5
acidez da F.O. de saída (carregada com urânio) .....	0,02 - 0,08 M
<b>LAVAGEM DA F.O.</b>	
urânio na F.O. de entrada .....	120 - 140 g/L
acidez livre da F.O. de entrada .....	0,02 - 0,08 M
Lavagem com Água	
urânio da F.A. de saída .....	=200 g/L
acidez livre (HNO <sub>3</sub> ) .....	0,5 M
relação de volumes (V <sub>org</sub> /V <sub>aq</sub> ) .....	10
urânio na F.O. de saída .....	110 - 115 g/L
acidez livre na F.O. lavada .....	0,02 - 0,002 M
<b>REVERSÃO (água desmineralizada)</b>	
urânio na F.O. de entrada .....	110 - 115 g/L
acidez livre (HNO <sub>3</sub> ) .....	0,02 - 0,002 M
temperatura .....	30 - 62°C
relação de volumes (V <sub>aq</sub> /V <sub>org</sub> ) .....	1,1 - 1,5
urânio na F.O. de saída .....	100 - 200 mg/L
urânio na F.A. (solução de nitrato de urânio) .....	≈110 g/L

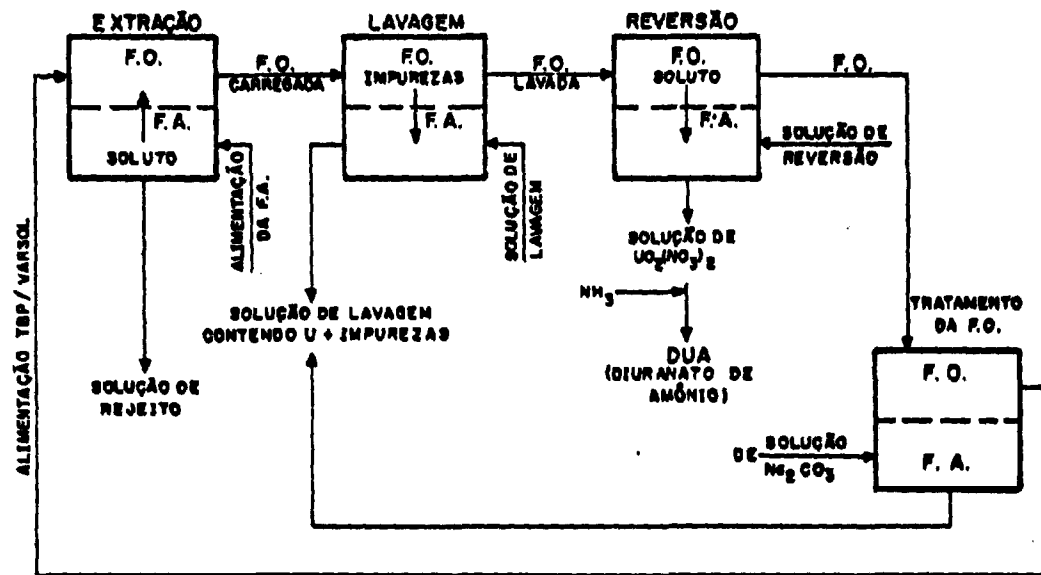


Fig. 1.). Fases da extração do nitrato de urânio na unidade piloto de purificação de urânio do CEQ-IPEN.

## CAPÍTULO II

### TBP E SUAS APLICAÇÕES

#### II.1. TBP COMO AGENTE EXTRATOR

Num processo de extração por solventes, a escolha do agente de extração é um dos aspectos importantes para se atingir certos objetivos como:

- . Recuperação conveniente dos produtos de interesse;
- . Remoção adequada de impurezas;
- . Custo razoável;
- . Segurança adequada;
- . Estabilidade química.

Isto justifica a farta literatura existente a esse respeito. Apesar de ter sido estudado um grande número de agentes extratores, o TBP é o que apresentou o melhor desempenho. Segundo Naylor<sup>(69)</sup>, em comparação com outros agentes de extração, o TBP apresenta as seguintes vantagens e desvantagens:



**. Vantagens:**

- Preço relativamente baixo e de fácil aquisição;
- Alta seletividade para o urânio e plutônio em comparação com os produtos de fissão;
- Boa estabilidade, especialmente química;
- Propriedades físicas satisfatórias (densidade, tensão superficial e viscosidade), permitindo a separação de fases;
- Baixa solubilidade na fase aquosa;
- Baixa volatibilidade e alto ponto de fulgor.

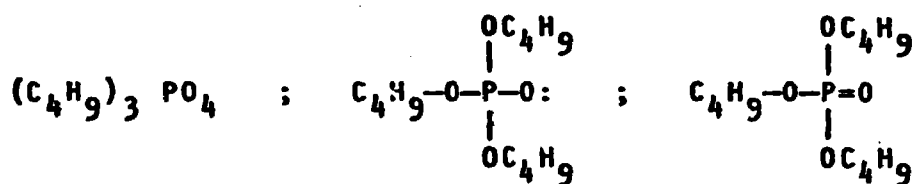
**. Desvantagens:**

- Certos produtos de fissão (rutênio, zircônio e nióbio) são extraídos parcialmente, contaminando as soluções de urânio e plutônio;
- Seus produtos de decomposição formam complexos com íons metálicos e afetam adversamente a eficiência do processo;
- Pode ocorrer a formação de uma terceira fase, especialmente com nitratos metálicos tetravalentes.

Além destas, outra desvantagem do TBP é a extração de água e de ácido nítrico, competindo com a extração de urânio e plutônio, diminuindo o coeficiente de distribuição desses actínidos.

## 11.2. PROPRIEDADES FÍSICAS DO TBP

O TBP é um éster do ácido fosfórico e pode ser representado pelas fórmulas:



O TBP é um líquido incolor, quase inodoro. Quando puro é transparente na região do ultravioleta. Traços de impurezas desconhecidas, difíceis de remover, são as responsáveis por uma variação de absorção no ultravioleta, ao redor de 230 nm<sup>(23)</sup>. O TBP não tem ponto de fusão definido (<-80°C) e quando abaixo desta temperatura, torna-se um sólido amorfo como o vidro<sup>(43)</sup>. As propriedades físicas mais importantes, relacionadas com seu poder de extração líquido-líquido, são a baixa pressão de vapor e a pequena solubilidade em meio aquoso.

As principais propriedades físicas do TBP são apresentadas na Tabela 11.1. (49,54,93).

TABELA II.1: Propriedades Físicas do TBP

Fórmula .....	$(C_4H_9)_3PO_4$
Massa Molecular .....	266,32
Cor .....	incolor
Densidade, a 25°C .....	0,9730 g/cm <sup>3</sup>
Índice de refração, $n_D^{20}$ .....	1,4245
$n_D^{25}$ .....	1,4224
Ponto de fusão .....	<-80°C
Calor específico, a 25°C .....	0,41 cal/g.°C
Calor latente de vaporização .....	14,680 cal/g.mol
Ponto de ebulição a 760 mmHg .....	289°C
Ponto de ebulição a 1 mmHg .....	121°C
Pressão de vapor, a 25°C .....	0,006 mmHg
Pressão de vapor, a 100°C .....	1,0 mmHg
Ponto de fulgor, (Tag Closed Cup) .....	146°C (295°F)
Viscosidade, a 30; 25 e 20°C .....	29,5; 33,2; 37,4 mpoise
Solubilidade em água, a 25°C .....	0,39 g/L
Solubilidade da água no TBP, a 25°C .....	64 g/L
Tensão superficial, a 25°C .....	25 dinas/cm
Constante dielétrica, a 30°C .....	7,97

Diferentes métodos de obtenção do TBP podem ser encontrados nas referências 5,9,17 e 90. Geralmente, TBP comercial é obtido pela reação de  $n-C_4H_9OH$  com  $POCl_3$  ou  $P_2O_5$ . O éster assim obtido é lavado com hidróxido ou carbonato de sódio e finalmente com água. A destilação do TBP deve ser feita em presença de álcali para minimizar sua decomposição.

O TBP comercial geralmente contém pequenas quantidades de álcool butílico e éter dibutílico e principalmente HDBP,  $H_2MBP$  e fosfatos condensados, como por exemplo, pirofosfato de tetrabutila<sup>(23)</sup>. Esses produtos podem ser formados

durante a manufatura do TBP ou por reações de degradação que serão discutidas no item 11.5.

As impurezas voláteis, como o butanol, saem como vapor, as impurezas ácidas ( $H_2MBP$  e  $HDBP$ ) formam sais de sódio solúveis em água e os pirofosfatos são hidrolizados a ácidos, os quais ficam na fase aquosa.

### 11.3. ESPÉCIES EXTRAÍVEIS

A complexação do TBP (solvatação) com espécies inorgânicas neutras como os nitratos metálicos de U-VI, Pu-IV, Th-IV e Zr-IV, bem como outros processos de extração com solventes, como a solubilidade em soluções aquosas ácidas e a extração de ácido nítrico, ocorrem por meio do par de elétron do oxigênio da fosforila <sup>(43,63)</sup>.

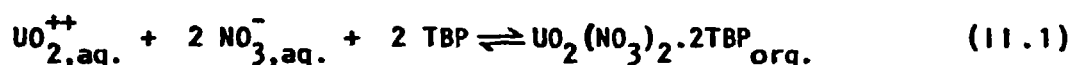
O TBP é ligado a nitratos metálicos por coordenação, formando solvatos não ionizados. Por outro lado, ele é ligado à água e aos ácidos por pontes de hidrogênio <sup>(43,63,80)</sup>.

No caso dos lantanídeos, actinídeos e zircônio, em concentrações traços, as espécies extraíveis são <sup>(50)</sup>:

- (Ce, Eu, Tb, Tm, Lu, Am)  $(NO_3)_3 \cdot 3TBP$ ;
- (Zr, Th, Np, Pu)  $(NO_3)_4 \cdot 2TBP$ ;
- (U, Np, Pu)  $O_2 (NO_3)_2 \cdot 2TBP$ ;

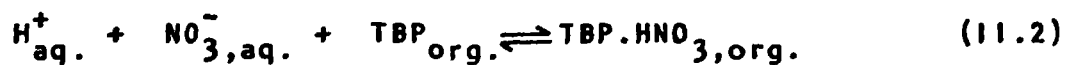
com um número fixo de moléculas de solvente e nenhuma molécula de água de hidratação. Ácido nítrico, se presente no sistema, não entra na constituição do complexo.

Na extração do nitrato de urânio pelo TBP tem-se a formação de um complexo neutro por meio de uma reação simples e reversível<sup>(49,66)</sup>.

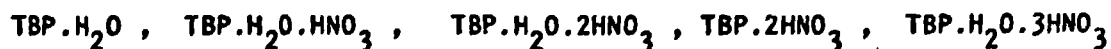


Além das moléculas mencionadas tem-se, na fase orgânica, moléculas de TBP livre e do diluente, estando o TBP parcialmente hidratado. O composto  $\text{TBP} \cdot \text{HNO}_3$ , parcialmente hidratado, também estará presente na fase orgânica quando esta estiver em contato com o ácido nítrico.

Segundo Benedict e Pigford<sup>(13)</sup> a extração do ácido nítrico por soluções orgânicas de TBP se efetua de acordo com a reação:



Além do complexo  $\text{TBP} \cdot \text{HNO}_3$ , vários complexos podem ser formados ao se variar a concentração inicial de  $\text{HNO}_3$ <sup>(34,80)</sup>, por exemplo:



Na fase aquosa tem-se uma série de complexos em equilíbrio formados pelos íons metálicos ( $M^{P+}$ ) e nitratos ( $NO_3^-$ ),  $\underline{M}(NO_3)^{(P-1)+}$ ,  $\underline{M}(NO_3)_2^{(P-2)+}$ , ... dos quais são o  $\underline{M}(NO_3)_p$  é extraído em quantidades apreciáveis<sup>(49)</sup>.

Estudos<sup>(63)</sup> sobre a solubilidade da água em TBP indicam que a formação das espécies hidratadas ( $TBP.H_2O$ ,  $2TBP.H_2O$ ,  $TBP.H_2O.HNO_3$ ) na fase orgânica dependem muito da proporção  $H_2O/TBP$  e da temperatura pois, quando elevada ( $20^\circ C - 80^\circ C$ ) tem-se uma diminuição na quantidade de água da fase orgânica. A solubilidade da água em TBP depende da porcentagem de TBP no diluente e também do tipo de diluente.

### 11.3.1. COMPETIÇÃO DAS ESPÉCIES EXTRAÍVEIS PELO TBP.

Apesar de o TBP ter a capacidade de extrair diferentes espécies, a afinidade de cada uma delas em relação a ele é diferente. Além disso, vários outros fatores afetam a extratibilidade de sais metálicos como o agente salino, temperatura e diluentes<sup>(63)</sup>.

Partindo-se dos valores das constantes de equilíbrio obtidos por Moore<sup>(66)</sup> para o nitrato de urânio e ácido nítrico, respectivamente  $K = 7,7$  e  $0,177$ , pode-se constatar que o nitrato de urânio será extraído preferencialmente em relação ao ácido nítrico. Moore constatou também que a extração do  $UO_2^{++}$  é uma função da concentração total de íons nitrato, independente de sua origem.

#### 11.4. IMPORTÂNCIA DO DILUENTE

O TBP utilizado nos diferentes processos de pu rificação e em retratamento do elemento combustível é sempre diluído em hidrocarbonetos (normais ou cíclicos) para concen trações que variam de 20 a 60% (V:V).

As principais razões dessa necessidade de di lução do TBP são<sup>(44,61)</sup>:

- . A densidade do TBP ( $0,980 \text{ g/cm}^3$ ) é muito próxima à densidade de água, tornando difícil a separação das fases;
- . A viscosidade do TBP é alta, o que retarda o processo de transferência de massas entre as fases e promove a formação de emulsões estáveis durante a agitação com a fase aquosa;
- . O complexo nitrato de urânio-TBP ficaria tão estável que a reversão para a fase aquosa necessitaria de um grande número de estágios, ou uma relação água/solvente muito elevada, o que abaixaria muito a concentração de urânio na fase aq uosa;
- . A diluição do TBP permite o controle de criticalidade, do ponto de vista específico do retratamento do elemento com bustível, já que a concentração dos átomos físséis na fase orgânica está relacionada estequiometricamente com a concen tração do TBP;
- . O uso do TBP não diluído requer um investimento muito maior considerando seu alto preço em comparação com o diluente.

A natureza do diluente influi em vários aspectos da extração por solventes<sup>(63)</sup> como:

- . Na capacidade extrativa do agente de extração;
- . Na solubilidade do TBP na água;
- . Na tendência à formação de uma terceira fase;
- . Na velocidade de degradação hidrolítica do TBP em presença de ácido nítrico.

O diluente exerce ainda um efeito bastante pronunciado sobre a extensão da radiólise do TBP<sup>(23,26)</sup>.

#### II.4.1. ESTABILIDADE DO DILUENTE.

Dos estudos<sup>(21,23,26,36,58,61,69)</sup> sobre a estabilidade dos diluentes e do uso de hidrocarbonetos específicos, estabeleceu-se que:

- . A ordem de susceptibilidade de hidrocarbonetos à degradação é: olefinas>naftenos>isoparafinas>parafinas;
- . O querosene desodorizado é um diluente relativamente bom, mas é menos estável do que produtos alquilados ou dodecano;
- . Existe uma tendência bem definida das usinas de retratamento usarem hidrocarbonetos parafínicos de cadeia normal, com um número de átomos de carbono em torno de 12.



- . A extensão da radiólise do TBP em presença de diluentes aromáticos é menor do que em presença de diluentes alifáticos;
- . Em comparação com os diluentes alifáticos, os aromáticos promovem um aumento na capacidade de extração de urânio pelo TBP e aumentam a solubilidade dos complexos TBP-metal na fase orgânica.

Apesar das vantagens apresentadas, os diluentes aromáticos não são utilizados devido aos baixos pontos de fulgor e densidades elevadas.

Dennis<sup>(35)</sup> estudou a estabilidade química e radiolítica de vinte e um hidrocarbonetos puros, de massas moleculares próximas às do querosene, pelo método do número "Z". O método consiste em equilibrar o diluente degradado e lavado com uma solução contendo traços de zircônio. A concentração do zircônio, retido no diluente, após a lavagem com  $\text{HNO}_3$  3M, representa a qualidade do solvente ou, quanto de solvente degradou, e é expressa como o número Z. Como a quantidade de solvente degradado é muito pequena, o número Z é definido como o número de moles de zircônio retido por  $10^9$  litros de solução.

Dos diluentes alifáticos que preenchem as especificações são muito usados o querosene, o varsol e o hexano.

O varsol (Esso Standard do Brasil) foi escolhido como o diluente do TBP nas unidades piloto de purificação de urânio e tório do CEQ-IPEN. As principais propriedades do varsol estão na tabela II.2.

**TABELA 11.2.: Propriedades do varsol<sup>(44)</sup>**

Densidade (a 15,5°C) .....	0,790 g/cm <sup>3</sup>
Ponto de fulgor .....	42°C
Curva de ebulição .....	160 - 198°C
Aromáticos (% aproximada) .....	18
Naftênicos (% aproximada) .....	40
Parafínicos (% aproximada) .....	42
Ponto de anilina (°C) .....	54
Viscosidade a 25°C (mpoise) .....	11,54
Índice de refração a 20°C .....	1,4379

Na escolha do diluente deve-se levar em conta, além de sua estabilidade, o ponto de fulgor e a densidade. Por questão de segurança da planta, o ponto de fulgor do sistema TBP/diluente deve ser, no mínimo 72°C e, para garantir uma boa separação entre as fases, a densidade do sistema deve ser menor que 0,79 g/mL<sup>(68)</sup>.

#### 11.4.2. DEGRADAÇÃO DO DILUENTE.

Dos vários estudos feitos sobre a degradação química e radiolítica do diluente em sistemas TBP/diluente - HNO<sub>3</sub> e TBP/diluente - HNO<sub>3</sub>-UO<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, utilizando, como meio de meda, a capacidade de retenção do Zr-Nb, a análise espectrofotométrica nas regiões do ultravioleta e infravermelho, a es

pectrometria de massa e a cromatografia gasosa, pode-se observar que:

- . Os principais produtos primários de degradação são nitroparafinas ( $\text{RNO}_2$ )<sup>(14)</sup>;
- . São os ácidos hidroxâmicos ( $\text{R.CONHOH}$ ) possuem alta capacidade de retenção de Zr e Nb, sendo relativamente pequena a dos nitrocompostos<sup>(51)</sup>;
- . Ácidos hidroxâmicos são formados a partir de nitroparafinas (reação de Victor Meyer ou reação de Nef)<sup>(58)</sup>;
- . Os produtos de degradação (nitrocompostos, nitratos orgânicos e compostos carbonílicos) aumentam linearmente com o aumento da dose de radiação, enquanto que o aumento da capacidade de retenção do Zr não é linear. Isto mostra que os produtos primários de degradação não são os responsáveis pela retenção de Zr e Nb no processo<sup>(51,72)</sup>;
- . Foram identificados mais de 20 compostos de massas moleculares entre 238 e 364, todos derivados de ésteres do ácido fórfico. Estes ésteres são formados de reações entre o TBP e radicais alquila ou mesmo de recombinação de HDBP e radicais alquila<sup>(10,12,64)</sup>.

#### 11.5. ESTABILIDADE QUÍMICA DO TBP

Sob a influência de água, ácido, base, radiação ionizante ou temperatura, o TBP reage como um éster típico,

perdendo sucessivamente os grupos alcooxi para formar ácidos di-n-butil-fosfórico (HDBP) e mono-butil fosfórico ( $H_2MBP$ )<sup>(20, 40, 51, 69, 71, 72)</sup>. Além desses ácidos, tem-se a formação de nitratos de butila ou ácido fosfórico e butanol e, com menor rendimento, éter butílico, pirofosfato de tetrabutila e vários outros compostos, com rendimentos muito baixos.

A tabela 11.3. mostra as principais propriedades físicas dos produtos de degradação do TBP<sup>(49, 94)</sup>.

TABELA 11.3.: Propriedades físicas do  $H_2MBP$  e HDBP

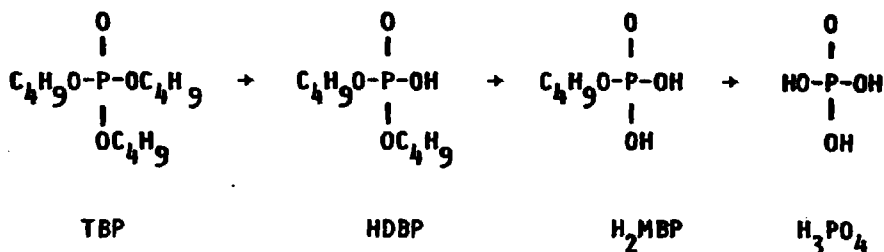
PROPRIEDADE FÍSICA	HDBP	$H_2MBP$
Fórmula	$(C_4H_9O)_2(OH)PO$	$(C_4H_9O)(OH)_2PO$
Massa molecular	210,2	154,1
Cor	amarelo pálido	incolor
Densidade, g/cm <sup>3</sup> (25°C)	1,065	1,220
Índice de refração (20 e 25°C)	1,4260; 1,4256	1,4199; -o-
Ponto de ebulição (°C)	190 *	105 *
Viscosidade (mpoise), 25°C	520	4200
Solubilidade em água, g/L, 25°C	18	-o-
Solubilidade da água no fosfato, g/L, 25°C	79	-o-

\* temperatura de decomposição.

A velocidade de degradação varia para cada processo ou etapa, mas todas são relativamente lentas. Segundo Naylor<sup>(69)</sup> as concentrações do HDBP no processo PUREX variam

em torno de  $10^{-5}$  a  $10^{-4}$  M.

A degradação do TBP por ataque químico ou radiolítico ocorre de acordo com as seguintes etapas:

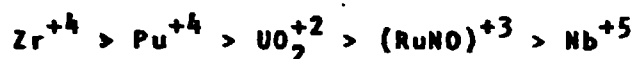


Dos produtos de degradação do TBP o HDBP é o principal, sua presença é bem superior à do  $\text{H}_2\text{MBP}$  e  $\text{H}_3\text{PO}_4$ . Segundo Naylor<sup>(69)</sup> a concentração de  $\text{H}_2\text{MBP}$  é menor que a do HDBP no reprocessamento, de um fator de 10, enquanto o  $\text{H}_3\text{PO}_4$  só vai aparecer em quantidade significativa em refugo (refinate) de alta atividade, sob condições de evaporação e armazenamento, devido às altas doses de radiação recebidas pelo TBP diluído na fase aquosa.

Comparando as baixas concentrações de  $\text{H}_2\text{MBP}$  e  $\text{H}_3\text{PO}_4$  com a do HDBP, e também devido aos resultados de estudos sobre o comportamento de complexação e distribuição desses compostos<sup>(69)</sup>, os efeitos adversos (citados no capítulo I) causados pelos produtos de degradação de TBP no comportamento de extração são devidos quase que inteiramente à presença de HDBP.

HDBP forma complexos com os actínidos, urânio e plutônio e com os produtos de fissão, principalmente zircônio, nióbio e rutênio. Estabeleceu-se<sup>(68)</sup> a seguinte ordem de

afinidade e complexação:



Como a concentração mais alta na solução é a do íon urânio (U:Pu:Zr=10<sup>3</sup>:1:1), o complexo urânio-HDBP predomina, embora a constante de formação do complexo Zr-HDBP seja maior do que a do urânio.

Existe pouca informação quanto à influência do H<sub>2</sub>MBP na mistura extratora em usinas que operam com TBP. Além de se formar muito pouco H<sub>2</sub>MBP, seus compostos são menos extraíveis na fase orgânica e mais solúveis na fase aquosa, quando comparados com os correspondentes complexos de HDBP. Os complexos de H<sub>2</sub>MBP com o íon urânio e fêrrico, em HNO<sub>3</sub> 3M, são respectivamente 30 e 100 vezes mais solúveis que o complexo correspondente de HDBP, mas os complexos Pu(IV).H<sub>2</sub>MBP são menos solúveis do que o Pu(IV).HDBP.

### 11.5.1. DEGRADAÇÃO HIDROLÍTICA

O TBP pode sofrer hidrólise ácida ou alcalina<sup>(23)</sup>. A hidrólise alcalina ocorre na fase aquosa envolvendo a ruptura da ligação P-O. A reação, que é de primeira ordem (K<sub>1</sub>) com respeito, tanto ao éster quanto ao íon hidroxila, interrompe depois da remoção do primeiro grupo alquila formando o NaDBP (dibutilfosfato de sódio) o qual é o produto estã

vel. A velocidade de reação depende da solubilidade do TBP. As reações hidrolíticas alcalinas não são muito importantes nos processos de purificação e recuperação do urânio. As soluções alcalinas são empregadas no tratamento de purificação do solvente.

Em geral, encontra-se na literatura que a reação primária do TBP com os ácidos diluídos ( $\text{HNO}_3$  e  $\text{HCl}$ , por exemplo) é a reação de hidrólise e, com ácidos concentrados é a desalquilação. Porém, Moffat e Thompson<sup>(65)</sup> verificaram que a chamada hidrólise do TBP catalizada por ácido ( $\text{HNO}_3$  2 - 5 M) não é uma reação de hidrólise primária mas uma desalquilação.

A desalquilação catalizada por ácido é a mais danosa reação com o TBP. Ela ocorre tanto na fase aquosa quanto na fase orgânica<sup>(23)</sup>. A reação fundamental é a quebra da ligação O-C formando, como produtos primários, os ésteres ácidos (HDBP e  $\text{H}_2\text{MBP}$ ) e nitratos de butila (ou cloretos de butila). A constante de velocidade de reação de formação do HDBP é maior na fase aquosa, mas como a solubilidade do TBP na água é baixa, a hidrólise na fase orgânica contribui mais para a formação do HDBP.

A velocidade de decomposição e o rendimento dos produtos de degradação dependem da natureza e da quantidade de ácido inorgânico e sal dissolvidos.

Estudos preliminares<sup>(90)</sup> mostraram que a velocidade de hidrólise do TBP em contato com  $\text{HNO}_3$  3M a  $76^\circ\text{C}$  e  $105^\circ\text{C}$

era da ordem de 0,045 e 0,23%, respectivamente, o que mostra ser muito baixa quando extrapolada nas condições de operação.

Wagner<sup>(90)</sup> observou também que a estabilidade do TBP foi inalterada por nitrato de urânio e luz em presença de  $\text{HNO}_3$ , porém, foi observado que uma solução aproximadamente neutra de nitrato de urânio, em presença de luz, sofre uma lenta foto-redução de U(VI) para U(IV) acompanhada por decomposição do TBP e precipitação de um sal cristalino verde de U(IV)-HDBP,  $\text{U}\{(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{PO}_4\}_4$ .

Burger<sup>(23)</sup> e outros pesquisadores estudaram a hidrólise promovida por outros ácidos, principalmente os halogenados, como o  $\text{HCl}$ . A hidrólise produzida pelos ácidos halogenados é mais acentuada do que a produzida pelos ácidos nítrico e sulfúrico ( $\text{HI} > \text{HBr} > \text{HCl} > \text{HNO}_3 > \text{H}_2\text{SO}_4$ )<sup>(57)</sup>. As diferenças nas velocidades de decomposição pelos vários ácidos tem sido atribuída ao conteúdo de água da fase orgânica, quanto maior, maior a velocidade de decomposição.

Estudos sobre a estabilidade química do TBP<sup>(65)</sup> em sistemas nitrato e cloreto mostraram que ele é degradado rapidamente por reação homogênea na extração do nitrato ou cloreto de zirconila e, mais rapidamente ainda por reação heterogênea com cloreto ou nitrato de zirconila sólidos. Nestas reações têm-se a formação de nitrato ou cloreto de n-butila e fosfatos orgânicos insolúveis de zircônio, um dos quais foi identificado como  $\text{Zr}(\text{NO}_3)_2(\text{HDBP})_2$ .



Faugeras e Talmont<sup>(42)</sup> estudaram a hidrólise e a radiólise do TBP e seus efeitos. Verificaram que o zircônio é o principal responsável pelo efeito da radiólise, sendo fortemente complexado pelo HDBP e precipitado com  $H_2MBP-H_3PO_4$ .

### 11.5.2. DEGRADAÇÃO RADIOLÍTICA

Segundo Burr<sup>(24)</sup> a reação de radiólise do TBP é iniciada com a perda de um átomo de hidrogênio adjacente ao átomo de oxigênio. O  $H^\bullet$  e o radical formado dão origem a uma série de reações (por desproporcionamento, recombinação ou captura de um átomo de hidrogênio) que irão formar os produtos de radiólise.

Burr<sup>(24)</sup>, estudando a velocidade de produção do  $H_2MBP$ , HDBP e material polimérico e a quantidade de TBP que é degradado em todo processo, concluiu que:

- . Os produtos gasosos da radiólise do TBP são: metano, etano, etileno, propano, propileno, n-butano, iso-butano, 1-buteno, 2-buteno, iso-buteno e hidrogênio;
- . Os principais produtos da radiólise são: hidrogênio, HDBP e o polímero;
- . Nenhuma insaturação foi introduzida no TBP pela radiação de sua molécula ou por algum de seus produtos não voláteis de radiólise.

Wagner, Kinderman e Towle<sup>(91)</sup> observaram a presença de polímeros e de HDBP após a irradiação do sistema TBP-Amsco 125-82. Verificaram também que 20% do urânio retido na fase orgânica são devidos ao polímero, 65% ao HDBP e 15% a outros compostos.

### 11.5.3. FATORES QUE INFLUENCIAM A DEGRADAÇÃO DO TBP.

Da literatura, apesar das divergências de resultados, podemos concluir que a degradação do TBP é influenciada por diferentes fatores, entre eles: concentração de ácido nítrico, dose de radiação absorvida pela solução, natureza do diluente, concentração de nitrato de urânio ou outro metal extraído.

#### Concentração de Ácido Nítrico

Segundo Brodda e Heinen<sup>(20)</sup>, a concentração do HDBP produzido por hidrólise em fases orgânicas ácidas, cresce linearmente com o aumento da concentração do ácido na faixa de  $\text{HNO}_3$  0 a 0,56 M.

Dias da Cunha<sup>(40)</sup> estudou a degradação hidrolítica e radiolítica no sistema TBP 30% (V:V) - dodecano -  $\text{H}_2\text{O}-\text{HNO}_3$  e determinou que a quantidade de HDBP cresce linearmente em função da acidez até  $\text{HNO}_3$  4,5 M e depois diminui. Na fase aquosa

o aumento da concentração de HDBP em função do aumento da concentração de  $\text{HNO}_3$  é linear e não apresenta máximo. Após o equilíbrio do TBP 30% (V:V) - dodecano com  $\text{HNO}_3$  3M a  $25^\circ\text{C}$  as quantidades de HDBP determinadas nas fases aquosa e orgânica foram, respectivamente,  $0,17 \cdot 10^{-3}$  M e  $1,8 \cdot 10^{-3}$  M, isto é, a quantidade de HDBP na fase orgânica é cerca de 10 vezes maior do que na fase aquosa.

#### . Dose de Radiação

Heinen e Brodda<sup>(20)</sup> concluíram que a concentração do HDBP produzido por radiólise cresce de maneira não linear com a dose, sendo mais rápido o crescimento na ausência de  $\text{HNO}_3$ .

Segundo Huggard e Wagner<sup>(51)</sup>, contudo, a concentração do HDBP em sistemas TBP 20% (V:V) - querosene aumenta linearmente com a dose de radiação absorvida. As doses variam desde 0 a 120 watt hora/litro.

Barreta<sup>(11)</sup> concluiu que, para todas as concentrações de ácido nítrico e nitrato de urânio estudadas, o HDBP formado por radiólise do TBP aumenta com a dose de radiação imposta ao sistema.

Segundo Rubenich<sup>(78)</sup> a concentração de HDBP produzida por radiólise em soluções ácidas é sempre menor do que em soluções não ácidas correspondentes, devido, provavelmente, ao consumo do HDBP radiolítico no estabelecimento de novas

concentrações de equilíbrio na reação de hidrólise.

De um modo geral, à medida que se aumenta a do se no sistema aumenta também a quantidade de HDBP formado. Os rendimentos do HDBP são maiores por hidrólise do que por ra diólise.

#### . Natureza do Diluente

As quantidades de HDBP e H<sub>2</sub>MBP formadas por ra diólise variam com o tipo de diluente empregado. A degradação hidrolítica independe da natureza do diluente<sup>(78)</sup>.

Em geral, compostos orgânicos aromáticos são mais resistentes à irradiação do que os alifáticos<sup>(23,26,61,78,93)</sup>. Esta estabilidade é devido à presença do anel aromático, de elétrons em orbitais  $\pi$ , o que reduz a probabilidade de mo léculas aromáticas excitadas ou ionizadas sofrerem dissociação, favorecendo modos alternativos de perda de excitação que são resultantes da dissociação da molécula.

Canva e Pagés<sup>(26)</sup> evidenciaram o efeito de proteção de compostos aromáticos na radiólise do TBP.

Rubenich<sup>(78)</sup> observou que os diluentes aromáti cos inibem a degradação radiolítica do TBP, enquanto que o do decano provoca o efeito oposto, isto é, estimula a degradação. O varsol também inibe a degradação do TBP, provavelmente devi do à presença de compostos aromáticos na mistura de hidrocar bonetos que o constitui (ver tabela 11.2).

### Concentração de Nitrato de Urânio

Brodda e Heinem<sup>(20)</sup> verificaram que a presença de  $UO_2(NO_3)_2$  reduz o rendimento de HDBP no sistema TBP 30% (V:V)/dodecano -  $H_2O-HNO_3$ , porém não determinaram a causa.

As concentrações de HDBP formadas por radiólise para uma mesma dose de radiação absorvida pelos sistemas TBP-30% (V:V)/dodecano/ $UO_2(NO_3)_2.HNO_3.H_2O$ , é praticamente constante e independe da concentração de nitrato de urânio<sup>(11)</sup>. Quando nenhum ácido nítrico é adicionado ao sistema, isto é, acidez praticamente zero, a degradação radiolítica do TBP é pouco maior.

#### 11.5.4. PURIFICAÇÃO DA MISTURA TBP/DILUENTE.

Segundo Burger<sup>(23)</sup>, álcool butílico e  $H_2MBP$  são preferencialmente transferidos para a fase aquosa. A distribuição do HDBP depende da quantidade da forma não ionizada. O ácido livre tem  $K_D = 10$  entre  $H_2O$  e TBP 20%-querosene, enquanto a espécie iônica fica inteiramente na fase aquosa. Lavagens alcalinas removem totalmente o HDBP da fase orgânica.

A destilação do TBP é um método eficiente para sua purificação. Entretanto, de acordo com Burger<sup>(23)</sup>, ela deve ser feita em temperatura menor do que  $150^\circ C$ , pois tem-se uma decomposição térmica apreciável. O TBP destilado a  $75^\circ C$

(0,2 mmHg) mostrou-se consideravelmente melhor na transmissão óptica na região ultravioleta do que o destilado a 110°C. Como as impurezas ácidas aceleram a decomposição, devem ser removidas antes da destilação, usualmente com lavagem prévia do TBP com solução de NaOH ou Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.

Krekeler e colaboradores<sup>(57)</sup> estudaram várias técnicas de tratamento para o solvente. Partindo de uma fase orgânica contendo 32,3% do TBP, 1,37 g/L em urânio e 1,53 g/L em HDBP, fizeram vários tratamentos químicos e uso de adsorventes. Para avaliar os solventes usados utilizaram-se de 3 critérios: retenção do urânio, tempo de coalescência e análise espectral no infravermelho. De todos os tratamentos feitos (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 10%, Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> 10%, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 10%, Ca(OH)<sub>2</sub> 360 g/L, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 10%, NaOH 2M, KMnO<sub>4</sub> = 7%, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 2,5M) o Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> foi reagente que se mostrou mais conveniente, tanto para a reversão do urânio e do HDBP como o menor tempo de coalescência.

Como adsorventes usados para remover impurezas orgânicas do solvente<sup>(57)</sup> estão sílica gel, alumina ativada, terra diatomácea, talco e bauxita ativada. Embora todos eles diminuíssem o tempo de coalescência, somente a alumina ativada e a bauxita ativada foram eficientes para a remoção do urânio e do HDBP. Esse tratamento mostrou-se antieconômico porque requer muito material e é de aproveitamento temporário.

Wagner<sup>(90)</sup> estudou a eficiência de soluções como NaOH, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> e H<sub>2</sub>O na separação dos produtos de degradação do TBP na mistura extratora. Ele concluiu que

água, solução aquosa de NaOH ou NaSO<sub>4</sub>, agem adequadamente para a remoção de H<sub>2</sub>MBP. O ácido HDBP foi satisfatoriamente removido com solução de NaOH ou de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Os produtos de nitração do TBP também podem ser removidos por lavagens com Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ou NaOH.

Ruggard e Wagner<sup>(51)</sup> utilizaram mono-di- e trietanolamina e tri-iso-propanolamina para o tratamento do solvente e confirmaram a eficiência do processo; porém, é muito caro devido ao grande volume de alcanolamina necessário, a perda de TBP por solubilização em alcanolamina e ao alto custo da alcanolamina e gastos para sua recuperação.

Blake, Davis e Schmitt<sup>(14)</sup> sugerem três métodos para a remoção de nitroparafinas do solvente:

- Sorpção de nitroparafinas em sólidos ativos;
- Partição de nitroparafinas em reagentes líquidos;
- Destilação da mistura TBP-diluyente.

A lavagem da fase orgânica com solução alcalina de permanganato remove quantidades significantes de produtos de degradação. A sorpção desses no MnO<sub>2</sub> formado durante a lavagem purifica o solvente. A eficiência desse tratamento depende da temperatura, quantidade de sólido, alcalinidade e grau de degradação. Alumina ativada também absorve produtos de degradação do diluyente de modo similar ao tratamento com permanganato alcalino à temperatura ambiente.

A purificação por partição das nitroparafinas com líquidos é preferível do que com sólidos, devido as vantagens operacionais. Dos reagentes estudados, a etanolamina foi o mais efetivo. A principal desvantagem da limpeza do solvente com etanolamina é o alto custo<sup>(51)</sup>.

A destilação à baixa pressão parece ser, no presente, o melhor método para o retratamento total ou parcial do TBP/diluente.

#### 11.6. MÉTODOS ANALÍTICOS PARA A DETERMINAÇÃO DOS PRODUTOS DE DEGRADAÇÃO DO TBP.

Devido aos problemas causados pelos produtos de degradação do TBP nos processos de purificação e retratamento do urânio por extração líquido-líquido, vários métodos foram desenvolvidos com a finalidade de separar e determinar esses produtos.

Geralmente são utilizados métodos indiretos para essa finalidade, pois há necessidade de uma separação prévia do composto antes de sua determinação.

Burger<sup>(23)</sup> sugere os seguintes métodos analíticos para a determinação de HDBP e H<sub>2</sub>MBP:



- Na ausência de outros ácidos, estes produtos podem ser determinados por titulação potenciométrica direta com uma base. O valor de pK para o HDBP é 1,72 e os valores de pK para o H<sub>2</sub>MBP são 1,68 e 6,84 para a primeira e segunda ionização, respectivamente.
- Em misturas complexas e, especialmente, em baixas concentrações as análises são muito difíceis e podem ser efetuadas pela complexação do HDBP com o íon urânio e subsequente reversão do urânio da fase orgânica como medida da concentração de HDBP.

Ewing e colaboradores<sup>(41)</sup> extraíram HDBP de misturas de TBP/querosene com solução aquosa de carbonato de sódio 1%. O extrato combinado é lavado com hexano para remover o TBP. O fosfato inorgânico é determinado colorimetricamente, depois da hidrólise ácida do HDBP. Estudaram também a determinação de HDBP em TBP/querosene baseando-se na análise do urânio total ou do fosfato total presente como complexo HDBP-UO<sub>2</sub><sup>++</sup> após a remoção do excesso de urânio ou fosfato. A extração do urânio é uma função da quantidade, tanto de urânio quanto de TBP, e o método não é facilmente adaptado às amostras contendo quantidades variadas desses componentes.

Apelblat e Azouloy<sup>(7)</sup> determinaram HDBP e H<sub>2</sub>MBP em misturas de TBP/hidrocarbonetos por titulação complexométrica do zircônio com ácido etileno-di-nitrilo-tetra-acético (EDTA). O método baseia-se na extração de Zr(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> e de ZrO(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> de uma fase aquosa HClO<sub>4</sub> 1M. Como o Zr(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> somente é extraí

do pelo  $H_2MBP$  e o  $ZrO(NO_3)_2$  pelos dois ésteres ácidos do TBP, determinou-se, então, a concentração do HDBP pela diferença da quantidade de zircônio extraído.

Canva e Pagès<sup>(26)</sup> efetuaram a dosagem de  $H_2MBP$  e HDBP por potenciometria em meio orgânico. O agente de titulação foi o hidróxido de tetra-n-butil-amônio.

Clay e Witort<sup>(30)</sup> e Nowak e Nowak<sup>(70)</sup> determinaram o HDBP em solução aquosa através de sua transformação em fosfato inorgânico por tratamento a quente com  $HClO_4$  medindo-se, em seguida, espectrofotometricamente pelo método de azul de molibdênio.

Katz e Bond<sup>(55)</sup> estimaram o conteúdo total de fósforo de uma solução de lavagem ( $H_2O$  ou etileno-glicol) após equilíbrio com extraentes como, por exemplo, o TBP. O conteúdo de fosfato foi determinado pelos métodos do azul de molibdênio ou fosfovanadatomolibidato.

Hardy e Scargill<sup>(48)</sup> estudaram a separação dos ácidos mono- e di-n-butil-fosfórico a partir de uma mistura comercial. Utilizaram um método simples de extração baseado na distribuição dos ácidos entre tetracloreto de carbono e água e éter dietílico e água. Após a separação, os ácidos foram determinados com auxílio de cromatografia de papel e usando-se os compostos marcados com fósforo-32.

A separação dos ácidos  $H_3PO_4$ ,  $H_2MBP$  e HDBP por cromatografia de papel foi estudada anteriormente por Cerrai

e colaboradores<sup>(27)</sup>.

Towle e Farrand<sup>(85)</sup> determinaram pequenas quantidades desses ácidos em um sistema de extração previamente irradiado usando separação por cromatografia de papel e a determinação de cada componente pelo método de análise por ativação por nêutrons.

Bloom<sup>(15)</sup> estudou a determinação dos ésteres dos ácidos fosfórico e fosforoso utilizando a cromatografia de camada delgada.

Wade e Yamamura<sup>(89)</sup> estudaram a adsorção do HDBP, no sistema TBP/diluyente, em uma coluna de alumina na forma aniônica, seguida por eluição e determinação espectrofotométrica do fosfato inorgânico contido no HDBP eluído. A mistura dos ácidos  $H_2MBP$  e HDBP não é completamente resolvida na coluna.

#### 11.6.1. ANÁLISE DO $H_2MBP$ E HDBP POR CROMATOGRÁFIA DE FASE GASOSA (GC) E CROMATOGRÁFIA DE ÍON (IC).

##### Cromatografia de Fase Gasosa

Apesar de alguns métodos de análise dos produtos de degradação do TBP serem recentes, todos apresentam o inconveniente de serem demorados, de sensibilidade e confiabi

lidade relativamente baixas e de sofrerem a influência de impurezas.

Vários pesquisadores estudaram a possibilidade de se determinar os ésteres alquílicos do ácido fosfórico por um método rápido e sensível: a cromatografia de fase gasosa.

O principal problema encontrado na análise cromatográfica gasosa dos ésteres alquílicos foi fazer com que os compostos migrassem através da coluna sem se decomporem termicamente<sup>(93)</sup>. A decomposição térmica e a baixa pressão de vapor do HDBP e H<sub>2</sub>MBP<sup>(7)</sup> não permitem que apareçam seus picos correspondentes e sim os picos de seus produtos de pirólise como: butanol, éter dibutílico, butenos e outros hidrocarbonetos de alto ponto de ebulição. A análise direta do TBP por cromatografia gasosa é feita quando se quer determinar a quantidade de água ou de nitrato de butila<sup>(8,74)</sup>, porém, a análise direta dos ácidos H<sub>2</sub>MBP e HDBP não é satisfatória. É preferível, para a determinação, a conversão dos ácidos em um derivado mais volátil e termicamente estável.

Hardy<sup>(47)</sup> desenvolveu um método que tornou possível o uso da cromatografia de fase gasosa na determinação desses produtos de degradação em soluções orgânicas de TBP/diluente. O método consiste na transformação prévia destes compostos nos ésteres metílicos correspondentes, por reação com diazometano. Os cromatogramas mostraram que os três compostos metilados (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>MBP e HDBP) podem ser separados dos demais componentes da solução produzindo picos bem definidos.

Após a publicação do trabalho de Hardy vários outros trabalhos também fizeram uso da metilação com diazometano para a mesma finalidade. Embora outros reagentes fossem usados para a preparação de ésteres metílicos, o diazometano<sup>(94)</sup> possui a vantagem de ser um produto gasoso à temperatura ordinária, produzindo um alto rendimento do produto desejado<sup>(18)</sup> e proporcionando um processo simples e quantitativo para a recuperação dos ésteres. Apesar dessas vantagens, o diazometano apresenta sérios inconvenientes:

- É uma substância tóxica, explosiva, cuja solução conservada em congelador, só pode ser utilizada no máximo até 4 dias após sua preparação.

Diferentes métodos de preparação do diazometano e de análise cromatográfica dos produtos de degradação do TBP podem ser encontradas nas referências 11, 40, 78, 93.

Vários pesquisadores<sup>(11,15,18,19,20,25,33, 37, 78,79)</sup>, baseados no método proposto por Hardy<sup>(47)</sup>, utilizaram-se de diferentes tipos de detectores, colunas cromatográficas, programação de temperatura e introduziram pequenas modificações na técnica de metilação, procurando, assim, condições mais favoráveis para a otimização desse método de análise.

Baseados nos trabalhos de Hardy<sup>(47)</sup>, que se limitou à análise qualitativa, Brignocchi e colaboradores<sup>(18)</sup> desenvolveram métodos para a análise quantitativa dos produtos de degradação do TBP. Desenvolveram, nesse trabalho, estudos distintos: 1. separação do HDBP e H<sub>2</sub>MBP por extração por sol

ventes; 2. determinação potenciométrica dos produtos isolados; 3. preparação dos ésteres metílicos a serem estudados como padrões; 4. análise por cromatografia gasosa; 5. estudo da precisão e exatidão do método.

Devido aos danos e perigo potenciais causados pelo diazometano, mais recentemente foram investigados outras alternativas de análise<sup>(59,62)</sup>.

#### . Cromatografia de íons

Uma nova técnica aplicada à análise de ácidos orgânicos em soluções é a cromatografia de íons, desenvolvida por Small, Stevens e Bauman<sup>(82)</sup>.

Esta técnica utiliza-se da cromatografia líquida em combinação com eluentes, resinas e medida condutimétrica para a detecção. Utilizando-se dessa técnica analítica automatizada, pode-se analisar uma série de íons como  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Rb}^+$ ,  $\text{Cs}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Ca}^{++}$ ,  $\text{Mg}^{++}$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{SO}_4^{-2}$ ,  $\text{PO}_4^{-3}$  e muitas aminas, compostos quaternários e ácidos orgânicos em uma diversidade de substâncias<sup>(16,31,59,82,92)</sup>.

O tempo de eluição das amostras pode ser tão pequeno quanto 1,0 min/íon, sendo, geralmente, de 3 min/íon eluído<sup>(59)</sup>.

Aplicando essa técnica Lash e Hill<sup>(59)</sup> propuseram a separação de HDBP do  $\text{H}_2\text{MBP}$  em TBP/querosene nas soluções

de retratamento, atingindo um limite de  $7,1 \times 10^{-6}$  M. O HDBP é removido com NaOH 0,05M e uma alíquota dessa fase aquosa é injetada no cromatôgrafo de íon. O eluente utilizado foi NaOH 0,003M numa velocidade de fluxo em torno de 92 ml/h. O sistema cromatográfico era constituído de duas colunas analíticas aniônicas e uma coluna supressora. O método apresentou-se com boa precisão e exatidão para o intervalo de concentração de 1,5 a 500 mg de HDBP/L.

## CAPÍTULO III

## TROCA IÔNICA E CROMATOGRÁFIA DE ÍONS

III.1. SEPARAÇÃO CROMATOGRÁFICA POR TROCA IÔNICA <sup>(3,6,45,87,88)</sup>

## III.1.1. INTRODUÇÃO

De um modo geral, a cromatografia pode ser vista como uma técnica analítica para a separação de compostos ou íons baseada nas diferenças de afinidades por uma fase móvel e uma fase estacionária. Estas diferenças de afinidades envolvem os processos de adsorção ou de partição. Adsorção envolve a ligação de um composto à superfície de uma fase sólida, enquanto que a partição envolve a solubilidade relativa de um composto em duas fases resultando na partição do composto entre as mesmas.

Os primeiros estudos sistemáticos de troca iônica foram efetuados em materiais inorgânicos naturais, solos, argilas e zeólitos. Entretanto, grande parte de pesquisa efe



tuada sobre troca iônica está relacionada às resinas sintéticas trocadoras de íons. Inegavelmente estas resinas mostraram ser excelentes materiais para uma grande variedade de aplicações analíticas, preparativas e industriais.

Devido ao rápido desenvolvimento nos campos da energia nuclear, na preparação de materiais de alta pureza e na purificação de águas, várias tentativas foram feitas para encontrar e sintetizar novos trocadores, altamente seletivos, resistentes quimicamente, resistentes às variações de temperatura e à radiação, e de propriedades mais convenientes que os trocadores orgânicos comerciais ou os inorgânicos naturais.

Um grande número de substâncias inorgânicas sintéticas apresentam propriedades de troca iônica. Dentre estes materiais, os óxidos e os sais de metais polivalentes são os grupos de trocadores inorgânicos mais intensivamente estudados.

### III.1.2. PROCESSO CROMATOGRÁFICO

Um trocador iônico pode ser definido como um material que contém uma matriz, na qual são fortemente fixados íons de cargas positivas ou negativas. Para preservar a neutralidade elétrica, este sólido deve conter íons móveis ou deslocáveis de carga oposta. Quando os íons fixos na matriz são

negativos, os íons deslocáveis ou trocáveis devem ser positivos, neste caso o trocador é catiônico. No caso contrário, isto é, quando os íons fixos da matriz são positivos, os íons trocáveis são negativos e, portanto, tem-se um trocador aniônico.

As técnicas de troca iônica podem ser executadas por operações em copo ou em coluna. A operação em copo permite usar apenas uma porcentagem da capacidade de troca da resina, uma vez que o equilíbrio é logo atingido. Nas operações em coluna obtém-se um grande número de equilíbrios consecutivos, como se fosse numa série de copos. Este tipo de operação, na prática, é muito simples e bem favorável, pois os íons trocáveis encontram milhões de pontos de troca em cada centímetro da coluna. A solução, à medida que percola a coluna, encontra sempre a resina em sua forma original.

O êxito de um processo cromatográfico depende da escolha das condições experimentais. A montagem da coluna requer cuidados especiais devendo-se evitar bolhas de ar e canais, que prejudicam o cromatograma.

A relação comprimento-diâmetro da coluna é importante. Geralmente utiliza-se coluna onde seu comprimento seja 10 a 20 vezes o seu diâmetro. Dimensões apropriadas da coluna podem melhorar as condições de equilíbrio durante a separação.

A escolha do material trocador e do meio de se

paração é importante, pois deve-se evitar, durante a cromatografia, a formação de gases ou de precipitados na coluna.

Uma separação completa numa cromatográfica de troca iônica compreende três operações: sorção, carga ou carregamento, lavagem e eluição.

Na carga, os íons de interesse na mistura a ser resolvida são retidos pelo trocador. Após a carga vem a lavagem da coluna, para remover os íons da solução intersticial ou íons que se difundiram para o interior do trocador. A solução de lavagem pode ser um ácido, um sal, um hidróxido, água ou um solvente orgânico miscível em água. A eluição dos íons é uma fase importante do método cromatográfico. Ácidos e hidróxidos, soluções salinas, água, complexantes são usados como eluentes, dependendo do tipo de trocador e da forma do íon a ser separado.

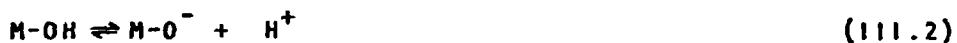
A cromatografia por troca iônica é um método que separa materiais em forma conveniente, permitindo a determinação destes, por outras técnicas.

### III.1.3. ALUMINA COMO TROCADOR

As propriedades adsorptivas dos óxidos hidratados, tais como alumina, sílica gel e óxido férrico são conhe

cidas há muito tempo, porém, esses materiais tinham sua maior aplicação como suportes cromatográficos<sup>(45)</sup>.

Os óxidos hidratados são de particular interesse porque a maioria deles se comporta tanto como trocador catiônico como aniônico, dependendo do meio; sob certas condições, tanto a troca catiônica quanto a aniônica pode ocorrer simultaneamente. Essas substâncias são chamadas anfóteras e sua dissociação pode ser esquematicamente representada por:



onde M representa o átomo central.

O esquema (III.1) é favorecido pelas condições ácidas, onde a substância pode se comportar como um trocador aniônico; o esquema (III.2), favorecido por condições alcalinas, onde pode funcionar como um trocador catiônico. Próximo ao ponto isoelétrico do óxido, pode-se ter, simultaneamente, os dois tipos de troca<sup>(87)</sup>.

Há vários mecanismos de reações possíveis para a fixação de íons. Além da troca iônica os processos sorptivos principais que ocorrem nos óxidos e óxidos hidrosos são a adsorção molecular, a distribuição de fase e a coprecipitação<sup>(45)</sup>. Todos esses mecanismos podem contribuir para as possíveis fixações de íons e muitas vezes é difícil esclarecer os mecanismos de retenção e descrevê-los por leis químicas compreensíveis<sup>(3)</sup>. Em separações envolvendo microquantidades de íons não

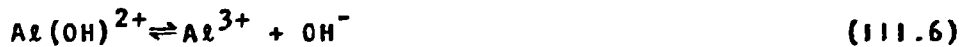
se pode desprezar a possibilidade de um outro processo, diferente de troca iônica, ser o mecanismo predominante.

Estudos feitos com  $Al_2O_3$  (alumina) mostraram que ela se comporta como um trocador aniônico em meio ácido e como um trocador catiônico em meio básico, existindo uma faixa de pH em que ocorre sorpção, tanto de cátions como de ânions<sup>(45)</sup>.

Dependendo do pH, a alumina apresenta comportamento diferente<sup>(28,29)</sup>. Ela pode atuar tanto como um trocador catiônico monofuncional como um trocador aniônico trifuncional. A explicação sugerida para esse comportamento é que a alumina hidratada se dissocia como um ácido em um estágio:



ou como uma base em 3 estágios:



Para cátions de metais alcalinos e para ânions univalentes o efeito do pH na capacidade e seletividade de troca está na faixa 4 - 11. A capacidade de saturação para ânions aumenta com o decréscimo do pH<sup>(87)</sup>.

Jacobs<sup>(53)</sup> concluiu que a alumina se comporta como um trocador iônico fraco, com todos os pontos de troca localizados na superfície.

A capacidade de retenção da alumina depende de suas interações com o íon considerado. Esse valor não é constante, mas depende das condições experimentais como: pH, íon e co-íon<sup>(45)</sup>.

Um aumento no pH resulta num aumento da capacidade de troca catiônica e/ou diminuição da capacidade de troca aniônica para os óxidos e óxidos hidratados. Entretanto, a capacidade da maioria dos óxidos e óxidos hidrosos para íons univalentes não excede mais que 2 miliequivalentes por grama (meq/g) no intervalo de pH 1-13.

A capacidade de troca iônica dos óxidos e óxidos hidrosos é essencialmente devido à interação eletrostática. Em muitos casos há evidências de interações mais específicas. Por exemplo, a alta afinidade de  $ZrO_2$  hidratado por íons fluoreto (4 meq/g) pode ser atribuída ao fato de o Zr (IV) ser fortemente complexado com esse ânion. A capacidade de fixação do íon fosfato pela alumina<sup>(81)</sup> é uma das mais altas, quando comparada com outros ânions como cloreto e sulfato. Aparentemente, essa alta capacidade de retenção deve-se a uma reação química com formação de fosfato insolúvel na superfície da alumina<sup>(81,95)</sup>:

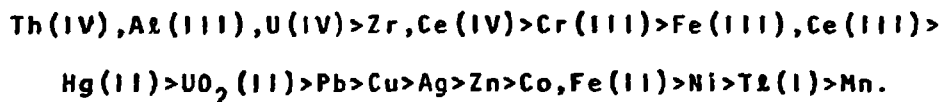


Um tratamento prévio da alumina pode alterar sua atividade cromatográfica. Um aumento na capacidade de troca aniônica foi observada em alumina previamente tratada com

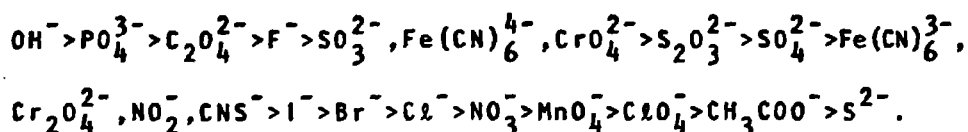
ácido clorídrico ou nítrico (alumina ácida). O efeito desse tratamento é transformar o material de forma  $\text{OH}^-$  em  $\text{Cl}^-$  ou  $\text{NO}_3^-$ . Como a afinidade do óxido por  $\text{Cl}^-$  ou  $\text{NO}_3^-$  é menor que por  $\text{OH}^-$ , o deslocamento dos primeiros íons resulta em equilíbrio muito mais favorável que para os dos últimos.

Segundo Umland e Fisher<sup>(86)</sup> a troca aniônica em alumina é geralmente mais rápida que a troca catiônica.

A eletrosseletividade ou a preferência por íons de alta carga é geralmente típica dos trocadores iônicos<sup>(45)</sup>. A série de adsorção de cátions pelos óxidos e óxidos hidrosos geralmente tem uma certa preferência: cátions tri e poli-valentes > íons de metal (II) de transição > íons alcalino-terrosos > íons de metais alcalinos. Para alumina hidratada a série de adsorção para cátions é:

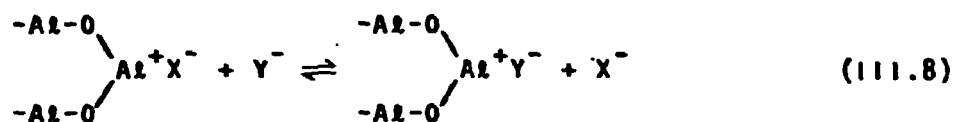


e para ânions:



A separação de ânions em coluna de alumina é geralmente obtida por tratamento do trocador com um ácido forte (nítrico ou perclórico) cujos ânions são dos mais baixos na série aniônica<sup>(76)</sup>. O mecanismo da cromatografia de ânion é realmente uma adsorção de troca<sup>(73)</sup>.

A adsorção (troca) é reversível:



A hidroxila é o ânion mais fortemente adsorvido; mesmo em pH 9-10, sua concentração é suficientemente alta para uma completa predominância. Assim, os outros ânions são facilmente removidos da alumina por lavagem com soluções de NaOH, NH<sub>4</sub>OH ou Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> <sup>(73)</sup>.

Mais detalhes sobre o comportamento cromatográfico da alumina podem ser encontrados nas revisões de Lederer e Lederer <sup>(60)</sup> e Pollard e McOmie <sup>(76)</sup>.

Muitos trabalhos descrevem a aplicação da alumina em separações de interesse nuclear <sup>(1,2,83,84)</sup>. Atualmente, um dos campos de utilização prática da alumina é na preparação de colunas geradoras de radioisótopos <sup>(2,83)</sup>.

Embora comumente se empreguem soluções aquosas, solventes orgânicos podem ser usados, quando os íons a serem separados são solúveis neles <sup>(76)</sup>. Wade e Yamamura <sup>(89)</sup> analisaram ácidos orgânicos utilizando-se de coluna de alumina para a separação.



## III.2. CONSIDERAÇÕES SOBRE CROMATOGRAFIA DE ÍONS (38,39,82)

### III.2.1. PRINCÍPIO DA CROMATOGRAFIA DE ÍONS

A cromatografia de íons (IC) usa o princípio clássico de troca iônica para separar espécies na amostra. Entretanto, as análises por troca iônica têm sido limitadas pela forma de detecção, pois os métodos usuais de detecção são inadequados para a quantificação individual das espécies iônicas como saem da coluna.

Dos métodos usuais empregados para a detecção, como medida do índice de refração, absorvância e medida condutimétrica, somente esta última é frequentemente preferível pela sua sensibilidade e resposta universal. Para baixas concentrações a condutividade é uma função da concentração e é quase linear. Porém, seu emprego tem sido limitado nas análises por troca iônica, pois a condutividade das espécies de interesse é afetada devido a grande abundância do eletrólito eluente.

Para combinar detecção por condutividade e separação por troca iônica seria necessário suprir ou neutralizar os íons do eluente, deixando somente as espécies de interesse como principal condutor.

Na técnica de cromatografia de íons usa-se, geralmente, duas colunas em série. A primeira é uma coluna cromatográfica na qual resolve-se a mistura, separando-se os íons. A segunda (coluna supressora) é acoplada à coluna de separação. A função da coluna supressora é suprimir ou neutralizar o eluente da coluna de separação e transformar as espécies eluídas numa forma mais conveniente para a medida de condutividade, na forma de ácidos ou bases diluídas, sendo, então, monitoradas pela célula condutimétrica. Os picos correspondentes são registrados e/ou integrados.

A figura (III.1) representa um esquema da técnica de cromatografia de íons para análise de cátions e outro para a de ânions.

### III.2.2. O CROMATÓGRAFO DE ÍONS

Um cromatógrafo de íons, combinado externamente com um registrador gráfico ou integrador de pico, é um sistema completo para a cromatografia de íons.

O cromatógrafo de íons, modelo 10, da Dionex (fig. III.2), é constituído de uma bomba para eluição e outra para a regeneração, um injetor de amostra (fig. III.3), compartimento para reservatório de líquidos (fig. III.4), um sistema de colunas (fig. III.5), um sistema de válvulas pneumáticas

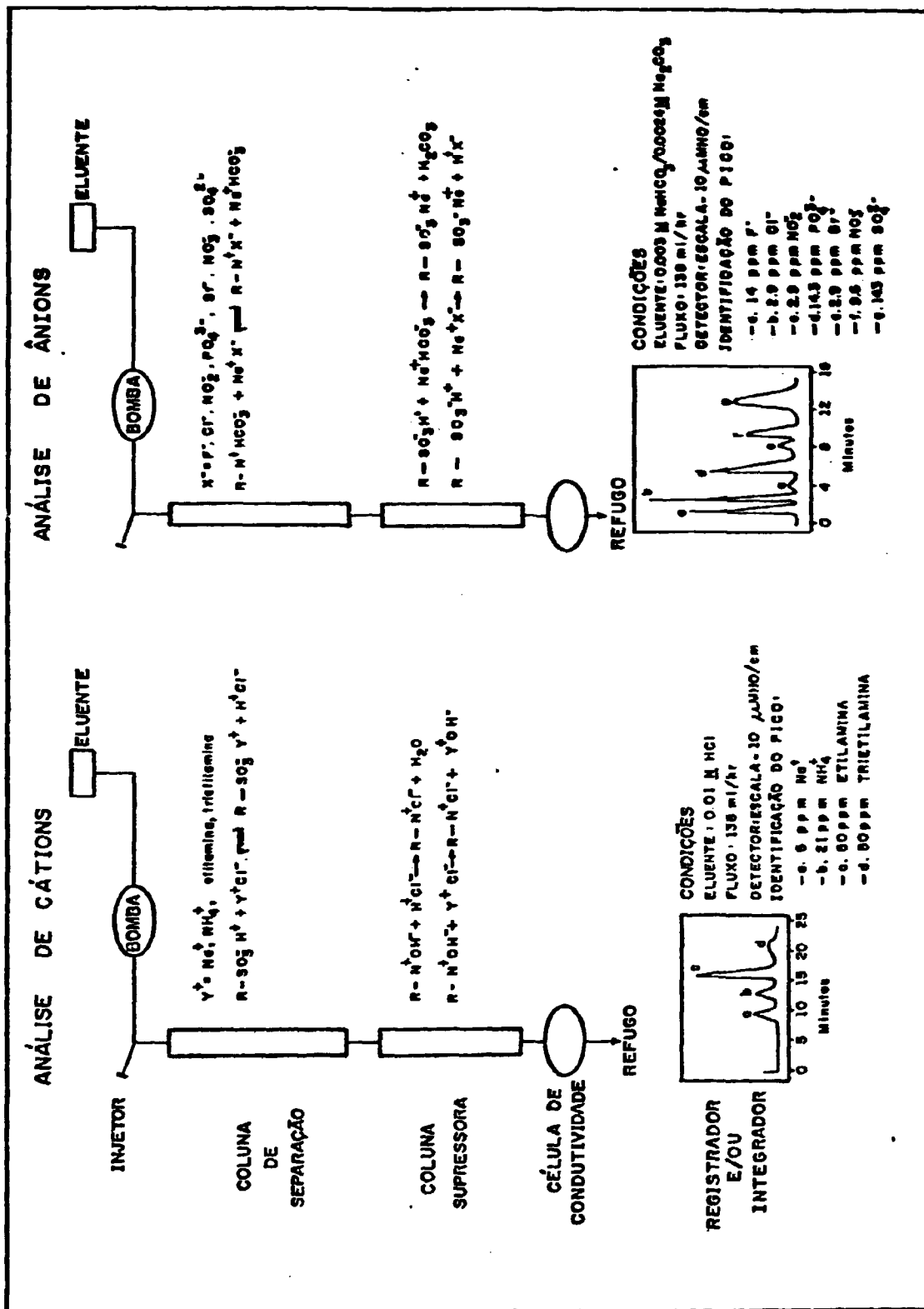
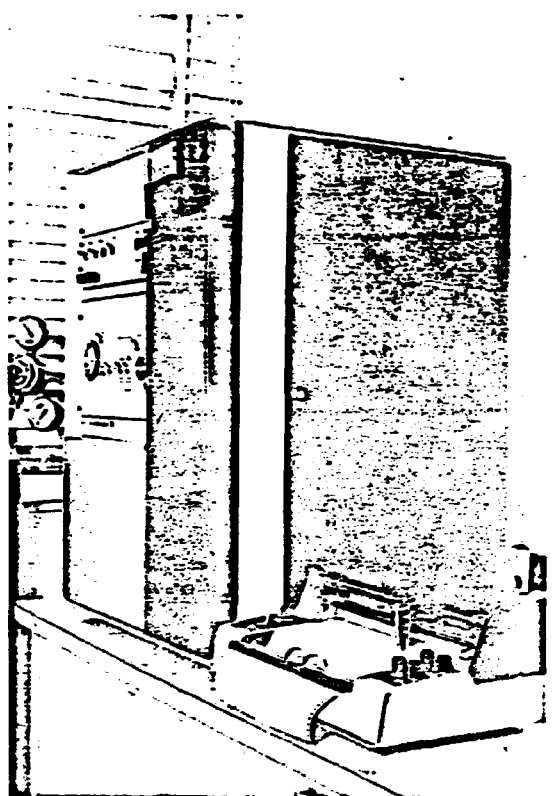
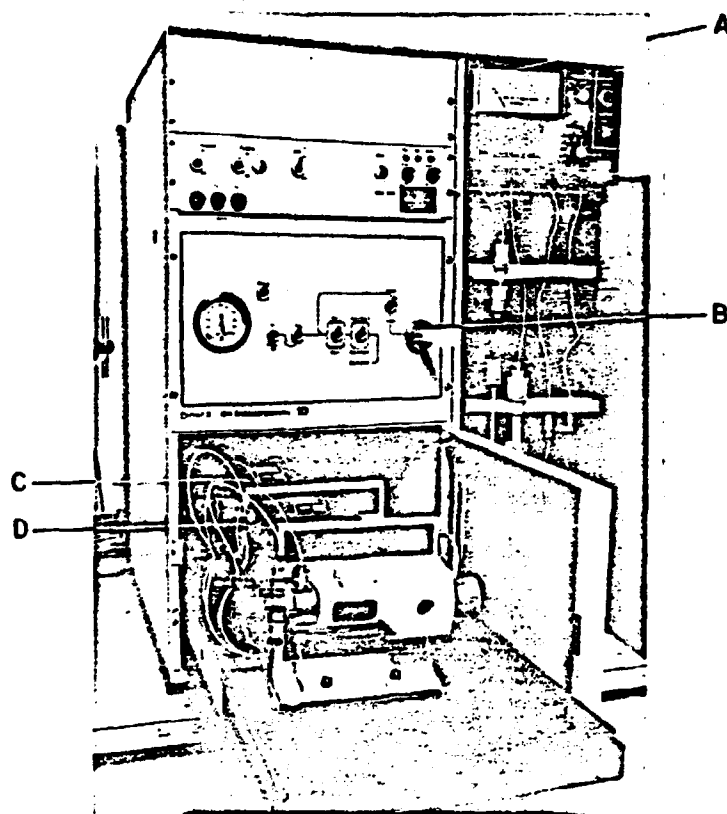


Fig. III. 1 - FLUXOGRAMA - I. C.



**Fig. III.2 - Cromatógrafo de íons modelo 10 - Dionex**



**Fig. III.3 - Gaveta das bombas e painel de controle**

**A - Módulo do medidor de condutividade**

**B - Injetor**

**C - Bomba para solução regenerante**

**D - Bomba para eluente**

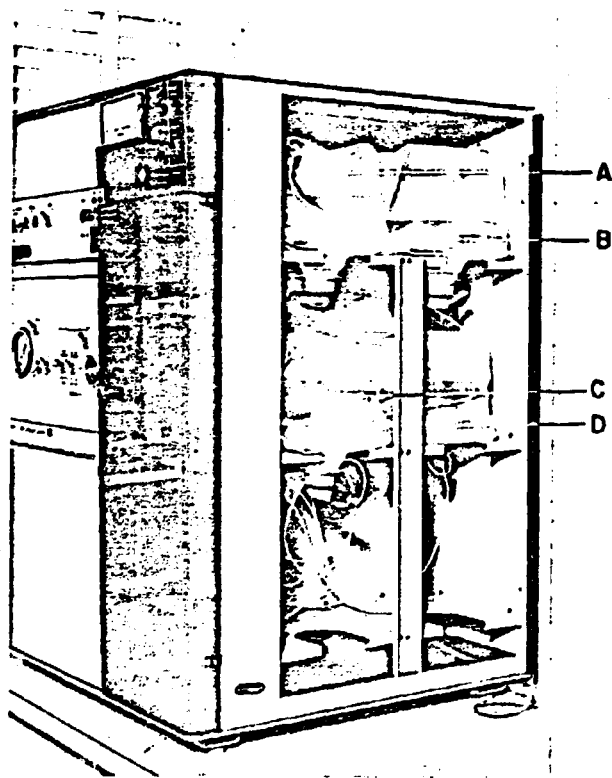


Fig. III.4- Compartimento para reservatório de líquidos

A- Eluente 1

B- Eluente 2

C- Água

D- Regenerante

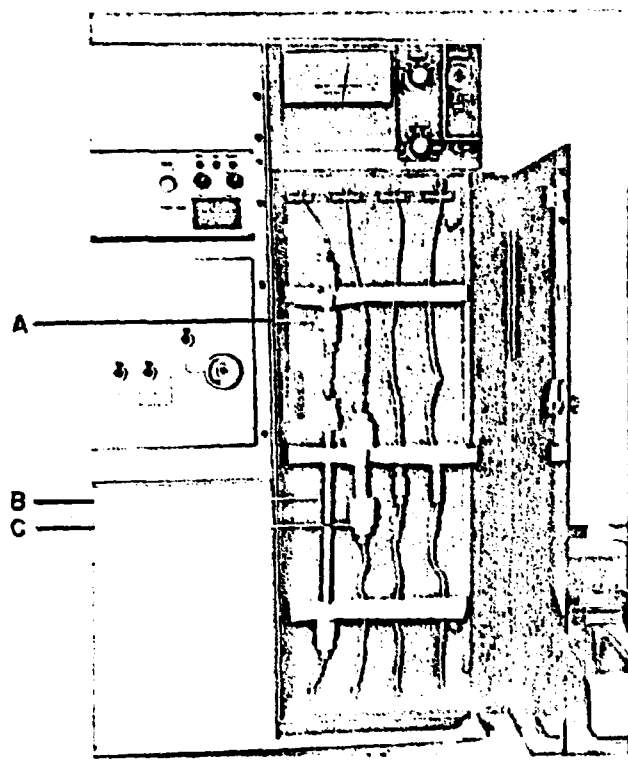


Fig. III.5 - Painel das colunas  
 A - Pré-coluna  
 B - Coluna de separação  
 C - Coluna supressora

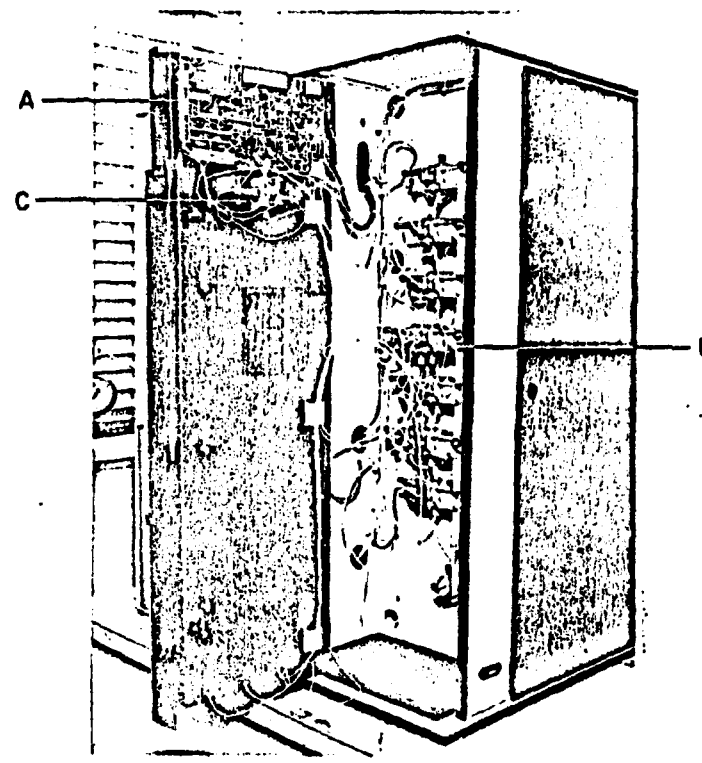


Fig. III.6 - Módulo atrás do painel das colunas  
 A - Medidor de condutividade  
 B - Válvulas de controle  
 C - Célula de condutividade

para controle de fluxo do líquido através do instrumento, um detector e medidor de condutividade (fig. III.6).

### Especificações do Cromatógrafo de Íons

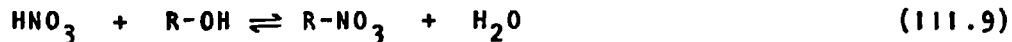
- . Sistema Analítico: Dois reservatórios para eluentes, de 4 L cada. Bomba de fluxo constante, velocidade de fluxo ajustada de 46 a 460 mL/h, 0,3% de precisão acima de 100 psi.
- . Sistema de Injeção de Amostra: Vãlvula para injeção de 0,1 mL de amostra.
- . Sistema de Colunas: Uma coluna separadora e uma supressora, de até 500 mm de altura e 12 mm de diâmetro interno, podem do também serem usadas pré- e pós-colunas.
- . Detector Condutimétrico: Intervalo linear: 0,1; 0,3; 1,0; 3; 10; 30; 100; 300; 1000  $\mu\text{MHO/cm}$  escala total (FS). Intervalo logarítmico: 1 a 10.000  $\mu\text{MHO/cm}$  FS.
- . Sistema de Regeneração: Reservatório regenerante, reservatório de água e bomba regenerante.



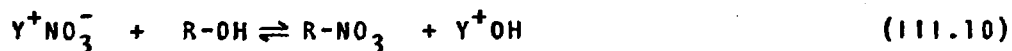
### III.2.3. COLUNA SUPRESSORA

Para ilustrar a supressão dos íons no eluente vamos considerar, por exemplo, a análise de uma amostra contendo  $\text{Na}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$  e  $\text{K}^+$ . Ácido nítrico diluído é bombeado através da coluna de separação. Esta contém um trocador catiônico na forma ácida, o qual trocará  $\text{H}^+$  com  $\text{Na}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$  e  $\text{K}^+$  ( $\text{Y}^+$ ). A solução contendo esses três íons é injetada na coluna de separação. Os íons são separados no leito de troca iônica de acordo com a sua seletividade e saem da coluna em  $\text{HNO}_3$  em diferentes tempos de retenção. Quando essa mistura de íons e efluente entra na segunda coluna, que contém uma resina aniônica forte na forma  $\text{OH}^-$ , acontecem duas importantes reações:

. o  $\text{HNO}_3$  é neutralizado pela resina (R) aniônica:



. os nitratos dos metais alcalinos ( $\text{Y}^+$ ) são convertidos em seus hidróxidos:

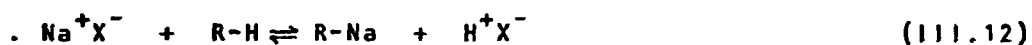
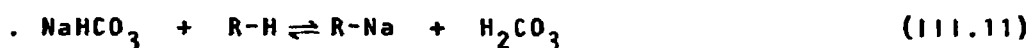


Assim, os íons do efluente são removidos e somente a solução dos hidróxidos dos três metais passa para a célula de condutividade onde os cátions são identificados pela medida do tempo de retenção e quantificados pela altura ou área do pico.

Para a separação de uma série de ânions usa-se

$\text{NaHCO}_3$  como eluente, um trocador aniônico na forma  $\text{HCO}_3^-$  na coluna de separação e um trocador catiônico ácido forte na forma  $\text{H}^+$  na coluna supressora. Neste caso, os íons  $\text{Na}^+$  são trocados pelos íons  $\text{H}^+$  na resina supressora, deixando  $\text{H}_2\text{CO}_3$  como efluente. A coluna supressora também converte os ânions da amostra em ácido antes destes atingirem o detector.

As reações de supressão são:



(onde R = resina,  $\text{X}^- = \text{F}^-, \text{Cl}^-, \text{PO}_4^{-3}, \text{SO}_4^{-2}, \dots$ )

### • Regeneração

Devido ao acúmulo de íons na coluna supressora esta deve ser regenerada periodicamente. Para minimizar a perda de tempo com a regeneração da coluna é necessário um balanço dos volumes e capacidades das colunas de separação e supressora para que o máximo de amostras sejam analisadas antes de nova regeneração.

- O número de amostras que podem ser analisadas antes que a coluna supressora precise ser regenerada é determinado pela equação:

$$N = \frac{V_B}{V_A} \cdot \frac{C_B}{C_A} \cdot \frac{1}{K_Y^x} \quad (111.13)$$

onde:

$N$  = o número de amostras injetadas antes da regeneração (valor máximo);

$V_A$  = volume do leito de separação;

$V_B$  = volume do leito supressor;

$C_A$  = capacidade específica do leito de separação;

$C_B$  = capacidade específica do leito supressor;

$K_y^x$  = coeficiente de seletividade do íon-amostra (x) (na série a ser analisada) de maior afinidade para com a resina de separação em relação ao íon do eluente (y).

- A razão do volume do leito de supressão pelo volume do leito de separação deve ser tão pequeno quanto possível, pois a resolução obtida no leito de separação poderá ser alterada com um volume de eluição relativamente grande da coluna supressora. Esta razão deve ser tão próxima de 1 quanto possível, mas razão de 10 ou menor ainda é aceitável.
- A capacidade do leito supressor relativo ao leito de separação deve ser tão grande quanto possível. Esta razão maximiza o número de íons que podem ser removidos do efluente antes que os pontos de troca do leito supressor sejam saturados com os íons eluentes. Isto é obtido usando-se, para a coluna supressora, resinas convencionais com alto grau de cruzamento, o qual leva a uma estrutura rígida de maior capacidade específica e, para o leito de separação, resinas especiais de baixa capacidade.

- A razão da afinidade do íon-amostra para a afinidade do íon eluente deve ser tão pequena quanto possível. Esta pequena razão otimiza o uso da coluna supressora antes de nova re geração. Finalmente, o íon eluente deve formar, na coluna supressora, uma espécie de baixa condutividade.

Para satisfazer estes requisitos são necessárias resinas es pecíficas.

#### III.2.4. RESINAS DE TROCA IÔNICA USADAS NA CROMATOGRAFIA DE ÍONS.

As resinas usadas para a cromatografia de íons são compostas por matriz esférica de poliestireno cruzado com divinilbenzeno (S/DVB). Os grupos de troca, como ácido sulfô nico ou aminas quaternárias, para análise de cátions ou ânions, respectivamente, são quimicamente ligados à superfície da ma triz. Resinas catiônicas fortes e aniônicas fortes são usadas para a coluna supressora.

A resina separadora tem capacidade muito menor (aproximadamente 100 vezes) do que a resina supressora. A pe quena capacidade da resina de separação (do tipo pelicular) é devido ao ligamento dos grupos de troca somente na superfície do grão da resina. O núcleo do grão (maior massa) é totalmen te inerte, a troca dando-se apenas na superfície.

A figura III.7 é um esquema que representa uma resina pelicular.

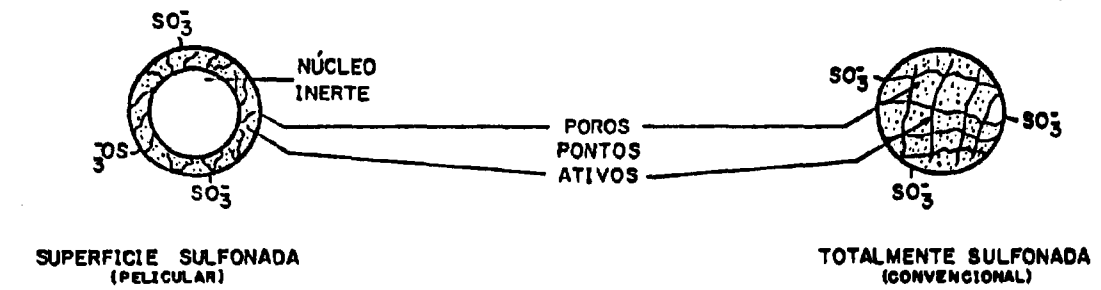
A tabela III.1 representa as principais diferenças entre os dois tipos de resina.

Na tabela III.2 tem-se uma comparação entre as análises por troca iônica convencional e cromatografia de íons.

**TABELA III.1:** Comparação entre resinas convencionais com poros totais (resinas com alta capacidade de troca) e resinas peliculares (resinas com baixa capacidade de troca).

RESINA COM ALTA CAPACIDADE	RESINA PELICULAR
1. Capacidade 3 - 5 meq/g	1. Capacidade 0,02 meq/g
2. Alto grau de inchamento e encolhimento	2. Pouco inchamento
3. Muitos caminhos para a difusão	3. Pouca difusão
4. Separação por tamanho de íon	4. Pouca separação por tamanho de íon
5. Não é facilmente envenenada	5. Facilmente envenenada
6. Alta concentração de amostra	6. Amostras com baixa concentração
7. Elevada força iônica do eluente (há tantos pontos de troca que há necessidade de eluentes fortes)	7. Eluentes fracos
8. Picos extensos e longos	8. Picos estreitos

TROCADOR CATIONICO



TROCADOR ANIÔNICO

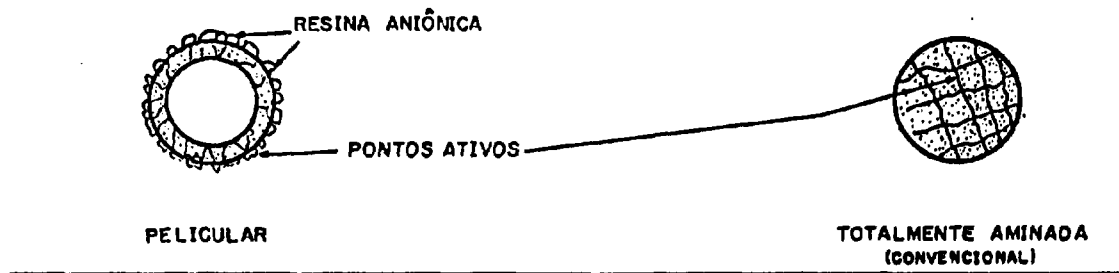


Fig. III.7 - Resinas pelliculares e resinas totalmente porosas (Convencionais)

**TABELA III.2:** Comparação de análises por troca iônica convencional e cromatografia de íons.

ANÁLISE POR TROCA IÔNICA	CROMATOGRAFIA DE ÍONS
1. Eluentes concentrados (0,1 - 10 M)	1. Eluentes diluídos (1-10 millimolar)
2. Análise de vários íons	2. Análise de vários íons
3. Resina de alta capacidade de troca	3. Resina de separação com baixa capacidade de troca (pelicular)
4. Não utiliza coluna supressora	4. Coluna Supressora
5. Lenta e trabalhosa	5. Rápida e fácil, equipamento simples
6. Quantificação secundária por método clássico	6. Detecção condutimétrica, (ultravioleta ou espectrofotométrica) na linha.
7. Detecção limitada pelo segundo método analítico.	7. Detecção limitada pelas condutividades das espécies.

### III.2.5. SELETIVIDADE, PARÂMETROS DE ELUIÇÃO E SEUS EFEITOS NA SEPARAÇÃO POR CROMATOGRAFIA DE ÍONS.

Os principais parâmetros de eluição em cromatografia de íons são: colunas, eluente e velocidade de fluxo.

#### . Colunas

O comprimento da coluna é o principal fator da separação cromatográfica. A resolução da coluna varia por  $\sqrt{L}$ ,

onde  $L$  é o comprimento da coluna. Em uma análise onde dois picos são amplamente separados, uma coluna curta terá uma velocidade de análise mais efetiva do que um aumento na concentração do eluente porque uma coluna curta diminui a pressão do sistema habilitando assim uma alta velocidade de fluxo. Desse modo, um eluente forte poderá saturar a coluna supressora mais rapidamente. Quando uma quantidade é fortemente retida, íons altamente carregados ou polarizados darão picos largos e longos tempos de retenção, uma coluna curta é recomendada.

Inversamente, quando espécies são fracamente eluídas ou têm uma resolução inadequada, duas ou mais colunas em série podem ser necessárias para se ter uma separação efetiva. De 80 a 90% da separação de ânions usa bicarbonato/carbonato.

- Pré-coluna:

O uso da pré-coluna aumenta o tempo de vida da coluna de separação. Pode ser utilizada para todos os tipos de amostra, exceto aquelas com boa pureza, como água de chuva. A pré-coluna aumenta a resolução, o tempo de análise e a pressão interna do sistema.



## . Eluente

A seletividade dos pontos de troca para as espécies da amostra está relacionada também com o eluente. Tanto a espécie eluente quanto sua concentração afetam a separação. Os íons do eluente competem com os íons da amostra pelos lugares de troca da resina. Se a seletividade do íon eluente é muito maior em relação à do íon amostra, o íon amostra não será retido nos pontos de troca, não havendo separação. Se, ao contrário, a seletividade do íon do eluente for muito baixa, os íons amostra terão um tempo de eluição muito maior ou não serão totalmente eluídos.

Em cromatografia de íons, a seletividade dos íons é uma função da valência e do raio iônico do íon amostra e pH do eluente.

Quanto maior a valência do íon amostra, maior é sua seletividade (íon trivalente é mais retido do que divalente e este mais retido do que o monovalente).

Quanto maior o raio iônico da espécie (isto é, quanto mais polarizável) mais fortemente será atraída para os pontos de troca. Por exemplo, ânions monovalentes são eluídos na ordem de seus raios iônicos hidratados, primeiro  $F^-$ , depois  $Cl^-$  e por último o  $I^-$ .

O pH do eluente também afeta a seletividade das espécies, principalmente ânions ou cátions multivalentes ou

multifuncionais. A seletividade é uma função da valência e do pH do eluente. Por exemplo, fosfato pode ser tamponado em três diferentes pHs. Dessa forma, a posição relativa do pico do fosfato pode ser trocada. Em pH baixo o fosfato será eluído de pois do  $\text{NO}_2^-$ , seguido por  $\text{NO}_3^-$  e  $\text{SO}_4^{2-}$ , em altos pHs será eluído depois do  $\text{SO}_4^{2-}$ .

Uma alteração do pH pode aumentar ou diminuir o tempo de retenção de uma espécie. Quando se usa uma solução de NaOH para eluir ânions, o pH é aumentado com o aumento da concentração de  $\text{OH}^-$ . Um aumento da concentração do eluente po de causar um aumento na eluição do íon amostra, enquanto um aumento de pH pode fazer com que espécies multifuncionais se jam eluídas mais tarde.

Para evitar a reversão de seletividade pela va riação da concentração do eluente na cromatografia de íon fre quentemente se usam eluentes tamponados. Como, por exemplo, quando o íon carbonato é utilizado (bicarbonato e carbonato de sódio são misturados para formar uma solução tamponada), a se letividade, que é dada pela concentração de carbonato, pode ser reversa pela troca da razão bicarbonato/carbonato.

Estes fatores são importantes porque o mesmo íon carbonato pode ser usado para uma variedade de separação de ânions monovalentes e polivalentes. Pode-se alterar o pH ou a relação  $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$  da mistura quase instantaneamente. Já a mudança para eluente diferente necessitaria de 1 a 3 horas para que o sistema entre em equilíbrio.

### . Velocidade de Fluxo

Mudanças feitas na velocidade de fluxo são inversamente proporcionais às mudanças no tempo de eluição.

A variação da velocidade de fluxo é geralmente usada para se conseguir um efeito menor no cromatograma, enquanto a mudança de pH ou de concentração do eluente, ou troca do próprio eluente acarreta maiores efeitos no aspecto do cromatograma.

### III.2.6. ESPÉCIES ANALISADAS POR CROMATOGRAFIA DE ÍONS

O cromatógrafo de íons é capaz de analisar compostos orgânicos ou inorgânicos com massa molecular inferior a 2000 e que formem, em solução, espécies iônicas bem dissociadas.

Os compostos analisados por cromatografia de íons são:

- ânions inorgânicos (ex.: haletos, oxihaleto, sulfato, sulfito, nitrato, nitrito, fosfatos);
- ácidos orgânicos (especialmente ácidos alifáticos);
- metais alcalinos;
- metais alcalino-terrosos;
- amônio;

- compostos de amônio quaternário;
- alquilaminas.

Não são analisados: compostos pouco ionizados ( $pK_{A \text{ ou } B} > 7$ ); espécies anfóteras (aminoácidos) e espécies que possam alterar a química da segunda coluna, como metais de transição que precipitam com o ânion  $OH^-$  da coluna supressora de cátions.

Apesar de técnica recente (1975) existe uma vasta literatura<sup>(16, 1, 38, 39, 59, 75, 82, 92)</sup> mostrando sua aplicação em diferentes setores, como por exemplo, análises de íons em água de chuva, água municipal e em energia nuclear.

### III.2.7. QUANTIFICAÇÃO

Os picos cromatográficos são resolvidos e identificados por comparação dos seus tempos de retenção. A quantificação é feita por comparação da resposta do detector da amostra com soluções padrões conhecidas.

A resposta do detector é medida utilizando-se a área ou altura do pico. A medida da altura do pico é muito precisa (0,5%) equiparando-se somente à medida da área quando esta é feita por integração eletrônica.

## CAPÍTULO IV

## PARTE EXPERIMENTAL: MATERIAL E MÉTODOS

IV.1. REAGENTES

- Óxido de alumínio neutro para cromatografia, da Merck (art. 1097);
- Fosfato de tri-n-butila, da Fisher Scientific Company;
- Fosfato de di-n-butila, "pract.", do Koch-Light Laboratories Ltd.;
- "Mistura de fosfatos": 50% fosfato de mono-butila + 50% fosfato de di-n-butila, da Merck (art. 820251);
- Varsol, da Esso Standart do Brasil;
- Nitrato de urânio de elevada pureza química, produzido no CEQ-IPEN;
- Resina catiônica forte - DOWEX 50W-X 12, forma H; 60-100 mesh;
- Resina aniônica forte - DOWEX 1-X10, 40-80 mesh, forma  $\text{Cl}^-$ ;
- Polímero macroporoso - XAD-4 e XAD-7, da ROHM & HAAS.

Outros reagentes, como ácidos, bases, sais, a cetona e etanol eram de grau analítico.

As amostras de TBP-varsol - nitrato de urânio e TBP-varsol nitrato de tório foram fornecidas pela Usina Piloto de Purificação de Urânio e Usina Piloto de Purificação de Tório, do CEQ - IPEN.

A solução de  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  contendo fósforo marcado ( $^{32}\text{P}$ ), com atividade 1.175.000 cpm (contagens por minuto), foi fornecida pela CPMR - IPEN.

#### IV.2. EQUIPAMENTOS

Utilizou-se, na realização deste trabalho, um espectrofotômetro da Hitachi Perkin-Elmer, Modelo 139, um pHmetro Metrohm, um refratômetro de Abbe - 3L da Bausch e Lomb Optical Company, um condutímetro Metrohm A.G. Herisau, Schweiz E 382, um contador Geiger-Müller modelo 8166, série 8166 da Nuclear - Chicago - Corporation, um cromatógrafo gás-líquido modelo 5711 A da Hewlett Packard e um cromatógrafo de íons modelo 10 da DIONEX.

#### IV.3. MÉTODOS ANALÍTICOS

Utilizaram-se métodos volumétricos nas padroni

---

zações de soluções de ácido perclórico, ácido nítrico, hidróxido de amônio e hidróxido de sódio.

Utilizou-se da análise espectrofotométrica para a determinação de fósforo. A análise se baseia na formação do complexo fosfomolibdico e sua extração em uma mistura constituída de duas partes de álcool amílico e uma parte de acetato de butila. Reduz-se o complexo com cloreto estânico na própria fase orgânica, procedendo-se a determinação em 660nm. Este método, adaptado da literatura, é utilizado no Laboratório Analítico do CEQ-IPEN e está descrito no Apêndice II.

A pureza e o teor de HDBP no produto "pract" e na mistura  $H_2MBP$ -HDBP foram determinados por titulação potenciométrica usando-se NaOH 0,5M e acetona como solvente. A figura A.1 representa a curva de titulação potenciométrica de 1 mL de HDBP pract. em 20 mL de acetona. Obteve-se uma concentração de 933,5 g de HDBP/L. A fig. A.1 e os cálculos estão no Apêndice I.

A figura A.2 representa a curva de titulação potenciométrica de 1 mL da "mistura técnica de fosfatos" diluída em 20 mL de acetona. Obteve-se uma concentração de 504,60 g HDBP/L e 281,25 g  $H_2MBP$ /L. A figura A.2 e os cálculos estão no Apêndice I.

A título de comparação determinou-se também a concentração do HDBP pelo método espectrofotométrico. Obteve-se uma concentração de 927,3 g de HDBP/L, ou seja, 1,1% menor

do que o valor obtido por titulação potenciométrica.

Fez-se uso da medida condutimétrica para acompanhar a eluição dos íons. As alíquotas recolhidas da coluna de separação são diluídas, em copo de vidro, a 25 mL com água desionizada ou etanol, dependendo do sistema. Essa solução diluída é levada ao condutímetro para medida da condutância elétrica. Apenas a medida condutimétrica não é capaz de identificar os íons individualmente em virtude de seu caráter não seletivo. Para identificar os íons na solução foram feitos ensaios para fosfato, urânio e acidez.

Para se estudar o comportamento do fosfato inorgânico em coluna de alumina usou-se fosfato marcado com  $^{32}\text{P}$ . A determinação deste fosfato inorgânico marcado foi feita, em material com a mesma geometria (copo de vidro ou de plástico) contendo o mesmo volume de amostra.

Para a determinação de HDBP por cromatografia a gás adaptou-se o método desenvolvido por Barreta<sup>(11)</sup>, descrito no Apêndice 3.

Quando a programação experimental deste trabalho estava já terminada, o CEQ recebeu o cromatógrafo de íons. Resolveu-se trabalhar um pouco mais e com ele estudar detalhadamente a determinação de HDBP e  $\text{H}_2\text{MBP}$  por cromatografia de íon. Os ácidos HDBP e  $\text{H}_2\text{MBP}$  são quantitativamente extraídos da fase orgânica TBP/varsol com solução de NaOH 0,02M. Após extração o HDBP é separado do  $\text{H}_2\text{MBP}$  e  $\text{H}_3\text{PO}_4$  por cromatografia de

---



ção e determinado pela medida da altura do pico de eluição.

#### IV.4. MEDIDAS DOS ÍNDICES DE REFRAÇÃO E CONDUTIMETRIA PARA ACOMPANHAMENTO DOS PROCEDIMENTOS DE SEPARAÇÃO DAS ESPÉCIES TBP E HDBP.

Procurou-se usar as medidas do índice de refração e condutimetria como medidas rápidas para seguir a evolução das espécies efluente e eluídas da coluna cromatográfica.

##### IV.4.1. MEDIDAS DO ÍNDICE DE REFRAÇÃO

Em ensaios exploratórios estudou-se a possibilidade de se relacionar os índices de refração do TBP e de seus produtos de degradação, numa tentativa de diferenciação dos mesmos.

O índice de refração " $n_D$ " é uma constante adimensional cujo valor, para a luz de um determinado comprimento de onda, é determinado pelo tipo e estado da substância e do meio de referência. Para que se possa comparar os valores de  $n_D$  é estritamente necessário especificar o estado do meio de referência e todas as prováveis variáveis que alteram o meio, como a velocidade da luz, a temperatura e o comprimento de onda.

O índice de refração de uma substância serve como um critério de sua pureza dentro de um limite mínimo de impurezas.

Utilizando-se de amostras de TBP/varsol da usina, de concentração conhecida, pensou-se na possibilidade de se determinar essa concentração pela comparação com a leitura direta do índice de refração das amostras e uma curva padrão de porcentagem TBP/varsol.

Estudou-se a variação do índice de refração do TBP diluído em solventes como o benzeno e o varsol (fig. IV.1 e IV.2).

Purificou-se o TBP comercial por sucessivas lavagens com NaOH 0,02M e água. Fazendo-se uso de alguns agentes secantes estudou-se o comportamento (eficiência de secagem) destes sobre o índice de refração do TBP (tabela IV.1).

O TBP comercial ( $n_D^{25} = 1,4215$ ), não diluído, purificado e seco com peneira molecular durante 10 horas apresentou índice de refração idêntico ao teórico ( $n_D^{25} = 1,4224$ ).

Embora o refratômetro de Abbe - 3L tenha sensibilidade de leitura até a quarta casa decimal, e a medida do índice de refração seja rápida e precisa, os índices de refração do TBP e do varsol ( $n_D$  do varsol : teórico - 1,4266; experimental - 1,4270) são bem próximos, não apresentando assim uma diferença apreciável para a medida das misturas dos dois componentes em concentrações em torno de 35% de TBP em varsol.

**TABELA IV.1:** Efeito da eliminação de água na medida do índice de refração do TBP comercial

$$(n_D^{25} = 1,4224).$$

AMOSTRA	TRATAMENTO	$n_D^{25}$
TBP comercial	-	1,4215
TBP purificado por tratamento com NaOH 0,02M e lavagem com água.	filtração em papel de filtro	1,4179
	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> anidro (10 minutos)	1,4184
	peneira molecular (1 hora)	1,4191
	peneira molecular (10 horas)	1,4224

Além da pequena diferença entre o índice de refração do TBP e do varsol, tem-se que a mistura a ser analisada não é pura. Como o varsol contém, infelizmente, uma elevada taxa (18%) de compostos aromáticos<sup>(42)</sup>, durante o processo de extração de urânio na presença de ácido nítrico, vão surgir do nitro-compostos com alteração nítida da composição e aspecto (cor) da mistura extraente. Como exemplo, tem-se que o  $n_D^{25}$  de 37,83% de TBP/varsol (amostra V-110/1 da usina) é 1,4288. Comparando com a fig. IV.2 pode-se observar que o valor está totalmente fora de curva.

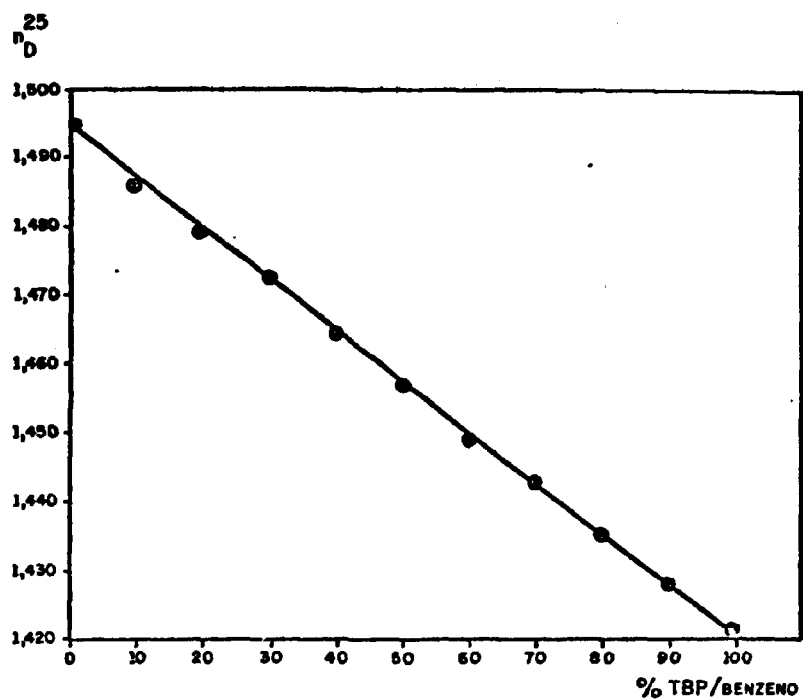


Fig.IV.1. Índice de refração VS % TBP/Benzeno

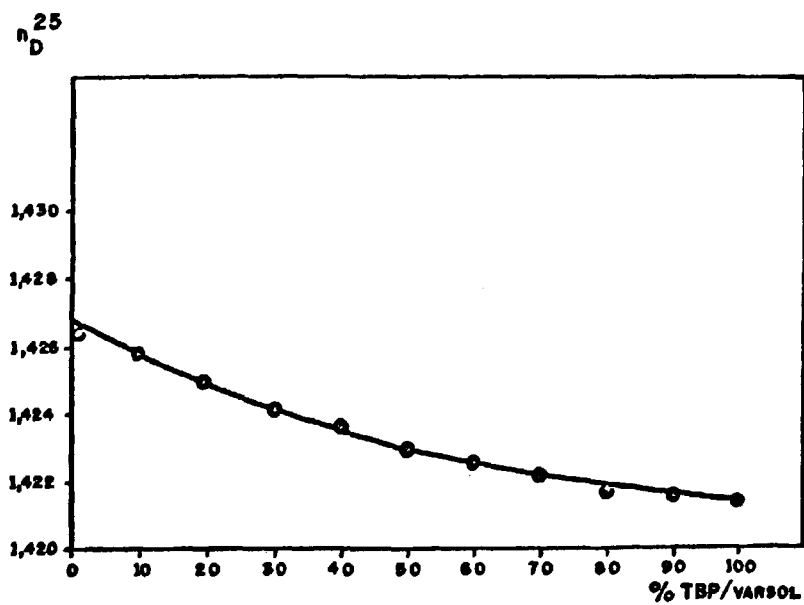


Fig.IV.2. Índice de refração VS % TBP/Varsol

Mediram-se também os índices de refração dos produtos de degradação do TBP. O índice de refração teórico do HDBP a 25°C é 1,4256 e o experimental é 1,4256. Sendo o  $n_D$  do HDBP muito próximo ao do TBP e do varsol, praticamente não há diferença de leitura entre os índices de refração. Além disso, a taxa de contaminação de HDBP que possa existir no sistema TBP/varsol é muito pequena ( $10^{-4}$  -  $10^{-5}$ M HDBP).

Por esta razão, as medidas dos índices de refração, nas condições reais do trabalho, ficariam prejudicadas, não sendo recomendadas como seguras.

#### IV.4.2. DETERMINAÇÃO CONDUTIMÉTRICA

As medidas condutimétricas são rápidas, fáceis e acessíveis, podendo ser usadas convenientemente para acompanhamento da evolução de um cromatograma ou separação pela técnica em coluna.

Sendo o HDBP um ânion, estudou-se a possibilidade de se utilizar as determinações condutimétricas, uma vez que a medida é diretamente proporcional ao número de íons na solução.

Em estudos preliminares, diluindo-se amostras orgânicas em 25 mL de etanol e determinando-se a condutividade de dessas soluções, verificou-se que:

- O HDBP puro conduz, isto é, apresenta leitura de condutividade até uma concentração mínima de 0,1 mg HDBP/mL (boa sensibilidade quando comparado com os métodos de determinação encontrados na literatura);
- O H<sub>2</sub>MBP também é condutor, porém não foram feitas medidas por falta de padrões;
- TBP comercial, mesmo purificado por tratamento com NaOH e sucessivas lavagens com água é muito levemente condutor;
- TBP/varsol da usina apresenta uma condutância bem maior que o TBP puro, devido à presença de outros íons como Na<sup>+</sup>, H<sup>+</sup>, UO<sub>2</sub><sup>++</sup> e NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, dependendo da amostra;
- Varsol puro não é condutor.

Pode-se concluir que por simples diluição do TBP contendo HDBP e medida condutimétrica direta, não se pode obter resultados satisfatórios. Porém, a medida condutimétrica é de grande ajuda quando as espécies são nitidamente separadas na coluna cromatográfica.

#### IV.5. MÉTODOS DE SEPARAÇÃO DE TBP-HDBP

##### IV.5.1. SEPARAÇÃO POR TROCA IÔNICA E MEDIDA CONDUTIMÉTRICA.

Procurou-se fazer uma adaptação da técnica de cromatografia de íons para resolver a mistura TBP-produtos de

---

gradados. Tentou-se a medida condutimétrica para acompanhar a evolução da separação. Quando se iniciou este trabalho, o CEQ não disponha ainda de um cromatógrafo de íons.

Cromatografia de íons (ion chromatography)<sup>(82)</sup> é uma técnica baseada na cromatografia de troca iônica e que usa a medida condutimétrica como detecção. Detalhes dessa técnica são descritos no item III.2.

Não se dispondo, pois, no início, de equipamento especial para a cromatografia de íons, procurou-se aplicar a mesma técnica com colunas e ponte condutimétrica disponíveis no laboratório. Naturalmente, nestas condições, os volumes usados foram maiores.

Nesta técnica usam-se, geralmente, duas colunas (fig. IV.3). A primeira é a coluna cromatográfica, na qual resolve-se a mistura, separando-se os íons. Em seguida o eluído 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.

A coluna cromatográfica (2,5 mL  $Al_2O_3$  ou 5 mL de resina aniônica forte, Dowex 1-X10, em tubo de vidro de 8 mm de diâmetro interno) foi previamente tratada com  $NH_4OH$  M, água e  $HClO_4$  M ou  $HCl$  M, lavada em seguida com água e etanol até condutância constante.

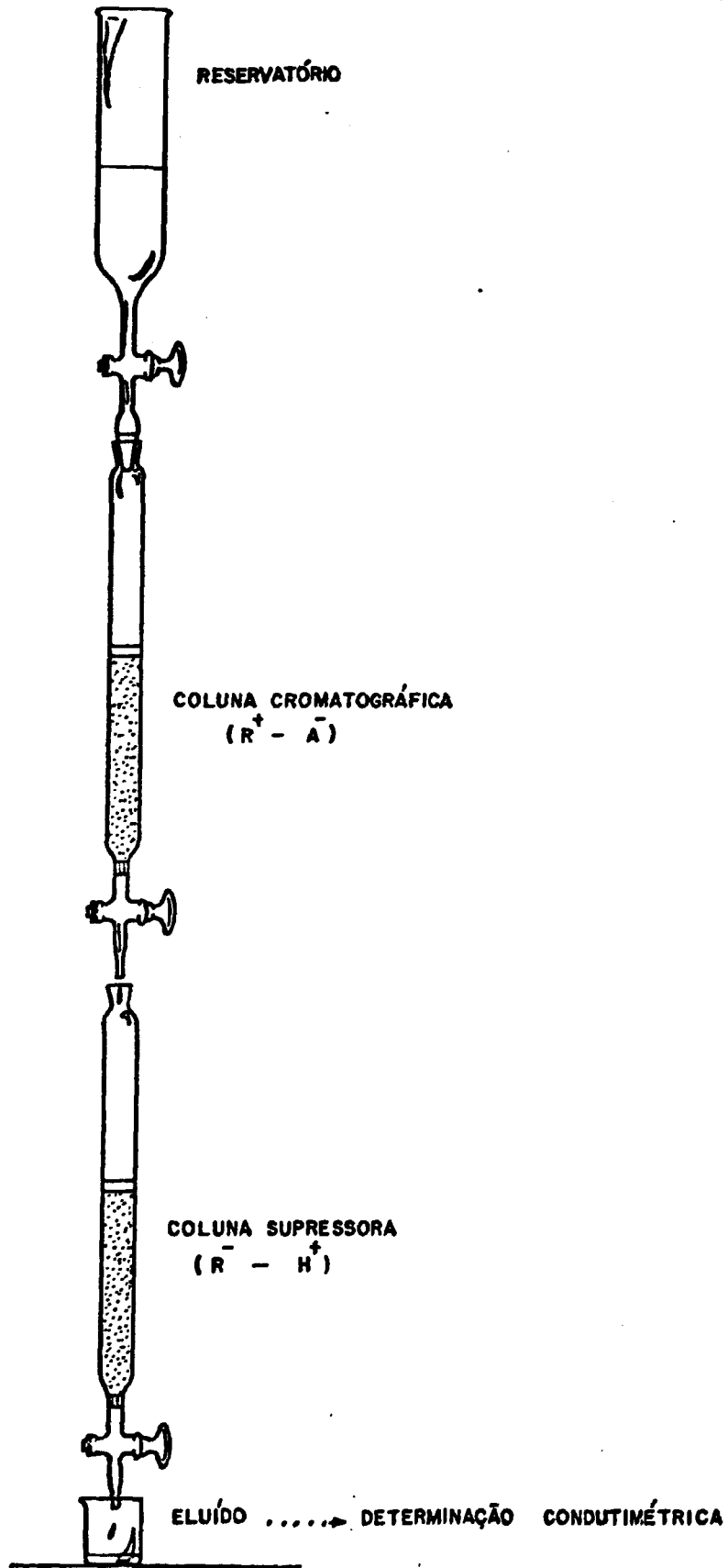


Fig. IV. 3. Esquema para cromatografia de íons usando-se colunas convencionais.



A coluna supressora (18 mL de resina catiônica forte, Dowex 50 W-X12, em um tubo de vidro de 10 mm de diâmetro interno) foi condicionada com HCl 1 M e água até condutância constante.

Foram feitos vários ensaios usando-se diferentes amostras: varsol, 35% TBP/varsol; HDBP/varsol; 35% TBP/varsol-HDBP e 35% TBP/varsol-nitrato de urânio.

Percolada a amostra na primeira coluna 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:  $\text{NH}_4\text{OH}$  1 M,  $\text{NH}_4\text{OH}$  0,5M, mistura  $\text{NaHCO}_3$  0,003 +  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  0,0024M. Coletou-se o eluído em frações de 3 ou 5 mL, as quais eram diluídas a 25 mL com água ou etanol, sendo logo medidas condutimetricamente.

Foram feitos ensaios de fósforo, urânio e acidez nas alíquotas eluídas das colunas cromatográfica e supressora, para saber se seria possível resolver a mistura TBP-HDBP-diluyente.

Os experimentos mostraram que é possível separar e resolver as misturas TBP-HDBP-diluyente e TBP-HDBP-diluyente-nitrato de urânio.

A fig. IV.4. representa a variação da condutância

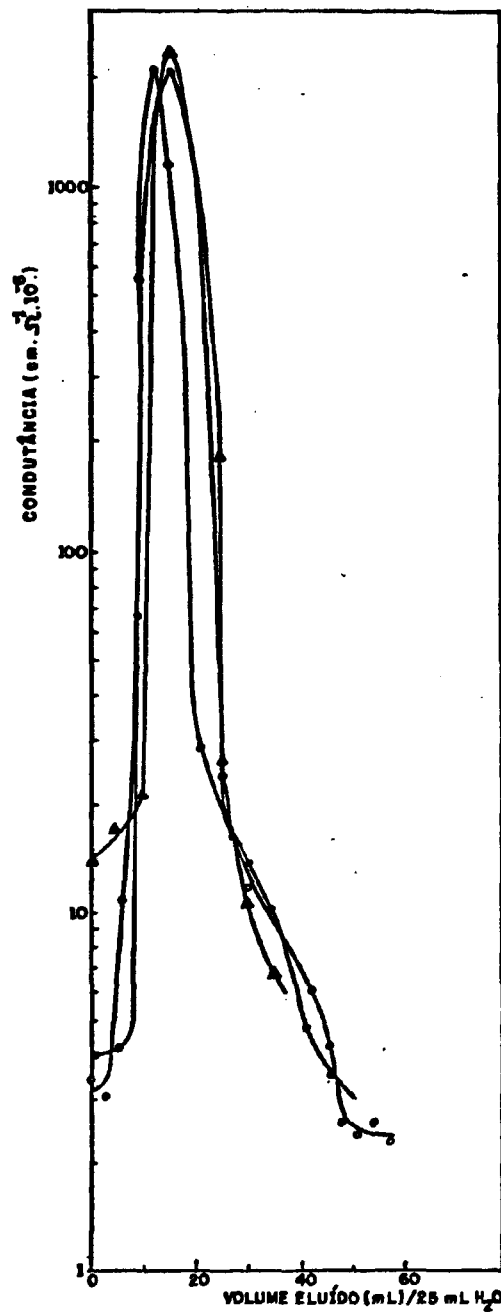


Fig. IV. 4 - ESTUDO DO COMPORTAMENTO DE TBP/VARSOL e HDBP/VARSOL POR CROMATOGRAFIA DE ÍONS CONVENCIONAL.

COLUNA CROMATOGRÁFICA: 30 mm x 8 mm, 2,5 mL DE  $Al_2O_3$ .

COLUNA SUPRESSORA: 200 mm x 10 mm, 18 mL DOWEX-50W-X12

ELUENTE: 12 mL  $NH_2OH$  1M

LAVAGEM: ÁGUA

AMOSTRAS: ▲ PROVA EM BRANCO ( $H_2O$ )

○ 35% TBP/VARSOL (5 mL)

◻ HDBP/VARSOL (2 mL, CONCENTRAÇÃO: 32 μg P/mL)

cia de diferentes efluentes recolhidos da coluna supressora quando se utilizou  $Al_2O_3$  para a separação do HDBP, resina catiônica forte para a coluna supressora e  $NH_4OH$  1M como eluente.

Como tentativa para uma melhor resolução das misturas foram feitos ensaios usando-se eluentes mais diluídos ( $NH_4OH$  0,5M e mistura  $NaHCO_3$  0,003M +  $Na_2CO_3$  0,0024M) e resina aniônica forte para a coluna cromatográfica, porém, sem sucesso.

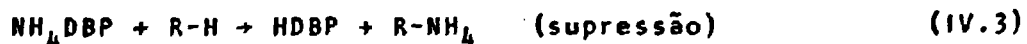
A eluição do HDBP, acompanhada por medidas conduzimétricas, foi prejudicada pela presença inevitável de outros íons, os quais geravam ácidos livres na coluna supressora. Isto pode ser observado pela semelhança das curvas na fig. IV.4. Exemplo desta situação é a eluição do íon  $ClO_4^-$  retido na coluna de alumina e parcialmente eluído, gerando  $HClO_4$  na coluna supressora e saindo junto com o HDBP, sem resolução.

As reações de troca que representam essa separação são:

- Coluna cromatográfica:



- Coluna supressora:



onde A é o ânion do ácido utilizado no condicionamento.

Buscou-se, então, para a resolução das mencionadas misturas, o uso de polímeros orgânicos. Estes polímeros não retêm cátions nem ânions, só material orgânico.

#### IV.5.2. CROMATOGRAFIA EM POLÍMEROS MACROPOROSOS

Estudou-se, inicialmente, o comportamento do éster HDBP e da mistura TBP-varsol em colunas contendo polímeros macroporosos XAD-7 e XAD-4 em meio aquoso e em etanol. A resolução do sistema também foi acompanhada por medidas condutimétricas.

Uma coluna de vidro de 8 mm de diâmetro interno contendo 5 mL de XAD-7 foi lavada com acetona, água, e remontada com etanol até a condutância do eluído ser constante. Percolaram-se amostras de HDBP/varsol e TBP/varsol e em seguida lavou-se a coluna com etanol. Alíquotas do eluído foram recolhidas e determinada sua condutância (fig. IV.5).

Observou-se pelas determinações de fósforo que tanto o HDBP quanto o TBP não são adsorvidos em meio etanol e, após a lavagem com 25 mL de etanol, não se tem mais esses compostos no leito da coluna.

Em experimentos com XAD-7 e XAD-4 em meio aquoso (fig. IV.6), apesar dos meios da amostra (orgânico) e coluna (aquosa) serem diferentes, a velocidade de percolação foi

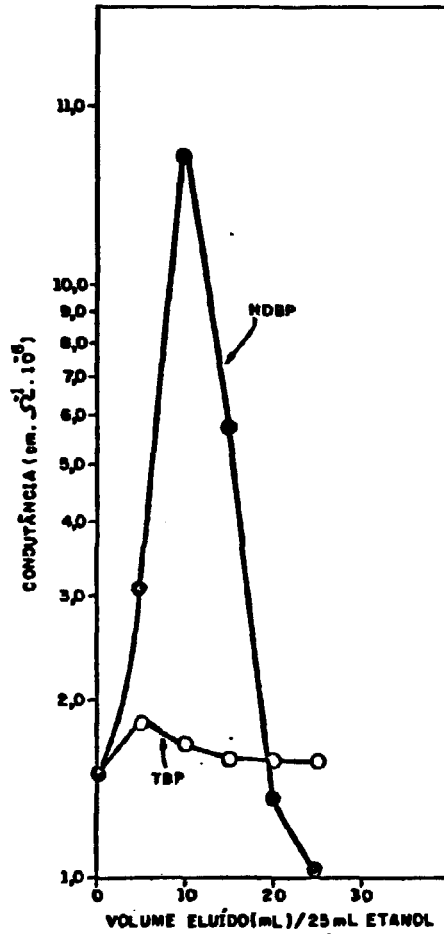


Fig. IV.5 - ESTUDO DO COMPORTAMENTO DO TBP e HDBP EM COLUNA XAD-7 MEIO ETANOL.

COLUNA: 5mL DE XAD-7 EM COLUNA DE VIDRO DE 8mm DE DIÂMETRO INTERNO, MEIO ETANÓLICO.

AMOSTRA : ● 1 mL HDBP/VARSOL (9,335 mg HDBP/mL).

○ 2 mL 3% TBP/VARSOL.

boa. A única dificuldade encontrada em todo o trabalho foi a formação de bolhas de gás ao se passar do meio aquoso para e tanol ou acetona.

Pode-se observar pelas curvas de condutância VS volume eluído (fig. IV.6) e análises qualitativas de fósforo que:

- O TBP fica retido no XAD-7 em meio aquoso e é totalmente e luído com etanol;
- Apesar da presença de TBP nas frações eluídas com etanol a condutância se mantém sem alterações pronunciadas, mostrando que o TBP não interfere na medida;
- O HDBP apresenta um comportamento diferente do TBP em XAD-7, sendo parcialmente eliminado na lavagem com água e totalmente eluído com etanol;
- Em amostras da usina obteve-se, juntamente com a eliminação parcial do HDBP, a eliminação total de compostos inorgânicos como  $UO_2(NO_3)_2$  e  $HNO_3$ .

Apoiando-se na possibilidade de retardar a saída do HDBP, para que se pudesse eliminar primeiro as impurezas inorgânicas, usaram-se colunas mais finas e compridas, porém, sem resultados satisfatórios.

Os experimentos feitos com XAD-4 tiveram resultados semelhantes aos do XAD-7.

Com estes polímeros, o HDBP apresentou um como

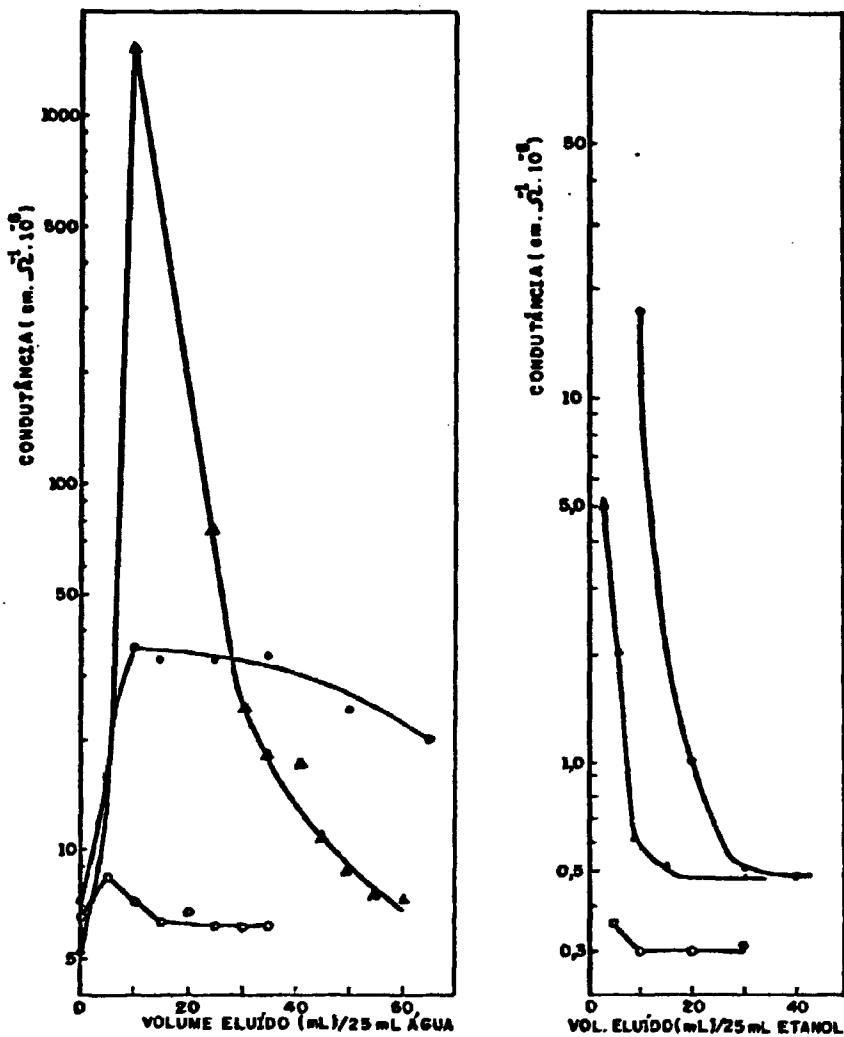


Fig. IV.6- ESTUDO DO COMPORTAMENTO DO TBP e HDBP EM COLUNA XAD-7 MEIO AQUOSO.

COLUNA: 5 mL DE XAD-7 EM COLUNA DE VIDRO DE 8 mm DE DIÂMETRO INTERNO, EM MEIO AQUOSO.

ELUENTE: ÁGUA - ETANOL

AMOSTRA: • 1 mL HDBP/ VARSOL ( 9,33 mg HDBP/mL)

◦ 5 mL 35% TBP/ VARSOL. .

▲ 3 mL TBP/ VARSOL- NITRATO DE URANILO ( V-110 )

portamento que não permite a resolução de misturas como a proposta, visto que é parcialmente eluído com água e totalmente eluído com etanol. Estes estudos poderão ser retomados com o uso de outros polímeros orgânicos.

#### IV.5.3. ADSORÇÃO DE TBP-HDBP EM RESINA CATIONICA FORTE SATURADA COM U(VI).

Procurou-se resolver a mistura TBP-HDBP tentando cromatografar os dois ésteres numa coluna de resina cationica forte, condicionada com  $\text{HNO}_3$  0,1M e depois saturada com íon  $\text{UO}_2^{++}$ . Para isso, a resina na forma hidrogeniônica foi saturada com solução de nitrato de urânio, lavada com água até eliminação completa do excesso de  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ , seguindo-se a lavagem por medida condutimétrica.

Em seguida percolou-se diretamente (coluna de 8 mm de diâmetro interno e 5 mL de resina) a mistura padrão HDBP-TBP/varsol, não tendo sido necessário eliminar a água da coluna por lavagem com etanol ou acetona (fig. IV.7). O experimento mostrou que o TBP fica totalmente retido na resina, enquanto o HDBP 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 possibili



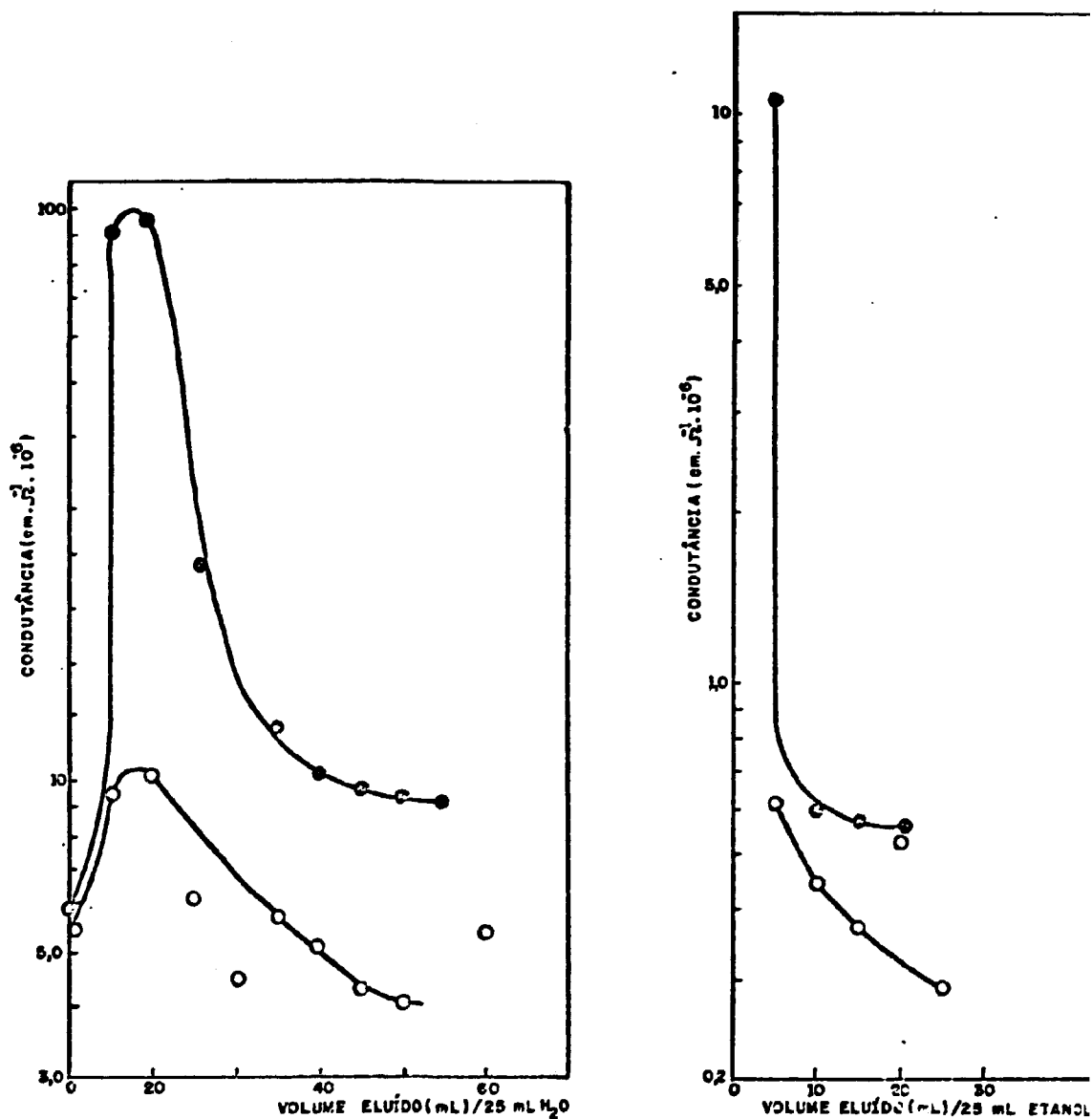


Fig. IV.7 - ESTUDO DO COMPORTAMENTO DO TBP e HDBP EM COLUNA DE RESINA CATIÔNICA FORT. NA FORMA R- $\text{UO}_2^+$ .

COLUNA: 5 mL RESINA CATIÔNICA FORTE NA FORMA R- $\text{UO}_2^+$  EM TUBO DE VIDRO DE 8 mm DE DIÂMETRO INTERNO.

ELUENTES: ÁGUA E ETANOL.

AMOSTRAS: ● 0,5 mL HDBP/VARSOL (9,33 mg/mL HDBP).

○ 2 mL 35% TBP/VARSOL.

dade de associação dos ésteres com o íon  $UO_2^{++}$  fixado na resina, a mistura não foi resolvida satisfatoriamente.

#### IV.5.4. RESOLUÇÃO DO SISTEMA TBP-HDBP EM COLUNA DE ALUMINA.

Usando-se como ponto de partida o trabalho de Wade e Yamamura<sup>(89)</sup> procurou-se fazer a resolução do sistema TBP-HDBP-dilúente em coluna de alumina. É bem conhecido que em meio ácido a alumina se comporta como um trocador aniônico. TBP, como éster neutro, não é adsorvido na alumina, permanecendo na coluna apenas por condições mecânicas. Os ácidos HDBP,  $H_2MBP$  e  $H_3PO_4$  são quantitativamente retidos na coluna de alumina. Desta mistura, o HDBP é o componente de maior interesse, podendo ser eluído seletivamente da alumina, enquanto que o  $H_2MBP$  é parcialmente eluído e o  $H_3PO_4$  continua retido. Apesar de o ácido  $H_2MBP$  não ser separado cromatograficamente do HDBP na coluna de alumina ele não apresenta efeito acentuado na determinação do HDBP, pois a velocidade de degradação do TBP é bem pequena, não atingindo, nas condições normais de operação de uma usina de purificação de urânio e tório por extração, a formação do segundo produto de degradação do TBP.

A alumina deve ser tratada primeiro com ácido perclórico para transformá-la na forma aniontrópica  $ClO_4^-$ , lavando-se em seguida com acetona para a eliminação da água, uma vez que os ésteres livres e o dilúente do TBP (varsol) e o pró

prio TBP são imiscíveis em água. A amostra orgânica pode passar diretamente através da coluna ou, alternativamente, o HDBP pode primeiro ser revertido da mistura orgânica TBP/diluyente com solução diluída de NaOH, depois acidificado e percolado através da coluna de alumina.

HDBP,  $H_2MBP$  e  $H_3PO_4$  são quantitativamente retidos na alumina. Varsol e TBP não são adsorvidos, são lavados da coluna com acetona. HDBP é eluído com  $NH_4OH$ . No eluído faz-se a análise espectrofotométrica de fósforo após a decomposição dos ésteres por oxidação com  $HClO_4$  concentrado.

#### . Procedimento

##### - Fixação

Para os estudos de cromatografia com  $Al_2O_3$ , esta foi previamente lavada com água, em copo, para a eliminação de finos e, condicionada depois em coluna de vidro (8 mm de diâmetro interno, 7,0 mL de alumina lavada, 90 mm de altura). A coluna sofreu o seguinte tratamento seqüencial: (10 mL de cada)  $NH_4OH$  M, água,  $HClO_4$  M, acetona ou água.

Para os experimentos prepararam-se soluções orgânicas contendo HDBP em concentrações variadas utilizando-se varsol, acetona ou etanol como diluentes. Considerando-se que os ésteres alquílicos do ácido fosfórico são estáveis em contato com soluções aquosas de NaOH e  $Na_2CO_3$ , optou-se por um

tratamento pr $\bar{e}$ vio da fase org $\bar{a}$ nica (35% TBP/varsol contendo HDBP) com NaOH 0,02M para se obter uma solu $\bar{c}$ o aquosa contendo HDBP.

Em experimentos pr $\bar{e}$ vios, usou-se pequeno volume de fase org $\bar{a}$ nica (1 a 5 mL) de concentra $\bar{c}$ o relativamente elevada em HDBP.  $\bar{E}$  alta a viscosidade desta fase org $\bar{a}$ nica, oferecendo dificuldade de percola $\bar{c}$ o durante a carga.

Para acelerar a percola $\bar{c}$ o de maneira a se poder passar maiores volumes de fase org $\bar{a}$ nica na coluna tentaram-se quatro diferentes recursos:

- Trabalho sob v $\bar{a}$ cuo;
- Dilui $\bar{c}$ o da solu $\bar{c}$ o de carga em solvente misc $\bar{i}$ vel (acetona ou etanol), tanto na fase org $\bar{a}$ nica quanto na aquosa;
- Ap $\bar{o}$ s a ativa $\bar{c}$ o dos pontos de troca da alumina com HClO $_4$  remontar a coluna com acetona;
- Dilui $\bar{c}$ o da amostra com acetona e remontagem da coluna em acetona.

O contato direto da acetona com alumina na presen $\bar{c}$ a de  $\bar{a}$ gua causa a libera $\bar{c}$ o de gases formando bolhas no interior da coluna e prejudicando a separa $\bar{c}$ o cromatogr $\bar{a}$ fica. Para sanar esse problema fez-se a remontagem da coluna: ap $\bar{o}$ s condicionamento com HClO $_4$  M retira-se toda a alumina, lava-se, em copo, 1 a 2 vezes com acetona para a elimina $\bar{c}$ o de  $\bar{a}$ gua e transfere-se novamente a alumina para a coluna com o aux $\bar{i}$ lio de acetona.

Destes recursos, o que apresentou melhor resultado foi o de remontar a coluna usando acetona, seguido da diluição da amostra, também com acetona. Usando-se vácuo, além de não se conseguir um fluxo constante, há a formação de vazios (interrupção) no interior da coluna. A diluição da amostra com acetona ou etanol e sua percolação em alumina ácida e úmida, não apresentou vantagem, havendo também formação de bolhas no interior da coluna.

Um outro recurso para melhorar e aumentar o fluxo das amostras em alumina seria a percolação sob pressão. Este sistema foi utilizado por Wade e Yamamura<sup>(89)</sup>.

Condicionou-se a coluna de separação, percolou-se a amostra, lavou-se a coluna com acetona, para a eliminação da matéria orgânica (TBP, varsol) e água. Fizeram-se as determinações de fósforo no efluente e solução de lavagem.

Procurando-se conhecer melhor o método de separação passou-se a estudar a influência de vários parâmetros na retenção do ânion HDBP, como a eluição do TBP intersticial, a concentração e tipo de ácido utilizado no condicionamento da coluna e possível interferência do fosfato inorgânico.

Em experimentos nos quais se procurou conhecer a capacidade da coluna de alumina, percolaram-se volumes maiores de solução de carga e recolheu-se o efluente em várias frações. A fig. IV.8 mostra a curva de quebra (curva de BT) do HDBP em alumina ácida.

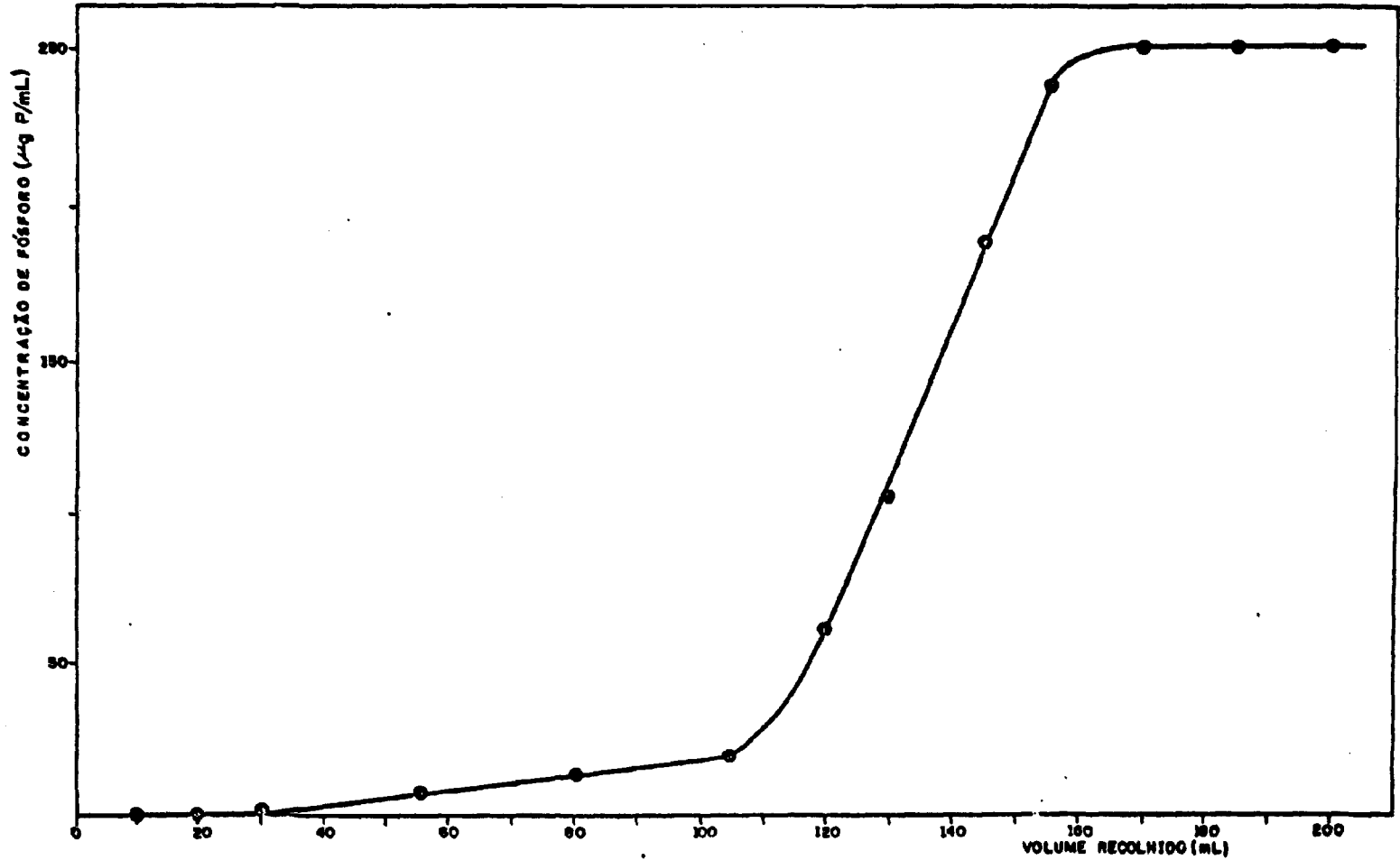


Fig.IV.8- Curva de quebra (BT) do HDBP.

COLUNA: 8,7 mL DE ALUMINA EM COLUNA DE VIDRO DE 8mm DE DIÂMETRO INTERNO, ALTURA 115mm.

CONCENTRAÇÃO DE HDBP: 246,6 µg/mL (MEIO ACETONA).

## - Eluição

Nos experimentos de eluição, a lavagem da coluna com acetona, seguia-se outra com água desionizada, para então percolar o eluente alcalino.

Recolheram-se frações do eluído e nelas determinou-se o teor de fósforo.

## . Comportamento do TBP e do HDBP em Coluna de Alumina.

Sabendo-se que a alumina se comporta como um trocador aniônico em meio ácido e um trocador catiônico em meio básico e, de forte afinidade desta para com os íons fosfatados, procurou-se conhecer mais profundamente a interação TBP-HDBP- $H_3PO_4$ -alumina.

## - Influência da Concentração do Ácido no Condicionamento da Coluna.

Estudou-se o comportamento de retenção do HDBP em alumina, em meios  $HNO_3$  e  $HClO_4$  nas concentrações 0,5, 1,0 e 2,0 M.

Para cada ensaio condicionou-se a coluna de alumina com um ácido a uma determinada concentração. Após con

dicionada, remontou-se a coluna usando acetona e percolou-se a amostra também diluída em acetona (volume/volume).

Percolada a amostra lavou-se a coluna com acetona. Determinou-se fósforo no efluente e lavagem.

Os resultados estão na tabela IV.2. A análise dos mesmos mostrou que tanto em ácido perclórico quanto em ácido nítrico, nas condições estudadas, a retenção do HDBP na alumina é quantitativa.

#### - Eliminação do TBP Intersticial.

Uma vez conhecido o comportamento de fixação do HDBP em coluna de alumina e tendo em vista a possibilidade de uma separação de microquantidades deste composto, passou-se à escolha da solução de lavagem.

A lavagem da coluna é essencial, pois a determinação do HDBP é dada pelo teor de fósforo no eluído. Se a eliminação do TBP, preso intersticialmente, não for total, encontrar-se-á uma concentração em fósforo superior àquela correspondente ao HDBP e que equivalerá ao fósforo adicional contido no TBP.

Os experimentos foram realizados utilizando-se acetona ou etanol e água para a lavagem da alumina.



**TABELA IV.2:** Influência do ácido e sua concentração no condicionamento da alumina para a retenção de HDBP.

Coluna de vidro de 8 mm de diâmetro interno contendo 2,5 mL de  $Al_2O_3$ .

Amostra: - 2 mL de HDBP em varsol, concentração = 41 mg de P/L.

Lavagem: acetona (50 mL)

Conc. do ácido (M)	Conc. de P (efluente + lavagem) $\mu$ g		Fixação do HDBP (%)	
	$HClO_4$	$HNO_3$	$HClO_4$	$HNO_3$
0,5	n.d.	n.d.	100	100
1,0	n.d.	n.d.	100	100
2,0	n.d.	n.d.	100	100

n.d. = não detectado

Ensaio preliminares mostraram que na eliminação do TBP intersticial deve-se levar em consideração a velocidade do fluxo da solução de lavagem. Quando esta é feita rapidamente, consegue-se remover muito pouco do TBP intersticial, devendo-se percolar um volume maior de acetona ou etanol.

Os melhores resultados foram obtidos com uma velocidade de fluxo de aproximadamente 2 mL/min/cm<sup>2</sup>.

Utilizando-se  $HClO_4$  M para o pré-condicionamento da coluna e acetona para a lavagem conseguiu-se eliminar pra

ticamente todo o TBP preso mecanicamente na coluna. O mesmo não aconteceu quando se utilizou ácido nítrico para o pré-condicionamento, ocorrendo retenção maior do TBP (fig. IV.9).

Comparou-se a eficiência de etanol e acetona para a lavagem da coluna. Os resultados estão na fig. IV.9.

Para estudar o comportamento do TBP em alumina condicionada com  $\text{HClO}_4$  1M, percolaram-se volumes maiores de 35% TBP/varsol, previamente lavado com solução alcalina e água. Obteve-se na eluição com  $\text{NH}_4\text{OH}$  M um valor de fósforo de  $\approx 1\text{mg/L}$  no TBP percolado. Os resultados estão na tabela IV.3.

TABELA IV.3: Retenção do TBP em alumina.

Coluna de vidro de 8 mm de diâmetro interno, com 7 mL  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Carga: 35% TBP/varsol previamente lavado com solução alcalina e água.

Lavagem: 50 mL de acetona e 10 mL de água.

Eluição: 12 mL de  $\text{NH}_4\text{OH}$  M.

Volume de TBP/varsol percolado (mL)	Teor em P no eluído ( $\mu\text{g}$ )	TBP intersticial (mg P/L TBP)
5	3,6	0,72
10	8,4	0,84
25	28,6	1,14

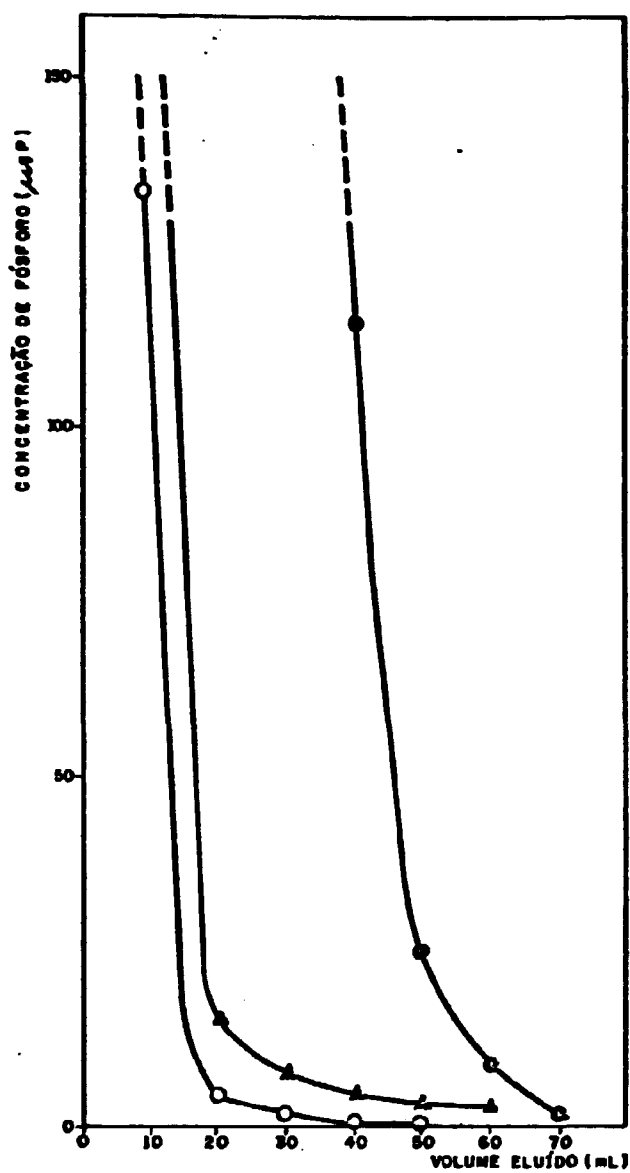


Fig. IV.9 - CURVA DE ELUIÇÃO DO TBP.

COLUNA: 7,0 mL DE  $Al_2O_3$  EM COLUNA DE VIDRO DE 8mm DE DIÂMETRO INTERNO.  
CARGA: 1 mL DE 35% TBP/VARSOL.

○ CONDICIONAMENTO COM  $HClO_4$  M E LAVAGEM COM ACETONA.

● CONDICIONAMENTO COM  $HClO_4$  M E LAVAGEM COM ETANOL.

▲ CONDICIONAMENTO COM  $HNO_3$  M E LAVAGEM COM ACETONA.

### - Eluição do HDBP

Uma vez conhecido o comportamento de eliminação do TBP intersticial e a fixação do HDBP em uma coluna de alumina, passou-se a estudar a escolha do agente eluente e a determinação das condições de eluição.

Ensaios preliminares mostraram bons resultados na eluição do HDBP com  $\text{NH}_4\text{OH}$  1M.

Estudou-se a eluição do HDBP com  $\text{NH}_4\text{OH}$  1M utilizando-se coluna de alumina condicionada com diferentes ácidos ( $\text{HClO}_4$  1M ou  $\text{HNO}_3$  1M).

Os resultados estão nas figuras IV.10 e IV.11, onde pode-se observar que a eluição do HDBP é rápida e segue o mesmo comportamento para qualquer dos dois ácidos utilizados no condicionamento.

### - Comportamento do fosfato inorgânico.

Pela literatura<sup>(45)</sup>, depois do  $\text{OH}^-$ , o  $\text{PO}_4^{3-}$  é o íon mais fortemente retido pela alumina ácida. Sendo assim, é necessário estudar seu comportamento no sistema e verificar se é eluído nas mesmas condições que o HDBP.

Para esses experimentos usou-se uma solução de fosfato marcada com  $\text{Na}_2\text{H}^{32}\text{PO}_4$  ( $^{32}\text{P}$  emissor beta).

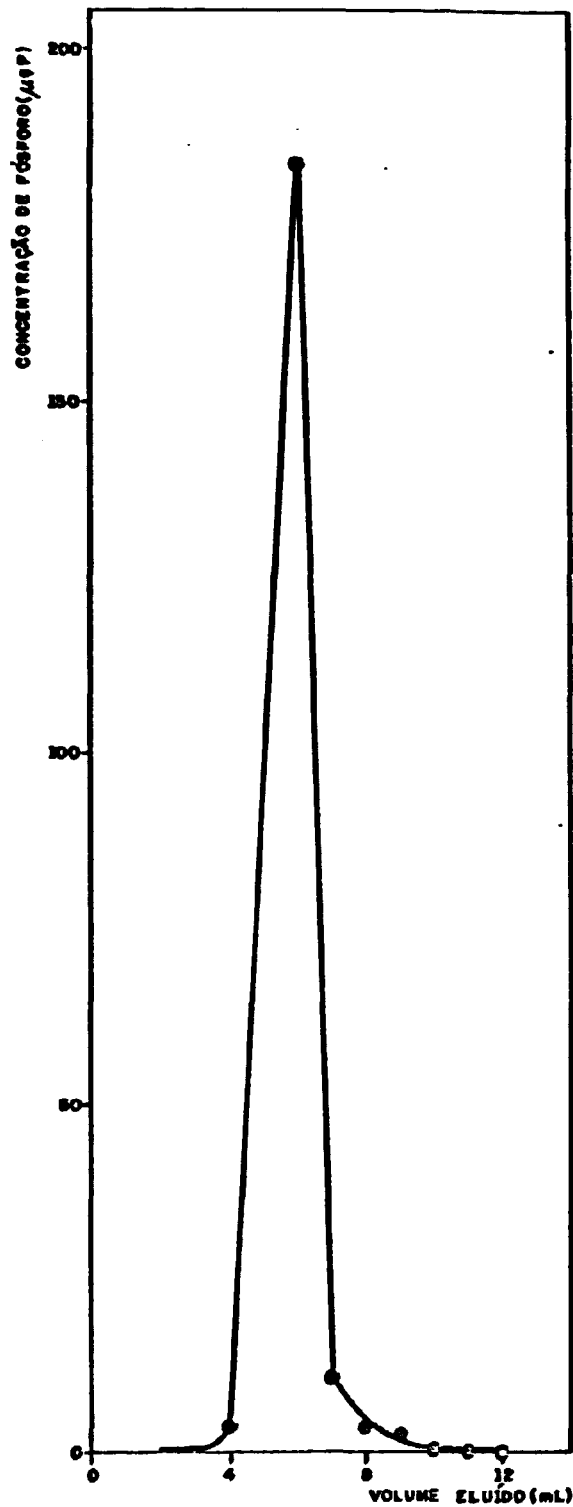


Fig.IV.10- CURVA DE ELUIÇÃO DO HDBP (MEIO  $\text{HClO}_4$  M).

CONDIÇÕES: COLUNA DE VIDRO DE 8 mm DE DIÂMETRO INTERNO,  
 (7,0 mL  $\text{Al}_2\text{O}_3$ )CONDICIONADA COM  $\text{HClO}_4$  1M.  
 AMOSTRA: 5 mL DE HDBP/VARSOL (41 mg DE P/L).  
 ELUENTE:  $\text{NH}_4\text{OH}$  M.

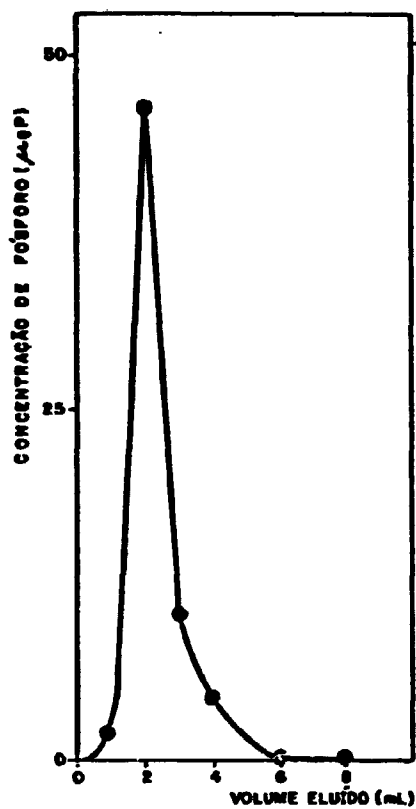


Fig. IV. 11-CURVA DE ELUIÇÃO DO HDBP (MEIO  $\text{HNO}_3$  M).

CONDIÇÕES : COLUNA DE VIDRO DE 8mm DE DIÂMETRO  
 INTERNO, CONTENDO 2,5 mL  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .  
 CONDICIONADA COM  $\text{HNO}_3$  1M.  
 AMOSTRA : 2 mL DE HDBP VARSOL (37,7 mg P/L).  
 ELUENTE :  $\text{NH}_4\text{OH}$  M.

Uma coluna de vidro contendo 7 mL de  $Al_2O_3$  foi condicionada com  $HClO_4$  M e remontada com auxílio de acetona. Percolaram-se nesta coluna amostras contendo: 2 mL de HDBP/var sol de concentração 41  $\mu g$  P/mL + 0,05 mL de solução traçadora + 2 mL de acetona. Foram recolhidas alíquotas do efluente, solução de lavagem e eluído ( $NH_4OH$  M e  $NaOH$  2M) e feitas as contagens em contador Geiger-Müller. Os resultados estão na figura IV.12.

Pode-se observar que cerca de 21% do fosfato inorgânico não ficaram adsorvidos na alumina, sendo eliminados pela lavagem com água e acetona, 1,3% do fosfato adsorvido foram eluídos com 12 mL  $NH_4OH$  M e o restante só é eluído com  $NaOH$  2M.

Para que o fosfato fosse totalmente retido na coluna a amostra contendo  $^{32}P$  foi acidulada com  $HClO_4$  M e percolada na coluna de alumina. Observou-se que todo o fosfato inorgânico fica fortemente retido na alumina, não é eluído com  $NH_4OH$  M e necessita um volume grande de  $NaOH$  2M para sua eluição.

Pela tabela IV.4 observa-se o comportamento do fosfato inorgânico em alumina ácida na qual percolaram-se soluções marcadas com  $^{32}PO_4^{3-}$ , uma delas em meio  $HClO_4$  M.

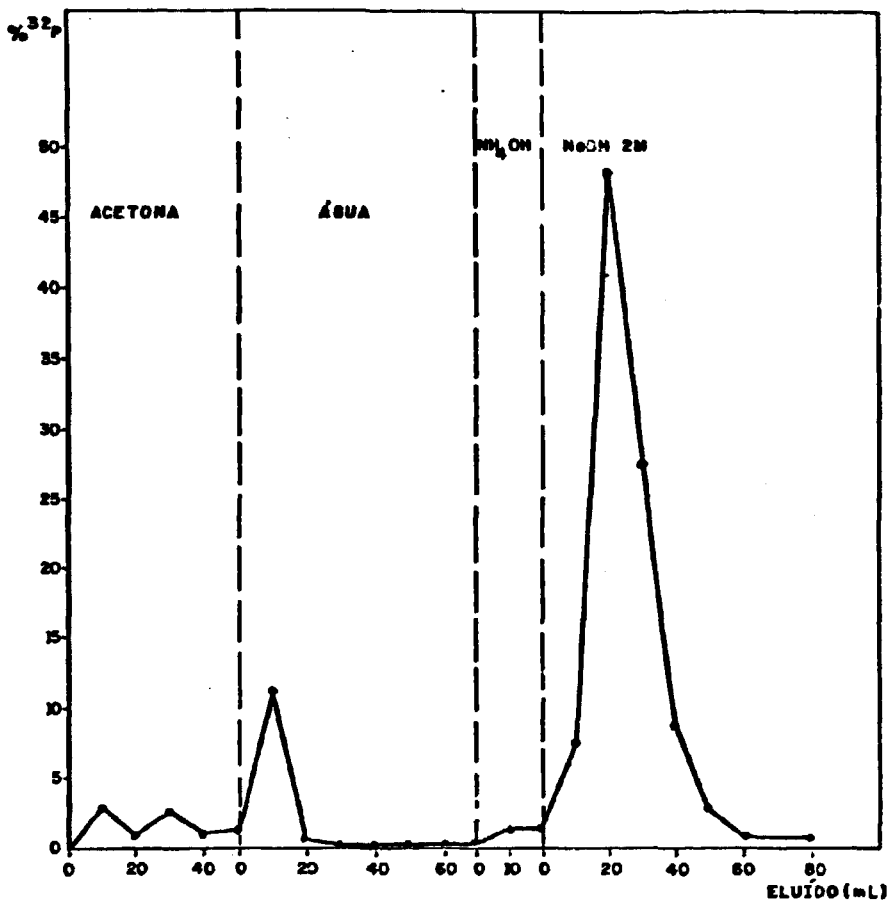


Fig. IV.12 - COMPORTAMENTO DO FOSFATO INORGÂNICO EM ALUMINA.

CONDIÇÕES: COLUNA DE VIDRO DE 8mm DE DIÂMETRO INTERNO,  
CONTENDO 7mL  $Al_2O_3$  CONDICIONADA COM  $HClO_4$  M.  
E REMOTADA USANDO-SE ACETONA.

AMOSTRA: 2mL DE HDBP (CONCENTRAÇÃO 41  $\mu$ g P/mL)  
+ 0,05 mL DE  $Na_2H^{32}PO_4$  + 2 mL DE ACETONA.

LAVAGEM: ACETONA (50mL) e ÁGUA (20 mL).

ELUIÇÃO:  $NH_4OH$  M (12 mL) e  $NaOH$  2M.



TABELA IV.4: Comportamento do fosfato inorgânico em alumina.

Alíquota Recolhida	Fosfato Eluído (%)	
	1. <sup>a</sup> Amostra (não ácida)	2. <sup>a</sup> Amostra* (ácida)
<b>LAVAGEM</b> 50 mL acetona + 20 mL água	21,0	0,0
<b>ELUIÇÃO</b> 12 mL NH <sub>4</sub> OH M 100 mL NaOH 2M 7,0 mL Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,3 - -	0,0 99,3 0,7

\* Experimento feito segundo o modelo apresentado pela Fig. IV.12, porém com a 2.<sup>a</sup> amostra acidificada com HClO<sub>4</sub> M.

#### IV.5.5. DETERMINAÇÃO DE HDBP E H<sub>2</sub>MBP POR CROMATOGRAFIA DE IONS

Tendo o Centro de Engenharia Química adquirido e instalado, recentemente, o cromatógrafo de íons, estudou-se a determinação de HDBP e H<sub>2</sub>MBP por essa técnica. A esse tempo foi possível também contar com o padrão de "fosfatos de buti 1a" (HDBP + H<sub>2</sub>MBP).

## Procedimento

Tomou-se como base o trabalho de Lash e Hill<sup>(59)</sup> para determinação do HDBP e H<sub>2</sub>MBP. Para que se possa introduzir a amostra no cromatógrafo é necessário que este esteja em solução aquosa. Desse modo, fez-se necessário utilizar-se de um processo de reversão dos ácidos para uma fase aquosa.

Partindo-se de TBP/varsol purificado (5 mL) adicionou-se 1 mL de HDBP ou da mistura HDBP-H<sub>2</sub>MBP e completou-se o volume a 20 mL com varsol. A reversão dos ácidos foi feita com NaOH 0,02M. As fases aquosas foram reunidas e colocadas a volume utilizando-se uma solução de NaOH 0,005M para completar o volume. Desta solução estoque foram preparadas soluções de concentrações conhecidas e injetadas no cromatógrafo de íons (figuras IV.13, IV.14 e IV.15).

Usou-se como eluente dos ânions uma solução de NaHCO<sub>3</sub> 0,003M + Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 0,0024M ou NaOH 0,003M.

O volume de solução a ser analisada (100 µL) é pré-estabelecido pelo cromatógrafo.

A regeneração da coluna supressora é feita com H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> M.

A tabela IV.5 apresenta as condições para a determinação de HDBP por cromatografia de íons.

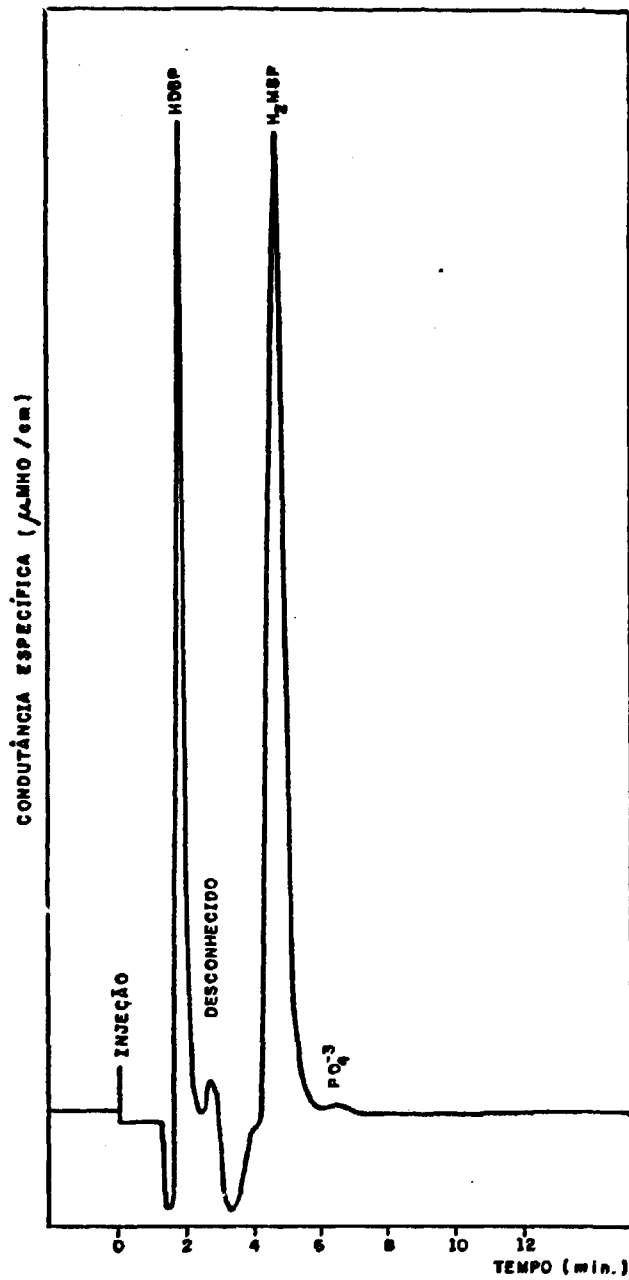


Fig. IV.13- CROMATOGRAMA DE SEPARAÇÃO DO HDBP e H<sub>2</sub>MBP EXTRAIDOS DA FASE ORGÂNICA TBP/VARSOL.

CONDIÇÕES: ELUENTE: Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 0,0024M + NaHCO<sub>3</sub> 0,003M

DETECTOR: ESCALA - 3 µMHO.

CONCENTRAÇÕES: 30,3 µg/mL HDBP

16,8 µg/mL H<sub>2</sub>MBP

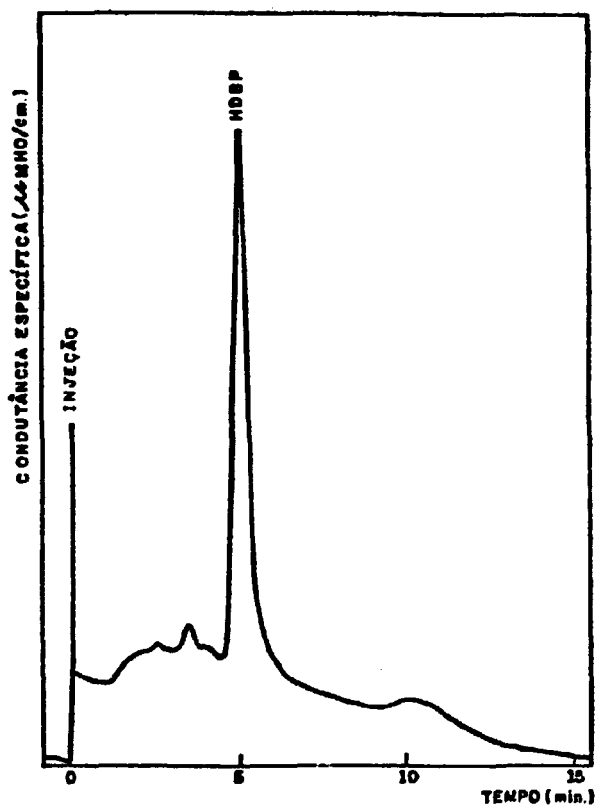


Fig. IV.14- CROMATOGRAMA DO HDBP EXTRAÍDO DA FASE ORGÂNICA TBP/ VARSOL.

CONDIÇÕES : ELUENTE - NaOH 0,003M.

DETECTOR: ESCALA -  $10 \mu\text{MHO}$ .

AJUSTE DE SENSIBILIDADE DO REGISTRADOR: 500 mV.

CONCENTRAÇÃO:  $40,8 \mu\text{g HDBP/mL}$ .

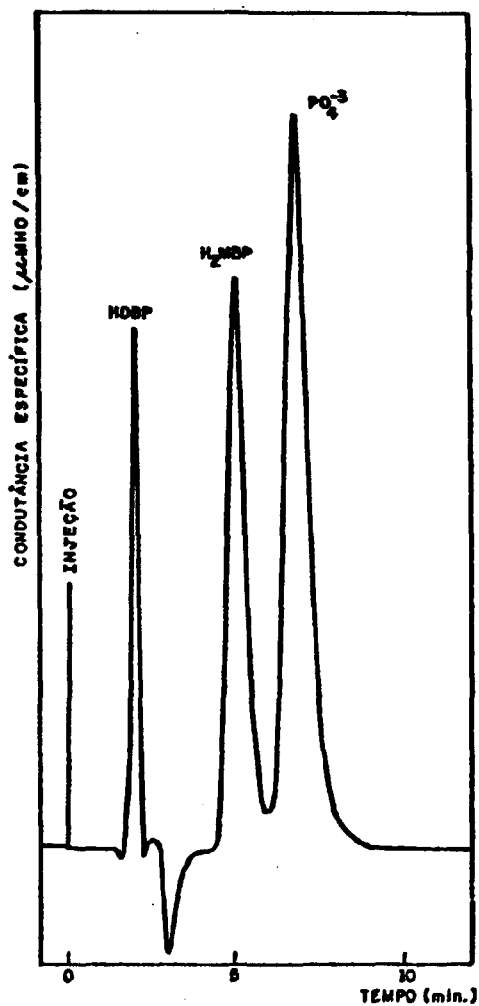


Fig. IV.15 - RESOLUÇÃO DA MISTURA HDBP- H<sub>2</sub>MBP e H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> POR CROMATOGRÁFIA DE ÍONS.

CONDIÇÕES DE ANÁLISE: ELUENTE: NaHCO<sub>3</sub> 0,003M + Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 0,024M  
 SENSIBILIDADE DO DETECTOR: ESCALA-10 µMHO  
 AJUSTE DE SENSIBILIDADE DO REGISTRADOR: 500mV  
 CONCENTRAÇÕES: 20,2 µg/mL HDBP  
 11,2 µg/mL H<sub>2</sub>MBP  
 20,0 µg/mL PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>

**TABELA IV.5:** Condições aplicadas no cromatôgrafo de íons Dio  
nex - modelo 10, para a determinação de HDBP e  
H<sub>2</sub>MBP.

Eluente:	NaHCO <sub>3</sub> 0,003M + Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 0,0024M
Pressão da bomba:	500 PSI
Fluxo:	138 mL/h
Colunas analíticas:	- pré-coluna: 3x50 mm, nº 30825; - separadora aniônica: 3x250 mm, nº 30827.
Coluna supressora:	- 6x100 mm, nº 30828.
Sensibilidade do detector:	escala variável de 1 a 30 µMHO
Volume de injeção:	100 µL
Solução regenerante:	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1M
Velocidade do papel do registrador:	0,5 cm/min.
Ajuste da sensibilidade do registrador:	100 mV a 5V

Cada uma dessas soluções foi injetada no cromatôgrafo de íons e os picos característicos do HDBP e do H<sub>2</sub>MBP foram registrados. Como medida da quantificação foi usada a altura do pico. As curvas foram obtidas traçando-se a altura do pico vs a concentração de HDBP ou H<sub>2</sub>MBP para dois níveis de concentração. As figuras IV.16, IV.17 e IV.18, representam as curvas de calibração para o HDBP e H<sub>2</sub>MBP, respectivamente.

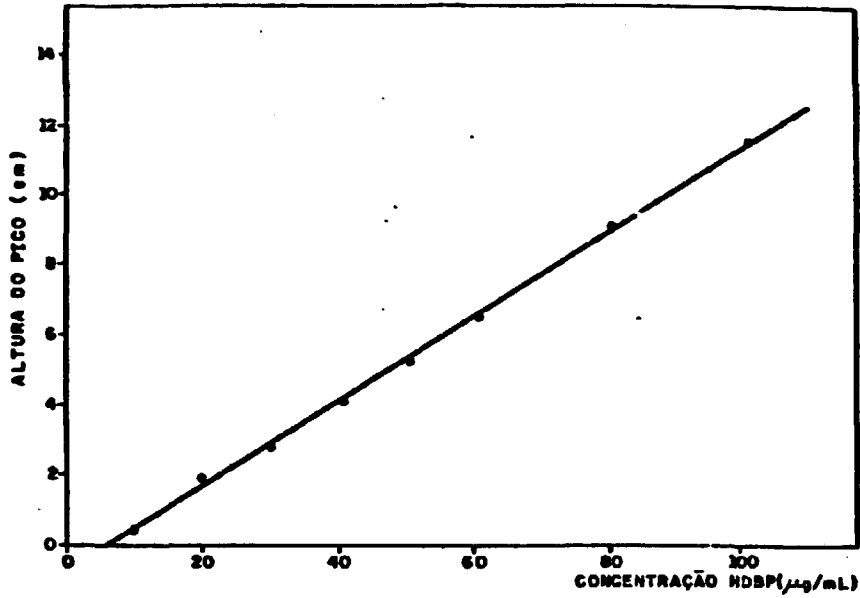


Fig.IV.16 - Curva de calibração do HDBP

CONDIÇÕES: DETECTOR: ESCALA - 10 µMHO

AJUSTE DE SENSIBILIDADE DO REGISTRADOR: 2 V

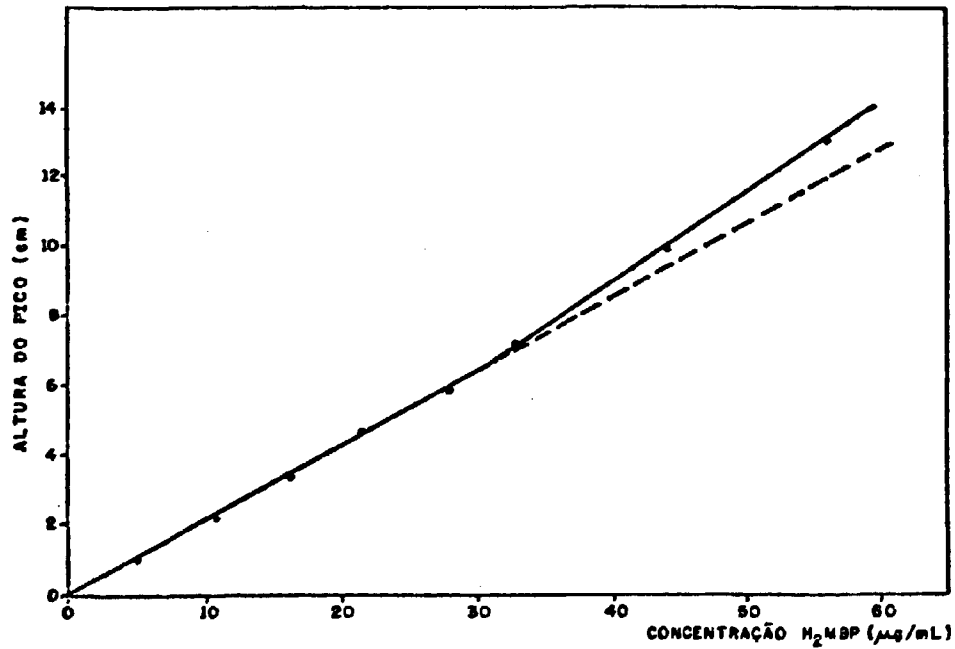


Fig. IV.17 - Curva de calibração do H<sub>2</sub>MBP.

CONDIÇÕES: DETECTOR: ESCALA - 10 µMHO.

AJUSTE DE SENSIBILIDADE DO REGISTRADOR: 2 V

## . Resultados

A figura IV.15 é o cromatograma de uma mistura padrão de HDBP, H<sub>2</sub>MBP e H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, observando-se neles boa resolução dos três picos. O HDBP é eluído rapidamente (de 2 a 5 min.).

O pico do HDBP pode sofrer interferência de outros produtos de degradação, geralmente ácidos orgânicos fracos originários da degradação do TBP, extraídos nas mesmas condições que o HDBP.

A figura IV.14 mostra a eluição do HDBP utilizando-se um eluente mais diluído (NaOH 0,003M). Pode-se observar que o tempo de eluição, que era de 2 min. no cromatograma anterior (fig. IV.13), passou para aproximadamente 5,2 min. Aparentemente também no cromatograma picos não identificados, próximos ao pico do HDBP.

### - Curvas de Calibração

Para se saber a faixa em que a resposta do detector é linear com a concentração do íon em estudo é necessário fazer uma curva de calibração.

A partir da solução estoque de „DBP + H<sub>2</sub>MBP de concentração conhecida, obtida previamente por reversão destes com NaOH 0,02M, prepararam-se soluções padrões de concentrações variadas (1 a 100 mg/L) sendo o volume dessas soluções completado com NaOH 0,005M.



Cada uma dessas soluções foi injetada no cromatôgrafo de íons e os picos característicos do HDBP e do H<sub>2</sub>MBP foram registrados. Como medida da quantificação foi usada a altura do pico. As curvas foram obtidas traçando-se a altura do pico vs a concentração de HDBP ou H<sub>2</sub>MBP para dois níveis de concentração. As figuras IV.16, IV.17 e IV.18 representam as curvas de calibração para o HDBP e H<sub>2</sub>MBP, respectivamente.

#### - Reprodutibilidade

A reprodutibilidade das medidas feitas por cromatografia de íons para o HDBP e H<sub>2</sub>MBP está na tabela IV.6. Os dados correspondem a uma média de 10 análises de nível de concentração 20,2 µg HDBP/mL e 11,2 µg H<sub>2</sub>MBP/mL. O desvio padrão relativo desse conjunto de análises é de 0,50% para o HDBP e de 0,54% para o H<sub>2</sub>MBP.

**TABELA IV.6:** Reprodutibilidade das medidas de HDBP e H<sub>2</sub>MBP por cromatografia de íons.

(concentração: 20,2 µg HDBP/L; 11,2 µg H<sub>2</sub>MBP/L)

Altura do Pico (mm)*				% Desvio Padrão Relativo	
HDBP		H <sub>2</sub> MBP		HDBP	H <sub>2</sub> MBP
86,5	85,5	91,0	92,5	0,50	0,54
86,5	87,0	91,2	91,5		
86,6	86,0	91,0	91,0		
86,5	86,5	91,0	91,5		
86,9	87,0	91,0			

\* A preparação da amostra e o registro de seu cromatograma foram obtidos num mesmo período de 5 horas.

- Quantificação

Uma vez separados e identificados os picos dos ácidos HDBP e H<sub>2</sub>MBP, a quantificação é feita por comparação das respostas do detector da amostra com o padrão correspondente.

Neste trabalho fez-se uso de dois métodos de quantificação: 1º) padrão externo;

2º) adição padrão.

No método do padrão externo usam-se soluções separadas para a amostra e o padrão. A resposta do detector (altura do pico) está diretamente relacionada com a massa da espécie cromatografada. Esta é comparada com a resposta para a mesma espécie na amostra.

O método de adição padrão é usado geralmente em situação quando o pico da espécie de interesse sofre interferência. Geralmente, quatro análises são feitas para esse método: 1) a amostra; 2) a amostra + 50% da quantidade estimada da espécie em interesse; 3) a amostra + 100% da quantidade estimada da espécie em interesse; 4) a amostra + 150% da quantidade estimada. A linha formada é extrapolada para a abcissa e a concentração da amostra é determinada no ponto "0" ou quando a resposta do detector intercepta a abcissa. A escala de concentração é equivalente, tanto para a direita quanto para a esquerda do ponto zero.

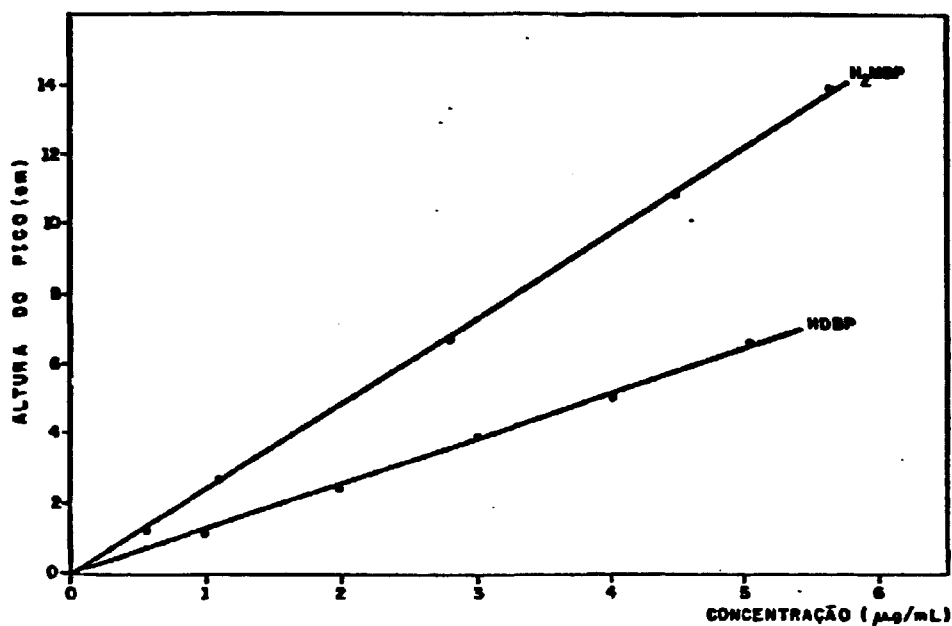


Fig. IV.18 - Curva de calibração do H<sub>2</sub>MBP e HDBP

CONDIÇÕES: DETECTOR: ESCALA - 3 µMMO.

AJUSTE DE SENSIBILIDADE DO REGISTRADOR: 500 mV (H<sub>2</sub>MBP)

200 mV (HDBP)

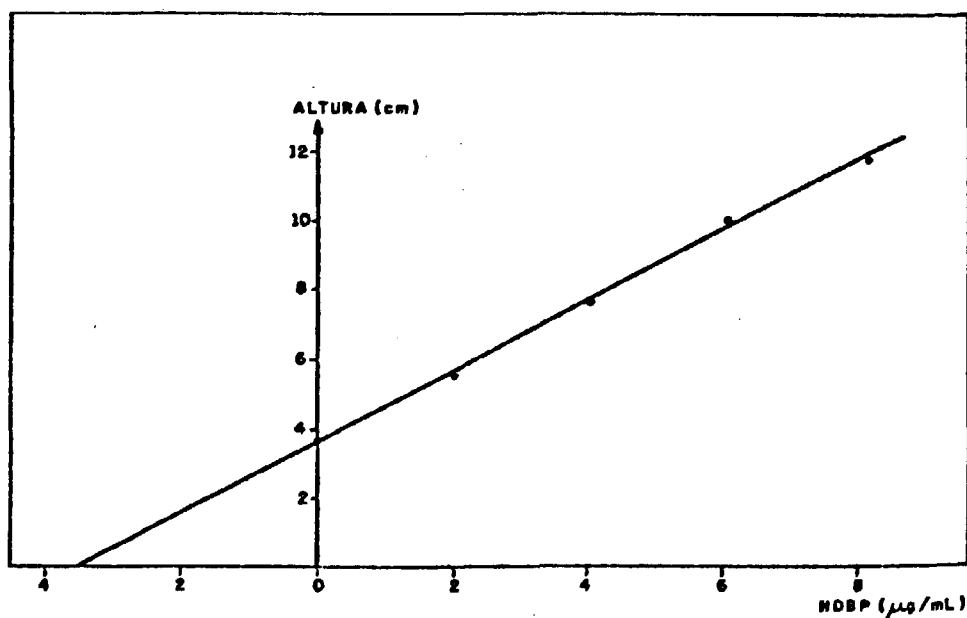


Fig. IV.19: Método da adição padrão para determinação de HDBP.

CONDIÇÕES DA SEPARAÇÃO CROMATOGRÁFICA:

SENSIBILIDADE DO DETECTOR: ESCALA - 3 µMMO

AJUSTE DE SENSIBILIDADE DO REGISTRADOR: 500 mV.

AMOSTRA: FO"J-8"

A fig. IV.19 representa uma curva de adição padrão de uma amostra obtida da Usina Piloto de Purificação de Urânio (F.O."J-e" definida no item V.3.2).

Ambos os métodos estudados são viáveis para a determinação dos ácidos HDBP e H<sub>2</sub>MBP, porém, o método do padrão externo é mais rápido.

A princípio, para se saber exatamente o comportamento das amostras contendo HDBP e H<sub>2</sub>MBP, usou-se o método de adição padrão. Como não se observou interferência de outras espécies, usou-se o método de padrão externo por ser mais rápido. O padrão injetado para a quantificação da amostra tem concentração aproximada à estimada na amostra.

## CAPÍTULO V

### RESULTADOS

Dos diferentes esquemas de separação estudados dois alcançaram o resultado esperado, resolvendo o sistema TBP/diluyente-nitrato de urânio-produtos de degradação. Um método é o da separação em coluna de alumina e a determinação colorimétrica do ácido HDBP; o outro é a cromatografia de íons.

Como um método alternativo para a comparação fez-se análise por cromatografia de fase gasosa.

#### V.1. SEPARAÇÃO COM COLUNA DE ALUMINA E DETERMINAÇÃO COLORIMÉTRICA

Visando, portanto, a determinação de HDBP oriundo da degradação do TBP diluído em varsol usado na Unidade Piloto 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 elimina

ção de TBP intersticial, a fixação e eluição do fosfato inorgânico e a forma de condicionamento da alumina. Sabendo-se, da literatura, que na degradação do TBP a formação de  $H_2MBP$  é muito pequena, e não dispondo, no início da pesquisa, de  $H_2MBP$  padrão, procurou-se apenas a determinação do HDBP em amostras de TBP/varsol.

Estudou-se a separação do HDBP em alumina condicionada com ácidos nítrico e perclórico. Em todas as determinações as amostras foram diluídas em acetona na proporção 1:1 e aciduladas levemente com  $HClO_4$  M.

#### V.1.1. DETERMINAÇÃO DE HDBP EM AMOSTRAS 35% TBP/VARSOL, POR PERCOLAÇÃO DIRETA EM COLUNA DE ALUMINA CONDICIONADA COM $HNO_3$ M.

Para estas análises percolaram-se 5 mL de amostras 35% TBP/varsol, contendo HDBP em concentração conhecida, diretamente na coluna de alumina aniontrópica na forma nitrato e remontada com acetona. Terminada a carga lavou-se com 50 mL de acetona, seguidos de 10 mL de água, eluindo-se por fim o HDBP com 12 mL de  $NH_4OH$  M, seguidos de 10 mL de água.

Os resultados estão na tabela V.1.

A análise dos resultados experimentais mostra que menos de 10% do HDBP ficaram retidos na alumina. Este com

portamento será discutido no capítulo VI.

**TABELA V.1:** Determinação de HDBP em 35% TBP/varsol por percolação direta na coluna de alumina na forma nítrica.

Fosfato de di-n-butila (HDBP)		
Adicionado (µg)	Teor em P (µg)	Encontrado em P (µg)
512,7	75,5	2,5
512,7	75,5	6,8
512,7	75,5	7,6

**V.1.2. DETERMINAÇÃO DE HDBP EM AMOSTRAS SINTÉTICAS 35% TBP/VARSOL, APOS REVERSÃO COM NaOH, E PERCOLAÇÃO EM COLUNA DE ALUMINA NA FORMA PERCLORATO.**

Para estas análises purificou-se o TBP-varsol por tratamento alcalino, lavando-se com água e adicionando-se depois HDBP padrão. Este foi revertido da fase orgânica tratando-se 5 mL da mistura TBP/varsol-HDBP (após diluição com varsol a 20 mL) com 3x15 mL de NaOH 0,02M. As soluções aquosas foram reunidas e acidificadas com  $HClO_4$  e em seguida percoladas em coluna (8 mm x 9 mm) contendo 7,0 mL de alumina previamente tratada com  $NH_4OH$  M e remontada com acetona. Terminada a carga

lavou-se a coluna com 50 mL de acetona seguida de 10 mL de água. Faz-se a eluição com 12 mL de  $\text{NH}_4\text{OH}$  M seguidos de 10 mL de água.

Os resultados estão na tabela V.2.

TABELA V.2: Determinação de HDBP em 35% TBP/varsol, após reversão com NaOH 0,02M.

Fosfato de di-n-butila (HDBP)			
Adicionado em HDBP ( $\mu\text{g}$ )	Teor em P ( $\mu\text{g}$ )	Encontrado em P ( $\mu\text{g}$ )	Recuperação (%)
139,2	20,5	19,8	98,9
278,3	41,0	41,1	100,2
556,7	82,0	85,3	104,0
835,0	123,0	124,3	101,0
1.113,6	205,0	206,0	100,5

A análise dos resultados mostra que o ânion HDBP é quantitativamente separado do TBP.

V.1.3. DETERMINAÇÃO DE HDBP EM AMOSTRAS 35% TBP/VARSOL, POR PERCOLAÇÃO DIRETA NA COLUNA DE ALUMINA CONDICIONADA COM  $\text{HClO}_4$  M.

Para estas análises percolaram-se 5 mL de amos



tras 35% TBP/varsol-HDBP diretamente na coluna de alumina aniontrópica na forma perclorato e remontada com acetona. Terminou-se a carga lavando-se com 50 mL de acetona seguidos de 10 mL de água, eluindo-se por fim com 12 mL de  $\text{NH}_4\text{OH}$  M seguidos de 10 mL de água. Os resultados estão na tabela 3.

**TABELA V.3:** Determinação de HDBP em 35% TBP/varsol por percolação direta na coluna de alumina na forma perclorica.

Fosfato de di-n-butila (HDBP)			
Adicionado em HDBP ( $\mu\text{g}$ )	Teor em P ( $\mu\text{g}$ )	Encontrado em P ( $\mu\text{g}$ )	Recuperação (%)
139,2	20,5	21,0	102,4
278,3	41,0	41,2	100,5
556,7	82,0	82,7	100,8
1.113,4	205,0	206,1	100,5

Por estes resultados pode-se observar que o HDBP é quantitativamente separado do TBP mesmo quando a amostra é percolada como fase orgânica.

#### V.1.4. DETERMINAÇÃO DE HDBP EM AMOSTRAS 35% TBP/VARSOL- $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ POR PERCOLAÇÃO DIRETA NA COLUNA DE ALUMINA.

Conhecida a separação cromatográfica do HDBP em amostras TBP/varsol 35% V:V, estudou-se o efeito da presen

ça de nitrato de urânio nessa separação.

Esse estudo é necessário porque as amostras a serem analisadas possuem alto teor de urânio dependendo do ponto de amostragem na unidade de purificação de urânio por extração.

Percolaram-se em coluna de alumina ácida, meio perclórico, remontada com acetona, 5 mL de solução orgânica contendo concentrações conhecidas de nitrato de urânio e de HDBP em 35% TBP/varsol. Essa fase orgânica carregada em urânio foi obtida por extração de uma solução de nitrato de urânio (acidez livre = 1M em  $\text{HNO}_3$ ) com 35% TBP/varsol. A essa fase orgânica contendo  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$  foi adicionada uma quantidade conhecida de HDBP.

Durante a percolação e a lavagem da coluna recolheram-se amostras para a análise qualitativa da presença de urânio (ensaio feito com ferrocianeto de potássio 2%, meio levemente ácido). Fósforo e urânio foram determinados quantitativamente no eluído. Urânio pelo método de determinação fluorimétrica e fósforo pelo método espectrofotométrico. Um resumo destes dois últimos métodos estão no apêndice.

Os resultados estão na tabela V.4.

Observou-se que quanto maior a concentração de urânio na solução percolada maior o teor de urânio preso intersticialmente na coluna. Porém, como se pode observar na tabela V.4, isso não causa alteração na recuperação do HDBP.

**TABELA V.4:** Determinação de HDBP em 35% TBP/varsol- $UO_2(NO_3)_2$ , por percolação direta em alumina na forma perclo rato.

35% TBP/varsol-HDBP- $UO_2(NO_3)_2$				
Urânio (U)		Fósforo (P)		
Adicionado (g/L)	Eluído ( $\mu$ g)	Adicionado (g/L)	Encontrado ( $\mu$ g)	Recuperado ( $\mu$ g)
0,052	0,0	64,0	60,0	93,8
0,052	0,0	64,0	63,0	98,4
0,208	0,0	64,0	64,7	101,1
0,208	0,0	64,0	68,0	106,3
12,5	5,5	64,0	60,0	93,8
12,5	6,3	64,0	63,0	98,4
=60,0	não analisado	15,0	15,1	100,6
=60,0	não analisado	74,8	79,9	106,8
=120,0	40,0	74,8	78,9	105,4
120,0	35,0	74,8	78,8	105,3
120,0	não analisado	-	<2	-

**V.1.5. APLICAÇÃO À DETERMINAÇÃO DE HDBP NA F.O. 35% TBP/VARSOL-NITRATO DE URÂNIO PROVENIENTE DA USINA PILOTO DE PURIFICAÇÃO DE URÂNIO.**

Foram feitas separações cromatográficas de amostras orgânicas 35% TBP/varsol-nitrato de urânio, provenientes da Usina Piloto de Purificação de Urânio, utilizando-se a per

colação em coluna de alumina ácida na forma perclorato e remontada em acetona.

Determinou-se a concentração de HDBP das amostras:

F.O. "G" (fase orgânica de entrada):

Concentração: 135,68 gU/L

Acidez Livre ( $\text{HNO}_3$ ): 0,07M

F.O. "J" (fase orgânica lavada):

Concentração : 174,52 gU/L

Acidez livre ( $\text{HNO}_3$ ): 0,06M

F.A. "K" (fase aquosa de saída):

Concentração : 174,52 gU/L

Acidez livre ( $\text{HNO}_3$ ): 0,73M

As amostras foram recolhidas da operação 108/4, dia 09 de maio de 1980 e, as determinações foram feitas entre 10 a 20 de maio de 1980.

Os resultados estão na tabela V.5.

V.2. DETERMINAÇÃO DE HDBP EM F.O. 35% TBP/VARSOL-NITRATO DE URANILO POR CROMATOLOGRAFIA DE FASE GASOSA.

As mesmas amostras analisadas por cromatografia em coluna de alumina e por espectrofotometria foram analisadas

também por cromatografia a gás na Divisão de Química do Instituto de Engenharia Nuclear-IEN, Rio de Janeiro.

Os resultados estão na tabela V.6. Uma discussão sobre estes dados experimentais está no Apêndice 3.

**TABELA V.5:** Determinação de HDBP em amostras 35% TBP/varsol- $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2\text{-HNO}_3$ , recolhidas na Usina Piloto de Purificação de Urânio do CEQ-IPEN.

- Análise por cromatografia em alumina na forma perclorato e determinação espectrofotométrica.
- Coleta: operação 108/4, em 09/05/1980.

Amostra	Volume Percolado (mL)	Teor de P Encontrado (mg)	HDBP ( $\mu\text{g/mL}$ )
F.O. "G"	10	0,44	298,6
	10*	0,49	332,6
	5	0,22	298,6
	5	0,26	352,9
	2	0,10	339,4
F.O. "J"	10	0,41	278,0
	5	0,21	285,1
F.A. "K"	5	0,14	190,0
	5	0,12	162,9
F.O. "J <sub>1</sub> "**	25	1,3	352,9
	25	1,3	352,9
	25*	1,2	325,8

\* - Fase orgânica foi tratada com NaOH 2g/L, a solução aquosa foi acidificada com  $\text{HClO}_4$  M e percolada em alumina.

\*\* - F.O. "J<sub>1</sub>" - foi recolhida de uma operação anterior à série 108/4.

**TABELA V.6:** Determinação de HDBP em 35% TBP/varsol- $UO_2(NO_3)_2 \cdot HNO_3$  por cromatografia de fase gasosa.

- Coleta: operação 108/4 da Usina Piloto de Purificação de Urânio - 09/05/1980.

Amostra	Fosfato de di-n-butila (HDBP) ( $\mu\text{g/mL}$ )	
	Esperado	Encontrado
AT (padrão)	218,7	$218,7 \pm 6,3$
F.O. "G"	-	$246,0 \pm 8,4$
F.O."G"-AT	$464,7 \pm 2,1$	$475,2 \pm 8,4$
F.O. "J"	-	$214,5 \pm 2,1$
F.O."J"-AT	$433,2 \pm 4,1$	$391,1 \pm 6,3$
F.A. "K"	-	< 100
F.A."K"-AT	$206,1 \pm 2,1$	$164,0 \pm 2,1$

### V.3. SEPARAÇÃO E DETERMINAÇÃO DO HDBP POR CROMATOGRAFIA DE ÍONS.

#### V.3.1. DETERMINAÇÃO DE HDBP E $H_2MBP$ EM AMOSTRAS SISTÉTICAS 35% TBP/VARSOL-NITRATO DE URÂNIO POR CROMATOGRAFIA DE ÍONS.

Conhecida a possibilidade de se determinar HDBP e também  $H_2MBP$  e  $H_3PO_4$  em amostras TBP/varsol estudou-se a determinação desses produtos de degradação em presença de nitrato de urânio.

Prepararam-se as amostras sistêmicas de fase orgânica carregada como descrito em V.1.4. A fase orgânica carregada foi obtida por extração de uma solução de nitrato de urânio concentrado (acidez livre = 1M em  $\text{HNO}_3$ ) com 35% TBP/varsol. A essa fase orgânica carregada adicionou-se quantidade conhecida de HDBP e de  $\text{H}_2\text{MBP}$ . Preparada a F.O. carregada fez-se a reversão dos ácidos para a fase aquosa. Esta foi colocada a volume e injetada no cromatógrafo de íons. Os resultados estão na tabela V.7.

Pela tabela V.7 podemos observar que a presença do urânio não interferiu na resolução dos produtos de degradação.

#### V.3.2. DETERMINAÇÃO DE HDBP E $\text{H}_2\text{MBP}$ EM F.O. 35% TBP/VARSOL-NITRATO DE URÂNIO PROVENIENTE DA USINA PILOTO DE PURIFICAÇÃO DE URÂNIO POR CROMATOGRAFIA DE ÍONS.

As mesmas amostras analisadas por cromatografia em coluna de alumina, por espectrofotometria e por cromatografia de fase gasosa foram analisadas também por cromatografia de íons.

Estas amostras foram analisadas em setembro de 1982, isto é, ficaram estocadas aproximadamente dois anos. Desse modo, a taxa de produtos de degradação será muito maior do que a encontrada antes.

**TABELA V.7:** Determinação de HDBP e H<sub>2</sub>MBP em amostras sintéticas 35% TBP/  
varsol-UO<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> por cromatografia de íons.

U	HDBP			H <sub>2</sub> MBP			
	Adicionado (g/L)	Adicionado (mg/L)	Encontrado* (mg/L)	Recuperação (%)	Adicionado (mg/L)	Encontrado* (mg/L)	Recuperação (%)
=1,0		4,04	4,05	100,25	2,24	2,35	104,91
		30,30	30,80	101,65	16,80	17,00	101,19
		101,00	99,40	98,41	56,00	55,20	98,57
=120		4,04	4,10	101,48	2,24	2,3	102,67
		202,00	205,00	101,48	112,00	114,00	101,78

\* Os resultados são médias de 4 determinações.



A identificação das amostras após esse período de estocagem será:

$$F.O."J" = F.O."J-e"$$

$$F.O."G" = F.O."G-e"$$

A figura V.1 representa o cronograma da amostra F.O."J-e" após reversão dos ácidos. Esta foi feita segundo o item V.1.4. Os resultados estão na tabela V.8.

TABELA V.8: Determinação de HDBP e H<sub>2</sub>MBP em amostras 35% TBP/varsol-UO<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-HNO<sub>3</sub> por cromatografia de íons.

Amostra	HDBP (mg/L)	H <sub>2</sub> MBP (µg/L)
F.O."G-e"	1,30	80
	1,30	80
	1,28	75
	1,23	80
F.O."J-e"	1,38	22
	1,36	22
	1,46	22
	1,40	23

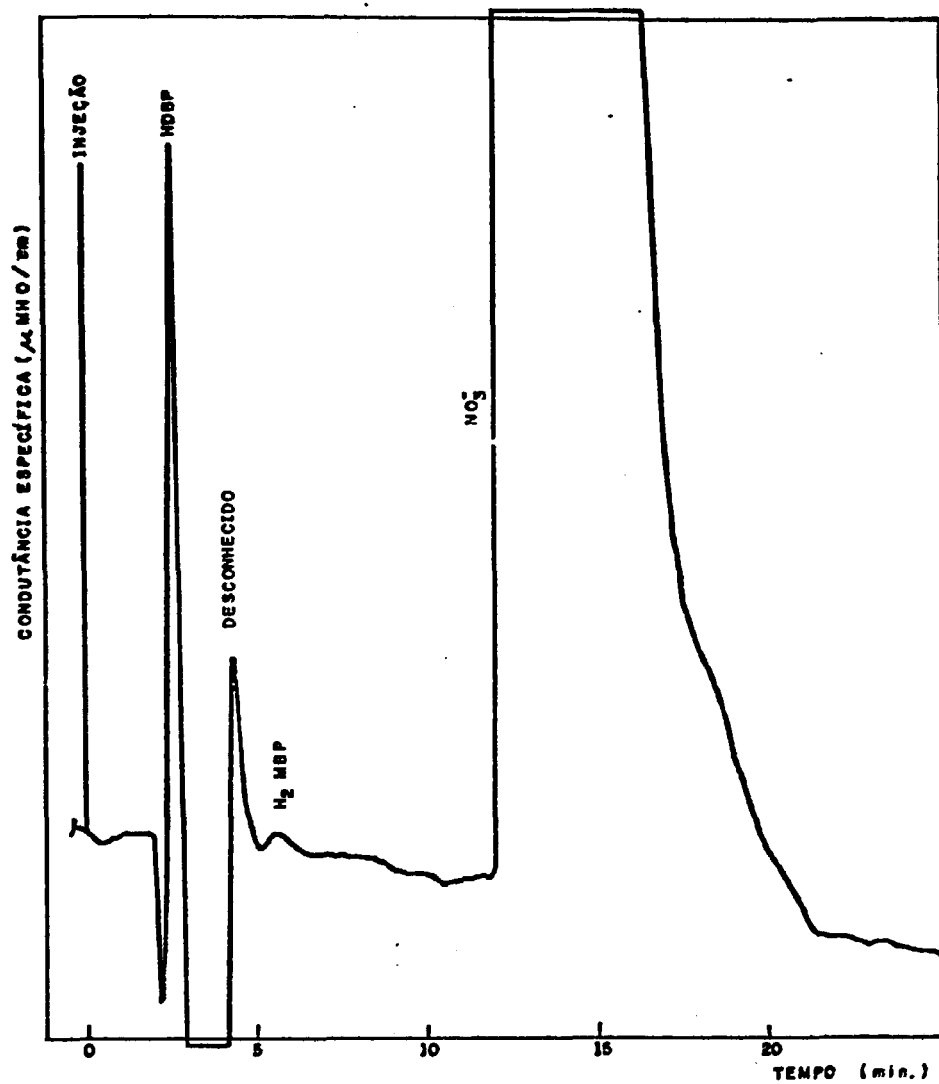


Fig. V.1 - CROMATOGRAMA DE ÍONS DA FASE ORGANICA DO SISTEMA TBP 35%  
V:V - VARSOL /  $UO_2(NO_3)_2 - HNO_3$ .

AMOSTRA: F.O."j-e"

CONDIÇÕES: DETECTOR: ESCALA  $3 \mu MHO$ .

AJUSTE DE SENSIBILIDADE DO REGISTRADOR: 200 mV

CONCENTRAÇÃO ENCONTRADA: HDBP  $3,5 \mu g/mL$ .

$H_2MBP$ :  $0,05 \mu g/mL$ .

V.3.3. DETERMINAÇÃO POR CROMATOGRAFIA DE ÍONS DE HDBP E H<sub>2</sub>MBP EM F.O. 45% TBP/VARSOL-Th(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>-HNO<sub>3</sub> PROVENIENTE DA USINA PILOTO DE PURIFICAÇÃO DE TÓRIO.

Sendo a determinação por cromatografia de íons uma técnica sensível e prática, estudou-se a possibilidade de determinação dos produtos de degradação do TBP em sistemas 45% TBP/varsol-Th(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-HNO<sub>3</sub> contendo urânio. Esse sistema é utilizado na Unidade Piloto de Purificação de Tório do CEQ-IPEN.

As amostras analisadas contêm um teor de urânio de 0 a 50 g/L e de tório de 0 a 300 g/L.

As fases orgânicas contendo tório foram tratadas de modo idêntico às fases orgânicas contendo urânio. Os produtos de degradação do TBP foram revertidos com NaOH 0,02M, colocados a volume e injetados no cromatógrafo de íons. Para se ter certeza da recuperação total adicionaram-se quantidades conhecidas de HDBP e H<sub>2</sub>MBP nas amostras a serem analisadas.

Determinou-se a concentração de HDBP e H<sub>2</sub>MBP em amostras coletadas durante a operação Th 090/82 (setembro-1982). Os resultados estão na tabela V.9.

As figuras V.2 e V.3 representam os cromatogramas das amostras F.O.6 e F.O.1, respectivamente.

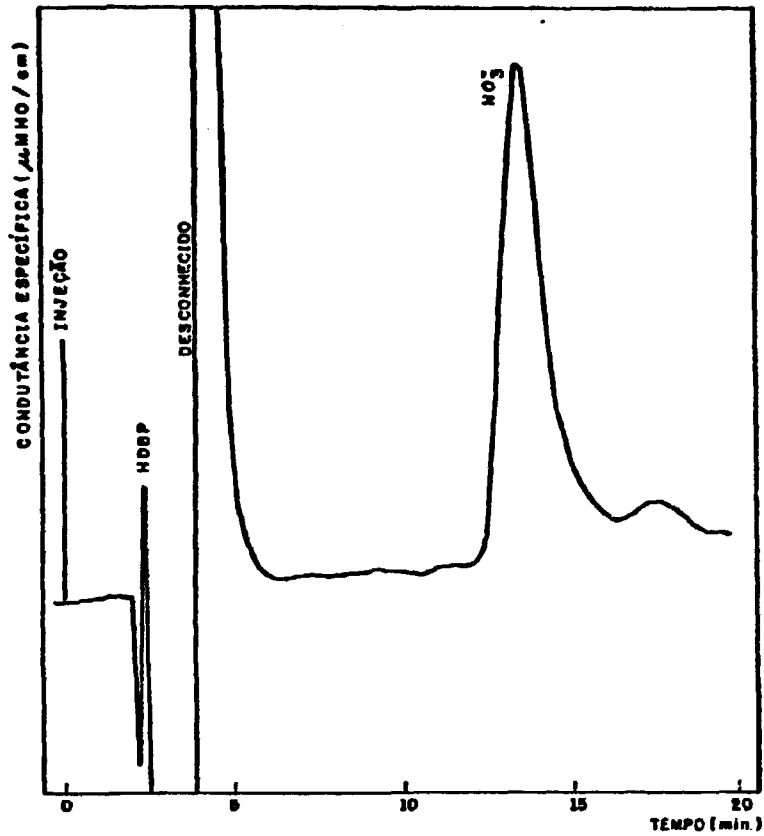


Fig. V. 2 - CROMATOGRAMA DE ÍONS DA FASE ORGÂNICA DO SISTEMA TBP 45%  
V:V-VARSOL /  $\text{Tb}(\text{NO}_3)_4 - \text{HNO}_3$ .

AMOSTRA: F.O. 6 - OPERAÇÃO T<sub>b</sub> 090/82

CONDIÇÕES: DETECTOR: ESCALA-  $1\mu\text{MHO}$ .

AJUSTE DE SENSIBILIDADE DO REGISTRADOR: 500mV

CONCENTRAÇÃO:  $1,3\mu\text{g HDBP/mL}$

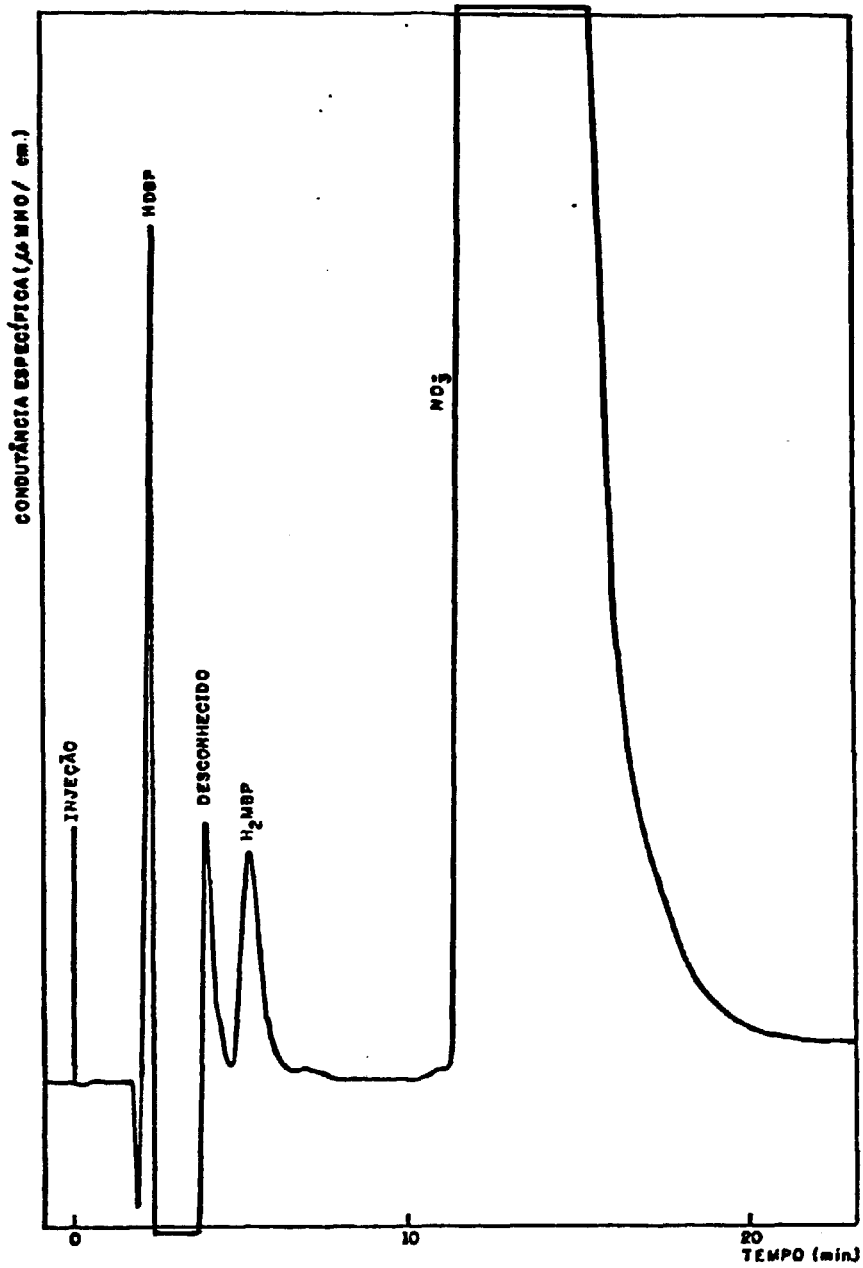


Fig. V.3 - CROMATOGRAMA DE ÍONS DA FASE ORGÂNICA DO SISTEMA TBP 45% V:V-VARSOL- $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ - $\text{HNO}_3$ .

AMOSTRA : F.O. 1-OPERAÇÃO Th 090/82.

CONDIÇÕES: DETECTOR: ESCALA- $1\mu\text{MMO}$ .

AJUSTE DE SENSIBILIDADE DO REGISTRADOR: 1 V .

CONCENTRAÇÃO ENCONTRADA:  $4,1\mu\text{g}$  HDBP /mL.

$0,36\mu\text{g}$   $\text{H}_2\text{MBP}$ /mL.

**TABELA V.9:** Determinação por cromatografia de íons de HDBP e H<sub>2</sub>MBP em amostras 45% TBP/varsol-Th(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>-HNO<sub>3</sub>, recolhidas na Usina Piloto de Purificação de Urânio do CEQ-IPEN.

Amostra	HDBP (µg/mL)		H <sub>2</sub> MBP (µg/mL)	
	Adicionado	Encontrado	Adicionado	Encontrado
F.0.1	-	205,0	-	18,0
	-	205,0	-	17,5
	-	185,0	-	17,0
	202,0	404,0	112,0	130,0
	202,0	405,0	112,0	129,0
F.0.6	-	32,5	-	n.d.
	-	30,0	-	n.d.
	-	30,0	-	n.d.
	-	31,5	-	n.d.
	132,0	162,5	56,0	57,5
F.0.2	-	n.d.	-	n.d.
	2,02	2,1	1,12	1,2
	-	n.d.	-	n.d.
	-	n.d.	-	n.d.
	2,02	2,05	1,12	1,14

n.d. = não detectado

Obs.: As amostras coletadas da operação Th 090/82 (set.1982):

F.0.1 (fase orgânica revertida e lavada): 2,0 gU/L;  
1,5 gTh/L.

F.0.2 (fase orgânica de extração impura): 1,0 gU/L;  
100,0 gTh/L.

F.0.6 (fase orgânica lavada com Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>): traços de U e Th.

## CAPÍTULO VI

## DISCUSSÃO E CONCLUSÕES

Embora tenham trazido informações interessantes e contribuições para futuro desenvolvimento, dos vários métodos explorados neste trabalho para a resolução dos sistemas estudados (determinação de HDBP em misturas com TBP/varsol e TBP/varsol-nitrato de urânio), apenas a separação em coluna de alumina e a separação e determinação por cromatografia de fase gasosa e análise por cromatografia de íons permitiram os resultados almejados. Estes são razoavelmente comparáveis.

Resumidamente, para os outros métodos tentados, encontraram-se as seguintes dificuldades:

- Na determinação do índice de refração deve-se levar em consideração que os valores para os compostos TBP, HDBP e varsol são próximos, a taxa de contaminação do HDBP é bem pequena e tem-se ainda a presença de produtos de degradação do diluente;
- Nos estudos referentes à cromatografia de íons, apesar de ser possível a separação do HDBP no sistema TBP/varsol-nitrato de urânio, a presença inevitável de outros íons no con

dicionamento da coluna interfere na determinação condutimétrica do HDBP no eluído;

- No estudo de separação com polímeros macroporosos (XAD) e resina catiônica saturada com nitrato de urânio observou-se que o TBP é totalmente retido na coluna enquanto que o HDBP é apenas parcialmente retido, sendo parte deste eliminado com o material inorgânico ( $\text{HNO}_3$ ,  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ ).

#### VI.1. EXPERIMENTOS COM ALUMINA

A análise dos resultados experimentais com alumina mostrou que o ácido HDBP e o fosfato inorgânico são quantitativamente retidos em alumina ácida.

O HDBP é facilmente eluído com solução de hidróxido de amônio M enquanto que o fosfato inorgânico permanece fortemente retido na alumina, não interferindo na determinação do teor de fósforo (HDBP) no eluído.

Apesar de o ânion HDBP ser quantitativamente fixado em alumina na forma nítrica, pode-se observar pela tabela V.1. que a presença do TBP interfere na retenção do HDBP (fixação < 10%), o que não acontece em alumina na forma perclorato. Atribui-se essa fixação incompleta do HDBP à formação do complexo  $\text{TBP-HNO}_3$  na alumina, saturando a coluna.

O TBP e o varsol, retidos mecanicamente na co



luna podem ser eliminados por lavagens com acetona ou etanol. Como mostra a figura IV.9, a eliminação do TBP é mais rápida na alumina- $\text{ClO}_4^-$  do que na alumina- $\text{NO}_3^-$ . Essa diferença deve-se também à forte afinidade do TBP pelo  $\text{HNO}_3$  formando complexos por meio de pontes de hidrogênio. Verificou-se também que a lavagem com acetona é mais eficiente do que com etanol.

Analisando a tabela IV.3 pode-se observar que a eficiência da lavagem da coluna é menor que 100%. A remoção incompleta do TBP em amostras TBP/diluentes tem como consequência valores mais altos nos resultados da análise.

Uma eliminação mais eficiente do TBP intersticial pode ser obtida se o HDBP for extraído para uma fase aquosa antes de ser percolado na coluna. Dessa forma, a co-distribuição de pequena quantidade de TBP na fase aquosa será completamente eliminada.

A capacidade da coluna para o HDBP, analisada pela curva de quebra (break through), figura IV.8, em condições práticas é de 566,9 mgP/mL  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ou 3,75 g HDBP/mL  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

## VI.2. DETERMINAÇÃO POR CROMATOGRAFIA DE ÍONS

A análise dos resultados experimentais por cromatografia de íons mostrou que é possível determinar os produtos de degradação do TBP. Para isso, estes produtos devem ser

extraídos para uma fase aquosa alcalina.

O ácido dibutilfosfórico é rapidamente separado dos demais produtos de degradação, na primeira coluna do cromatógrafo, apresentando um tempo de retenção de dois a oito minutos, dependendo das condições cromatográficas e dos eluentes. Fosfato de monobutila e orto-fosfato apresentam um tempo de retenção maior e eluição lenta quando se utiliza como eluente uma solução de NaOH 0,03M (fig. IV.14) e, apresentam boa resolução dos picos e eluição rápida com a mistura de eluentes  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  0,0024M +  $\text{NaHCO}_3$  0,003M (fig. IV.15).

O limite de detecção para o HDBP é de 1,0  $\mu\text{g/mL}$  e para o  $\text{H}_2\text{MBP}$  é de 0,5  $\mu\text{g/mL}$  (fig. IV.18). Para valores menores tem-se a interferência do pico de depressão da água ("dip da água").

Quanto ao intervalo de linearidade (fig. IV.16 e IV.18) para o HDBP pode-se observar que nos dois diferentes níveis de concentração estudados (0-5  $\mu\text{g/mL}$  e 0-100  $\mu\text{g/mL}$ ) a resposta do detector se manteve linear. O  $\text{H}_2\text{MBP}$  apresentou duas faixas de linearidade: 0-30  $\mu\text{g/mL}$  e de 30 a 60  $\mu\text{g/mL}$  (fig. IV.17). A resposta do detector também se apresentou linear para uma faixa de 0-5  $\mu\text{g/mL}$  (fig. IV.18).

Outros produtos de decomposição do TBP (como por exemplo ácido butílico<sup>(57)</sup>) podem ser extraídos com o HDBP. Esses produtos, mesmo presentes em grande quantidade, como mostra a figura V.2, não interferem na resolução do pico do HDBP.

Dos ânions comuns (fluoreto, cloreto, nitrato, sulfato e fosfato) somente o cloreto poderia ser interferentes na determinação do HDBP se estivesse em concentrações muito altas, pois possui tempo de retenção próximo ao do HDBP (fig. III.1). Íons como  $\text{NO}_3^-$  e  $\text{SO}_4^{--}$  não interferem na resolução dos picos, pois apresentam tempos de retenção muito maiores (fig. V.1).

Urânio e/ou tório na amostra como  $\text{UO}_2^{+2}$  ou  $\text{Th}^{+4}$  são extraídos juntamente com os produtos de degradação. Após injeção da amostra alcalina no cromatógrafo de íons, os ânions são separados e os cátions são retidos na coluna supressora. Saturada, esta (após 8 - 12 análises) regenera-se com  $\text{H}_2\text{SO}_4$  M, sendo  $\text{UO}_2^{+2}$ ,  $\text{Th}^{+4}$  e demais cátions eliminados.

### VI.3. APLICAÇÃO NA ANÁLISE DE HDBP EM AMOSTRAS DE UNIDADE PI LOTO DE PURIFICAÇÃO DE URÂNIO.

Analisando os resultados da Tabela IV.10 pode-se observar que a quantidade de HDBP, produto de hidrólise do TBP, que se forma na fase orgânica na primeira etapa de extração, pelo contato entre a fase orgânica 35% TBP/varsol e a fase aquosa  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2\text{-HNO}_3$ , está em torno de  $10^{-3}$  M, valor este 10 vezes maior do que os dados encontrados na literatura ( $10^{-4}$  e  $10^{-5}$  M) para processo similar (PUREX).

A porcentagem de degradação do TBP na fase or

gânica (F.O. "G"), após a extração do urânio na Unidade Piloto do CEQ (Tabela I.1), está em torno de 1%, como se pode observar na Tabela VI.1.

Na segunda fase de purificação - a lavagem da fase orgânica carregada em urânio - uma pequena quantidade de HDBP passa para a fase aquosa. A maior parte do ácido permanece na fase orgânica lavada. Isto ocorre porque o HDBP forma um complexo estável com o íon uranilo ( $UO_2(DBP)_2$ ), pouco solúvel em água e facilmente solúvel na fase orgânica. Em misturas 15% TBP/deobase- $H_2O$  por exemplo<sup>(90)</sup>, o composto  $UO_2(DBP)_2$  (precipitado amarelo) apresenta solubilidade de 0,0026 g/L em água e 17,1 g/L em 15% TBP/deobase.

Como esses complexos não são completamente revertsidos para a fase aquosa, tem-se uma redução na capacidade de extração do urânio.

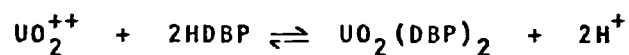
TABELA VI.1: Degradação do TBP na coluna de extração.

Amostra: F.O."G" - 35% TBP/varsol carregado com urânio (operação 108/4, 09/05/80).

P encontrado como produto degradado (HDBP) na mistura 35% TBP/varsol (mg/L)	Degradação de TBP - cálculo sobre 35% TBP/varsol - (%)
0,044	0,95
0,052	1,11
0,049	1,05
0,044	0,95
0,052	1,11

Constatou-se por estudo do efeito de HDBP<sup>(90)</sup> na distribuição do nitrato de urânio hexahidratado (UNH) em coluna de extração utilizando 15% TBP/deobase, contendo de 0,2 a 1 gHDBP/L, quando equilibrado com igual volume de fase aquosa contendo 1 a 10 g/L de UNH, que a fase orgânica contendo HDBP extrai a maior quantidade de urânio e que esse aumento é proporcional à concentração de HDBP.

Por estequiometria pode-se calcular a massa de urânio retida pelo HDBP na fase orgânica, pela equação:



Sendo  $10^{-3}$  M a concentração de HDBP na fase orgânica a correspondente extração de urânio é 100 mg U/L de fase orgânica.

#### VI.4. COMPARAÇÃO ENTRE OS MÉTODOS DE DETERMINAÇÃO DO HDBP POR CROMATOGRAFIA GASOSA E COLUNA DE ALUMINA.

Comparando os resultados das análises (Tabela VI.2) de HDBP nas amostras da usina, por cromatografia de fase gasosa (CG) e por coluna de alumina e determinação espectrofotométrica, pode-se ver que os valores por cromatografia gasosa são inferiores.

**TABELA VI.2:** Determinação de HDBP em amostras 35% TBP/varsol- $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2\text{-HNO}_3$  da Usina de Purificação de Urânio, por CG e  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Amostra	Concentração de HDBP ( $\mu\text{g/mL}$ )		
	CG	$\text{Al}_2\text{O}_3$	I.C.*
F.O."G"	246,0	325,9	1270
F.O."J"	214,5	281,7	1400
F.A."K"	<100	175,7	n.a.

n.a. = não analisado

\* análises após 2 anos

Nesta comparação dos resultados deve-se levar em consideração que:

- Na análise por cromatografia gasosa, segundo Dias da Cunha<sup>(37)</sup>, a eficiência de extração de HDBP por  $\text{CCl}_4$  é menor que 100%, havendo uma perda de 7 a 10% na extração;
- O método de separação do HDBP da fase orgânica 35% TBP/varsol- $\text{HNO}_3\text{-UO}_2(\text{NO}_3)_2$  utilizado para as análises cromatográficas foi adaptado às condições da amostra, uma vez que o método desenvolvido por Barreta<sup>(10)</sup> utiliza  $\text{H}_2\text{NH}_4\text{PO}_4$  para a eliminação do urânio da fase orgânica e o sistema estudado por ele era diferente (TBP 30%-dodecano/ $\text{HNO}_3\text{-UO}_2(\text{NO}_3)_2$ ). Este tem a vantagem de ser mais estável quanto ao diluente (dodecano) quando comparado com o varsol que também apresenta produtos de degradação ainda não identificados (Apêndice 3, Fig. 2 e 3);

- Na determinação de HDBP em amostras aquosas contendo  $UO_2(NO_3)_2-HNO_3$  utilizando-se  $H_2NH_4PO_4$  para a separação do urânio por precipitação encontrou-se uma extração do HDBP com  $CCl_4$  de aproximadamente 80%.

Ainda com relação à separação em alumina, Wade e Yamamura<sup>(89)</sup> alertaram para o fato de que pequeníssima quantidade de TBP fica retida na alumina, podendo ser eluído com HDBP, dando resultados mais altos nas análises.

Apesar de não se ter resultados de análises de HDBP para a comparação dos três métodos (cromatografia de íons, cromatografia em coluna de alumina e cromatografia gasosa) podemos observar que a cromatografia de íons é o método que apresenta menor número de interferências. No caso da análise por cromatografia em coluna de alumina por exemplo, pode-se ter uma contaminação, uma vez que os resultados são obtidos em função do teor de fósforo. Na análise por cromatografia de íons não há a necessidade de uma separação prévia do urânio ou outro metal como ocorre na cromatografia de fase gasosa, evitando perdas por tratamentos prévios prolongados.

## VI.5. VANTAGENS E DESVANTAGENS DOS MÉTODOS AQUI ESTUDADOS.

### VI.5.1. CROMATOGRAFIA EM COLUNA DE ALUMINA.

As vantagens de se utilizar cromatografia em

coluna de alumina para a fixação e eluição dos produtos de de  
gradação do TBP são:

- Com um equipamento simples, essa técnica permite as opera  
ções de separação e concentração do HDBP.
- A amostra a ser analisada pode ser percolada sem tratamento  
prévio especial. O único requisito é que a amostra deve ser  
ácida. A presença do urânio nas amostras da usina de purifi  
cação de urânio do CEQ não interfere na separação. O mes  
mo não acontece na cromatografia gasosa.
- Pode-se analisar HDBP, tanto em amostras orgânicas como em  
aquosas.
- Não há a necessidade de uma separação prévia do HDBP para  
uma fase isenta de diluentes ou de água como é o caso da cro  
matografia gasosa e cromatografia de íons.

. Principais desvantagens do método

- Sendo o resultado expresso em termos do teor de fósforo, a  
eliminação do TBP na lavagem da coluna deve ser total.
- A formação de bolhas no interior da coluna, devido à mudan  
ça de meio (água-acetona), causa caminhos preferenciais, al  
terando a reprodutibilidade do método.
- Nas condições do trabalho, não se conseguiu uma resolução  
cromatográfica dos componentes HDBP-H<sub>2</sub>MBP. Isto porque não



havia disponibilidade do  $H_2MBP$  padrão e segundo a literatura<sup>(89)</sup> sua separação em alumina é realmente muito difícil.

- A presença de fosfato inorgânico na amostra pode saturar a coluna depois de seu uso para várias análises, devendo-se regenerá-la usando solução aquosa de hidróxido de sódio 2M, ou montar nova coluna.
- O processo completo de análise (separação e determinação colorimétrica) requer um período de 8 horas.

#### VI.5.2. CROMATOGRAFIA DE ION

As vantagens de se utilizar cromatografia de íons para a determinação dos produtos de degradação do TBP são:

- Rapidez de análise: O método necessita de aproximadamente 30 minutos por análise.
- Sensibilidade: O HDBP pode ser determinado numa concentração mínima de 1,0  $\mu\text{g/mL}$ .
- Consegue-se, numa mesma análise, uma resolução cromatográfica dos demais produtos de degradação do TBP ( $H_2MBP$  e  $H_3PO_4$ ).
- A amostra a ser analisada pode conter urânio ou tório ou outros metais, uma vez que podem ser eluídos da coluna supressora.
- Pode-se utilizar uma pequena coluna (pré-coluna) antes da co

luna de separação para se evitar um possível envenenamento deste, principalmente quando as amostras são muito impuras.

- Pode-se (e deve-se) trabalhar com amostras muito diluídas.
- Apesar de as concentrações de urânio e tório das soluções injetadas no cromatógrafo serem muito pequenas, pois o volume injetado é de 100  $\mu$ L, pode-se recuperar, se necessário, quando da regeneração da coluna supressora.
- Não se utilizam reagentes tóxicos.

O único inconveniente é um possível envenenamento da pré-coluna de separação com a frequência das análises. Porém, essa é a função da pré-coluna: proteger a coluna de separação contra possível envenenamento.

A determinação dos produtos de degradação do TBP por cromatografia de íons é uma técnica sensível (atingindo um limite de detecção de 1  $\mu$ g HDBP/mL) e rápida, superando a cromatografia de fase gasosa. Esta utiliza reagentes altamente tóxicos e tem-se também a corrosão do detector de ionização de chama.

#### VI.6. SUGESTÕES

Considerando a aplicação do método de separação em coluna de alumina e determinação espectrofotométrica para a determinação dos produtos de degradação do TBP em sistemas

TBP/diluyente-nitrato de metais pesados, essencialmente Th-IV e Zr-IV, faz-se necessário estudar melhor a interferência desses metais na fixação e eluição do HDBP em coluna de  $Al_2O_3$ , como se fez para o urânio.

Sabendo-se que a mistura  $H_2MBP$ -HDBP não é resolvida cromatograficamente em coluna de  $Al_2O_3$  nas condições aqui descritas, deve-se estudar melhor este sistema para conseguir a separação dos dois ácidos. Uma sugestão é a extração do  $H_2MBP$  da mistura com tetracloreto de carbono.

Visto que utilizando a técnica de cromatografia de íons conseguiu-se resolver o problema de determinação do ácido di-n-butil fosfórico e ao mesmo tempo do ácido monobutil fosfórico em sistemas de extração contendo urânio e tório, faz-se necessário, para um estudo completo, estudar o comportamento do Zr-IV e do Hf-IV.

## APÊNDICE 1

DETERMINAÇÃO POTENCIOMÉTRICA DE HDBP E H<sub>2</sub>MBP  
EM AMOSTRAS COMERCIAIS

O HDBP apresenta um hidrogênio hidrolisável,  $pK_1 = 1,72^{(17)}$ , enquanto o H<sub>2</sub>MBP apresenta dois hidrogênios hidrolisáveis,  $pK_1 = 1,89$  e  $pK_2 = 6,84$ , respectivamente.

Ao se titular o HDBP puro obtém-se somente um ponto de viragem, porém, u'a mistura técnica de HDBP e H<sub>2</sub>MBP apresenta dois pontos de viragem - o 1º devido ao hidrogênio do HDBP juntamente com o primeiro hidrogênio hidrolisável do H<sub>2</sub>MBP; o 2º devido ao hidrogênio hidrolisável do H<sub>2</sub>MBP.

A massa de HDBP foi determinada titulando-se 1 mL HDBP pract. diluído em 20 mL de acetona, com solução de NaOH 0,5 M. A figura A.1 representa a curva de titulação potenciométrica do HDBP.

A massa de HDBP e H<sub>2</sub>MBP na mistura de fosfatos também foi determinada titulando-se 1 mL dessa mistura diluída em 20 mL de acetona, com solução de NaOH 0,5 M. A figura

A.2 representa a curva de titulação potenciométrica dos ácidos HDBP e H<sub>2</sub>MBP na mistura técnica.

. Resultado da Titulação

I. HDBP pract.

Ponto de equivalência = volume gasto de solução de NaOH,  
 $V = 9,2$  mL (média de cinco titulações).

Cálculos:

Sendo  $M$ , a molaridade do NaOH e  $F$  o fator de correção, o número de miliequivalentes ( $me$ ) do HDBP pode ser calculado pela relação:  $M.F.V = me$ .

Substituindo os valores de  $M$ ,  $F$  e  $V$  tem-se que  
 $me = 4,44$ .

Sabendo-se que 1  $me$  de HDBP é 210,35 mg, obtém-se a concentração de HDBP na amostra pract. que é 933,5 g/L ou 4,44  $M$ .

II. Mistura HDBP + H<sub>2</sub>MBP (figura A.2)

Pontos de equivalência = 1º H: 12,25 mL ( $V_1$ )

2º H: 19,65 mL ( $V_2$ )

Cálculos:

$$\text{me HDBP} = [V_1 - (V_2 - V_1)] \text{ MF}$$

$$\text{me H}_2\text{MBP} = (V_2 - V_1) \text{ MF}$$

Substituindo-se os valores H, F,  $V_1$  e  $V_2$  tem-se que me HDBP = 2,4 e me  $\text{H}_2\text{MBP}$  = 3,65 ou, em termos de massa, 504,6 g HDBP/L e 281,25 g  $\text{H}_2\text{MBP}$ /L.

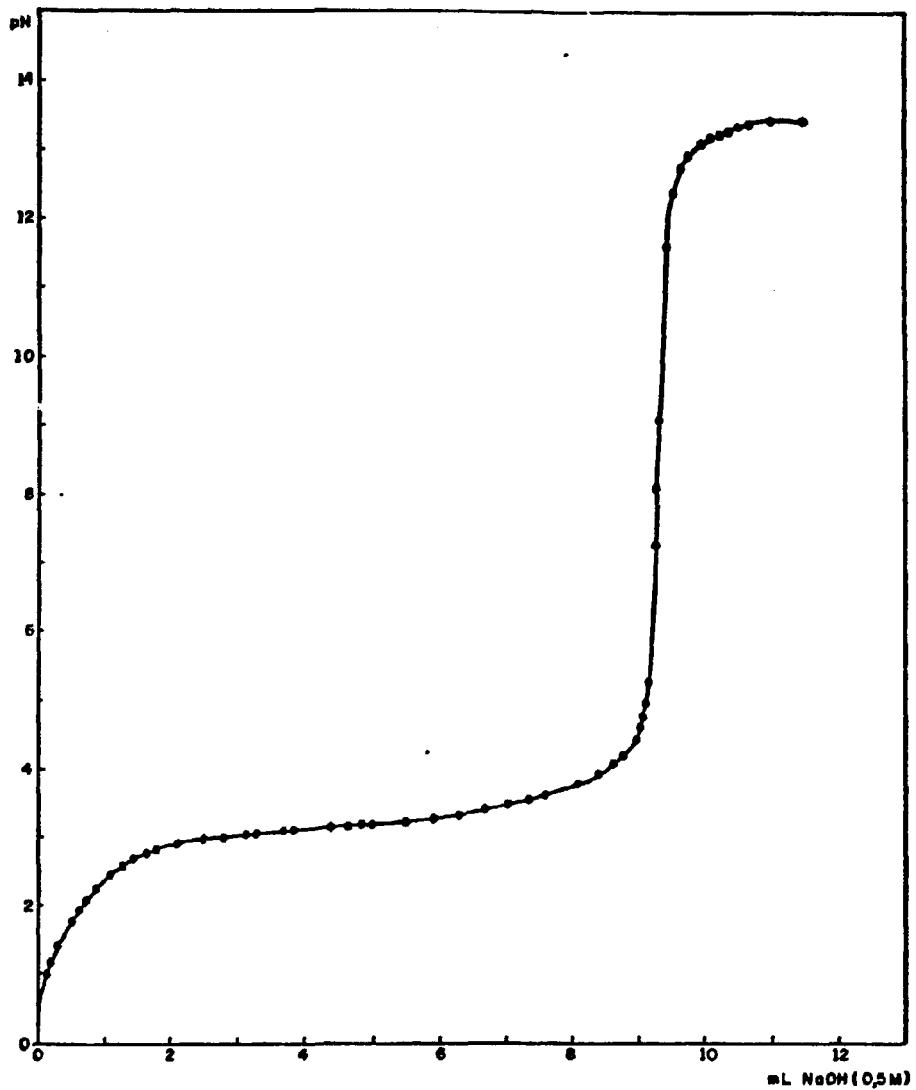


Fig. A .1 - CURVA DE TITULAÇÃO POTENCIOMÉTRICA DO HDBP EM AMOSTRA COMERCIAL.

AMOSTRA: 1 mL DE HDBP "PRACT." DILUÍDO EM 20 mL DE ACETONA.

TITULANTE: NaOH 0,5 M, FATOR DE CORREÇÃO= 0,9653.

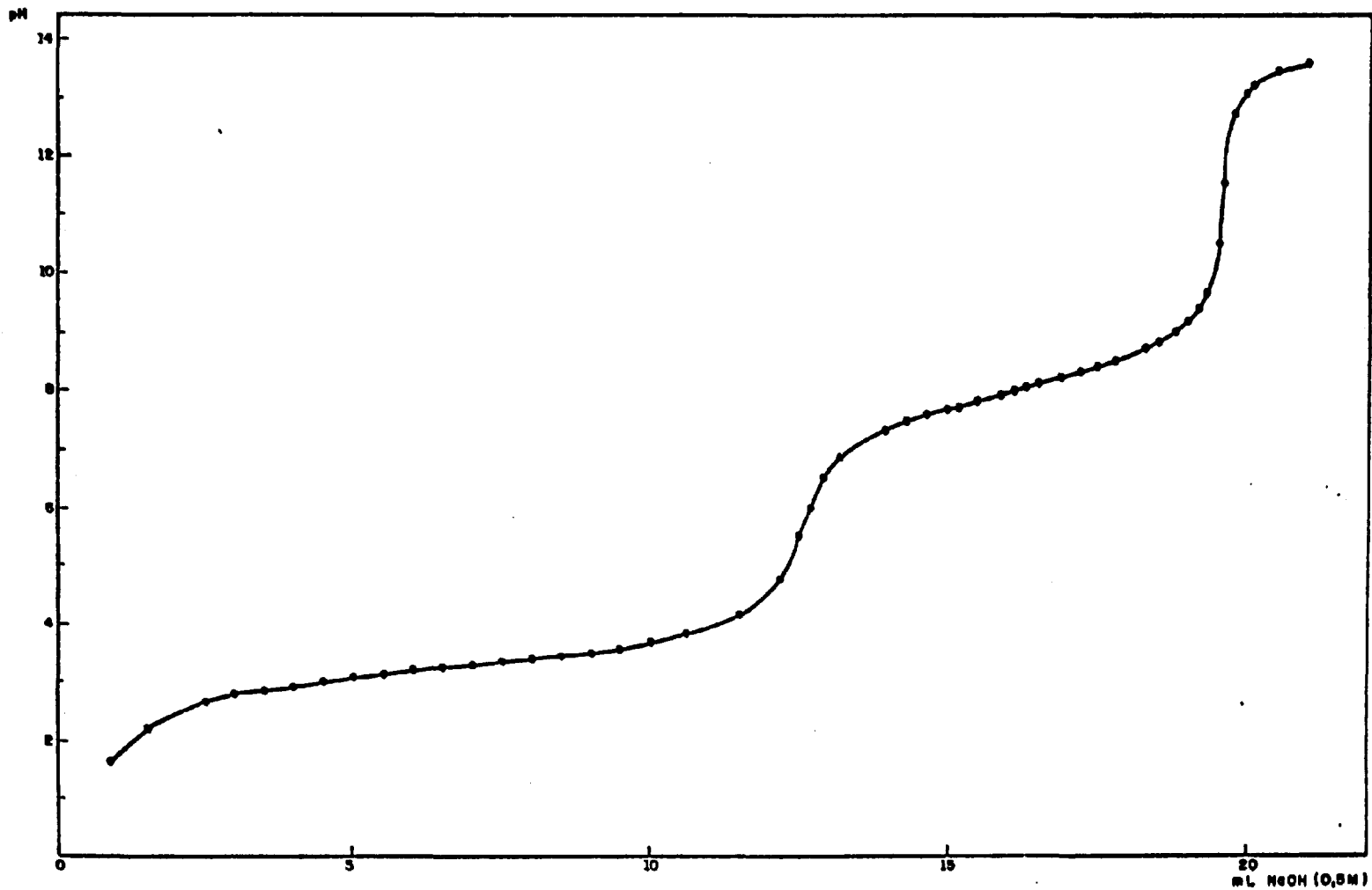


Fig. A. 2 - CURVA DE TITULAÇÃO POTENCIOMÉTRICA DA MISTURA DE FOSFATOS (HDBP + H<sub>2</sub>MBP).

AMOSTRA: 1 mL DA MISTURA DE FOSFATOS DILUIDO EM 20 mL DE ACETONA.

TITULANTE: NaOH 0,5 M, FATOR DE CORREÇÃO - 0,9921



## APÊNDICE 2

## DETERMINAÇÃO ESPECTROFOTOMÉTRICA DE FÓSFORO

O método baseia-se na formação do complexo fosfo-molibdico adicionando-se molibdato de amônio a uma solução ácida contendo fosfato inorgânico, sua extração com mistura álcool amílico e acetato de butila, redução com cloreto estanho e determinação espectrofotométrica em 660 nm.

Reagentes:**- Mistura Orgânica:**

Dois volumes de álcool amílico e um volume de acetato de butila.

**- Solução de Molibdato de Amônio:**

50 g de molibdato de amônio dissolvidos em 400 mL de HCl conc., completando-se o volume a um litro com água.

**- Amostra:**

Aquecer a amostra com ácido perclórico concentrado até que

toda matéria orgânica seja eliminada. Se necessário adicionar  $\text{HNO}_3$  conc. para destruir a matéria orgânica, porém, deve-se evaporar depois com  $\text{HClO}_4$  conc. ou  $\text{HCl}$  conc. para eliminação do  $\text{HNO}_3$ , pois este interfere na análise.

- Procedimento:

Colocar a amostra levemente acidulada contendo fósforo (intervalo de concentração de 10 a 40 microgramas) em um funil de separação de 60 mL e completar o volume com água desionizada até 15 mL. Adicionar, no funil de separação, 5 mL de solução de molibdato de amônio, extrair a fase aquosa 3 vezes com 5 mL da mistura orgânica. Separar a fase orgânica e lavá-la com 2 porções de 5 mL de  $\text{HCl}$  1M decantando bem as fases. Transferir a fase orgânica para um balão volumétrico de 25 mL, lavando o funil com 5 mL da mistura orgânica, adicionar 0,25 mL de cloreto estânico, completar o volume com a mistura orgânica, homogeneizar a solução no balão e deixar em repouso, no escuro, por 40 minutos. Medir a 660 nm (usar filtro) no espectrofotômetro contra prova em branco.

A tabela A.1 representa os valores para a de terminação do fator k.

**TABELA A.1: Calibração**

Fósforo (P) ( $\mu\text{g}$ ) (em 25 mL)	(Leitura) cela-1 cm	Colog.	Fator K
10	71,0	0,148	0,0148
20	49,0	0,310	0,0155
30	35,5	0,450	0,0150
40	24,9	0,600	0,0150

K - cela de 1 cm = 0,01507

K - cela de 2 cm = 0,03014

APENDICE 3

**DETERMINAÇÃO DE HDBP POR CROMATOGRÁFIA DE FASE GASOSA**

A análise quantitativa do HDBP foi feita utilizando-se a técnica de metilação do ácido com diazometano e a cromatografia gás-líquido com padrão interno (11).

Utilizou-se para análise:

- Cromatógrafo modelo 5711A da Hewlett-Packard;
- Detector de ionização de chama (FID) duplo;
- Integrador digital modelo 3370B;
- Registrador modelo 7123A;
- Programador de temperatura do forno (modelo 5702 A);
- Programador de temperatura do integrador e detector 5708 A;
- Eletrômetro modelo 5704 A;
- Coluna de injeção da amostra: 6' . 1/8"; 2% Sil-Rub-Ov-225  
80-100; GAW-DMCS, 5711
- Coluna de referência: 6' . 1/8"; 2% Sil-Rub-XE-60  
80-100; GAW-DMCS, 5711.

Parâmetros de análise:

- Temperatura do injetor e do detector: 250°C;
- Atenuação: 10, usando o integrador;
- Forno: temperatura variando de 100 a 190°C numa velocidade de 4°C/min. Tempo de permanência a 100°C: 4 minutos; tempo de permanência a 190°C: 2 minutos;
- Velocidade do papel: 0,25 polegadas/minuto;
- Gases:
  - . Gás de arraste: He, vazão de 20 mL/min e pressão de 1,2 Kg/cm;
  - . Gás de combustão: H<sub>2</sub>, vazão de 30 mL/min. e pressão de 1,2 Kg/cm<sup>2</sup>;
  - . Gás de controle: Ar, para abertura da porta do forno.
- Integrador:
  - . Supressão de ruído: máxima;
  - . Tensão correspondente ao máximo da escala no registrador: 1,0 mV;
  - . Inclinação no início e término da integração do pico: 0,3 mV/min.;
  - . Tempo para restabelecer a linha base: zero;
- Área mínima registrada: 1000;
- Controle de ombro frontal: ligado;
- Controle de ombro traseiro: 1 mV.

Um cromatograma característico de uma amostra de TBP/dodecano contendo pequena quantidade de mistura técnica de fosfatos (HDBP e H<sub>2</sub>MBP) metilada e analisada conforme descrito é mostrada na figura A.3.

Para se determinar a concentração do HDBP por cromatografia gasosa, além da etapa de metilação (vide item 11.6.1) tornando o éster termicamente estável (CH<sub>3</sub>DBP=MeDBP, ponto de ebulição 230°C) ele deve estar livre de urânio. Para tal separação foi feita uma precipitação do urânio, na fase orgânica, como descrito a seguir.

Tomaram-se 5 mL da fase orgânica em funil de separação e juntaram-se a esta 10 µL de pentadecano padrão cromatográfico e 5 mL de H<sub>2</sub>NH<sub>4</sub>PO<sub>4</sub> 1M e agitou-se até que a fase orgânica ficasse transparente ou menos amarela. Esta solução foi então extraída 3 vezes com 10 mL de CCl<sub>4</sub>. Desta fase orgânica resultante, toma-se uma pequena alíquota (1-2 mL) para a metilação e adiciona-se diazometano até que se torne amarela ou, dependendo da amostra, mais amarela (transformação do HDBP em CH<sub>3</sub>DBP). O excesso de diazometano é eliminado fazendo-se passar nitrogênio através da solução. A partir da amostra metilada faz-se a determinação do HDBP por cromatografia de fase gasosa.

Foram feitas análises de amostras da usina piloto de purificação de urânio utilizando o procedimento citado, porém, o cromatograma da amostra apresentou uma série de picos não identificados, provavelmente produtos de decomposi

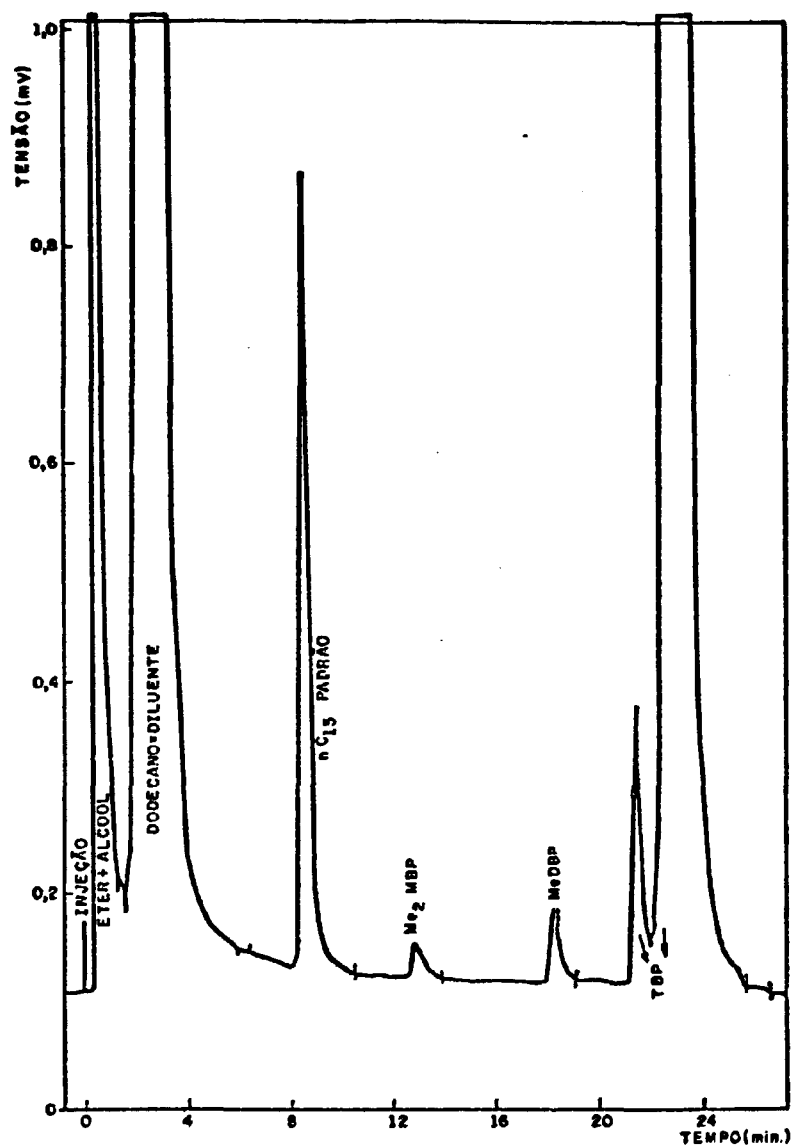


Fig. A.3 - CROMATOGRAMA DA FASE ORGÂNICA DO SISTEMA TBP-DODECANO, À QUAL FOI ADICIONADA UMA ALÍQUOTA DA MISTURA DE "FOSFATOS DE BUTILA".

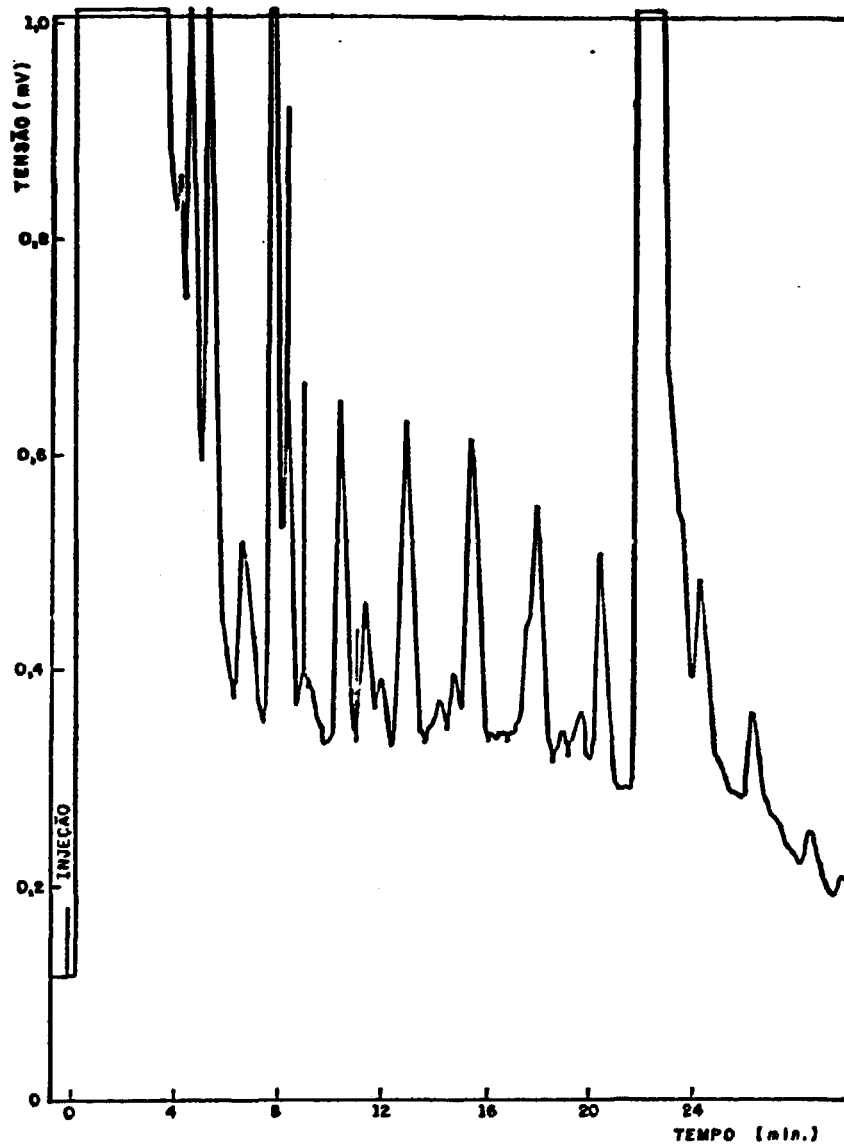


Fig. A.4- Cromatograma da fase orgânica do sistema TBP 35% V/V-varsol N.U.-HNO<sub>3</sub> (FO.G-tratada com H<sub>2</sub>NH<sub>4</sub>PO<sub>4</sub>) metilada com diazometano.



ção do varsol (o método aplicado foi desenvolvido para amostras de TBP diluído em dodecano). Esses picos não identificados em cobrem o pico do  $\text{CH}_3\text{DBP}$ , não permitindo sua determinação (figura A.4). Foram feitas tentativas substituindo o dihidrogeno fosfato de amônio por carbonato de sódio 1M, porém, sem resultados satisfatórios (figura A.5).

Dos resultados apresentados pode-se concluir que a amostra a ser analisada por cromatografia a gás não pode usar a fase orgânica original (contendo varsol). Dessa forma, estudou-se a possibilidade de se extrair primeiro o HDBP da fase orgânica contendo urânio para uma fase aquosa alcalina, antes de extrair o HDBP com  $\text{CCl}_4$ .

Tomaram-se 5 mL da fase orgânica (TBP/varsol- $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2\text{-HNO}_3$ ) em funil de separação e extraiu-se com  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  1M até que a fase aquosa ficasse alcalina ( $\approx 2 \times 5$  mL  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  1M). As fases aquosas foram recolhidas (10 mL) e acidificadas com 1,5 mL de  $\text{HNO}_3$  conc. A solução resultante foi então extraída 3 vezes com 10 mL de  $\text{CCl}_4$ . Juntaram-se a esta fase orgânica 10  $\mu\text{L}$  de pentadecano (a curva de calibração já existente segue uma relação de 2  $\mu\text{L}$  padrão interno: 1 mL amostra). Desta fase orgânica resultante retira-se uma alíquota de 1-2 mL para metilação e posterior determinação cromatográfica.

Para constatar se a recuperação de HDBP era quantitativa, fez-se o mesmo procedimento com amostras contendo HDBP e com amostras da usina, nas quais se acrescentou quantidade conhecida de HDBP padrão.

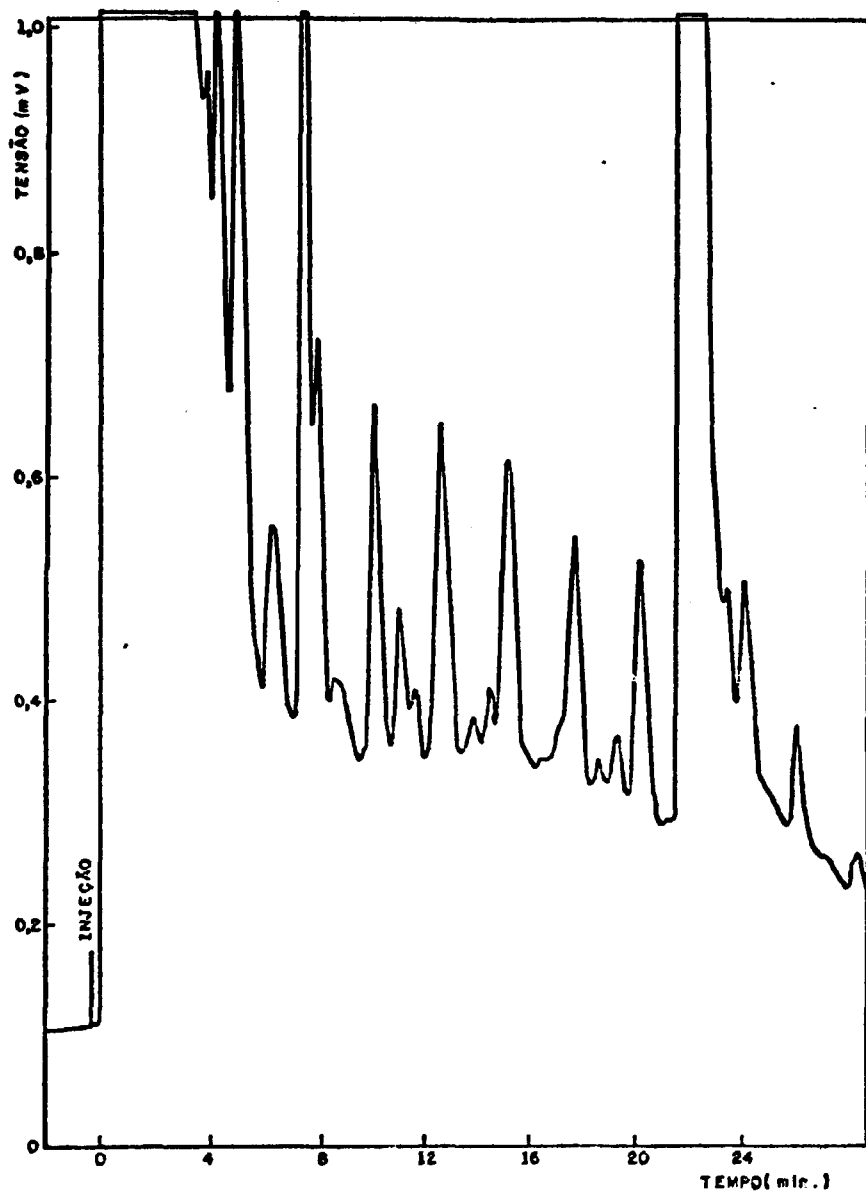


Fig. A 5 - Cromatograma da fase orgânica do sistema TBP 35% V/V varsol N.U. -  $\text{HNO}_3$  (FO. G- tratada com  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  sem separação das fases para a extração com  $\text{CCl}_2$ ) metilado com diazometano.

Os resultados estão nas figuras A.6 e A.7.

Pelos resultados pode-se observar que os cromatogramas apresentaram boa resolução dos componentes da mistura.

Constatada a viabilidade do método procedeu-se à separação e determinação de HDBP das amostras da usina citadas no item V.5.

As amostras orgânicas foram tratadas com  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Fez-se a precipitação do urânio com  $\text{H}_2\text{NH}_4\text{PO}_4$  e extração do HDBP da fase aquosa com  $\text{CCl}_4$ . Verificou-se uma extração do HDBP em torno de 80%. Isso pode ser devido à formação de uma forte emulsão quando se extrai com  $\text{CCl}_4$ .

Determinou-se HDBP nas amostras usando-se as retas de calibração feitas por Barreta<sup>(11)</sup> (figuras A.8 e A.9) e os programas de interpolação feitos por Rubenich<sup>(78)</sup>.

Segundo Dias da Cunha<sup>(40)</sup>, 10% do HDBP formado no sistema bifásico TBP/30% V:V - dodecano / água -  $\text{HNO}_3$  vão para a fase aquosa.

Barreta concluiu que o método desenvolvido para separar o HDBP da fase orgânica utilizando  $\text{H}_2\text{NH}_4\text{PO}_4$  para precipitar o íon urânio é bastante eficiente (<100%). Pode-se aceitar que a extração de HDBP com tetracloreto de carbono é completa.

---

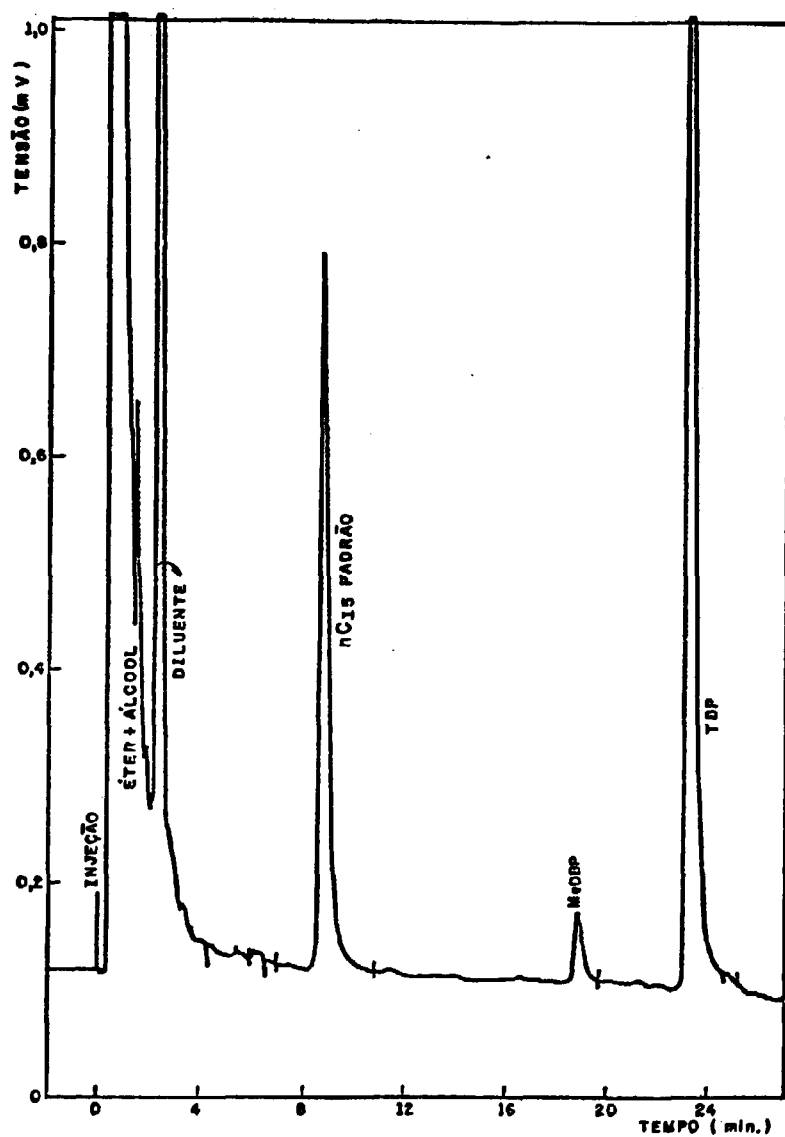


Fig. A. 6 - Cromatograma da fase orgânica FO. G-utilizando-se de extração, com  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  1 M, do HDBP para fase aquosa alcalina, extração com  $\text{CCl}_4$  e metilação com diazometano.

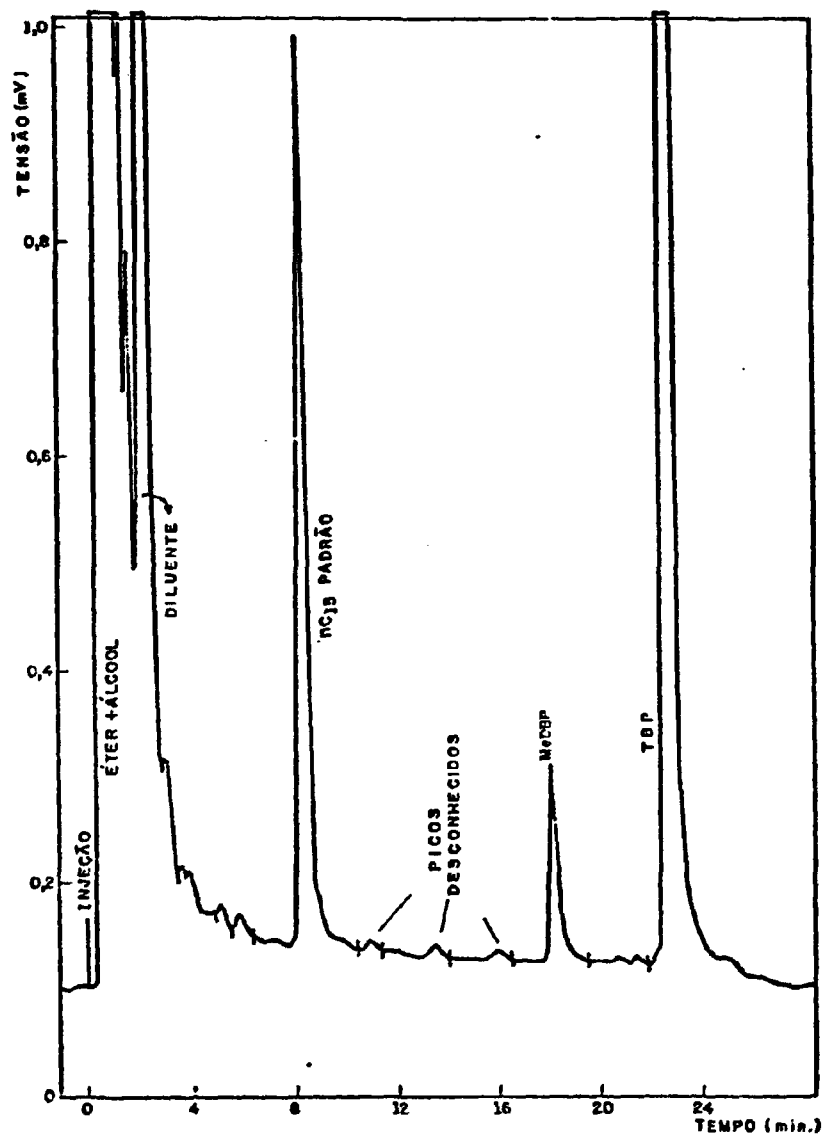


Fig. A. 7- CROMATOGRAFIA DA F.O. "G" + MISTURA DE "FOSFATOS DE BUTILA"

**TABELA 2:** Retas de Calibração para o HDBP (transcrito do trabalho de Barreta, L.G. (11)).

Reta	Faixas de conc. do HDBP	Coef. Angular l. moles <sup>-1</sup>	Coef. Linear .10 <sup>3</sup>
I	0,04375 a 0,4375	72,6985 - 1,37181	2,78498 - 0,313836
II	0,4375 a 4,170	84,4839 - 0,349936	-0,105764 - 0,776106

Reta I : para analisar os picos pequenos (R<0,040)

Reta II: para analisar os picos maiores (R>0,04)

onde:  $R = \frac{\text{área do pico de MeDBP}}{\text{área do pico de pentadecano padrão}}$

Obs.: MeDBP = Metil Dibutil Fosfato

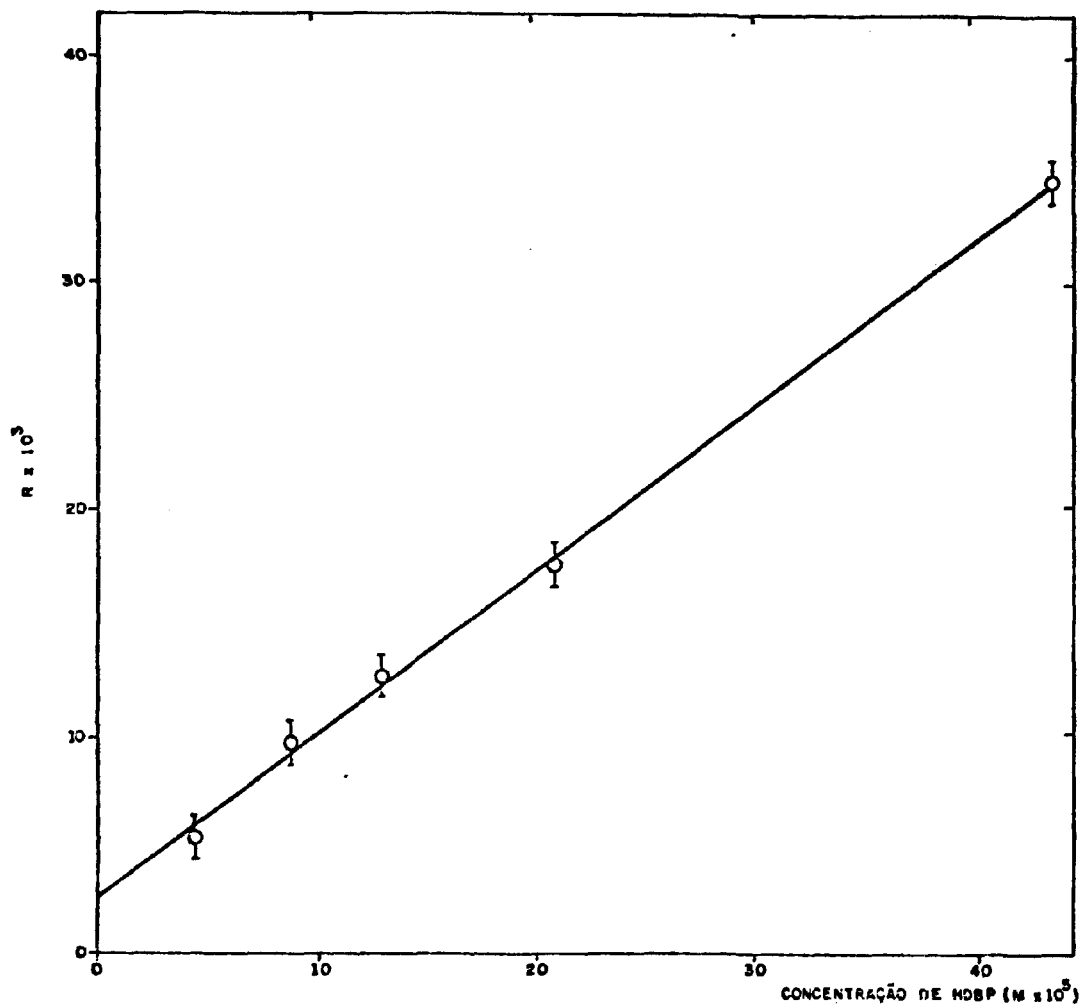


Fig. A.8 - RETA DE CALIBRAÇÃO I.

$$R = \frac{\text{ÁREA DO PICO DE MeDBP}}{\text{ÁREA DO PICO DE PENTADECANO PADRÃO}}$$

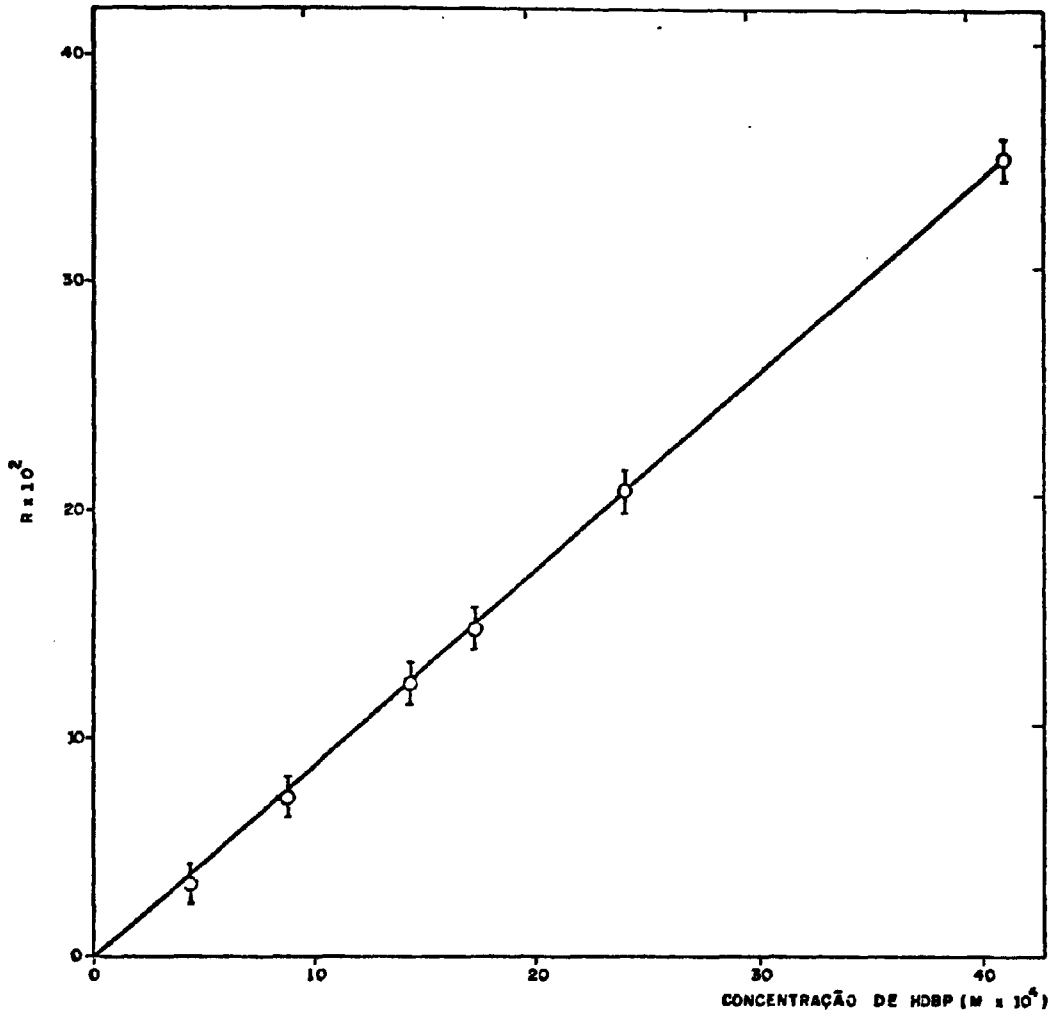


Fig. A.9 - RETA DE CALBRAÇÃO II.

$$R = \frac{\text{ÁREA DO PICO DE } M_2D_3P}{\text{ÁREA DO PICO DE PENTADECANO PADRÃO}}$$



## APÊNDICE 4

## DETERMINAÇÃO DO URÂNIO POR FLUORIMETRIA EM MEIO SÓLIDO

(Transcrito de: Passarelli, M.M. Determinação de Urânio e Trítio em Urina de Trabalhadores. Dissertação de Mestrado. Faculdade de Ciências Farmacêuticas, USP-1977)

O princípio básico da técnica fundamenta-se na fluorescência característica, emitida pelos sais de urânio ao serem excitados por luz ultra violeta. A fluorescência máxima dá-se na região de 555 nm quando o comprimento de onda de excitação for cerca de 365 nm. Esses picos são bem característicos do urânio. Algumas substâncias, como o fluoreto de sódio, dão fluorescência mais intensa com os sais de urânio puros. A sensibilidade do método é de 5 µg U/L na análise direta.

Material:

- . Fluorímetro Galvanek-Morrison da Jarrell-Ash Division/Fisher Scientific Company.
  - . Mufla com temperatura controlada até 1200°C.
  - . Maçarico gás - ar comprimido.
-

- . Lâmpada infra-vermelho.
- . Dessecador.
- . Discos de platina de 1,6 cm de diâmetro.
- . Dosador de pó.
- . Soluções padrões de urânio (0,1 mg U/L a 1 g U/L).
- . Micropipetas de 100 microlitros ( $\mu$ L).
- . Mistura fundente: NaF,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  e  $\text{K}_2\text{CO}_3$  na proporção, em massa, de 9:45,5:45,4 respectivamente.

Método:

- . Pipetam-se 100  $\mu$ L da amostra a ser analisada em um disco de platina.
  - . Evapora-se até securo, sob lâmpada infra-vermelho.
  - . Calcina-se a amostra num maçarico para eliminar a matéria orgânica.
  - . Adicionam-se 300 ou 400 mg da mistura fundente (pó), por meio do dosador, no meio do disco.
  - . Coloca-se o disco sobre o suporte pré-aquecido e faz-se a fusão, mantendo-se a temperatura do forno a  $710^\circ\text{C}$ , durante 2 minutos.
  - . Deixa-se a pastilha formada esfriar num dessecador durante, no mínimo, 15 minutos.
  - . Proceda-se à leitura no fluorímetro e relaciona-se a fluorescência obtida com a intensidade de fluorescência de um
-

ensaio padrão executado nas mesmas condições, determinando-se, assim, a concentração de urânio na amostra.

- . Paralelamente, são feitos ensaios em branco e ensaios de padrão (0,1 µg U, comprimindo a tecla 0,1 e sensibilidade 6).
- . As IRF (intensidade relativa de fluorescência) das amostras são descontadas do valor do ensaio em branco.
- . Determina-se a concentração de urânio na amostra por meio dos seguintes cálculos:

A = IRF de 0,1 mL de amostra

B = IRF do ensaio em branco

C = IRF de p µg de padrão de urânio.

A quantidade de urânio na amostra será:

$$X = \frac{p (A-B)}{(C-B)} \mu\text{g U}/0,1 \text{ mL}$$

### REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ABRÃO, A. Chromatographic separation and concentration of thorium and rare earth from uranium using alumina hydrofluoric acid; preparation of carrier-free radiothorium and contribution to the fission rare earth. São Paulo, Instituto de Energia Atômica, 1970. (IEA-217).
2. ABRÃO, A. Chromatographic separation of protactinium from thorium: a Pa-234m and Pa-234 generator. São Paulo, Instituto de Energia Atômica, 1970. (IEA-214).
3. ABRÃO, A. Operações de troca iônica. São Paulo, Instituto de Química s.d. (notas do curso de pós-graduação de mestrado).
4. ACADEMY OF SCIENCES OF THE USSR. Analytical chemistry of uranium. Jerusalem, IPST, 1963. p.12, 248-9.
5. ALCOCK, K.; GRIMLEY, S.S.; HEALY, T.V.; KENNEDY, J.; MCKAY, H.A.C. The extraction of nitrates by tri-n-butyl

- phosphate (TBP). Part I. The system TBP-diluent  $H_2O-HNO_3$ .  
Trans. Faraday Soc., 52:39-46, 1956.
6. AMPHLETT, C.B. Inorganic ion exchangers. Amsterdam  
 Elsevier, 1964.
7. APELBLAT, A. & AZOULOY, D. Determination of monobutyl  
 phosphate and dibutyl phosphate in tri-n-butyl phosphate.  
J.Chromatogr., 24:175-9, 1966.
8. APELBLAT, A. & HORNIK, A. Gas-chromatographic analysis of  
 tri-n-butyl phosphate. J. Chromatogr., 24:175-9, 1966.
9. BALDWIN, W.H. & HIGGINS, C.E. The preparation of tri-n-  
 butyl phosphate  $P^{32}$ . (ORNL-887) apud Nucl. Sci. Abstr.,  
10:579, 1956.
10. BARELKO, E.V. & SOLYANINA, I.P. Radiolysis of solutions  
 of TBP in contact with nitric acid formation of radiolysis  
 products of the extraction reagent. Sov. At. Energy ,  
35:898-902, 1973.
11. BARRETA, L.G. Degradação hidrolítica e radiolítica do TBP  
 em sistemas TBP. 30% V/V-dodecano/ $UO_2.HNO_3.H_2O$ . Rio de  
 Janeiro, 1980. (Dissertação de mestrado, COPPE/UFRJ).
12. BECKER, R; STIEGLTZ, L. Investigation of the decomposition  
 products in the system 20vol % TBP-dodecane- $HNO_3$ . II  
Analysis of products. Karlsruhe, Germany,  
 Kernforschungszentrum, 1973. (KFK-1373).
-

13. BENEDICT, M. & PIGFORD, T.H. Nuclear chemical engineering. New York, McGraw Hill, 1957.
14. BLAKE JR., C.A.; DAVIS JR., W.; SCHMITT, J.M. Properties of degraded TBP-Amsco solutions and alternative extractant diluent systems. Nucl. Sci. Engng, 17:626-57, 1963.
15. BLOOM, P.J. Application des chromatographies sur couche mince et gas-liquide à l'analyse quantitative and des esters des acidez phosphorique et phosphoreux. J. Chromatogr., 75:261-9, 1973.
16. BOUYOUCOS, S.A. Determination of amonia and melhylamines in aqueous solutions by ion chromatography. Anal. Chem. 49:401-3, 1977.
17. BRENNAN, M.E. Physical and chemical properties of TBP. Schnectady N.Y., Knolls Atomic Power Lab., 1951. (KAPL-M-MEB-1).
18. BRIGNOCCHI, A.; GASPARINI, G.M.; PIZZICHINI, M. Gas chromatography analysis of TBP degradation products in solution from irradiated - nuclear-fuel-processing. Washington, D.C. USAEC, 1973. (AEC-tr-7587).
19. BRITE, D.W. The determination of DBP. Richland, WA., General Electric Co., 1954. (HW-30643).
20. BRODDA, B.G. & HEINEN, D. Solvent performance in HTR nuclear fuel reprocessing. Part II. On the formation of
-

dibutyl-phosphoric acid by radiolytic and hydrolytic degradation of the TBP-n-paraffin extractant. Nucl. Tech., 34:428-37, 1977.

21. BURGER, L.L. Comparisson of diluents for TBP. Richland WA., General Electric Co., 1950. (HW-19065).
  22. BURGER, L.L. The Chemistry of TBP:5. Review. Richland WA., General Electric Co., 1955. (HW-40910).
  23. 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., 2:307-19, 1958.
  24. BURR, J.G. The radiolysis of tributyl phosphate. Rad. Res., 8:214-21, 1958.
  25. CAMPBELL, M.H. Gas chromatographic analysis of solvent used in reactors fuel reprocessing and fission products recovery. Anal. Chem., 38:237-40, 1966.
  26. CANVA, S. & PAGES, M. Effects de protection et de sensibilisation dans la decomposition radiolytique du phosphate de tributyl. Radiochim. Acta., 4(2):88-91, 1965.
  27. CERRAI, E.; CESARANO, C.; GADDA, F. Separation of mono-n-butyl phosphate, di-n-butyl phosphate and phosphoric acid by paper chromatography. Energ. Nucl., (Milan) 4:405-10, 1957.
-

28. CHURMS, S.C. The effect of pH on the ion exchange properties of hydrated alumina. 1. Capacity and selectivity. J.S. Afr. Chem. Inst., Cape Town, 19(2):98-107, 1966, apud Chem. Abstr., 66:49551g, 1957.
29. CHURMS, S.C. The effect of pH on ion exchange properties of hydrated alumina. 2. Kinetics of exchange. J.S. Afr. Chem. Inst., Cape Town, 19(2):108-14, 1966 apud Chem. Abstr., 66:49552h, 1967.
30. CLAY, P.G. & WITORT, M. Radiolysis of tri-n-butylphosphate in aqueous solutions. Radiochem. Radioanal. Letters, 19(2):101-07, 1974.
31. COLARUTDO, J.F. & EDDY, R.S. Determination of chlorine bromine, phosphorus and sulfur in organic molecular by ion chromatography. Anal. Chem., 49:884-886, 1977.
32. CUTHBERT, F.L. Thorium production technology. Reading, Mass., Addison Wesley, 1958. 308p.
33. DAEMEN, J.M.H. & DANKELMAN, W. Qualitative and quantitative determinations of mono- and di-alkyl phosphoric acids and their salts by gas chromatography. J. Chromatogr. 78:281-91, 1973.
34. DAVIS JR., W. Thermodynamics of extraction of nitric acid by tri-n-butyl phosphate hydrocarbon diluent solutions. 1. Distribution studies with TBP in Amsco 125-82 at



intermediate and low acidities. Nucl. Sci. Engng. 14:  
159-68, 1962.

35. DENNIS, B.P. Radiolytic and chemical stability of pure hydrocarbons. Aiken, S.C., Du Pont de Nemours, 1961. (DP-577).
  36. DENNIS, B.P. & WEST, D.L. Chemical separation processes for plutonium and uranium AEC. Research and development report evaluation of hydrocarbon diluents for the PUREX process. Aiken, S.C. Du Pont de Nemours, 1961. (DP-671).
  37. DEPTULA, J. & KORPAK, W. The influence of hydrolysis products of TBP on  $UO_2(NO_3)_2$  extraction process by 40% TBP-kerosene solution. Nukleonika 6:49-56, 1961 apud Nucl. Sci. Abstr. 15(3):17018, 1961.
  38. DIONEX CORPORATION. Operation and maintenance manual - Ion Chromatography, Model 10/14, Sunnyvale, California, USA., 1979. (Catálogo).
  39. DIONEX CORPORATION. Training Course - Ion Chromatography, Sunnyvale, California, USA., 1978. (Catálogo).
  40. CUNHA, J.W.S.D. da. Influência da acidez e da dose de radiação na degradação hidrolítica e radiolítica do TBP em sistemas TBP 50% V/V dodecano/ $H_2O/HNO_3$ . Rio de Janeiro, 1978. (Dissertação de Mestrado, COPPE, Rio de Janeiro).
-

41. EWING, R.A.; KIEHL JR., S.J.; BEARSE, A.E. Degradation products of TBP. Columbus, Ohio, Battelle Memorial Inst., 1956. (BMI-1073).
42. FAUGERAS, P. & TALMONT, X. Radiolysis and hydrolysis of TBP and their effects. In: KERTES, A.S. & MARCUS, Y. ed. Solvent extraction research, proceed. of the fifth international conference on...held in Jerusalem, Israel 16-18 September 1968. 1969. p.411-23.
43. FLAGG, J.F. (ed). Chemical processing of reactor fuels. New York, Academic Press, 1961. (Nuclear science and technology, 1).
44. FRANÇA JR., J.M. Usina piloto de purificação de urânio pelo processo de colunas pulsadas em operação no Instituto de Energia Atômica. São Paulo, IEA, 1972. (IEA-277).
45. FULLER, M.J. Inorganic ion-exchange chromatography on oxides and hydrous oxides. Chrom. Rev., 14:45-76, 1971.
46. HAHN, H.T. & VANDERWALL, E.M. TBP decomposition product behaviour and post-extractive operations. Nucl. Sci. Eng. 17:613-9, 1963.
47. HARDY, C.J. Analysis of alkyl esters of phosphoric acid by gas chromatography. J. Chromatogr., 13:372-6, 1964.
48. 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.
49. HARRINGTON, C.D. & RUEHLE, A.E. eds. Uranium production technology. Princeton, N.J. Van Nostrand, 1959.
50. HESFORD, E. & MCKAY, H.A.C. The extraction of nitrates by tri-n-butyl phosphate (TBP). Trans. Faraday Soc., 54:573-86, 1958.
51. HUGGARD, A.J. & WAGNER, B.F. Investigations to determine the extent of degradation of TBP/ odorless kerosene in the new separation plant, Windscale. Nucl. Sci. Engng., 17:638-59, 1963.
52. IRVING, H.M.N.H. Recommended nomenclature for liquid-liquid distribution. Pure Appl. Chem., 21:109, 1970.
53. JACOBS, D.G. An interpretation of cation exchange by alumina. HiTh Phys., 12:1565-70, 1966.
54. JOHNSON, W.F. & DILLON, R.L. Physical properties of tri-n-butyl phosphate-diluent solutions. Richland, Wash., General Electric Co., 1957. (HW-29086).
55. KATZ, S. & BOND, W.D. Estimation of phosphorus -containing impurities in organophosphorus content of the phase in equilibrium with the extractant phase. J. Inorg. Nucl. Chem., 41:1781-6, 1979.
-

56. KERTES, A.S. & HALPERN, M. Hydrochloric acid promoted hydrolysis of tri-n-butyl phosphate. J. Inorg. Nucl. Chem., 20:117-26, 1961.
57. KREKELER, J.H.; KLOPFENSTEIN, R.K.; LEIST, N.R.; HICKS, C.T.; RICHARDS, D.E.; NELLI, J.R. Studies of the behaviour of the TBP - kerosene solvent in uranium refining quality evaluation and treatment techniques for used solvent. Cincinnati, Ohio, National Lead Co., 1960. (NLCO-815).
58. LANE, E.S. Performance and degradation of diluents for TBP and the cleanup of degraded solvents. Nucl. Sci. Engng., 17:620-5, 1964.
59. LASH, R.P. & HILL, C.J. Ion chromatographic determination of dibutylphosphoric acid in nuclear fuel reprocessing streams. J. Liquid chromatogr., 2(3):417-27, 1979.
60. LEDERER, E. & LEDERER, M. Chromatography. A review of principles and applications. Amsterdam, Elsevier, 1953.
61. LONG, J.T. Engineering for nuclear fuel reprocessing. New York, Gordon & Breach, 1967. 1023 p.
62. McDOUGALL, C.S. 1978. (ORNL-6268) apud LASH, R.P. & HILL, C.J. Ion chromatography determination of dibutylphosphoric acid in nuclear fuel reprocessing streams. J. Liquid Chromatogr., 2(3):417-27, 1979.
-

63. MARCUS, Y. & KERTES, K. Ion exchange and solvent extraction of metal complexes. New York, Wiley - Interscience, 1969.
64. MAYA, L. & BOPP, C.D. Extraction of zirconium from nitric acid media by butyl lauryl phosphoric acid in dodecane. J. Inorg. Nucl. Chem., 40:1147-51, 1977.
65. MOFFAT, A.J. & THOMPSON, R.D. The chemical stability of tri-butyl phosphate in some nitrate and chloride systems. J. Inorg. Nucl. Chem., 16:365-6, 1961.
66. MOORE, R.L. The mechanism of extraction of uranium by tributyl phosphate. Richland, WA., Hanford Works, s.d. (AECD-3196).
67. MORRISON, G.M. Role of extraction in analytical chemistry. Analyt. Chem., 22:1388, 1950.
68. NAYLOR, A. TBP extraction systems fission product chemistry in relation to TBP processes. Reprocessing of fuel from present and future power reactors. In: INSTITUTE FOR ATOMENERGI, KJELLER RESEARCH ESTABLISHMENT. Reprocessing of fuel from present and future power reactors advanced course, organized by the Netherlands, Norwegian Reactor School 21st August 1st September, 1967. (KR-126) p.101-19.
69. NAYLOR, A. TBP extraction systems-TBP and diluent degradation. In: INSTITUTE FOR ATOMENERGI, KJELLER RESEARCH ESTABLISHMENT. Reprocessing of fuel from present and

future power reactors advanced course organized by the Netherlands, Norwegian Reactor School, 21st August - 1st September, 1967. (KR-126) p.120-42.

70. NOWAK, Z. & NOWAK, M. Radiolytic and thermal degradation of dodecane 30% TBP-HNO<sub>3</sub> systems. Radiochem. Radioanal. Letters, 14(3):161-8, 1973.
71. NOWAK, Z. & NOWAK, M. Thermal degradation of TBP-diluent systems. Radiochem. Radioanal. Lett., 38(5-6):377-85, 1979.
72. NOWAK, Z.; KREJZLER, R.; NOWAK, M.; ROCHON, A. The radiolysis of TBP-diluent-HNO<sub>3</sub> systems. Part II. The effect of nitric acid concentration on zirconium numbers. Nukleonika, 18:63-9, 1973.
73. NYDAHL, F. Determination of sulfur in iron and steel by barium chloride method. After chromatographic separation of sulfuric acid. Analyt. Chem., 26(3):580-4, 1954.
74. PALOMBARI, R. & GROSSI, G. Quantitative determination of water in tri-n-butyl phosphate nitric acid-organic diluent and long chain tertiary amines-nitric acid or organic diluent systems by gas chromatography. J. Inorg. Nucl. Chem., 32:2743-52, 1970.
75. PIRES, M.A.F. & ABRÃO, A. Separação de nitrato em compostos de urânio por troca iônica, sua determinação espec

- trofotométrica e por cromatografia de íons. In: Associação Brasileira de Química. Química: 23º Congresso Brasileiro realizado em Blumenau, S.C., 10-15 Outubro, 1982. (preprint).
76. POLLARD, F.H. & McOMIE, J.F.W. Chromatographic methods of inorganic analysis with special reference to paper chromatography. London, Butterworths Scientific Publications, 1953.
77. RODDEN, C.J. Analysis of essential nuclear reactor material. Uranium chapter 1. Washington, Government Print Office, 1964.
78. RUBENICH, M.R. Influência do diluente sobre a degradação radiolítica do TBP em sistemas TBP, 30% (V/V)-diluente-ácido nítrico. Rio de Janeiro, 1976. (Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio de Janeiro).
79. SAEY, J.C. Dosage de traces d'acide dibutyl phosphorique par chromatographie in phase gaseuse. J. Chromatogr., 87:57-65, 1960.
80. SHULER, W.E. Nitric acid species in TBP solution. Aiken, S.C., Du Pont de Nemours, 1960. (DP-513).
81. SINHA, P.R. & CHOUDHUTY, A.K. Adsorption of phosphate and other anions by aluminium oxide. J. Indian Chem. Soc., Calcutta, 31:211-9, 1954 apud Chem. Abstr., 48:13340d, 1954.

82. SMALL, H.; STEVENS, T.V.; BAUMAN, W.C. Novel ion exchange chromatographic method using conductimetric detection. Anal. Chem., 47(11):1801-9, 1975.
83. STANG JR., L.G.; TUCKER, W.Q.; DOERING, R.F.; WEISS, A.J.; GREENE, M.W.; BANK, H.Q. Radioisotopes in scientific research. New York, Pergamon, 1958. V.1, p.50-76.
84. TOMIDA, E.K. Comportamento cromatográfico dos carbonatocomplexos de lantanídeos e de tório em alumina. Comparação com resinas de troca iônica. São Paulo, Instituto de Energia Atômica, 1975. (Tese de Doutorado).
85. TOWLE, L.H. & FARRAND, R.S. Radiation stability of organic liquid, 1960 (TID-6186) apud Nucl. Sci., 15:240, 1961.
86. UMLAND, F. & FISHER, W. Theory of chromatography of aqueous electrolyte solutions on alumina. Naturwissenschaften, Berlin, 40:439-40, 1953, apud Chem. Abstr., 48:7389h, 1954.
87. VESELÝ, V. & PEKÁREK, V. Synthetic inorganic ion exchangers I. Hydrous oxides and acid salts of multivalent metals. Talanta, 19(3):219-62, 1972.
88. VESELÝ, V. & PEKÁREK, V. Synthetic inorganic ion exchangers II. Salts of heteropolyacids insoluble ferrocyanides, synthetic aluminosilicates and miscellaneous exchangers. Talanta, 19(11):1245-83, 1972.



89. WADE, M.A. & YAMAMURA, S.A. Determination of dibutyl phosphate in tri-n-butyl phosphate-kerosene solutions on alumina-column separation procedure. Spectrophotometry of reactor materials. In: OAK RIDGE NATIONAL LABORATORY. Analytical Chemistry in nuclear reactor technology, sixth conference held in Gatlinburg, Tn., October 9-11, 1962. p.181-8. (TID-7655).
90. WAGNER, R.M. The hydrolysis products of TBP and their effect on the TBP process for uranium recovery. Richland, Wash., General Electric Co., 1960. (HW-19959).
91. WAGNER, R.M.; KINDERMAN, E.M.; TOWLE, L.H. Radiation stability of organophosphorus compounds. Ind. Engng. Chem., 51(1):45-6, 1959.
92. WALTON, H.F. Ion Chromatography. Reviews. 1978. Anal. Chem., 50(5):40-R, 1978.
93. WEISS, F.T. Determination of organic compounds: method and procedures. In: ELVING, P.J. & KOLTHOFF, I.M. (ed). Chemical analysis. New York, John Wiley, 1970. p. 122. (Monographs on analytical chemistry and applications, 32).
94. WHEAST, R.C. Handbook of chemistry and physics. Cleveland, Ohio CRC, 1971-1972.
95. ZYGMUNT, D. Sorption of phosphoric acid labelled with phosphorus-32 on charcoal and aluminium oxide. Zesz.

Nauk. Wyzsz. Szk. roln. Olsztyn. Warszawa, 25(4):819-24,  
1969, apud Chem. Abstr., 73:38912u, 1970.