

PROGRAMA DE CONTROLE ANALÍTICO DO PROCESSO DE EXTRAÇÃO DE HÁFNIO NO SISTEMA MIBK-HSCN-HCl

JÚLIA S. M. NOBRE, LIA M. C. ZARPELON, JOSÉ OCTAVIO A. PASCHOAL

Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares

Comissão Nacional de Energia Nuclear

C. P. 11049, Pinheiros, CEP 05422-970, São Paulo, S.P.

RESUMO

Descreve-se, neste trabalho, o programa de controle analítico de uma unidade de obtenção de óxidos de zircônio e de háfnio de pureza nuclear. Dentre os procedimentos analíticos selecionados, incluem-se os métodos já implantados em rotina na Coordenadoria de Caracterização de Materiais do IPEN. Incluem-se neste grupo a determinação de zircônio e háfnio por gravimetria com ácido mandélico, fluorescência de raios X, espectrometria de emissão com fonte de plasma e espectrografia de emissão óptica e, finalmente, a determinação de impurezas em matrizes de ZrO_2 e HfO_2 por espectrografia de emissão óptica.

Em particular, são apresentados também alguns métodos que foram avaliados para atender às características desse sistema de extração, a saber: a determinação de acidez livre por titulação potenciométrica, a análise de tiocianato nas fases orgânicas e aquosas via titulação oxidimétrica, e a determinação de MIBK nos efluentes da unidade pelos métodos Morasco e Messenger.

PROGRAM OF ANALYTICAL CONTROL OF THE HAFNIUM EXTRACTION PROCESS IN THE MIBK-HSCN-HCl SYSTEM

ABSTRACT

This paper describes the program of analytical control of a pilot plant of zirconium and hafnium oxides production. Among the selected procedures, are presented analytical methods already used in routine at IPEN, such as the methods of zirconium and hafnium determination by precipitation with mandelic acid, X-ray fluorescence, inductively coupled plasma spectrometry and optical emission spectrography and, finally, the determination of impurities in ZrO_2 and HfO_2 by optical emission spectrography.

Some other methods that were evaluated and studied to provide the particularities of the MIBK-HSCN system are also described: the determination of free acid by potentiometric titration, the analysis of thiocyanate present in the aqueous and organic phases by oxidimetric titration and the determination of MIBK content in the plant wastes by Morasco and Messenger methods.

Key words: zirconium, hafnium, methyl isobutylketone, solvent extraction.

INTRODUÇÃO

O plano de controle analítico descrito neste trabalho foi elaborado e aplicado no programa de extração e obtenção de óxidos de zircônio e háfnio de pureza nuclear, em estudos realizados em escala de laboratório durante a fase de implantação de uma unidade piloto [1]. De uma maneira geral, a seleção dos métodos analíticos foi conduzida a partir de uma revisão da literatura, levando-se em consideração os critérios de seletividade (tipo de matriz e interferentes envolvidos), sensibilidade e infraestrutura disponível na instituição.

Uma descrição geral do processo estudado é apresentada na Figura 1 [1,2]. Inicialmente, a matéria prima é submetida a um tratamento com MIBK para remoção de ferro. Na sequência, procede-se à etapa de separação dos elementos com a extração preferencial de háfnio em meio clorídrico sob forma de complexo com tiocianato. A purificação neste estágio é associada à lavagem do extrato orgânico com ácido clorídrico, para eliminação do zircônio coextraído. Como pode ser observado na Figura 1, além da reextração do háfnio para a fase aquosa pela contactação com ácido sulfúrico, o processo compreende ainda as etapas referentes à recuperação do tiocianato presente no refinado de extração. Os procedimentos que compõem o programa de controle analítico desse processo são descritos a seguir:

DETERMINAÇÃO DE ZIRCÔNIO E HÁFNIO

Os métodos de determinação de zircônio e háfnio foram aplicados no controle da eficiência de separação desses elementos em todas as etapas do processo de extração, desde a matéria prima até os produtos finais. As análises foram executadas em amostras clorídricas (características das etapas de extração e lavagem do extrato orgânico), sulfúricas (reextração de háfnio) e em soluções orgânicas de MIBK-HSCN. Este segmento do controle analítico foi atendido por métodos já implantados e utilizados em rotina no IPEN, tendo sido empregadas as técnicas:

Fluorescência de raios X

O acompanhamento do processo com relação ao teor de zircônio e háfnio foi conduzido, em sua quase totalidade, pela técnica de fluorescência de raios X. O desenvolvimento de metodologia de medidas baseada na deposição da amostra (100 μL) em

papel de filtro de superfície lisa (porosidade inferior a 2,0 μm), permitiu sua aplicação para as fases aquosas e orgânicas, conferindo-lhe a versatilidade e sensibilidade desejadas. Utilizou-se o espectrômetro de fluorescência de raios X com dispersão de comprimento de onda, modelo semi-automático da série 3063P, marca Rigaku Denk.

O método utilizado apresenta uma faixa de determinação de 2 mg/L a 10 g/L, e um desvio padrão inferior a 6%. Foram analisadas soluções de processo cujas concentrações variaram de 0,005 g/L para os dois elementos, atingindo valores de 150 g/L para zircônio e 3g/L para háfnio [3-4].

As amostras de óxidos de zircônio e de háfnio de pureza nuclear foram analisadas pelo método de pastilha prensada de dupla camada, onde são utilizados 200 mg de material. A faixa de determinação de háfnio é de 20 a 500 $\mu\text{g/g}$ de ZrO_2 , sendo o desvio de 20 a 5%, respectivamente. Com relação ao zircônio, a faixa de determinação desse elemento em HfO_2 é de 200 a 5.000 $\mu\text{g/g}$ [5].

Espectrometria de emissão com fonte de plasma

Esta técnica apresentou-se como uma alternativa para a caracterização de produtos de zircônio com pureza nuclear. O limite de determinação do método implantado é de 0,01% de háfnio em matriz de ZrO_2 , com desvio padrão da ordem de 1,2% [6]. Utilizou-se um espectrômetro sequencial com excitação por plasma de argônio de acoplamento indutivo (ICP), modelo AtomComp Series 8000 da Jarrel-Ash.

DETERMINAÇÃO DE IMPUREZAS EM ZIRCÔNIO E EM HÁFNIO

Os óxidos de zircônio e de háfnio produzidos no processo foram submetidos a uma caracterização mais ampla, envolvendo os demais elementos que interferem em suas aplicações nucleares. Diversos foram os métodos disponíveis e aplicáveis nesta fase:

Espectrografia de emissão óptica

A espectrografia de emissão óptica figura como uma das mais indicadas para a caracterização dos produtos finais de processo; os procedimentos analíticos quantitativos e semiquantitativos já desenvolvidos e implantados compreendem a determinação de impurezas em matrizes de ZrO_2 [7-8] e de HfO_2 [9]. Cabe destacar que procedimentos nessa área também

encontram-se disponíveis pelas técnicas de fluorescência de raios X e de espectrometria de plasma.

O equipamento em uso é um espectrógrafo de emissão, montagem Ebert de 3,4 m, marca Jarrel-Ash Co. Os métodos estabelecidos permitem a determinação dos elementos Al, B, Bi, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Na, Ni, Pb, Si, Sn e Zn. O desvio padrão varia, entre outros fatores, com o elemento, situando-se aproximadamente entre 5 a 20%. A determinação de háfnio, em particular, apresenta um desvio padrão da ordem de 10%, para uma faixa superior a 100 µg/g de ZrO₂ [8].

DETERMINAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO TOTAL DE ZIRCÔNIO/HÁFNIO

O controle das concentrações das soluções iniciais de processo, quanto ao teor dos metais presentes, foi conduzido pela técnica clássica de precipitação do mandalato de zircônio-háfnio. A reação é conduzida em meio clorídrico, a quente (85°C), com solução de ácido mandélico 160g/L. O método estabelecido é seletivo na presença dos elementos Al, Ba, Bi, Ca, Cd, Ce, Cr, Cu, Fe, Hg, Mg, Mo, Ni, Sb, Sn, Th, Ti, U, V, Zn e terras raras, sendo empregado em soluções de concentração superior a 2 g/L de óxidos. Os ânions sulfato, fluoreto e fosfato foram eliminados em etapa prévia de precipitação dos hidróxidos em meio fortemente amoniacal. Após filtração e lavagem, os precipitados foram calcinados a óxido a 900-1000 °C [10, 25].

DETERMINAÇÃO DE FERRO

Dentre os elementos usualmente presentes como impurezas na solução de partida, o ferro figura como um dos mais críticos. Em soluções ácidas de tiocianato, os íons férricos, presentes como complexos Fe³⁺-SCN, sofrem um processo de redução com a simultânea oxidação do tiocianato a HCN, HCNO e SO₄²⁻ [11-12]. Este comportamento faz com que o teor de ferro no sistema seja objeto de um controle de processo mais rígido, no sentido de redução do consumo de tiocianato e da ocorrência de reações de decomposição que conduzem à formação de produtos tóxicos indesejáveis.

O método espectrofotométrico de absorção molecular com ortofenantrolina, usualmente empregado para determinação de microquantidades de ferro, não se mostrou

adequado devido à interferência do íon sulfato, presente em grande parte das soluções de processo. Essa limitação comprometeu a caracterização das soluções sulfúricas de reextração de ferro e das fases aquosas de extração, estas últimas em função da presença do sulfato proveniente da fase orgânica reciclada da etapa de reextração de háfnio.

Nesse contexto, a determinação de ferro nas soluções aquosas e orgânicas de processo foi realizada pela técnica de fluorescência de raios X, utilizando-se a mesma amostra preparada para as medidas de zircônio e háfnio. O intervalo de determinação de ferro no método estabelecido é de 2 a 5000 µg/mL, tendo sido caracterizadas soluções aquosas e orgânicas de concentração no intervalo de 3 a 1000 mg/L [3].

DETERMINAÇÃO DE ACIDEZ LIVRE

A acidez livre constitui um dos parâmetros básicos do processo, tendo em vista o seu efeito marcante na eficiência de extração de háfnio e zircônio [12-13] e no grau de degradação do tiocianato [11]. A dificuldade da determinação da acidez livre nas soluções desse sistema decorre da natureza hidrolisável desses metais, responsável pela formação de hidroxocomplexos que alteram o equilíbrio ácido-base de uma titulação convencional [14].

Ryan e colabs. apresentam uma revisão dos métodos de determinação de acidez livre na presença de íons hidrolisáveis [15]. Os principais métodos conhecidos compreendem as técnicas de titulometria condutimétrica [16], titulometria convencional com diluição [17], titulometria em meio de cloreto de lítio concentrado [18], potenciometria associada a agentes mascarantes como oxalato [19,20], fluoreto [21].

A partir da análise desses dados foram realizados ensaios preliminares compreendendo o uso de mascarantes como fluoreto, citrato, tartarato e oxalato, além de tratamento prévio de digestão com ácido sulfúrico a quente. Levando-se em consideração a operacionalidade e a precisão dos métodos testados, optou-se pela utilização da linha de titulação potenciométrica na presença de oxalato. Incluiu-se no procedimento a diluição da amostra [22], conforme descrito a seguir:

Adiciona-se uma alíquota da solução de oxicroreto de zircônio/háfnio (utiliza-se a diluição necessária para obter uma concentração final de 2 g/L de Zr/Hf) a 100 mL de solução de $K_2C_2O_4$ 80 g/L de pH 5,55;

Titula-se a solução obtida com solução padrão de NaOH 0,1 N ou de HCl 0,1 N, conforme o caso, sob forte agitação, até atingir o pH original.

Os resultados obtidos permitiram comprovar a aplicabilidade do método em soluções com valores de acidez livre nos intervalos de 0,1 a 2,1 N para os refinados de extração, de 0,9 a 3,9 N para os refinados de lavagem e de 10,0- a 12,0 N para as soluções de reextração.

DETERMINAÇÃO DE TIOCIANATO

A implantação de um método de análise de tiocianato mostrou-se fundamental no seu controle nas soluções aquosas e orgânicas da etapa de extração do háfnio e da etapa de recuperação do reagente para reciclo no processo. O tiocianato é utilizado no processo como complexante do háfnio na etapa de extração com MIBK. É adicionado ao sistema através das fases orgânica, na forma de ácido tiociânico em solução de MIBK, e da aquosa, como sal de amônio.

Um dos aspectos mais críticos relacionados ao sistema MIBK-HSCN-HCl diz respeito à ocorrência de reações de degradação do tiocianato nas condições de extração de háfnio, responsável pela formação de compostos insolúveis, prejudiciais à operacionalidade dos misturadores-decantadores, além de gerar produtos gasosos de alta toxicidade [11-13]. A ocorrência dessas reações acarreta um consumo indesejável do reagente, afetando o balanço de massa do sistema e comprometendo a economicidade do processo.

Esse comportamento químico afeta significativamente o processo, uma vez que o tiocianato é recuperado a partir do refinado de extração, fração que contém zircônio nuclearmente puro, e é reutilizado no processo após ajuste de concentração. Da mesma forma, o ácido tiociânico presente na fase orgânica exaurida é reciclado à etapa de extração, requerendo também um ajuste de concentração. O mesmo controle de tiocianato se faz necessário nas fases orgânicas iniciais, preparadas por contactação do MIBK com tiocianato de amônio e ácido clorídrico [23].

Dentre os diversos procedimentos avaliados na literatura, foram observadas restrições quanto à presença de cloreto e sulfato no sistema, como é o caso da titulação argentométrica e da gravimetria associada à oxidação a sulfato [24, 25]. A linha analítica mais indicada consistiu na titulação oxidimétrica com sulfato de cério amoniacal [11,17]. O método em questão tem por base a redução de cério ao estado trivalente, com a oxidação dos íons tiocianato a sulfato em meio ácido, apresentando um desvio padrão relativo no intervalo entre 0,45% a 1,0% [11].

Descreve-se, a seguir, o procedimento experimental utilizado para determinação da concentração de tiocianato nas diversas soluções orgânicas e aquosas do processo MIBK [26]:

· Pipeta-se uma alíquota da amostra e transfere-se para um balão volumétrico, diluindo-se com água ou com etanol, para fase aquosa ou orgânica, respectivamente;

· Retira-se uma alíquota (1mL) dessa solução, adiciona-se 50 ml de HCl diluído (2,4 N) e titula-se com solução padrão de sulfato de cério e amônio 0,1 N, empregando-se 2 a 3 gotas de ferroína.

A padronização da solução de sulfato de cério e amônio foi conduzida com oxalato de sódio em meio clorídrico, utilizando-se monocloreto de iodo como catalisador e ferroína como indicador.

Esse método mostrou-se aplicável a todas as faixas de concentração envolvidas no processo, ou seja, de 0,01 a 0,21 M de tiocianato de amônio para as soluções aquosas, e de 0,70 a 3,80 M de ácido tiociânico para as fases orgânicas.

DETERMINAÇÃO DE METILISOBUTILCETONA

Outro importante aspecto do programa analítico, abordado neste trabalho, diz respeito à determinação do teor de MIBK nos efluentes, bem como no controle dos processos de tratamento dos mesmos.

O MIBK, conhecido comercialmente como hexona ou 4-metil-2-pentanona, é um líquido incolor, empregado industrialmente como agente extrator e como solvente de revestimentos a base de resinas [27]. Sob o ponto de vista toxicológico, são conhecidos seus efeitos de irritação na mucosa conjuntival e nasal, de narcose progressiva responsável por diminuição da temperatura do corpo, da taxa de respiração e do batimento cardíaco, chegando a ser letal em doses superiores a 1%. Associado a esses aspectos, destaca-se o fato de que o MIBK forma misturas explosivas com o ar, contribuindo para que a concentração máxima permissível recomendada seja de 100 partes por milhão de ar por volume. É crítico também o controle da presença do solvente em efluentes líquidos, em função de sua elevada solubilidade em água, superior a 1,7 % em peso [27]. De uma maneira geral, os métodos de determinação de MIBK são aplicados a soluções aquosas, também no caso dos efluentes gasosos, em que a análise se processa nas soluções de hidróxido de sódio das torres de lavagens, utilizadas para recolhimento dos gases.

Ao lado da cromatografia em fase gasosa, cuja utilização foi inviabilizada nesta fase, tem sido indicados para a análise de MIBK os métodos Morasco e Messinger.

Utilizado inicialmente, o método Morasco mostrou-se simples e rápido. O limite de detecção alcançado de 15 g/L, entretanto, limitou o seu uso na caracterização de soluções de tratamento de efluentes, envolvendo concentrações da ordem de 0,1 g/L. Nesse sentido, foi testado o método Messinger, tendo sido necessária a utilização de reagentes mais diluídos, em relação ao procedimento original, para melhorar a sensibilidade da determinação analítica.

Determinação de MIBK pelo Método Morasco

O método Morasco, aplicado na análise de MIBK, foi originalmente desenvolvido para determinação de aldeídos e cetonas [27, 28]. Baseia-se na reação do grupo carbonila do aldeído ou cetona com uma solução aquosa de hidroxilamina sulfúrica ou clorídrica, com a formação de cetoxima e liberação do ácido correspondente, segundo a equação (1).



A quantidade de MIBK é determinada pela titulação do ácido liberado com solução padrão de hidróxido de sódio, segundo o procedimento experimental:

. Pipeta-se uma alíquota contendo cerca de 50 a 80 mg de MIBK, e neutraliza-se a amostra com solução de NaOH, utilizando o indicador alaranjado de metila;

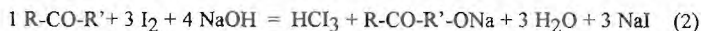
. Adicionam-se 25 ml de solução de hidroxilamina clorídrica 1 M (69,5 g/L em meio de álcool etílico) previamente neutralizada com solução de NaOH, utilizando-se o indicador alaranjado de metila;

. Após repouso de 5 minutos, adicionam-se duas gotas do indicador;

. Titula-se a amostra com solução padrão de NaOH 0,1N, tendo-se a relação 1 mL de titulante para 10 mg de MIBK.

Determinação de MIBK pelo Método Messinger

O método desenvolvido por Messinger [28, 29] baseia-se na reação da cetona com solução padrão de iodo a temperatura ambiente, segundo a equação (2).



O excesso de iodo é titulado com solução padrão de tiossulfato de sódio utilizando-se amido como indicador, segundo o procedimento experimental descrito a seguir:

. Pipeta-se a amostra de MIBK em um erlenmeyer de 250 mL com tampa esmerilhada contendo 50 mL de solução de NaOH 0,1N;

Pipetam-se no mesmo frasco 25 mL de solução padrão de I_2 0,02 N, sob agitação constante, deixando-se em repouso durante 30 minutos em local escuro;

Adicionam-se 25 mL de solução de H_2SO_4 2 N e titula-se imediatamente com solução padrão de $Na_2S_2O_3$ 0,02 N na presença de 1 mL de amido;

A preparação de padrões de MIBK tornou necessária a diluição em álcool etílico ou éter etílico. Em função da interferência desses solventes nas medidas obtidas, procedeu-se à correção dos valores experimentais pela utilização de provas em branco dos reagentes.

Os testes realizados permitiram a análise de soluções aquosas contendo MIBK em concentrações da ordem de 0,001 g/L [30], viabilizando a sua aplicação no controle dos processos de remoção do solvente dos efluentes de processo.

Aplicações na caracterização e tratamento de efluentes

Soluções de composição característica dos efluentes líquidos previstos na Unidade Piloto MIBK foram preparadas em laboratório e analisadas segundo o método Messinger [31]. Foram obtidos valores de concentração de MIBK de 15,0, 7,6 e 10,3 g/L de MIBK, para os efluentes da reextração de ferro, da filtração de hidróxido de zircônio e da filtração de hidróxido de háfnio, respectivamente. A procedência dessas soluções pode ser observada no diagrama de blocos da Figura 1. A partir desses dados, foi elaborada uma estimativa de perda de solvente por solubilidade de 2,4 ton./ano, válida para a operação de uma Unidade Piloto no regime de 8 horas/dia, 100 dias/ano, no tratamento de soluções de oxiclreto de zircônio e háfnio com 332 Kg/hora de MIBK.

Baseados nos dados apresentados por Ritcey e Ashbrook [31], foram investigados dois métodos de remoção de MIBK: retenção em coluna de carvão ativado e contactação com querosene. A eficiência demonstrada nessas linhas de processo permitiu uma reavaliação da unidade de tratamento dos efluentes líquidos da usina piloto.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Procurou-se, neste trabalho, apresentar uma visão global dos aspectos analíticos envolvidos nos estudos de processo de separação zircônio/háfnio com metilisobutilcetona-tiocianato.

O conjunto dos métodos selecionados e aplicados na caracterização das soluções em todas as fases do processo, mostrado na Tabela I , permite visualizar o quadro geral do programa de controle analítico estabelecido.

A implantação de forma operacional desse programa foi produto de uma avaliação dos métodos analíticos descritos na literatura, associada à existência de uma infraestrutura de caracterização química já consolidada no IPEN.

AGRADECIMENTOS

Os autores apresentam seus agradecimentos à COPESP - Coordenadoria de Projetos Especiais pelo apoio financeiro, à Coordenadoria de Caracterização de Materiais do IPEN, pela execução das análises, e em particular à Msc. Vera Lúcia Salvador e Dr. Antonio Roberto Lordello pelas proveitosas discussões.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [01] PASCHOAL, J.O.A.; NOBRE, J.S.M.; ZARPELON, L.M.C.; MINDRISZ, A.C. Processos de separação zircônio / háfnio. In: *Metalurgia extrativa do zircônio - A experiência do IPEN*. São Paulo, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Jan. 1991.
- [02] CUNHA, M.T.C.; BORGES, J.A.L.; CUNHA, O.G.C.; KESSEL, R. *Relatório final do Projeto Zarcão*. São José dos Campos, São Paulo, Centro Técnico Aeroespacial - CTA, 1983.
- [03] SCAPIN JR., W.; SALVADOR, V.L.R. *Determinação de zircônio, háfnio e ferro em soluções aquosas e orgânicas de processos de purificação de zircônio pela técnica de fluorescência de raios X*. In: ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE QUÍMICA. Química: anais do XXVII Congresso Brasileiro de ...realizado em Niterói, Rio de Janeiro, Outubro de 1987.
- [04] SCAPIN JR., W.; SALVADOR, V.L.R. *Determinação de zircônio e háfnio em solução de oxicloreto de zircônio pela técnica de fluorescência de raios X*. São Paulo, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, 1986. (IPEN RIFX-003/86).
- [05] SCAPIN, JR., W.; SALVADOR, V.L.R. *Determinação de zircônio em óxido de*

- háfio pela técnica de fluorescência de raios X. São Paulo, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, 1989. (IPEN.RIFX-013/89).
- [06] INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES. *Determinação de háfio em óxido de zircônio por espectrometria de emissão com fonte de plasma*. São Paulo, 1989. (IPEN-QI-018).
- [07] INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES. *Determinação espectrográfica de impurezas em compostos de zircônio*. São Paulo, 1989. (IPEN-QI-009).
- [08] INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES. *Determinação espectrográfica de háfio em compostos de zircônio*. São Paulo, 1989. (IPEN-QI-011).
- [09] INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES. *Determinação espectrográfica de impurezas em compostos de háfio*. São Paulo, 1989. (IPEN-QI-010).
- [10] INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES. *Determinação da concentração de zircônio por precipitação com ácido mandélico e a de óxidos totais por precipitação com hidróxido de amônio*. São Paulo, 1989. (IPEN-QI-104).
- [11] VÁSQUES, C.; BOTBOL, M.; HERNÁNDEZ, M. *Determinacion titrimetrica de tiocianato en soluciones de proceso de dehafniado de circonio*. Buenos Aires, Comision Nacional de Energia Atomica, 1980. (INIS-mf-10020-1985).
- [12] GRIMES, W.R.; BARTON JR.; C.J.; OVERHOLSER, L.G BRAKELY, J.P.; REDMAN, J.D. *Preparation of pure zirconium oxide: laboratory studies*. Oak Ridge, Tennessee, Oak Ridge National Lab., Feb. 1950. (Y-560).
- [13] ZARPELON, L.M.C.; NOBRE, J.S.M.; PASCHOAL, J.O.A. Estudos de separação zircônio-háfio no sistema MIBK-HSCN-HCl. In: ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE METAIS. *Tratamento de Minérios e Hidrometalurgia: anais do XIV Encontro Nacional de ...realizado em Salvador. 9-12 Setembro, 1990*. Salvador, v.2.
- [14] BAES, C.F.; MESMER, R.E. *The hydrolysis of cations*. New York, John Wiley, 1976.
- [15] RYAN, J.L.; BRYAN, G.H.; BURT, M.C.; CONSTANZO, D.A. Preparation of acid standards for and determination of free acid in concentrated plutonium-uranium solutions. *Anal. Chem.*, 57 : 1423-7, 1985.
- [16] BOORMAN, G.L.; ELLIOTT, M.C.; KIMBALL, R.B.; CARTAN, F.O.; REIN, J.E.

- Determination of free acid in the presence of hydrolyzable ions. *Anal. Chem.* 30 (2): 284-6, 1958.
- [17] RAMSEY, J.W.; WHITSON JR.; W.K. *Supplementary information on production of Zirconium at Y-12*. Oak Ridge, Tenn., Oak Ridge Nat. Lab., Nov. 1951. (Y-824).
- [18] KUBOTA, H.; CONSTANZO, D. A. Reactions in concentrated lithium chloride solution. Determination of free acid and hydrolyzable cation. *Anal. Chem.*, 36 (13): 2454-6, 1964.
- [19] SIKES, J.H.; REIN, J.E. *The potentiometric determination of free acid in the presence of large amounts of zirconium and aluminum. Manual of the analytical methods used by the control laboratory at the chemical processing plant. Part I and II*. Oak Ridge, Tenn. May 1963.
- [20] INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES. *Determinação de acidez livre em soluções de nitrato de urânio*. São Paulo, 1989. (IPEN-QI-048).
- [21] SHEPHERD, M.J.; REIN, J.E. *The potentiometric determination of free acid in the presence of large amounts of zirconium and aluminium. Manual of the analytical methods used by the control laboratory at the chemical processing plant. Part I and II*. Oak Ridge, Tenn. Jan. 1955.
- [22] BRAGA, R.S. *Determinação potenciométrica da acidez livre em solução de zircônio pelo método de oxalato de potássio*. São Paulo, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Agosto 1988.
- [23] ZARPELON, L.M.C. *Método de condicionamento da fase orgânica MIBK - HSCN*. São Paulo, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, 1988.
- [24] CHARLOT, G.; BÉZIER, D. *Quantitative inorganic analysis*. London, Methuen, 1957.
- [25] VOGEL, A. *Vogel's textbook of chemical analysis*. London, Longman, 1989.
- [26] ZARPELON, L.M.C. *Determinação titulométrica de tiocianato em soluções do Processo MIBK*. São Paulo, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, 1988.
- [27] MARSDEN, C. *Solvents and allied substances. Manual with solubility chart*. London, Cleaver-Hume, 1954.
- [28] JACOBS, M.B. *The analytical chemistry of industrial poisons, hazards and solvents*. New York, Interscience, 1949.
- [29] GOODWIN, L.F. The analysis of acetone by Messinger's method. *J. Am. Chem. Soc.*,

42: 39-45, 1920.

- [30] NOBRE, J.S.M. *Determinação de MIBK - Método Messinger*. São Paulo, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, 1986.
- [31] RITCEY, G.M.; ASHBROOK, A.W. *Recovery of organics from aqueous solutions*
In: Ritcey, G.M.; Ashbrook, A.W. *Solvent extraction- Principles and applications to process metallurgy*. Amsterdam, Elsevier, 1984.