

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
SECRETARIA DA INDÚSTRIA, COMÉRCIO, CIÊNCIA E TECNOLOGIA
AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

**CONTROLE ANALÍTICO DOS PROCESSOS DE SEPARAÇÃO DE
ZIRCÔNIO E HÁFNIO**

Chieko Iha

Dissertação apresentada ao Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares como parte dos requisitos para a obtenção do grau de "Mestre na Área de Concentração em Reatores Nucleares de Potência e Tecnologia do Combustível Nuclear".

Orientador: Dr. Surrinder Pall Sood

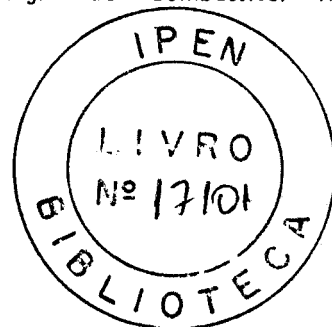
São Paulo
1982

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
SECRETARIA DA INDÚSTRIA, COMÉRCIO, CIÊNCIA E TECNOLOGIA
AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

CONTROLE ANALÍTICO DOS PROCESSOS DE SEPARAÇÃO
DE ZIRCÔNIO E HÁFNIO

Chieko Iha

Dissertação apresentada ao Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares como parte dos requisitos para a obtenção do grau de "Mestre na Área de Concentração em Reatores Nucleares de Potência e Tecnologia do Combustível Nuclear".



Orientador: Dr. Surrinder Pall Sood

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
I. P. E. N.

SÃO PAULO
1982

Ao Hiroshi
pela colaboração, incentivo
e compreensão.

Agradeço em especial ao
Dr. Surrinder Pall Sood
pela orientação e cola-
boração deste trabalho
e pela sincera amizade,
o meu reconhecimento e
gratidão.

AGRADECIMENTOS

Eng^o Hernani Augusto Lopes de Amorim
Superintendente do Instituto de
Pesquisas Energéticas e Nucleares

Dr. Alcídio Abrão
Gerente do Centro de Engenharia Química
do IPEN

Dr. Kengo Imakuma
Chefe do Grupo de Raios-X e Gases
da Área de Processos Especiais do IPEN

Aparecida Tiyo Okada

Amélia Yamazaki

Emília Satoshi Miyamaru

Iyone Mulako Sato

Valter Ussui

Comissão Nacional de Energia Nuclear

A todos que, direta ou indiretamente, colaboraram na realização deste trabalho.

Meus sinceros agradecimentos.

ÍNDICE

	página
RESUMO.....	i
ABSTRACT.....	ii
OBJETIVO.....	iii
CAPÍTULO I - INTRODUÇÃO	
1.1. Importância de zircônio e háfnio.....	1
1.2. Histórico.....	2
1.3. Ocorrências e minerais.....	3
1.4. Usos de zircônio e háfnio.....	4
1.5. Separação de zircônio e háfnio.....	5
CAPÍTULO II - PROPRIEDADES FÍSICAS DE Zr, Hf E SEUS COMPOSTOS	
II.1. Propriedades físicas.....	10
II.2. Toxicidade.....	12
II.3. Propriedades químicas.....	14
II.3.1. Introdução.....	14
II.3.2. Zircônio e háfnio metálicos.....	15
II.3.3. Química em solução aquosa.....	16
II.3.4. Ions complexos.....	19
II.3.5. Compostos.....	20
CAPÍTULO III - QUÍMICA ANALÍTICA DE ZIRCÔNIO E HÁFNIO	
III.1. Métodos de separação analítica.....	26
III.1.1. Precipitação.....	26
III.1.2. Extração com solventes.....	27
III.1.3. Troca iônica.....	28

	página
III.2. Determinação de zircônio (háfnio).....	29
III.2.1. Gravimetria.....	29
III.2.2. Volumetria.....	33
III.2.3. Espectrofotometria.....	36
III.2.4. Espectrofluorimetria.....	38
III.3. Determinação de Hf em Zr e vice-versa.....	39
III.3.1. Determinação semi-quantitativa da relação Zr/Hf.....	39
III.3.2. Determinações individuais de Zr e Hf...	40
III.3.2.1. Espectrofotometria e Espectrofluorimetria.....	40
III.3.2.2. Análise por ativação.....	41
III.3.2.3. Espectrografia.....	43
III.3.2.4. Métodos de raios-X.....	44
 CAPÍTULO IV - PARTE EXPERIMENTAL	
IV.1. Equipamentos.....	49
IV.1.1. Espectrometria de fluorescência de raios-X	49
IV.1.2. Dispositivo de filtração.....	51
IV.2. Reagentes.....	51
IV.3. Procedimentos.....	53
IV.3.1. Análise de tiocianato em fase aquosa....	53
IV.3.2. Análise de zircônio e háfnio por precipitação com ácido mandélico e calcinação para óxidos.....	54
IV.3.3. Procedimentos utilizados na análise de Zr e Hf por fluorescência de raios-X....	55
IV.3.3.1. Preparação das soluções padrões de Zr e Hf.....	55

IV.3.3.2. Preparação da solução de cup- ferron.....	56
IV.3.3.3. Preparação de amostras de Zr e Hf - Precipitação com cupfer- ron.....	56
IV.3.3.4. Preparação de amostras de Zr e Hf - Precipitação com hidró- xido de amônio.....	57
IV.3.3.5. Procedimento para a análise de amostras de Zr e Hf.....	57
IV.3.3.6. Cálculo das intensidades fluo- rescentes.....	58
IV.3.3.7. Determinação da sensibilidade e limite de detecção do méto- do.....	59
IV.3.3.8. Cálculo de desvios.....	60
 CAPÍTULO V - RESULTADOS E DISCUSSÕES	
V.1. Determinação de tiocianato.....	61
V.2. Verificação do método de determinação de óxidos de Zr (Hf) por precipitação com ácido mandélico..	63
V.3. Estudos preliminares da análise de Zr e Hf por fluorescência de raios-X.....	65
V.3.1. Escolha da linha analítica do zircônio e háfnio.....	67
V.3.2. Escolha do padrão interno.....	67
V.3.3. Escolha do precipitante e carregador.....	69
V.3.4. Determinação dos ângulos de Bragg para NbK_{α_1} , ZrK_{α} e HfL_{β_1}	70

V.3.5. Estudo da interferência de Zr na linha analítica do Hf.....	73
V.3.6. Verificação da interferência do tubo de tungstênio nas linhas analíticas de Zr, Hf e Nb.....	73
V.4. Análise de zircônio e háfnio por fluorescência de raios-X.....	76
V.4.1. Estudo do comportamento da intensidade de ZrK_{α}	76
V.4.2. Estudo do comportamento da intensidade de HfL_{β_1}	76
V.4.3. Estudo da determinação de háfnio em zircônio e vice-versa.....	79
V.4.3.1. Estudo da determinação da relação mássica Hf/Zr em amostras contendo Hf de 2 a 20%.....	79
V.4.3.2. Estudo da determinação da relação mássica Hf/Zr em amostras contendo Hf de 20 a 70%.....	82
V.4.3.3. Estudo da determinação da relação mássica Zr/Hf em amostras contendo Zr de 5 a 20%.....	82
V.4.3.4. Determinação da relação mássica de Hf em concentrações inferiores a 2%.....	85
V.4.3.4.1. Determinação direta....	85
V.4.3.4.2. Determinação com enriquecimento prévio.....	89

	página
CAPÍTULO VI - CONCLUSÕES.....	93
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	94
TABELAS	
II.1. Isótopos de zircônio e háfnio.....	11
II.2. Propriedades físicas de zircônio e háfnio metálicos.....	13
III.1. Reações nucleares para análises de Zr e Hf com neutrons térmicos e rápidos.....	42
V.1. Determinação de SCN^- por precipitação com Cu^+ ...	62
V.2. Determinação de Zr por precipitação com madalato	64
V.3. Comprimento de onda da linha espectral e intensidade relativa.....	68
V.4. Determinação dos ângulos de Bragg para NbK_α , ZrK_α e HfL_{β_1}	72
V.5. Verificação da interferência de zircônio na linha HfL_{β_1}	74
V.6. Comportamento da razão das intensidades de HfL_{β_1} e ZrK_α com a relação mássica Hf/Zr para teores de Hf de 2 a 20%.....	80
V.7. Comportamento da razão das intensidades de HfL_{β_1} e ZrK_α com a relação mássica Hf/Zr para teores de Hf de 20 a 70%.....	83
V.8. Comportamento da razão das intensidades de ZrK_α e HfL_{β_1} com a relação mássica Zr/Hf para teores de Zr de 5 a 20%.....	86

V.9. Determinação da relação mássica Hf/Zr em condições de excitação de 30 KV e 50 mA.....	88
V.10. Determinação da relação mássica Hf/Zr em condições de excitação de 20 KV e 50 mA.....	90
V.11. Determinação de Hf com enriquecimento.....	92

FIGURAS

IV.1. Esquema de um espectrometro de raios-X.....	50
IV.2. Dispositivo de filtração.....	52
V.1. Fator gravimétrico [óxido de (Zr/Hf) / mandalato de (Zr+Hf)] em função do teor de háfnio.....	66
V.2. Perfis de varredura ponto por ponto das linhas analíticas de Nb, Zr e Hf.....	71
V.3. Espectro do tubo de raios-X com anticatodo de tungstênio.....	75
V.4. Comportamento da intensidade de ZrK_{α} em função da quantidade de Zr.....	77
V.5. Comportamento da intensidade de HfL_{β_1} em função da quantidade de Hf.....	78
V.6. Relação das intensidades de HfL_{β_1} e ZrK_{α} em função da relação mássica Hf/Zr, com teores de háfnio de 2 a 20%.....	81
V.7. Relação das intensidades de HfL_{β_1} e ZrK_{α} em função da relação mássica Hf/Zr, com teores de Hf de 20 a 70%.....	84
V.8. Relação das intensidades de ZrK_{α} e HfL_{β_1} em função da relação mássica Zr/Hf, com teores de Zr de 5 a 20%.....	87

CONTROLE ANALÍTICO DOS PROCESSOS DE SEPARAÇÃO DE ZIRCÔNIO E HÁFNIO

CHIEKO IHA

RESUMO

Apresenta-se neste trabalho um estudo sobre o controle analítico dos processos de separação de zircônio e háfnio.

Padronizaram-se os métodos de determinação do íon tiocianato em meio clorídrico, por precipitação com sulfato de cobre na forma de tiocianato cuproso e determinação de zircônio e háfnio por precipitação com mandalato e posterior calcinação a óxidos.

Realizaram-se estudos de análise de zircônio e háfnio por fluorescência de raios-X. Utilizou-se a técnica de preparação de amostras em camada delgada, pela deposição do precipitado em papel de filtro. Usaram-se como linhas analíticas K_{α} para zircônio e L_{β_1} para háfnio.

Para análise de zircônio e háfnio, um na presença do outro, realizaram-se estudos sobre o comportamento da relação das intensidades fluorescentes com a correspondente relação mássica.

Estudou-se a determinação de háfnio em concentrações mássicas de 2 a 95%, em amostras contendo zircônio e háfnio, sem separação prévia.

Para teores de háfnio abaixo de 2% padronizou-se um método de enriquecimento e determinação. Usando esta técnica, determinou-se até 1000ppm de háfnio.

ANALYTICAL CONTROL OF ZIRCONIUM AND HAFNIUM SEPARATION PROCESS

CHIEKO IHA

ABSTRACT

A study on analytical control of Zr and Hf separation process is described.

The determination of thiocyanate ion in chloride medium by precipitation as cuprous thiocyanate, and determination of Zr and Hf by precipitation as mandalates and ignition to oxide were standardized.

The analysis of Zr and Hf by X-ray fluorescence method were studied. The thin film technique for sample preparation was used by deposition of precipitate on the filtre paper. The K_{α} line of Zr and L_{β_1} line of Hf were used for analysis.

The behavior of fluorescence intensity ratio to the correspondent mass ratios of Zr and Hf were studied.

The direct determination of Hf in concentration between 2 to 95% in the samples without any separation was studied.

For Hf concentration lower than 2%, a method for its enrichment and determination was standardized. Using this technique the Hf concentration up to 1000ppm has been determined.

OBJETIVO

Este trabalho tem por objetivo desenvolver métodos de controle analítico dos processos de separação de zircônio e háfnio.

Os métodos propostos visam uma aplicação rotineira no processo de separação de zircônio e háfnio na futura instalação da usina em escala piloto do Centro de Engenharia Química do IPEN.

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

I.1. IMPORTÂNCIA DE ZIRCÔNIO E HÁFNIO

As ligas de zircônio se destacam como material de revestimento de combustíveis nucleares, dada a sua resistência à corrosão a temperaturas elevadas, assim como boa resistência mecânica e principalmente por apresentar baixa seção de choque de captura de nêutrons térmicos (0,18 barns). As ligas de zircônio são também utilizadas em outras partes do interior do reator, tais como: suporte de elementos combustíveis, tubos de pressão e suportes do núcleo do reator. Apesar do alto custo inicial do zircônio (quatro vezes o custo do aço inoxidável e duas vezes o das ligas de níquel) as qualidades superiores inerentes ao zircônio compensam este custo.

O háfnio é um excelente material para controle de criticalidade dos reatores nucleares por possuir al

ta secção de choque de captura para nêutrons térmicos (115 barns) e sendo químicamente semelhante ao zircônio, possui todas as boas características de resistência mecânica e à corrosão.

1.2. HISTÓRICO

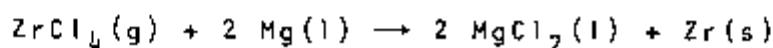
o zircônio foi descoberto em 1789 por KLAPROTH, que isolou dióxido de zircônio a partir do minério zircão⁽¹²⁾.

Em 1824, BERZELIUS obteve um metal impuro reduzindo o fluorzirconato de potássio com sódio⁽¹²⁾.

HEVESY e COSTER, em 1922, realizando trabalhos de investigação de zircão por espectroscopia de raios-X, descobriram a existência de linhas de raios-X características do elemento de número atômico 72. Em 1923 eles anunciaram a descoberta do elemento 72 que foi chamado háfnio⁽²⁶⁾.

O zircônio compacto e de alta pureza foi obtido somente em 1925 por VAN de ARKEL e DE BOER, pelo método da dissociação térmica de $ZrCl_4$ ⁽²³⁾.

Em 1946 KROLL desenvolveu um processo que foi industrializado. No processo KROLL⁽¹³⁾ o vapor de $ZrCl_4$ reage exotermicamente com magnésio fundido em atmosfera de hélio ou argônio puro.



$$\Delta H_{1150^\circ K} = -78,6 \text{ Kcal}$$

Em 1965 KROLL⁽⁵¹⁾ apresentou uma revisão sobre os métodos de produção de zircônio.

1.3. OCORRÊNCIAS E MINERAIS

O zircônio encontra-se largamente distribuído na crosta terrestre. Estimado em 0,02%, é mais abundante do que o cobre, chumbo, estanho, zinco e níquel; portanto o zircônio não pode ser considerado um elemento raro⁽³³⁾.

A fonte comercial de zircônio e de seus compostos são os minerais zircão e baddeleyita. Zircão, o mais abundante dos minerais de zircônio é um ortossilicato ($ZrSiO_4$), contendo cerca de 67,2% de ZrO_2 e 32,8% de SiO_4 ⁽²⁶⁾. A baddeleyita é constituída quase que totalmente de óxido de zircônio (ZrO_2)⁽²⁶⁾.

O zircônio também é encontrado como constituinte menor em vários outros minerais; frequentemente associado ao titânio, nióbio, tântalo e Terras Raras.

Os minerais de zircônio normalmente contêm háfnio na razão atômica de Hf : Zr de aproximadamente 0,02; são poucos os minerais mais ricos em háfnio⁽²⁶⁾, assim como a alvita (Hf : Zr = 0,54) e a thortveitita (Hf : Zr = 1,8).

Os principais depósitos dos minerais de zircônio se encontram no Brasil, Austrália e Estados Unidos, embora depósitos significantes ocorram na Índia, Malásia e

União Soviética⁽¹³⁾.

No Brasil o minério de zircônio, caldasito (óxido e silicato de zircônio), é encontrado na região de Poços de Caldas. Depósitos importantes de zircão estão nas praias da Bahia, Espírito Santo e Rio de Janeiro, associados às areias monazíticas⁽¹⁾.

[.4. USOS DE ZIRCÔNIO E HÁFNIO

O zircônio e seus compostos têm aplicações na metalurgia de metais ferrosos e não ferrosos, construção de equipamentos para indústria química, manufatura de cerâmica, refratários e esmaltação etc.^(84,96).

Embora as propriedades do háfnio e seus compostos não terem sido estudados suficientemente, é esperado, por analogia com o zircônio, que possa ter uma larga aplicação em muitos campos da tecnologia moderna, como na engenharia elétrica, metalurgia, engenharia de rádio, indústrias ópticas etc.^(84,96). Porém, devido ao alto custo do zircônio e do háfnio, a aplicação nessas áreas é restrita. Com o crescimento da produção dos metais (Zr e Hf) e seus produtos e com a diminuição dos custos, eles poderão no futuro, ter maior aplicação.

Atualmente, o uso mais importante de zircônio e háfnio está na área nuclear. As ligas de zircônio usadas como material estrutural de reatores nucleares contêm

estanho (1,4 - 1,6%), ferro (0,1 - 0,15%), crômio (0,08 - 0,12%) e níquel (0,04 - 0,06%) e são chamadas de "Zircalloys" ^(3,55,60).

O zircônio é usado também em combustíveis de urânio formando liga; a adição de zircônio melhora as propriedades mecânicas e resistência à corrosão do urânio ⁽⁹⁶⁾.

O háfnio é um material importante para barras de controle dos reatores nucleares; é usado como metal, dióxido (HfO_2) ou boreto (HfB_2) ⁽⁹⁶⁾.

O uso de zircônio e háfnio na área nuclear tem como consequência o grande volume de pesquisas relacionadas com purificação ^(70,96), redução ^(60,84), propriedades físico-químicas ⁽⁵⁵⁾ e formação de ligas ^(2,55,69,84) destes elementos. A produção industrial foi desenvolvida ^(81,84), sendo quase totalmente utilizada para fins nucleares ⁽⁴⁾.

O fato da secção de choque do zircônio natural ser aumentada devido a presença de háfnio (2%), estimulou o interesse para o estudo dos métodos de separação. O teor de háfnio permissível para o zircônio de grau nuclear é de até 100 ppm ⁽³⁾.

I.5. SEPARAÇÃO DE ZIRCÔNIO E HÁFNIO

A semelhança das propriedades químicas de zircônio e háfnio torna a separação uma tarefa difícil.

Com a crescente demanda de zircônio na

área nuclear, foram desenvolvidos vários métodos de separação, tais como: cristalização fracionada^(70, 74, 84), precipitação fracionada^(74, 84), destilação fracionada^(70, 86), troca iônica^(45, 56, 70), adsorção^(21, 29, 70, 88), descloração⁽⁵⁵⁾, redução de cloretos⁽⁶⁷⁾ e extração por solventes^(33, 44, 46, 52, 70).

Os métodos de cristalização fracionada são baseados nas pequenas diferenças de solubilidade dos compostos individuais de zircônio e háfnio. Para isso, oxicloretos, oxibrometos, citratos, sulfatos, ferrocianatos e fluoretos duplos alcalinos podem ser utilizados. A eficiência de separação por cristalização fracionada é baixa⁽⁸⁸⁾.

A separação de zircônio e háfnio por precipitação fracionada utiliza as diferenças de solubilidade dos compostos e também as diferenças de estabilidade dos complexos.

Os vários trabalhos publicados utilizam ácidos orgânicos, tais como: ácido benzóico, tartárico, salicílico, mandêlico e seus derivados. Utilizam-se também compostos inorgânicos como: ácido fosfórico, hexacianoferrato de sódio, peróxido de hidrogênio, amônia, etc. Estudos realizados indicam que estes métodos são demorados, de baixa eficiência e anti-econômicos, porém são utilizados em escala de laboratório⁽⁸⁸⁾.

Zircônio e háfnio formam tetracloretos voláteis. A pequena diferença no ponto de ebulição desses compostos permitem a separação por destilação fracionada. Os vários métodos utilizam diferentes meios e condições adequar-

das de pressão. A eficiência é baixa⁽⁸⁸⁾.

Os cálculos termodinâmicos mostraram que a conversão de tetracloreto de zircônio em dióxido é possível, mas o processo análogo para o tetracloreto de háfnio é muito mais difícil. Por isso foi proposto o método da descloração seletiva de tetracloreto de zircônio⁽⁸⁹⁾. Mas o zircônio resultante é impuro e a eficiência é baixa⁽⁸⁸⁾.

O tetracloreto de zircônio é mais facilmente reduzido do que o tetracloreto de háfnio e nisso se baseia o método de separação por redução seletiva⁽⁶⁷⁾.

Uma boa separação pode ser obtida pela redução com alumínio⁽⁸⁸⁾ ou magnésio em zinco.

Um método de separação foi desenvolvido baseado na reação de vapores de tetracloreto de zircônio e háfnio com cloretos de metais alcalinos sólidos.

O háfnio tende a permanecer na fase condensada e o zircônio na fase de vapor⁽³⁴⁾.

A diferença de estabilidade dos complexos de zircônio e correspondentes complexos de háfnio em ácido sulfúrico tem sido usado com sucesso na separação dos dois elementos em resinas catiônicas.

Em concentrações convenientes de ácido fluorídrico, formam complexos aniônicos de zircônio e háfnio com diferentes estabilidades⁽⁸⁸⁾. Essa propriedade é aprovei

tada nos métodos de separação com resinas aniônicas⁽⁵⁶⁾. A técnica de troca iônica é muito útil nas separações analíticas de zircônio e háfnio⁽²⁸⁾.

Dois métodos de separação por cromatografia de partição foram desenvolvidos: o da coluna de celulose⁽²⁹⁾ e de sílica gel⁽⁷⁰⁾. Em ambas as colunas, o háfnio é preferencialmente retido na coluna.

Recentemente usou-se a técnica de cromatografia gasosa sobre sílica-gel com tetracloreto de zircônio e háfnio⁽⁴⁰⁾.

A técnica de cromatografia não é conveniente como método industrial, mas muito usado em escala de laboratório e determinações analíticas⁽²⁹⁾.

Industrialmente o método de separação por extração com solventes se destaca na tecnologia moderna. Várias versões deste método tem sido propostas: extrações com compostos organofosfóricos⁽⁵⁸⁾, cetonas⁽⁴⁶⁾ e aminas⁽⁵²⁾.

Os métodos mais usados na indústria são aqueles baseados na extração por reagentes orgânicos neutros, com formação dos correspondentes solvatos.

O metil isobutil cetona previamente saturado com ácido tiocianico (HSCN) é usado industrialmente como agente extrator para soluções de oxicloretos de zircônio e háfnio contendo tiocianato de amônio (NH_4SCN). O háfnio é extraído preferencialmente⁽³³⁾.

O fosfato de tri-n-butila extrai zircônio e háfnio de soluções aquosas contendo nitratos desses elementos, sendo o zircônio extraído de preferência⁽⁵⁸⁾. A extração não só purifica o zircônio do háfnio, como também pode separá-lo de outras impurezas⁽²⁶⁾.

No Centro de Engenharia de Química do IPEN (CEQ/ADMIN)⁽⁸⁰⁾ obteve-se zircônio nuclearmente puro, utilizando o sistema TBP - HNO_3 e estudou-se a extração de tiocianatos de zircônio e háfnio pelo solvente hexona - HSCN⁽⁶⁸⁾.

Este trabalho tem a finalidade de padronizar métodos de controle analítico dos processos de separação de zircônio e háfnio.

CAPÍTULO II

PROPRIEDADES DE Zr, Hf E SEUS COMPOSTOS

II.1. PROPRIEDADES FÍSICAS

A massa atômica do zircônio é 91,22 e do háfnio é 178,49, com referência ao isótopo 12 do carbono, e seus números atômicos são 40 e 72, respectivamente.

Existem na natureza cinco isótopos estáveis de zircônio e seis de háfnio, que estão apresentados na Tabela II.1.

Zircônio e háfnio são metais de cor cinza prateado com aparência de aço.

Os metais de alta pureza são maleáveis, mesmo a baixas temperaturas, como por exemplo a temperatura de nitrogênio líquido⁽¹³⁾.

A presença de nitrogênio, carbono, titâ-

TABELA 11.1⁽¹³⁾ISÓTOPOS ESTÁVEIS DE ZIRCÔNIO E HÁFNIO⁽¹⁾

ISÓTOPO	ABUNDÂNCIA NATURAL (%)	MASSA ATÔMICA	SECÇÃO DE CHOQUE DE CAPTURA (b)
⁹⁰ Zr	51,46	89,9904	0,1
⁹¹ Zr	11,23	90,9053	1,0
⁹² Zr	17,11	91,9046	0,2
⁹⁴ Zr	17,40	93,9061	0,1
⁹⁶ Zr	2,80	95,9082	0,1
¹⁷⁴ Hf	0,18	173,9403	400
¹⁷⁶ Hf	5,20	175,9435	<30
¹⁷⁷ Hf	18,50	176,9435	370
¹⁷⁸ Hf	27,15	177,9439	80
¹⁷⁹ Hf	13,75	178,9460	0,2
¹⁸⁰ Hf	35,24	179,9468	10

nio, oxigênio, alumínio e hidrogênio afeta as propriedades dos metais (Zr e Hf). O teor destes elementos depende do método de produção de zircônio e háfnio.

Os teores de nitrogênio superiores a 0,04% ou de 0,1 a 4% de titânio, tornam o metal quebradiço⁽⁵⁵⁾.

A quantidade máxima de carbono, deve ser de 0,04%. A presença deste elemento em quantidades acima deste limite implica na perda da resistência à corrosão dos metais (Zr e Hf). O mesmo acontece com a presença de hidrogênio, oxigênio e alumínio superiores a 0,1%, 0,05% e 0,01% respectivamente⁽⁵⁵⁾.

Zircônio e háfnio metálicos apresentam alotropia; em baixas temperaturas, a forma α (hexagonal) e em altas temperaturas, a forma β (cúbica), mas as temperaturas de transição são diferentes.

Os valores das principais propriedades físicas dos dois metais estão na Tabela 11.2.

11.2. TOXICIDADE

As pesquisas sobre a toxicidade de zircônio e seus compostos são poucas, mas indicam que ela é baixa⁽¹²⁾.

O zircônio e seus compostos podem ser classificados com o ferro e alumínio, quanto à toxicidade⁽⁷⁶⁾.

TABELA 11.2 ^(13,55,84)

PROPRIEDADES FÍSICAS DE ZIRCÔNIO E HÁFNIO METÁLICOS

PROPRIEDADES	ZIRCÔNIO	HÁFNIO
Nº atômico	40	72
Massa atômica	91,22	178,49
Raio atômico (Å)	1,45	1,44
Raio iônico (Å)	0,74 (Zr ⁴⁺)	0,75 (Hf ⁴⁺)
Ponto de fusão (°C)	2.128 ± 15	2.150
Ponto de ebulição (°C)	3.578	5.400
Densidade (g/cm ³)	6,49	13,01 - 13,09
Estrutura cristalina:		
fase α (hexagonal)		
a ₀ (Å)	3,232	3,188
c ₀ (Å)	5,147	5,042
c ₀ /a ₀	1,593	1,5815
fase β (cúbico de corpo cen- trado):		
a ₀ (Å)	3,61	3,50
Temperatura de transição da forma α-β (°C)	862	1.750
Resistividade elétrica a 20 °C (micro ohm/cm)	40,0	35,1
Calor específico (cal/g °C)	0,0692	0,0351

Os compostos insolúveis tal como zircônia (ZrO_2) passam através do tubo digestivo sem absorção ou troca química. A injeção intravenosa de citrato de zircônio solúvel em ratos possui uma DL_{50} de 171 mg de zircônio por quilograma de peso do animal⁽⁷⁶⁾.

BLUMENTAL⁽¹²⁾ fornece uma discussão sobre os efeitos físicos e biológicos dos compostos de zircônio e apresenta uma revisão bibliográfica.

11.3. PROPRIEDADES QUÍMICAS

11.3.1. INTRODUÇÃO

Zircônio e háfnio são elementos do subgrupo IV B do sistema periódico. Devido ao efeito da contração lantanídica, tanto os raios atômicos de zircônio e háfnio (1,45 e 1,44 Å, respectivamente), como os raios iônicos de Zr^{4+} e Hf^{4+} (0,74 e 0,75 Å, respectivamente) são praticamente idênticos. Sendo assim, os comportamentos químicos são de extrema semelhança⁽²⁰⁾.

As valências do zircônio e háfnio podem ser 2, 3 ou 4 e a estabilidade de seus compostos aumentam com as valências. Os compostos bivalentes e trivalentes só existem em estado sólido e possuem alto poder redutor.

Em soluções aquosas, o estado de oxidação característico é +4.

11.3.2. ZIRCÔNIO E HÁFNIO METÁLICOS

A reatividade do zircônio (ou háfnio) me-
tálico depende muito do estado de agregação. O metal exposto
ao ar, na forma de pó, poderá inflamar dependendo da tempera-
tura. Porém, no estado compacto é estável ao ar, devido a
formação de uma fina camada de óxido na superfície do metal
que serve como proteção. A alta resistência à corrosão tam-
bém pode ser atribuída a esta camada protetora.

Em altas temperaturas (acima de 500 °C)
o zircônio torna-se reativo, combina-se com o oxigênio, ni-
trogênio e carbono formando o dióxido (ZrO_2), o nitreto
(ZrN), e o carbeto (ZrC), respectivamente ⁽⁷⁴⁾.

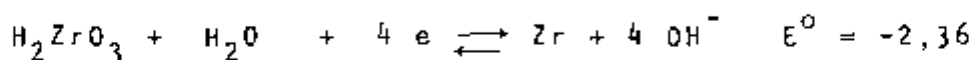
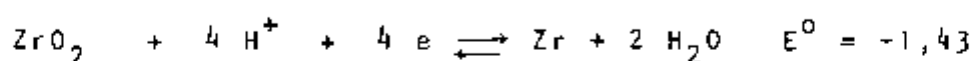
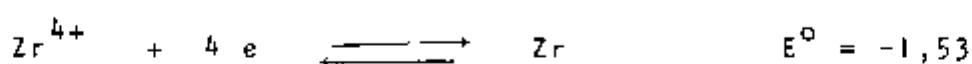
Zircônio e háfnio absorvem hidrogênio re-
versivelmente resultando-se numa solução sólida de hidrogê-
nio no metal e hidretos metálicos (M_4H , M_2H , MH e MH_2 ; $M = Zr$
ou Hf). A composição da mistura depende da temperatura e pres-
são do hidrogênio ⁽¹³⁾.

A 100°C os metais resistem ao ácido clo-
rídrico, ácido nítrico e ácido sulfúrico em concentrações de
até 50%. São resistentes à água régia à temperatura ambien-
te, dissolvem-se em ácidos fluorídrico e sulfúrico concentra-
dos à temperatura de 100°C e são insolúveis em soluções alcali-
nas ⁽⁸⁾.

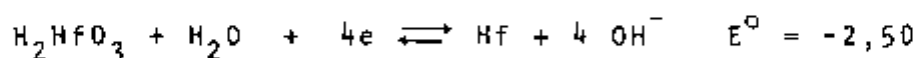
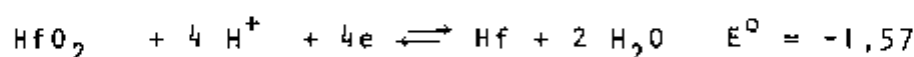
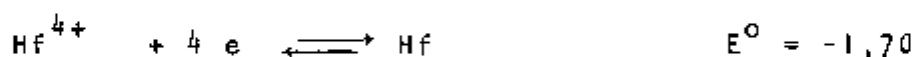
BLUMENTAL ⁽¹²⁾ apresenta vários agentes
químicos que não afetam zircônio e háfnio metálicos.

Zircônio e háfnio são elementos altamente eletropositivos, comparáveis ao alumínio. Em soluções aquosas não podem ser utilizados como eletrodos reversíveis ou eletrodepositados.

Os potenciais padrões para o zircônio são os seguintes⁽⁷⁶⁾:



Os correspondentes valores para o háfnio são⁽⁷⁶⁾:



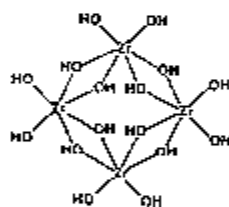
Pelos dados acima, o háfnio é levemente mais eletropositivo que o zircônio e o óxido de háfnio é também mais básico que o do zircônio⁽⁷⁶⁾. A diferença desses potenciais é utilizada no processo de separação de Zr e Hf por redução seletiva.

II.3.3. QUÍMICA EM SOLUÇÃO AQUOSA

Em soluções aquosas, zircônio (háfnio) apresenta um equilíbrio complexo de várias espécies iônicas, tais como: $[\text{ZrO}]^{2+}$, $[\text{ZrOH}]^{3+}$, $[\text{ZrO}(\text{OH})]^+$, $[\text{Zr}(\text{OH})_3]^+$,

$[Zr_2O_3]^{2+}$, $[Zr_4(OH)_8]^{4+}$ e oxopolímeros^(95, 98). A predominância das espécies depende do pH da solução, da temperatura, da concentração do metal e do ânion presente.

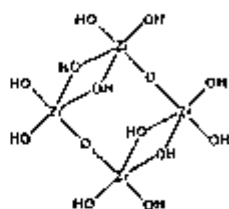
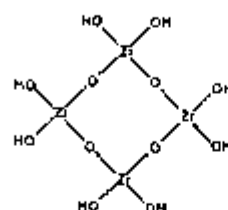
O sulfato, nitrato, perclorato e haletos *oxigênio* de zircônio dissolvidos em água formam soluções fortemente ácidas. Em pH acima de 2, hidrolizam-se formando polímeros. Em meio alcalino, zircônio e háfnio precipitam na forma de hidróxidos. Não há uma forma estável e definida que corresponda à fórmula $M(OH)_4$ ($M = Hf$ ou Zr); na realidade, os hidróxidos são óxidos hidratados $MO_2 \cdot xH_2O$. A fórmula estrutural provável para o hidróxido de zircônio logo após a preparação é a seguinte⁽⁹⁵⁾:

(forma α)

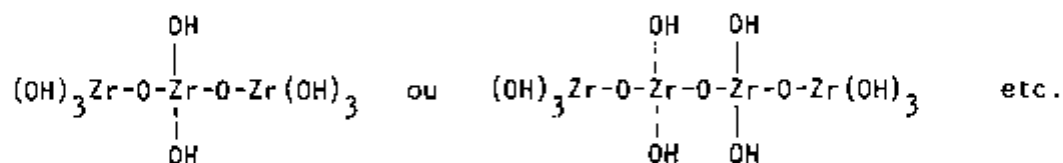
Algumas dessas moléculas tetramétricas podem ser ligadas por pontes de oxigênio ou de $-SO_4^-$, $-C_2O_4^-$, $-F^-$ etc. Podem adsorver íons ou combinar quimicamente; ou então quebrar formando trímeros, dímeros ou monômeros⁽⁹⁵⁾.

O anel tetramembrado do zircônio é característico de vários compostos hidrolizados de zircônio, tais como: cloretos e brometos de zirconilas, vários oxalato-compostos, compostos carbonatados, fluor-compostos, sulfato-compostos etc.

Baseado em estudos sobre oxalato-compos-
tos hidrolizados, sugeriu-se que o anel tetramembrado pode
existir também nas formas β e γ (95):

(forma β)(forma γ)

O hidróxido de zircônio pode também for-
mar cadeias longas:

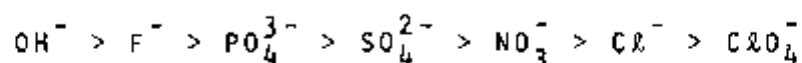


Em soluções ácidas, o zircônio e háfnio precipitam sais insolúveis pela adição de fosfatos, arsenatos, selenatos e iodatos. Na presença de fluoreto ou oxalato não ocorrem estas precipitações.

Zircônio e háfnio precipitam com vários ácidos orgânicos tais como: ácidos mandêlico, fenilarsônico, benzóico, ftálico, benzenossulfônico etc. Alguns destes são úteis em determinações analíticas.

II.3.4. ÍONS COMPLEXOS

Zircônio e háfnio formam um grande número de íons complexos. De acordo com a tendência de formar íons complexos com os metais (Zr e Hf), alguns ligantes inorgânicos podem ser classificados na seguinte ordem⁽²⁶⁾:



O zircônio forma com o fluoreto (F^-), o hexafluorzirconato (IV), que é um dos íons complexos mais estáveis. Devido a estabilidade desse íon, o ácido fluorídrico é um bom solvente para zircônio metálico e para compostos de zircônio insolúveis em outros reagentes.

Os íons tartarato e citrato formam íons complexos que são estáveis mesmo em soluções básicas, e conseqüentemente o hidróxido de zircônio não precipita na presença daqueles íons.

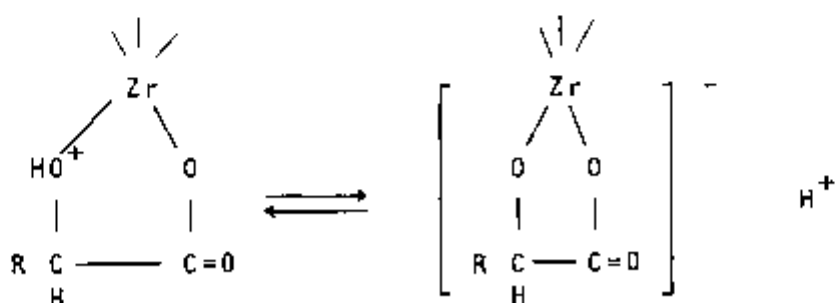
O íon trioxalatozirconato (IV), $[\text{Zr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{2-}$ é estável somente em soluções ácidas. Pela adição de uma base, o complexo é destruído e o hidróxido de zircônio precipita.

O ácido sulfúrico complexa com zircônio formando os íons tetrassulfatozirconato (IV), $[\text{Zr}(\text{SO}_4)_4]^{4-}$ ou oxidissulfatozirconato (IV), $[\text{ZrO}(\text{SO}_4)_2]^{2-}$. Esses íons não são muito estáveis e só se formam em altas concentrações de ácido sulfúrico⁽²⁶⁾.

O íon hexaclorozirconato, $[\text{ZrCl}_6]^{2-}$ é

um dos íons complexos menos estáveis, que se forma somente em ácido clorídrico concentrado. O Na_2ZrCl_6 só existe em estado sólido⁽¹³⁾.

O zircônio forma complexos quelatos estáveis com vários compostos orgânicos. Por exemplo, os ácidos alfa hidroxicarboxílicos formam anéis com átomo de zircônio e resulta numa ionização do hidrogênio da hidroxila:⁽¹²⁾



Os compostos formados com acetilacetona, EDTA, TTA, ácido salicílico, ácido mandêlico, cupferron e 8-hidroxiquinoleína são exemplos típicos de quelatos.

11.3.5. COMPOSTOS

Dióxidos

O dióxido de zircônio é um sólido branco, cristalino, altamente refratário, com ponto de fusão de 2700 °C. Ocorre na natureza no mineral baddeleyita.

Dependendo da pureza requerida, o dióxido de zircônio pode ser preparado por diferentes métodos. Industrialmente pode ser preparado pela decomposição do zircão,

pela queima com o carbono a 1400°C em um forno elétrico ou por calcinação do sulfato de zircônio, $\text{Zr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ⁽⁹⁶⁾.

O hidróxido de zircônio é convertido a dióxido por calcinação a $1000-1200^{\circ}\text{C}$. O dióxido de zircônio é utilizado na determinação gravimétrica de zircônio.

O dióxido de háfnio é semelhante ao dióxido de zircônio, sendo que o ponto de fusão é de 2900°C . É preparado por calcinação de hidróxido ou sais de háfnio, tais como: oxiclreto, nitrato ou sulfato ⁽²⁶⁾.

Hidróxidos

O hidróxido de zircônio, precipitado a partir de soluções quentes pela adição de amônia ou uma base, apresenta-se gelatinoso ⁽²⁶⁾. A precipitação é inibida na presença de complexantes como o tartarato ou citrato.

O hidróxido de háfnio é análogo ao do zircônio, nas propriedades e na preparação.

Fosfatos

Zircônio e háfnio formam fosfatos dissubstituídos, $\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ e $\text{Hf}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Devido a baixa solubilidade dos fosfatos, é possível precipitá-los em soluções de ácidos fortes e então separar o zircônio e háfnio de vários outros elementos.

A calcinação dos fosfatos de zircônio e háfnio resultam em pirofosfatos, MP_2O_7 , que são convenientes para determinação gravimétrica⁽²⁶⁾.

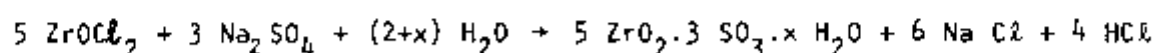
Zirconatos

A maioria dos zirconatos e hafnatos são insolúveis em água⁽³⁶⁾.

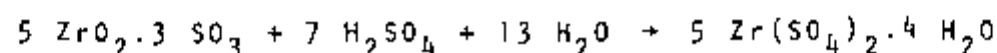
Os zirconatos de sódio e potássio, bem como os correspondentes hafnatos são produzidos pela fusão de ZrO_2 (HfO_2) com hidróxidos alcalinos, carbonato de sódio ou carbonato de potássio. Os zirconatos de cálcio e magnésio ($CaZrO_3$ e $MgZrO_3$) são obtidos por aquecimento de uma mistura de ZrO_2 com CaO ou MgO em pó, a $1400 - 1600^\circ C$ ⁽³⁶⁾.

Sulfatos e Sulfatos Básicos

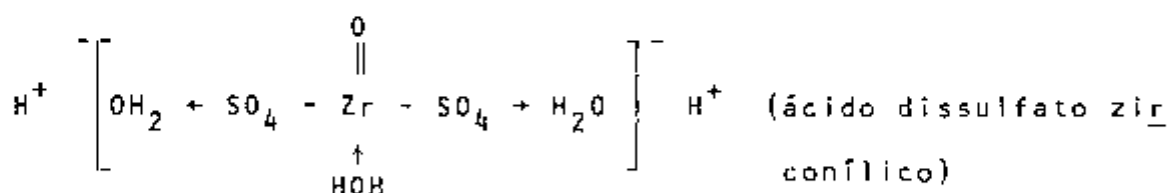
Os sulfatos básicos são precipitados lentamente pela adição de sulfato de sódio em soluções quentes de cloreto de zirconila. A composição do sulfato básico de zircônio depende das condições de preparação.



Adicionando-se ácido sulfúrico, o sulfato básico pode ser convertido ao sulfato de zircônio hidratado, de acordo com a seguinte reação:



Na eletrólise da solução de sulfato de zircônio, o zircônio migra em direção ao anodo. Baseando-se nesta observação, concluiu-se que o sulfato de zircônio forma um ânion. O comportamento deste sulfato é explicado pela seguinte fórmula estrutural:⁽¹¹⁾



Os estudos quantitativos de complexação de íons M^{4+} ($M = \text{Zr}$ ou Hf) com íons sulfato, feitos pela técnica de troca iônica, mostraram que o zircônio é mais fortemente complexado do que o háfnio⁽⁷⁷⁾.

O comportamento químico dos sulfatos de zircônio e háfnio é complexo e requer um estudo cuidadoso de suas estruturas.

Quanto
Haletos

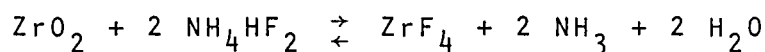
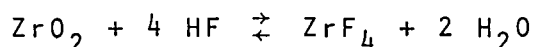
O tetracloreto de zircônio (ZrCl_4) é obtido pela cloração da mistura de zircão (ZrSiO_4) com o carbono, cloração do carbeto ^{one} de zircônio (ZrC) ou pela cloração direta do dióxido de zircônio (ZrO_2) com o carbono.

O ZrCl_4 reage violentamente com a água formando o oxicloreto de zircônio (ZrOCl_2); reage com metais alcalinos e alcalinos terrosos a 800°C reduzindo-se ao zircônio metálico⁽²⁶⁾.

O tetracloreto de háfnio (HfCl_4) é obtido por aquecimento de carbeto de háfnio em vapores de cloro a 250°C ⁽⁹⁶⁾.

O tetraiodeto de zircônio é produzido pela reação de carbeto de zircônio com iodeto à temperatura de 1000°C e é utilizado na preparação de zircônio metálico de alta pureza pelo método da dissociação térmica ⁽⁹⁶⁾.

O fluoreto de zircônio (ZrF_4) é formado pela reação entre o ácido fluorídrico gasoso e o dióxido de zircônio à temperatura de 500 a 600°C , ou pelo aquecimento do ZrO_2 com o fluoreto ácido de amônio ⁽⁹⁶⁾:



Nitratos

O tetranitrato de zircônio hidratado ($\text{Zr}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) é obtido em soluções fortes de ácido nítrico à temperatura abaixo de 15°C . Compostos químicos de háfnio também são obtidos nas mesmas condições ^(12,70).

A reação de pentóxido de dinitrogênio com ZrCl_4 à temperatura de 30°C produz o tetranitrato de zircônio anidro. Inicialmente o produto tem a seguinte composição: $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4 \cdot 0,4\text{N}_2\text{O}_5 \cdot 0,6\text{N}_2\text{O}_4$. Os óxidos de nitrogênio podem ser removidos aquecendo-se a 100°C e a pressão de $0,01$ mm Hg, durante quatro horas. ⁽³²⁾

O correspondente composto de háfnio é preparado pela reação de N_2O_5 com nitrato de háfnio hidratado. Geralmente o produto tem a seguinte composição: $Hf(NO_3)_4 \cdot N_2O_5^{(32)}$.

CAPÍTULO III

QUÍMICA ANALÍTICA DE ZIRCONIO E HÁFNIO

III.1. MÉTODOS DE SEPARAÇÃO ANALÍTICA

Zircônio e háfnio podem ser facilmente separados de outros elementos através de vários métodos existentes. Os métodos citados a seguir isolam quantitativamente o zircônio e háfnio.

III.1.1. PRECIPITAÇÃO

São inúmeros os ácidos orgânicos convenientes para a precipitação quantitativa de zircônio e háfnio, tais como: ácidos mandélico e seus derivados, benzóico, m-nitrobenzóico, fumárico, ftálico, m-cresoxiacético, benzílico, salicílico, fenoxiacético e difênico^(64,76). Dentre eles, o ácido mandélico e o correspondente bromo derivado são os mais seletivos na separação de zircônio. Estes reagentes são utilizados para a separação de zircônio antes da sua determinação gravimétrica, volumétrica ou absorciométrica.

A precipitação com o ácido p-dimetilaminofenilazobenzenoarsônico é um método muito sensível que permite separar o zircônio em quantidade da ordem de microgramas⁽³⁸⁾.

O método da precipitação de zircônio como fluorzirconato de bário é aplicado em soluções onde o zircônio se encontra no meio fluorídrico⁽⁶²⁾.

A separação de zircônio por precipitação como fosfato pode ser usada desde que a presença do fosfato não interfira na determinação final.

III.1.2. EXTRAÇÃO COM SOLVENTES

A técnica de extração com solventes é utilizada para separar zircônio em pequenas ou micro quantidades.

O tenoiltrifluoracetona (TTA) é um extractante altamente seletivo. A extração com volumes iguais de TTA e solução de HCl 6M contendo os metais, separa o zircônio (háfnio) de alumínio, ferro, tório, urânio e Terras Raras⁽⁶⁵⁾. A solução extractante é geralmente o TTA 0,5 M em xileno ou benzeno.

A solução de ácido di-n-butilfosfórico 0,06 M em di-n-butil éter é um extractante que separa o zircônio de vários metais. Neste método somente o índio e estanho são extraídos com o zircônio⁽⁷⁸⁾. Solução 1 M de ácido nítrico, clorídrico ou sulfúrico poderá constituir a fase aquosa contendo os metais.

O zircônio pode ser separado do nióbio e tântalo em soluções de HCl 10 M e H₂SO₄ 6 M, por extração com metilisobutilcetona (hexona)⁽⁶³⁾.

A solução de óxido de tri-n-octilfosfina (TOPD) 0,01 M em ciclo hexano, separa o zircônio do ferro, molibdênio, vanádio e tório⁽⁹⁴⁾.

III.1.3. TROCA IÔNICA

A separação de zircônio pela técnica de troca iônica pode ser feita por trocadores catiônicos ou aniônicos.

As resinas catiônicas do tipo Dowex-50 ou Amberlite IR-120, adsorvem fortemente os íons zirconilo. A percolação de uma solução de HCl 1 - 2 M contendo os metais, separa a maioria dos elementos^(7, 53, 83). O zircônio, tório e Terras Raras são retidos na coluna. O zircônio e Terras Raras podem ser removidos percolando-se HCl 4N através da coluna.

O zircônio forma complexos aniônicos, que podem ser utilizados para a separação com trocadores aniônicos.

O sulfato complexo de zircônio é adsorvido quantitativamente sobre a resina Amberlite IRA-400. O zircônio pode ser eluido com HCl 4N e separado de vários elementos, com exceção do vanádio, estanho, molibdênio, tungstênio e urânio⁽⁵⁰⁾.

O zircônio em solução de ácido ascórbico 2% (pH 4-4,5) é adsorvido sobre a resina Dowex 1 ou Dowex 2 e eluído, percolando-se HCl 1N. Por este método o zircônio é separado do ferro, alumínio, crômio, metais alcalinos e alcalinos terrosos. Porém, o urânio, tório, titânio, vanádio, molibdênio e tungstênio acompanham o zircônio⁽⁶⁴⁾.

III.2. DETERMINAÇÃO DE ZIRCÔNIO (HÁFNIO)

As propriedades químicas de zircônio e háfnio são semelhantes e conseqüentemente qualquer método químico de determinação de zircônio pode ser usado para o háfnio. Nos métodos convencionais de determinação (gravimetria, volumetria, espectrofotometria e fluorimetria), não há diferenciação significativa entre eles, portanto são determinados em conjunto.

III.2.1. GRAVIMETRIA^(15,26,64,70)

O método clássico consiste na precipitação de zircônio com hidróxido de amônio e calcinação para a forma de óxido, ZrO_2 . O ferro, titânio, crômio, alumínio, urânio, tório e Terras Raras interferem na determinação⁽²⁶⁾. Portanto, a seletividade é baixa. Porém, em soluções isentas de interferentes, este método é muito usado para a determinação de óxidos totais de zircônio e háfnio.

O fosfato de amônio, $(NH_4)_2HPO_4$, precipi

ta quantitativamente o zircônio em meio sulfúrico ou clorídrico 10%. O precipitado é calcinado a 1050°C para a forma de piro fosfato, ZrP_2O_7 ⁽¹⁶⁾. Neste método o Nb(IV), Sn(IV), Ta(V) e Ti^{4+} interferem. A presença de peróxido de hidrogênio evita a interferência do último⁽²⁶⁾.

Pela adição de ácido selênico em soluções de ácido clorídrico, 0,6M ou nítrico 0,4N contendo zircônio, este precipita na forma de selenato básico de zircônio⁽¹²⁾. Digerindo-se o precipitado a $80-100^{\circ}\text{C}$ em excesso de ácido selênico, durante vinte horas, obtém-se o selenato neutro $\text{Zr}(\text{SeO}_3)_2$, cristalino e estável⁽⁸⁹⁾.

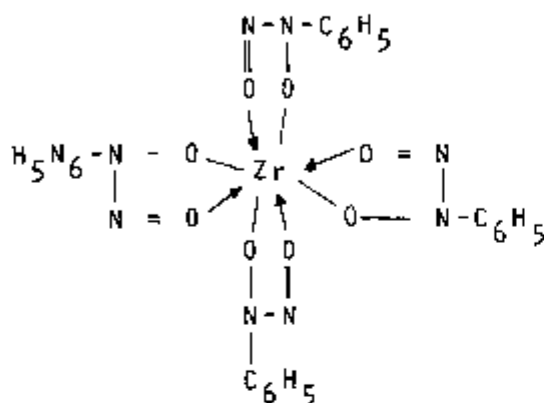
Geralmente para as determinações gravimétricas, faz-se a calcinação a 1.100°C e forma-se o óxido de zircônio. O Th(IV), Ti(IV), Ce(IV), Nb(V), Ta(V) e V(V) interferem na análise⁽⁸⁹⁾.

A precipitação de zircônio com ácido arsênico é realizada em soluções clorídricas 2N ou 3,75N. A precipitação é incompleta em meio sulfúrico. É necessário um aquecimento prévio do precipitado a baixas temperaturas para a remoção do ácido arsênico por sublimação. Posteriormente calcina-se a 1.100°C . O Ti(IV), Th(IV), Sn(IV), Bi(III), Nb(V), Ta(V) e W(V) interferem na determinação⁽¹⁶⁾.

O cupferron (n-nitrosifenilhidroxilamina) é um dos poucos reagentes, para o qual os ânions fluoreto, oxalato, citrato e tartarato não interferem na precipitação com o zircônio.

A precipitação é efetuada geralmente em meio sulfúrico ou clorídrico 3,6N ⁽²⁶⁾.

Quatro moléculas de cupferron forma com o zircônio um quelato de composição definida:

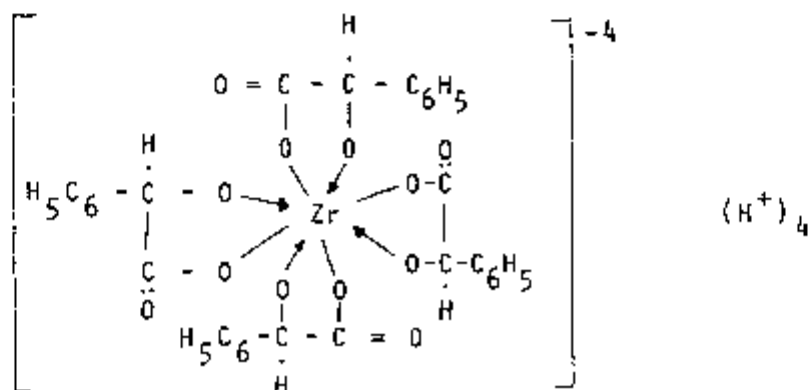


Mas o composto é instável e necessita de calcinação.

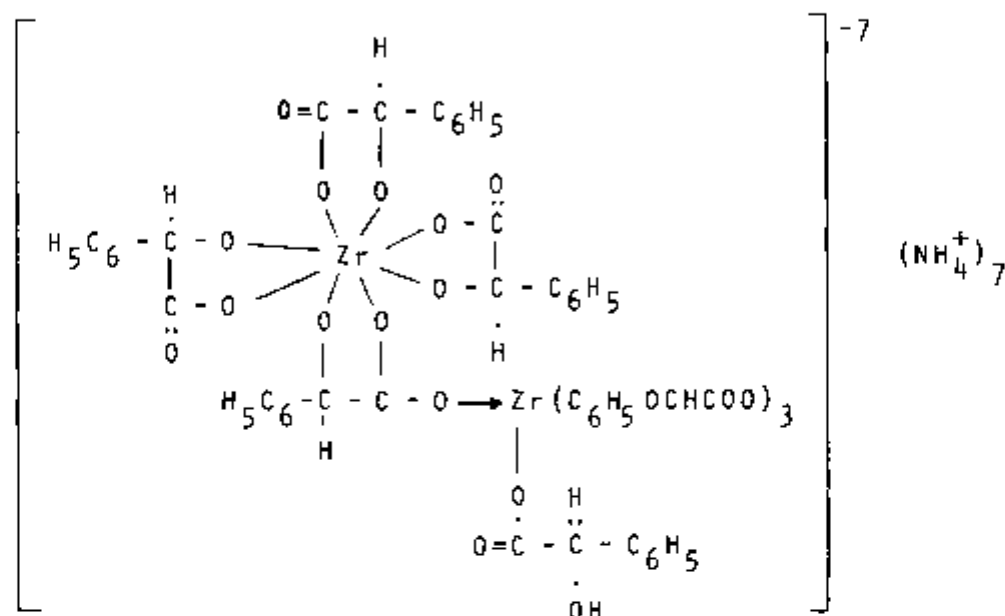
A precipitação com cupferron separa zircônio de urânio(VI), alumínio, crômio e metais alcalinos terrosos. Porém não separa do ferro, nióbio, tântalo, tungstênio, molibdênio e estanho ⁽²⁶⁾.

O ácido mandélico, $C_6H_5CHOHCOOH$, reage com zircônio para formar um precipitado floculoso branco, que se torna cristalino com o aquecimento ⁽²⁶⁾.

Quatro unidades de mandalato com o íon zircônio formam uma estrutura de quelato estável, $H_4Zr(O_2CCHOC_6H_5)_4$:



O mandalato de zircônio decompõe-se em NaOH resultando o hidróxido de zircônio. É solúvel em ácido clorídrico concentrado, ácido sulfúrico (1:1) e ácido oxálico. É também solúvel em hidróxido de amônio, com a formação de um dímero⁽¹²⁾:



O ácido mandélico separa o zircônio de: urânio, ferro, alumínio, crômio, tório, cério, estanho, bário, cálcio, cobre, bismuto, antimônio, cádmio, cobalto, magnésio, manganês, mercúrio, níquel e zinco.

A interferência de tungstênio, tântalo e nióbio na precipitação pode ser evitada com o uso de ácido tartárico ou cítrico como agente mascarante. A precipitação é lenta na presença desses ácidos acima de 10 g⁽²⁶⁾. Os ânions sulfato (>2N), oxalato e fluoreto interferem na precipitação do zircônio.

A precipitação com o mandalato determina quantidades de zircônio de 1 a 30 mg⁽⁶¹⁾ e é superior aos outros métodos gravimétricos.

Vários compostos derivados do ácido mandêlico, tais como o ácido p-bromomandêlico e o ácido p-cloro mandêlico são recomendados para a determinação de zircônio. O uso destes reagentes são convenientes, devido as massas moleculares serem elevadas e permitirem a determinação de quantidades de zircônio menores do que aquelas determinadas pelo ácido mandêlico.

O ácido naftilglicólico pode ser usado para a determinação de zircônio em meio clorídrico 0,5N ou sulfúrico 2,5N ⁽⁶⁴⁾.

O zircônio precipita quantitativamente pela adição de tartarazina em soluções de oxícloreto de zircônio, a temperatura de 80° C ⁽⁶⁴⁾. O bário, tório e mercúrio interferem na determinação e a presença de sulfato, tartarato e citrato impede a precipitação.

Os compostos formados com reagentes orgânicos, geralmente não possuem uma composição constante, devido a facilidade com que eles se hidrolizam. Mesmo em condições bem controladas é difícil obter compostos com a composição teórica. Por isso, na maioria das determinações gravimétricas os compostos são calcinados a óxidos.

III.2.2. VOLUMETRIA

Os métodos volumétricos de determinação de zircônio podem ser divididos de acordo com as reações envolvidas, assim como: precipitação, neutralização e complexação.

Um método de determinação volumétrica por precipitação consiste em adicionar um excesso de soluções padronizada de fosfato de potássio na solução análise. O fosfato remanescente é titulado com perclorato de bismuto, usando tiourêia como indicador⁽⁷⁶⁾.

O composto $2Zr(IO_3)_4 \cdot KIO_3 \cdot 8H_2O$, obtido da precipitação de zircônio com iodato de potássio em meio nítrico, pode ser dissolvido com solução ácida de iodeto de potássio. O iodeto liberado pode ser titulado com tiosulfato⁽¹⁶⁾. Cada mol do composto de zircônio libera 13,5 moles de I_2 .

O mandalato ou p-bromomandalato de zircônio pode ser tratado com excesso de sulfato cérico a quente e este, titulado com sulfato ferroso⁽⁷⁶⁾. O composto de mandalato também pode ser dissolvido com ácido sulfúrico 9N e a solução, titulado com EDTA⁽⁷⁶⁾.

A titulação de hidróxido de zircônio envolve uma reação de neutralização. Um excesso de fluoreto de sódio é adicionado ao hidróxido de zircônio. Cada molécula de hidróxido de zircônio reage com seis moléculas de fluoreto de sódio para formar o fluorzirconato de sódio e quatro moléculas de hidróxido de sódio. O hidróxido liberado é titulado com ácido clorídrico padronizado⁽⁷⁶⁾.

A adição de fluoreto de sódio é útil na determinação de acidez livre em soluções de zircônio.

O etilenodiamin tetraacético (EDTA) é utilizado para a determinação de zircônio por complexometria^(72, 73).

Em soluções ácidas, o zircônio forma um complexo estável 1:1 com EDTA.

O zircônio pode ser titulado diretamente com EDTA, em pH 1,3 a 1,5 usando alizarol, cianone RC, ericromone cianone RC ou cromoazurol S como indicador⁽³⁶⁾. A titulação é demorada, devido a formação de complexo ser muito lenta a temperatura ambiente.

Na titulação direta o alumínio, bismuto, cobre, ferro, antimônio, estanho, titânio, tório, molibdato, tungstato, fluoreto e sulfato interferem.

O método indireto consiste em adicionar um excesso de EDTA e aquecer, se necessário. O EDTA restante é titulado com cloreto férrico, usando salicilato de sódio como indicador ou pode ser titulado com nitrato de bismuto e tíouréia como indicador⁽³⁶⁾.

Na titulação indireta o ferro, mercúrio, níquel, estanho, arsenato, molibdato e fluoreto interferem.

Os reagentes recomendados para a titulação amperométrica são: cupferron⁽²⁷⁾, fluoreto⁽⁸⁶⁾ e 1-nitroso-2-naftol⁽⁹²⁾.

O uso do cupferron é mais adequado para este método, devido a formação de precipitado com a composição definida. A presença de fosfato ou fluoreto não interfere na precipitação. O zircônio em solução de H_2SO_4 2M é titulado com solução de cupferron 5% (massa/volume) e a corrente de difusão é medida a 0,84 V em relação ao eletrodo de ca

lomelano saturado. O estanho(V), ferro(III), titânio(IV) e vanádio(V) interferem na titulação, assim como o ânion tiocianato.

O método do fluoreto baseia-se na formação do complexo fluorzirconato. A titulação é realizada em pH 2,2 e usa fluoreto de sódio como titulante. O ponto final é detectado pela presença de Fe^{3+} , como indicador.

A titulação com o 1-nitroso-2-naftol é realizada em soluções tamponadas de acetato. O ferro, cobre, cobalto e paládio precipitam com o reagente. O alumínio, cálcio, crômio, ouro, magnésio, titânio e zinco interferem, assim como o sulfato, nitrato e fluoreto.

III.2.3. ESPECTROFOTOMETRIA

Até 1950 o único reagente utilizado para a determinação espectrofotométrica de zircônio era a alizarina. Atualmente o número de reagentes adequados aumentou muito. Estes reagentes formam complexos coloridos com o zircônio em soluções fortemente ácidas. As soluções geralmente obedecem a lei Lambert-Beer em um intervalo limitado de concentrações.

Os metais como o ferro, titânio, tório, alumínio e ânions como o fluoreto e fosfato interferem nos métodos. Portanto, é necessário uma separação prévia de zircônio e háfnio antes da análise.

STANTON⁽⁸²⁾, determinou zircônio no mineral rutilo, usando alizarina vermelha. O intervalo de concentração determinado foi de 0 - 1% de óxido de zircônio e a medi da absorção feita em 560 nm.

PILIPENKO e SKOROKHOD⁽⁷¹⁾ estudaram a formação dos complexos de Zr e Hf com 3-nitroalizarina. Ambos complexam com o reagente, em meio HCl 2 - 4M. O limite de detecção encontrado foi de 0,22 µg Zr/mL.

ASHTON, FOOG e BURNS⁽⁵⁾ determinaram zirconio em soluções de ácido perclórico 7,5M, usando o arsenizo III. O limite de determinação foi de 0,001% (m/m) em amostras de aço.

VILKOVA e IVANOV⁽⁸⁷⁾ desenvolveram duas técnicas de determinação de zircônio em aços, usando 3,4-dihidroxiazobenzeno. As determinações fotométricas foram feitas em solução de HCl 40% (v/v) em dioxano.

MATHER, MILLAR e POLLOCK⁽⁵⁹⁾ estudaram a determinação fotométrica de zircônio no intervalo de concentrações de 0 a 0,1% em aço, usando o eriocromo cianine R. Obtiveram uma precisão de $\pm 0,003\%$.

O xilenol alaranjado apresenta uma sensibilidade de 0,004 µg de Zr/mL e a absorção máxima ocorre em 535 nm em soluções de ácido perclórico 0,5 - 1,0N⁽¹⁹⁾.

O pirocatecol violeta detecta até 28 mg de Zr/mL e possui o máximo de absorção em 625 nm⁽⁶⁾.

O zircônio em meio perclórico pode ser determinado pelo ácido cloranílico, através de medidas de absorvância em 340 nm. O reagente permite uma determinação mínima de 5 μg Zr/mL⁽³⁵⁾.

O zircônio pode ser determinado indiretamente, usando reagentes como o ácido p-dimetilaminofenilarsonico e o ácido mandêlico.

GRIMALDI e WHITE⁽³⁶⁾ usaram o ácido p-dimetilaminofenilarsonico para separar 0,1 g de zircônio antes da determinação com quercetina.

HAHN e WEBER⁽⁴¹⁾ usaram o ácido mandêlico para precipitar e determinar zircônio. A determinação foi feita dissolvendo a precipitado e medindo-se a absorvância do grupo fenil do mandalato.

III.2.4. ESPECTROFLUORIMETRIA

A espectrofluorimetria é um método muito sensível para a determinação de zircônio e háfnio.

SCHNEIDER e ROSELLI⁽⁷⁹⁾ determinaram zircônio com 8-hidroxiquinoleína, na presença de titânio, tungstênio e molibdênio. O limite de detecção foi de 0,1 μg de zircônio, com precisão de 2,5%.

O zircônio pode ser determinado por fluorimetria usando quercetina-7-glucosídeo⁽⁹⁷⁾. As condições óti

mas de determinação requer um excesso do reagente em solução tampão de HCl-NaCl (pH 1,1) em presença de 60% de acetona. Para determinação de 1,0 e 2,5 μg Zr/mL a variação do coeficiente de absorção é de 12%.

A morina é um dos reagentes mais sensíveis; permite a determinação mínima de 0,001 mg Zr/mL⁽¹⁷⁾.

III.3. DETERMINAÇÃO DE Hf EM Zr E VICE-VERSA

III.3.1. DETERMINAÇÃO SEMI-QUANTITATIVA DA RELAÇÃO Zr/Hf

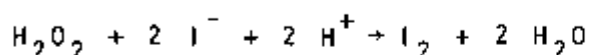
A relação Zr/Hf pode ser determinada quando a mistura de Zr e Hf estiver livre de impurezas.

Embora zircônio e háfnio tenham volumes atômicos quase idênticos, diferem muito nos pesos atômicos e conseqüentemente diferem muito nas densidades. Portanto, conhecendo-se as densidades individuais dos compostos puros e a densidade da mistura, é possível obter a relação Zr/Hf. Para a determinação da densidade da mistura, precipita-se os metais (Zr e Hf) estequiometricamente em uma forma conveniente para uma pesagem direta. Após a pesagem, converte-se o precipitado em uma outra forma que também possa ser pesado. A partir dos resultados das duas determinações, pode-se calcular a razão Zr/Hf⁽¹⁴⁾.

FUJIWARA⁽¹⁷⁾ baseou-se neste princípio, usando-se as formas de pirofosfato e óxido de Zr e Hf.

Em soluções alcalinas, a rotação óptica do ácido tartárico é diminuída na presença de zircônio e háfnio, sendo mais acentuada no primeiro caso. Essa propriedade pode ser usada para determinar a razão Zr/Hf⁽¹⁴⁾.

Os sais de zircônio e háfnio catalizam a reação de oxidação de iodeto pelo peróxido de hidrogênio:



Na presença de altas concentrações dos metais, a reação é praticamente independente da concentração do peróxido de hidrogênio. Isso é devido ao fato de que o iodeto não só reage com H_2O_2 , mas principalmente com o complexo de peróxido com o metal⁽¹⁶⁾.

Porém a catálise máxima da reação é atingida em diferentes pHs, por isso efetuando-se a reação nos dois valores de pH, é possível determinar o zircônio e háfnio.

Por este método conseguiu-se determinar até 0,6 micromoles de háfnio em 12 micromoles de zircônio⁽¹⁶⁾.

III.3.2. DETERMINAÇÕES INDIVIDUAIS DE Zr E Hf

III.3.2.1. ESPECTROFOTOMETRIA E ESPECTROFLUORIMETRIA

Os métodos espectrofotométrico e espectrofluorimétrico podem ser utilizados para a determinação de

Zr e Hf, um na presença do outro.

CHALLIS⁽¹⁸⁾ determinou zircônio e háfnio com xilenol alaranjado. Medindo-se as absorbâncias em três condições diferentes de acidez, determinou as quantidades de ambos em diferentes graus de dissociação. As quantidades de Hf de 10 µg, em presença de 50 µg de Zr foram determinadas.

YAGODIN, CHEKMAREV e VLADIMIROVA⁽⁹³⁾ estudaram a determinação de zircônio e háfnio em meio sulfúrico. Em H_2SO_4 2N, o Zr apresenta um máximo de absorção em 200-220 nm e o mesmo não acontece com o Hf. Portanto o Zr foi determinado diretamente. A concentração total dos metais (Zr + Hf) foi determinada com pirocatecol violeta e a do Hf por diferença.

BROOKES e TOWNSHEND⁽¹⁴⁾ estudaram um método de determinação fluorimétrica de Hf com quercetina em ácido perclórico 57,5%. O limite de determinação foi de 0,3% de Hf na mistura Hf - Zr.

ITO⁽⁴⁷⁾ determinou Hf em presença de Zr, pela fluorescência do complexo 1:1 de háfnio-3-hidroxicromone. O Hf foi determinado no intervalo de 0,4 a 0,9 µg em 25 mL de solução análise. Quantidades de Zr correspondente ao dobro da de Hf não interferiram na determinação.

III.3.2.2. ANÁLISE POR ATIVAÇÃO

As reações nucleares utilizadas na determinação de zircônio e háfnio, por ativação com nêutrons térmicos e rápidos estão na Tabela III.1⁽²⁶⁾.

TABELA 111.1⁽²⁶⁾

REAÇÕES NUCLEARES PARA ANÁLISES DE Zr E Hf COM NÊUTRONS
TÉRMICOS E RÁPIDOS

Reação Nuclear	1/2 vida do produto da reação
NÊUTRONS TÉRMICOS	
$Zr^{94}(n,\gamma) Zr^{95}$	65 dias
$Zr^{96}(n,\gamma) Zr^{97}$	17 horas
$Hf^{178}(n,\gamma) Hf^{179m}$	19 segundos
$Hf^{179}(n,\gamma) Hf^{180m}$	5,5 horas
$Hf^{180}(n,\gamma) Hf^{181}$	43 dias
NÊUTRONS RÁPIDOS	
$Zr^{90}(n,2n) Zr^{89,89m}$	4 minutos
$Zr^{94}(n,p) Y^{94}$	79 horas
$Hf^{178}(n,p) Lu^{178}$	22 minutos

A análise por ativação para o háfnio é mais conveniente do que para o zircônio, devido a alta seção de choque de seus isótopos.

HAERDI, BALSENC e MONIER⁽³⁹⁾ determinaram Hf em Zr em várias ligas, baseados na formação de Hf^{179m}.

HUDGENS e DABAGIAN⁽⁴³⁾ determinaram Zr em Hf metálico por irradiação com nêutrons térmicos.

TUSTANOVSKII e ORIFKODZHAEV⁽⁸⁵⁾ determinaram Hf em concentrados de Zr, com nêutrons rápidos de 14 MeV.

De acordo com MAKINTOSH e JERVIS⁽⁵⁷⁾, a sensibilidade da determinação de Hf em Zr é cerca de $10^{-3}\%$, embora seja difícil dispor de um material com este teor de Hf em Zr. O erro na determinação é de 10%.

HO e WANG⁽⁴²⁾ determinaram a relação de Hf:Zr por análise por ativação. A menor relação determinada foi de 0,003%, apresentando um limite de detecção de 50 ng para o háfnio e 1,5 µg para o zircônio.

A análise por ativação é um método sensível e exato, mas requer uma fonte de nêutrons e um sistema especial de contagem.

III.3.2.3. ESPECTROGRAFIA

A escolha do método de excitação depende das características da amostra. Para excitação de amostras

na forma de pó é utilizado o arco de corrente contínua ou alternada e para amostras líquidas, o arco de centelha⁽⁷⁶⁾.

A dificuldade na determinação espectrográfica dos elementos está na secura uniforme e na reprodutibilidade da volatilização⁽⁷⁶⁾.

Usando padrões de composição conhecida, FASSEL e ANDERSON⁽²⁸⁾ desenvolveram um procedimento para amostras de mistura de óxidos onde a razão háfnio: zircônio variou de 0,001 a 100. As menores proporções determinadas foram de 0,1 a 6,4% de háfnio em zircônio.

FELDMAN⁽³⁰⁾ usou a técnica de "porous cup" e determinou háfnio em soluções de zircônio em proporções de 0,7 a 9,3%.

KINGSBURY e TEMPLE⁽⁴⁹⁾, usando excitação de arco, determinaram 0,01 a 55% de háfnio em zircônio.

DEPPE e LORDELLO⁽²³⁾ determinaram háfnio em óxido de zircônio no intervalo de concentração de 2.000 a 100 ppm. O método envolve excitação das amostras em arco de corrente contínua de 15A.

III.3.2.4. MÉTODOS DE RAIOS-X

As determinações espectroscópicas de raios-X podem ser efetuadas de três maneiras:

- 1) por absorção de raios-X (método da absorção)
- 2) por espectro de raios-X primário (método de emissão)

3) e por espectro de raios-X secundário (método da fluorescência).

1) Método da absorção: A absorção de raios -X é uma propriedade atômica e é proporcional ao coeficiente de absorção do elemento. Conhecendo-se esses valores correspondentes para o háfnio e zircônio, a proporção dos dois elementos pode ser determinado pelas medidas de absorção de raios -X monocromático.

O método é utilizado somente em misturas puras de zircônio e háfnio e é menos sensível que o de fluorescência⁽²⁶⁾.

DUNN^(24,25) descreve um método de determinação de zircônio aplicando o método de absorção. Determinou-se zircônio em concentrações de 0,2 mg/mL com erro de 2% e 1 mg/mL com precisão de aproximadamente 1%.

2) Método de emissão: No método de emissão, as amostras são colocadas no anticatodo do tubo de raios -X e o espectro é obtido por meio de um espectrôgrafo de raios-X usando um cristal analisador conveniente.

São seguintes as linhas de emissão das séries K e L em Å⁽²⁶⁾:

	K_{α_1}	K_{α_2}	L_{α_1}	L_{β_1}	L_{β_2}
Zircônio	0,786	0,790	6,070	5,836	5,586
Háfnio	0,222	0,227	1,569	1,374	1,326

Geralmente são usadas as linhas da série L, apesar de terem intensidades menores do que as linhas K.

As linhas da série L possuem baixo potencial de excitação (2,51 KV para Zr e 11,3 KV para Hf) e também um forte efeito fotográfico no registro do espectro.

CULLEN⁽²²⁾ determinou zircônio em ligas de cobre na proporção de até $5 \cdot 10^{-2}\%$, usando a linha K_{α_1} .

A desvantagem do método de emissão é o tempo requerido, que é muito maior do que o do método da fluorescência.

3) Método da fluorescência: O método da fluorescência de raios-X consiste em excitar os átomos dos elementos presentes na amostra com um feixe de raios produzido por um tubo de raios-X ou por um nuclídeo radioativo.

Os átomos excitados ao voltar ao estado fundamental emitem raios-X secundários (fluorescentes), característicos do elemento. Os raios fluorescentes passam através de um colimador e a radiação paralela resultante incide sobre um cristal analisador que atua como rede de difração. Mediante apropriada disposição do cristal, as radiações são refletidas a um ângulo específico de modo a cumprir a lei de Bragg:

$$n\lambda = 2d\sin\theta$$

onde n é a ordem de reflexão ($n = 1, 2, 3, \dots$) e d o espaço entre os planos da rede do cristal analisador. A radiação refletida passa por um colimador secundário e alcança o detec-

tor. A intensidade da radiação característica é relacionada à concentração do elemento.

O método da fluorescência de raios-X destaca-se por sua versatilidade, exatidão, rapidez e sensibilidade, além da preparação das amostras serem relativamente simples.

Na espectrometria de fluorescência de raios-X, o zircônio é geralmente determinado pela radiação K e o háfnio pelas linhas de série L.

Dependendo da composição da matriz, recomenda-se uma separação preliminar de zircônio e háfnio antes da análise⁽⁵⁴⁾.

VOS⁽⁵⁰⁾ determinou háfnio em ligas de zircônio por fluorescência de raios-X, usando HfL_{α} ou HfL_{β_1} como linhas analíticas.

MORTIMORE e ROMANS⁽⁵⁵⁾ desenvolveram um método de determinação de háfnio em misturas de óxidos de zircônio e háfnio puros, com teores de 0,5 a 99,5% em háfnio. Consideraram HfL_{β} de primeira ordem e ZrK_{β} de segunda ordem como linhas analíticas.

BRIKS e BROOKS⁽¹⁵⁾ estudaram o sistema zircônio-háfnio usando a relação das intensidades de linhas HfL_{β_2} e ZrK_{β} . Estabeleceram uma curva de calibração com misturas padrões. O teor mínimo de háfnio em zircônio determinado foi de 0,016%, com erro de 1%.

LUKE⁽⁵⁴⁾ determinou háfnio em zircônio metálico e zircônio em háfnio metálico. O metal em quantidades de traços foi separado pela técnica de troca iônica. Determinou teores de háfnio em zircônio de 0,004 a 2% e zircônio em háfnio de 0,002 a 2%.

RICCI⁽⁷⁵⁾ determinou Zr e Hf pelas intensidades de ZrK_{α} e HfL_{β_1} , respectivamente, pela técnica de análise de fluorescência por dispersão energética, utilizando um detector de Si(Li) acoplado a um multicanal. Obteve um limite de detecção de 0,4 ppm para zircônio e 1,2 para háfnio, com precisão de 5 a 10%.

CAPÍTULO IV

PARTE EXPERIMENTAL

IV.1. EQUIPAMENTOS

IV.1.1. ESPECTRÔMETRO DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X

Utilizou-se o espectrômetro da RIGAKU DENKI CO. LTDA., modelo semi automático B-3 com três unidades acopladas:

(1) gerador de potência de até 3 KW (60 KV-50 mA).

(2) compartimento onde se localizam o tubo de raios-X, os seis porta amostras, o cristal analisador, os colimadores, o detector e o goniômetro. O colimador primário, o cristal analisador e o colimador secundário se encontram dispostos de modo a cumprir a lei de Bragg, com precisão de $0,01^\circ$, à medida que faz girar o goniômetro (Figura IV.1).

(3) painel de circuito eletrônico com analisador de pulsos, contador de pulsos, temporizador e registradores.

Usou-se o tubo de raios-X com anticatodo de

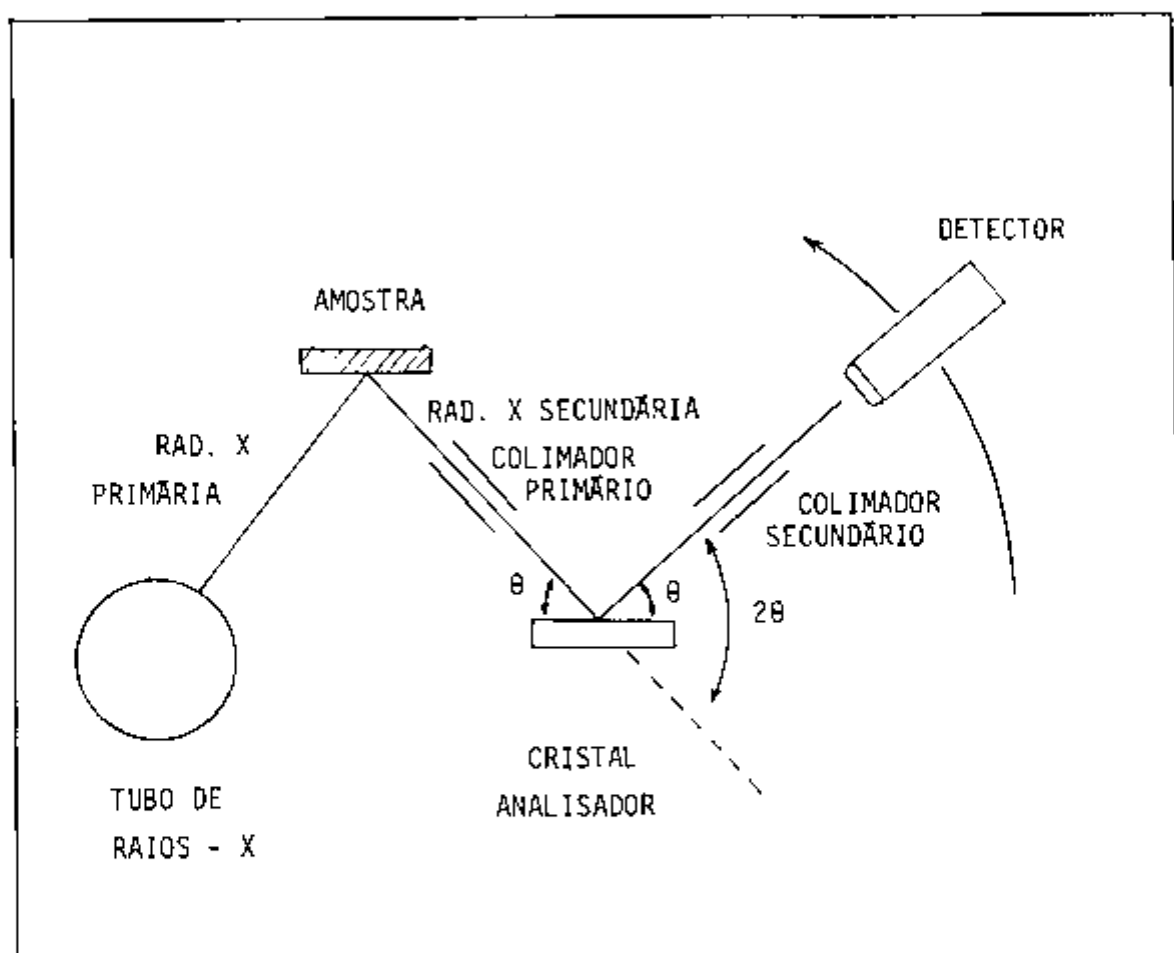


FIGURA IV. 1 - ESQUEMA DE UM ESPECTRÔMETRO DE RAIOS X.

tungstênio ou prata para excitação das amostras e cristal analizador de LiF (200 de distância interplanar $2d = 4,028 \text{ \AA}$).

Mediram-se as intensidades dos raios-X fluorescentes com o detector de cintilação de NaI(Tl) acoplado a um analisador de pulsos monocanal, contador e temporizador.

IV.1.2. DISPOSITIVO DE FILTRAÇÃO

Amostras para a análise por fluorescência de raios-X foram preparadas usando-se a técnica de camada delgada⁽⁹⁾, pela deposição do metal precipitado em papel de filtro.

A amostra preparada sob a forma de camada delgada exige as seguintes características:

- apresentar uma espessura fina,
- distribuição uniforme da amostra,
- superfície regular e
- uma geometria constante.

Portanto, é necessário um equipamento adequado. Para a preparação de amostras utilizou-se o dispositivo de filtração consistindo em um funil, placa porosa de vidro e chaminé de filtração. Estes componentes foram acoplados com uma luva de lucite e todo o conjunto adaptado em um kitasseto de 250 mL com uma rolha de borracha, conforme mostra a Figura IV.2.

IV.2. REAGENTES

As soluções padrões de zircônio e háfnio foram preparadas a partir dos respectivos óxidos de grau espec

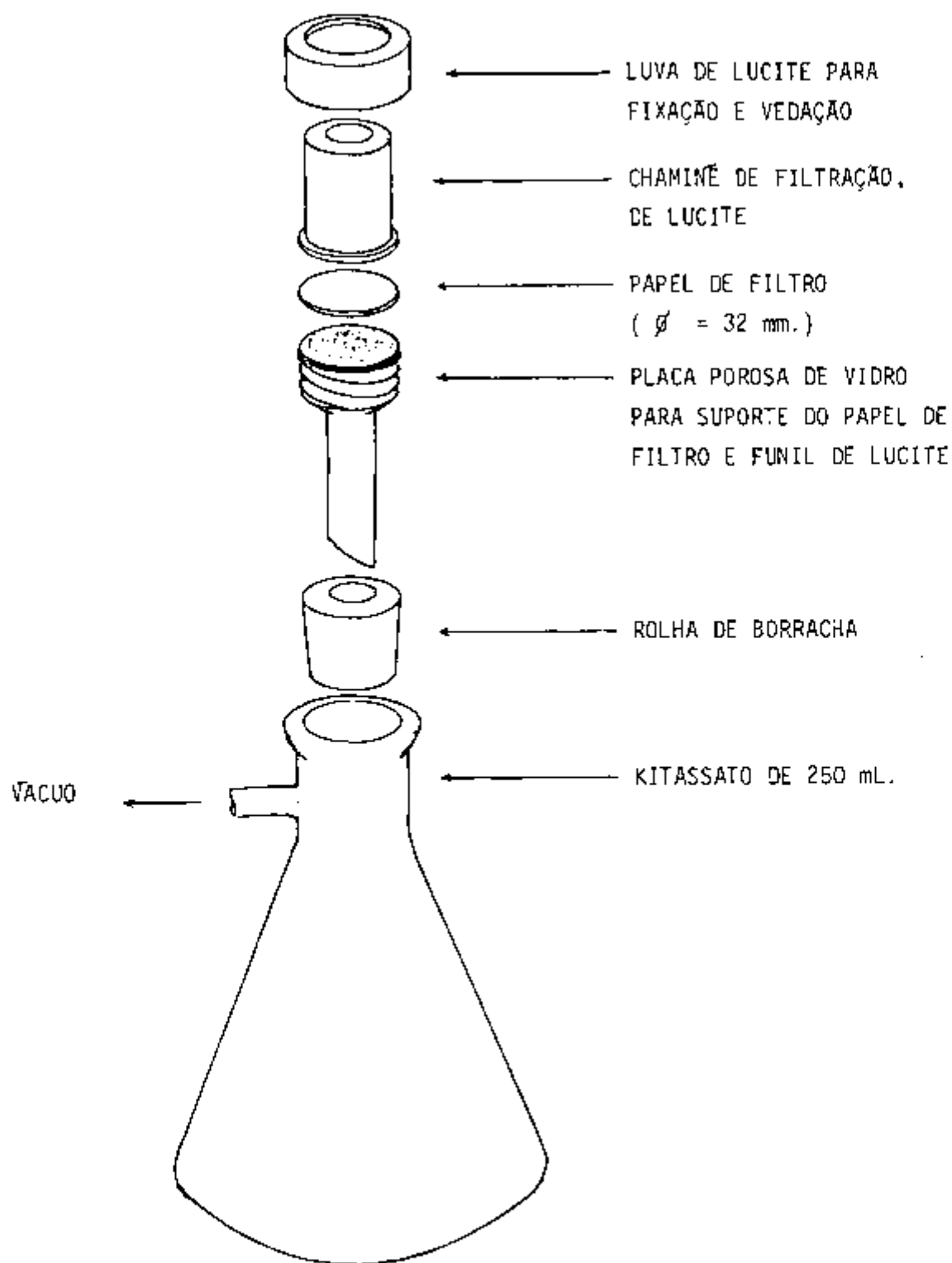


FIGURA IV. 2 - DISPOSITIVO DE FILTRAÇÃO

trográfico: óxido de zircônio com teor de háfnio abaixo de 100 ppm e óxido de háfnio com teor de zircônio inferior a 100 ppm.

Os demais reagentes utilizados no trabalho foram todos de grau analítico.

IV.3. PROCEDIMENTOS

IV.3.1. ANÁLISE DE TIOCIANATO EM FASE AQUOSA

No processo de separação de zircônio e háfnio por extração preferencial de tiocianato de háfnio, por solventes orgânicos, o controle da concentração de tiocianato é importante. O aumento da concentração de tiocianato na fase aquosa favorece a extração dos metais (Zr e Hf), mas não necessariamente o fator de separação. O uso de elevadas concentrações de tiocianato e acidez livre é inconveniente porque estes favorecem a decomposição do ácido tiociânico com formação de precipitados de politiocianatos⁽⁶⁸⁾.

Neste processo de separação, o íon cloreto está sempre presente no sistema, o que impossibilita a determinação de tiocianato por argentimetria.

No presente trabalho padronizou-se a determinação do íon tiocianato, por precipitação com sulfato de cobre na forma de $CuSCN$.

Pipetou-se 10 mL de solução de tiocianato de amônio em meio clorídrico. Neutralizou-se com solução diluída de hidróxido de amônio, usando alaranjado de metila como

Indicador e levou-se o volume aproximadamente 100 mL com água destilada. A solução foi esfriada a 0°C e saturada com SO₂ durante 30 minutos. Adicionou-se lentamente a solução de sulfato de cobre 0,1 N, com agitação constante. Saturou-se a mistura novamente com SO₂ durante 30 minutos e deixou-se sedimentar o precipitado, por duas horas. Filtrou-se em cadinho de Gooch com placa porosa de vidro nº 4, previamente tarado. Lavou-se o precipitado com água saturada de SO₂ e finalmente com álcool etílico. Secou-se o precipitado a 110 °C e pesou-se.

IV.3.2. ANÁLISE DE ZIRCÔNIO E HÁFNIO POR PRECIPITAÇÃO COM ÁCIDO MANDÉLICO E CALCINAÇÃO PARA ÓXIDOS

A análise rotineira dos metais pode ser feita precipitando-os com hidróxido de amônio e posterior calcinação a óxidos. Este método determina também outros metais presentes no sistema, além do zircônio e háfnio, que poderiam ser encontrados, tais como: alumínio, ferro, titânio, silício etc. Com a finalidade de determinar zircônio (háfnio) na presença destes metais, padronizou-se um método por precipitação com ácido mandélico e posterior calcinação a óxido.

Pipetou-se 5 mL de solução contendo aproximadamente 150 mg de zircônio (háfnio), adicionou-se 3 mL de ácido sulfúrico 10% e levou-se à secura. Dissolveu-se o resíduo em 50 mL de ácido clorídrico 6N, aqueceu-se aproximadamente 85°C e acrescentou-se lentamente o ácido mandélico 16%. A temperatura foi mantida durante duas horas. Filtrou-se o precipitado à quente, em cadinho de Gooch com placa porosa

de vidro nº 4, previamente tarado. Lavou-se o precipitado três vezes com solução contendo 1% de ácido mandêlico e 2% de ácido clorídrico, duas vezes com etanol e duas com éter etílico. Secou-se o precipitado a 110°C e pesou-se.

Calcinou-se uma quantidade conhecida de mandalato precipitado, em cadinho de porcelana a 1.000°C e determinou-se o teor de óxido.

Este método pode também ser utilizado na análise prévia do teor de háfnio em zircônio, antes da determinação por fluorescência de raios-X. A avaliação da relação de Hf/Zr pode ser feita determinando-se o fator gravimétrico da forma de mandalato para a de óxido (massa de mandalato de zircônio/massa de óxido de zircônio).

IV.3.3. PROCEDIMENTOS UTILIZADOS NA ANÁLISE DE Zr E Hf POR FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X

IV.3.3.1. PREPARAÇÃO DAS SOLUÇÕES PADRÕES DE Zr E Hf

Tomou-se a quantidade desejada de óxido de zircônio em um cadinho de platina, previamente tarado e levou-se à mufla a temperatura de 900°C por duas horas. Retirou-se da mufla e deixou-se esfriar em dessecador por uma hora. Pesou-se o conjunto e determinou-se a massa de óxido de zircônio por diferença.

Solubilizou-se o óxido de zircônio em ácido sulfúrico concentrado na presença de ácido fluorídrico, a quente. Após a dissolução, aqueceu-se até a secura, para a

eliminação de ácido fluorídrico. Transferiu-se quantitativamente para um balão volumétrico, dissolvendo-se em ácido sulfúrico 8%. Analogamente prepararam-se soluções padrões de háfnio.

IV.3.3.2. PREPARAÇÃO DA SOLUÇÃO DE CUPFERRON

Pesou-se aproximadamente 1 g de cupferron e dissolveu-se em 100 mL de água destilada. Filtrou-se a solução com papel de filtro da marca Whatman nº 41. Envolveu-se o frasco contendo a solução preparada, com papel de alumínio para evitar a luminosidade e esfriou-se em banho de gelo.

Devido a baixa estabilidade do cupferron a solução foi preparada no ato do uso.

IV.3.3.3. PREPARAÇÃO DE AMOSTRAS DE Zr E Hf - PRECIPITAÇÃO COM CUPFERRON

Pipetou-se a solução contendo zircônio e/ou háfnio e acrescentou-se solução de carregador quando a quantidade de ambos era da ordem de dezenas de microgramas.

Agitou-se a mistura e acrescentou-se a solução fria (0°C) de cupferron 1%. Após cinco minutos, filtrou-se à vácuo usando o dispositivo de filtração apresentado na Figura IV.2.

Lavou-se o precipitado três vezes com água destilada, secou-se ao ar e adaptou-se em porta amostra para análise.

IV.3.3.4. PREPARAÇÃO DE AMOSTRAS DE Zr E Hf - PRECIPITAÇÃO COM HIDRÓXIDO DE AMÔNIO

Pipetou-se a solução contendo zircônio e/ou háfnio e adicionou-se solução de carregador e padrão interno, quando necessário. Agitou-se a mistura e acrescentou-se hidróxido de amônio 20%. Aqueceu-se aproximadamente 60°C por 15 minutos. Filtrou-se à vácuo, lavou-se o precipitado três vezes com solução de hidróxido de amônio 2%, secou-se ao ar e adaptou-se em porta amostra para análise.

IV.3.3.5. PROCEDIMENTO PARA A ANÁLISE DE AMOSTRAS DE Zr E Hf

A amostra de zircônio (háfnio) em papel de filtro, foi adaptada em porta amostra, protegendo-se a parte superior com filme de "Mylar". Em seguida colocou-se o porta amostra com a amostra adaptada, no espectrômetro e analisou-se por fluorescência de raios-X.

As intensidades fluorescentes foram medidas com rotação da amostra.

Para cada amostra realizaram-se medidas na linha analítica ZrK_{α} , HfL_{β} , e nos respectivos ângulos da radiação de fundo. No caso de uso de padrão interno, mediu-se também a intensidade fluorescente na linha analítica e no correspondente ângulo da radiação de fundo.

As contagens foram realizadas com o tempo fixo de 100 segundos e para cada intensidade considerou-se a média aritmética de duas contagens.

IV.3.3.6. CÁLCULO DAS INTENSIDADES FLUORESCENTES

Preparou-se uma prova em branco, precipitando-se carregador e padrão interno com cupferron e/ou hidróxido de amônio, sem a presença de zircônio e háfnio.

Determinou-se a constante de proporcionalidade, K, existente entre a radiação de fundo da linha analítica e a radiação de fundo na posição do ângulo bg (ângulo da radiação de fundo):

$$K = \frac{[Bg_{pico}]_{branco}}{[Bg_{adj}]_{branco}}$$

onde:

$[Bg_{pico}]_{branco}$ = intensidade na linha analítica, da prova em branco

$[Bg_{adj}]_{branco}$ = intensidade na posição da radiação de fundo (bg), da prova em branco.

Determinou-se a intensidade da radiação de fundo na linha analítica da amostra, baseando-se na medida da intensidade na posição de bg e pela constante de proporcionalidade K:

$$[Bg_{pico}]_{amostra} = K [Bg_{adj}]_{amostra}$$

Calculou-se a intensidade líquida na linha analítica usando a seguinte equação:

$$I_{líquido} = I_{bruto} - [Bg_{pico}]_{amostra}$$

IV.3.3.7. DETERMINAÇÃO DA SENSIBILIDADE E LIMITE DE DETECÇÃO DO MÉTODO

Estabeleceu-se a sensibilidade do método em termos de intensidade por unidade de massa, ou seja, contagens/segundo. μg .

O limite de detecção foi calculado segundo a definição de JENKINS⁽⁴⁸⁾:

$$\text{Limite de detecção} = \frac{3\sqrt{Bg}}{S}$$

onde, Bg é a intensidade da radiação de fundo na linha analítica e S é a sensibilidade.

IV.3.3.8. CÁLCULO DE DESVIOS

Todos os desvios relativos das determinações apresentadas são decorrentes do erro padrão da estatística de contagem e da propagação destes erros.

As seguintes equações foram utilizadas para a determinação do desvio padrão σ_N de contagem⁽⁸⁾:

a) Para uma medida única de N contagens:

$$\sigma_N = \sqrt{N}$$

b) Para uma medida de N_p contagens na linha analítica, corrigida pela medida de N_b da radiação de fundo, ambas as medidas feitas em um tempo fixo:

$$\sigma_N = (\sigma_p^2 + \sigma_b^2)^{1/2} = (N_p + N_b)^{1/2}$$

Para a propagação de erros usaram-se as seguintes equações:

a) Variância de uma Soma ou Diferença

$$Y = x_1 \pm x_2$$

$$\sigma_Y^2 = \sigma_{x_1}^2 + \sigma_{x_2}^2$$

b) Variância de um Produto

$$Y = K x_1 x_2$$

$$\sigma_Y^2 = K^2 (x_1^2 \sigma_{x_2}^2 + x_2^2 \sigma_{x_1}^2)$$

c) Variância de um Quociente

$$Y = K \frac{x_1}{x_2}$$

$$\sigma_Y^2 = K^2 \left(\frac{x_1}{x_2} \right)^2 \left[\frac{\sigma_{x_1}^2}{x_1^2} + \frac{\sigma_{x_2}^2}{x_2^2} \right]$$

CAPITULO V

RESULTADOS E DISCUSSÕES

V.1. DETERMINAÇÃO DE TIOCIANATO

Determinaram-se o íon tiocianato por precipitação na forma de tiocianato cuproso.

Realizaram-se experimentos com soluções padronizadas de tiocianato de amônio.

A Tabela V.1 mostra a análise em triplicata da solução de tiocianato de amônio 0,133M em HCl 0,5M.

Os resultados mostraram que o procedimento é reprodutível, obtendo-se uma precisão de $\pm 1\%$.

Uma lavagem cuidadosa do precipitado é importante na determinação do íon tiocianato. A lavagem insuficiente pode levar a resultados superiores, causados pela oclusão do cobre no precipitado. Os resultados inferiores podem ser causados pela lavagem excessiva, pois a solubilidade do Cu SCN em água a 18°C é de 5 mg/L. Para assegurar a reação total do tiocianato, é necessário a redução completa do cobre adicionado. O resfriamento da solução auxilia na diminuição da solubilidade do precipitado e saturação de SO_2 . O

TABELA V.1 - DETERMINAÇÃO DE SCN^- POR PRECIPITAÇÃO COM Cu^+

AMOSTRA	MASSA DE Cu SCN		DESVIO ABSOLUTO
	ESPERADO (g)	DETERMINADO (g)	
1	161,76	159,95	- 1,81
2	161,76	162,90	+ 1,14
3	161,76	161,20	- 0,56

controle da lavagem pode ser feito pelo teste do ferrocianato de potássio para o cobre. Além dos fatores acima, deve-se considerar também a recuperação quantitativa do precipitado, pois este apresenta-se muito fino.

V.2. VERIFICAÇÃO DO MÉTODO DE DETERMINAÇÃO DE ÓXIDOS DE Zr (Hf) POR PRECIPITAÇÃO COM ÁCIDO MANDÉLICO

Realizaram-se experimentos com solução de zircônio de 29,58 g ZrO_2/L .

Determinou-se o teor de óxido de zircônio no mandalato de zircônio precipitado. Os resultados estão na Tabela V.2.

Pelos resultados obtidos na Tabela V.2, obtiveram-se uma precisão de 0,6% na determinação direta de zircônio na forma de mandalato e 0,4% na determinação em forma de óxido.

O procedimento mostrou-se satisfatório para a determinação de zircônio. Para obter uma precipitação quantitativa num tempo razoável, é necessário um grande excesso de reagente precipitante. O uso da solução de lavagem contendo 1% de ácido mandélico e 2% de ácido clorídrico é importante devido ao mandalato de zircônio ser razoavelmente solúvel em água.

Em ácido clorídrico 4-6M, o zircônio forma o tetramandalato, $Zr(\text{Mand.})_4$, com o ácido mandélico, porém em baixa acidez pode formar sais básicos. Por esta razão, na determinação direta de zircônio na forma de mandalato é necessário manter esta acidez.

TABELA V.2 - DETERMINAÇÃO DE Zr POR PRECIPITAÇÃO COM MANDALATO

Amostra	Zr(Mand) ₄ obtido (g)	ZrO ₂ determinado (g)	fator grav. determinado	Desvio do fator grav. determinado (exp.-teórico*)
1	0,84025	0,1491	0,1774	+ 0,0003
2	0,84640	0,1481	0,1750	- 0,0021
3	0,85135	0,1489	0,1749	- 0,0021
4	0,83035	0,1484	0,1787	+ 0,0016
5	0,83760	0,1474	0,1760	- 0,0011
6	0,84190	0,1483	0,1761	- 0,0010
7	0,83725	0,1482	0,1770	0,0000
8	0,83685	0,1482	0,1771	0,0000
9	0,83690	0,1487	0,1777	+ 0,0006
10	0,84010	0,1474	0,1755	- 0,0016
11	0,83765	0,1474	0,1760	- 0,0011
12	0,83625	0,1482	0,1772	+ 0,0001

* fator gravimétrico teórico⁽⁹¹⁾: $f = 0,17709$

Os fatores gravimétricos (óxido de zircônio /mandalato de zircônio) obtidos, mostrados na Tabela V.2, estão de acordo com o valor teórico (0,17709), com coeficiente de variação de 0,6%, indicando que a precipitação de zircônio na forma de tetramandalato é reproduzível nas condições adotadas.

O fator gravimétrico do háfnio (óxido de háfnio/mandalato de háfnio) é maior do que o do zircônio e portanto o fator gravimétrico experimental pode ser usado para a determinação de háfnio em zircônio, de acordo com a Figura V.1.

V.3. ESTUDOS PRELIMINARES DA ANÁLISE DE Zr E Hf POR FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X

Estabeleceram-se as linhas analíticas de Zr e Hf e o padrão interno.

Fizeram-se ensaios preliminares para a escolha do precipitante e carregador para a preparação da amostra.

Estudou-se a interferência do Zr na linha analítica do Hf. Para isso utilizou-se o tubo de prata operado em 40 KV e 30 mA, para a excitação das amostras. O uso do tubo de prata deve-se ao fato de que este não apresenta radiações fluorescentes características no intervalo das linhas analíticas de Zr e Hf.

Finalmente, verificou-se a interferência do tubo de tungstênio nas linhas analíticas de Zr, Hf e padrão interno.

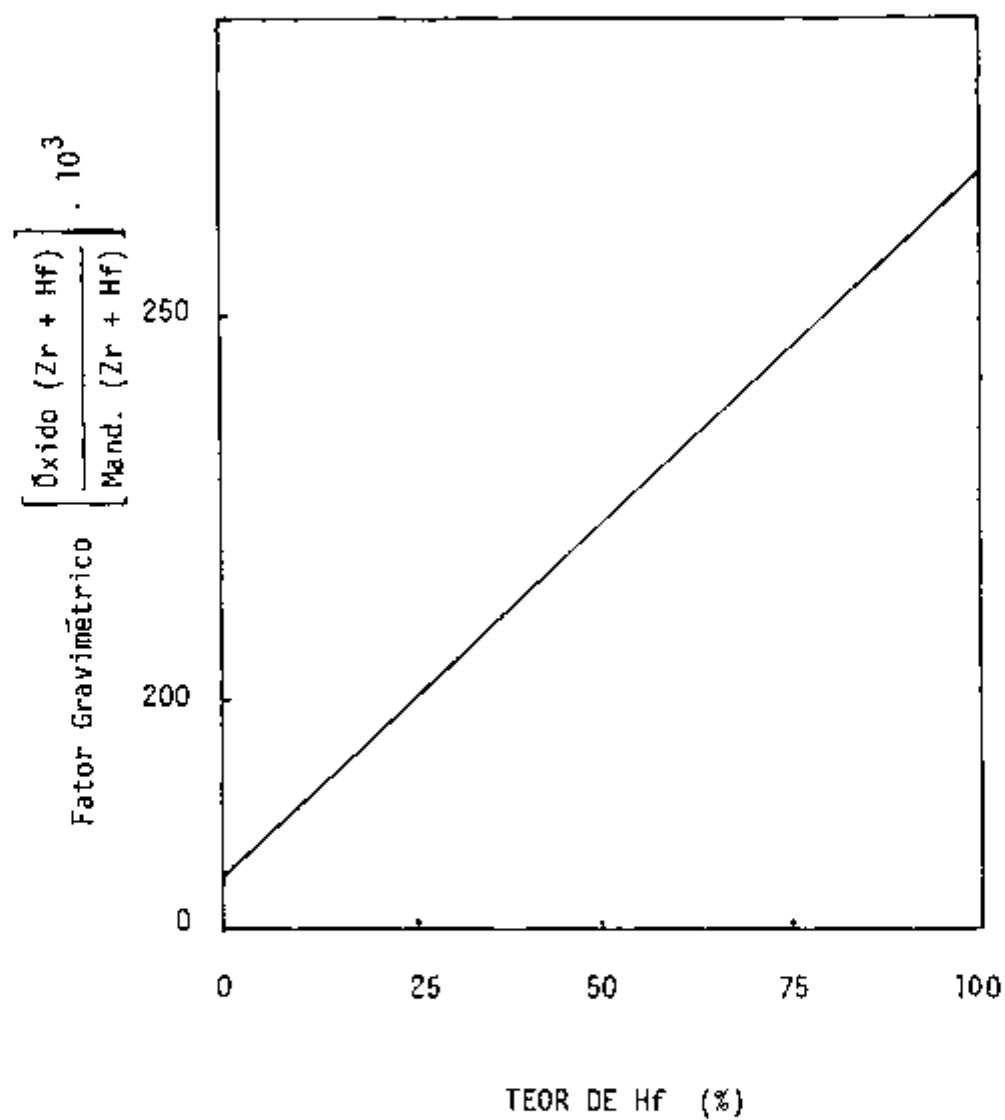


FIGURA V.1 - FATOR GRAVIMÉTRICO DE ÓXIDO DE (Zr + Hf) / MANDALATO DE (Zr + Hf) EM FUNÇÃO DO TEOR DE Hf.

V.3.1. ESCOLHA DA LINHA ANALÍTICA DO ZIRCÔNIO E HÁFNIO

Para a escolha das linhas analíticas, levou em consideração as intensidades relativas e também as interferências entre si.

Verifica-se pela Tabela V.3 que as linhas de maior intensidade são K_{α} e L_{α_1} para zircônio e háfnio respectivamente. Apesar da intensidade da radiação L_{α_1} do háfnio ser conveniente como linha analítica, sofre uma interferência da linha ZrK_{α} de segundo ordem.

A linha HfL_{β_1} apresenta uma intensidade razoável e a interferência de ZrK_{β} de segunda ordem é mínima.

Portanto escolheu-se como linhas analíticas, K_{α} para zircônio e L_{β_1} para háfnio.

V.3.2. ESCOLHA DO PADRÃO INTERNO

Um padrão interno não deve apresentar interferências na linha analítica do elemento em análise mas deve possuir comportamento químico semelhante ao elemento, para permitir a preparação de amostras.

O ítrio e nióbio não apresentam radiações fluorescentes características que interferem nas linhas analíticas ZrK_{α} e HfL_{β_1} . Porém o ítrio é um elemento passível de ser encontrado nas soluções de separação de zircônio e háfnio, quando utilizam-se minérios de zircônio os quais vem acompanhado em Terras Raras. Como por exemplo, o uso de zircônio extraído da monazita. Portanto, estabeleceu-se o nióbio

TABELA V.3 - COMPRIMENTO DE ONDA DA LINHA ESPECTRAL E INTENSIDADE RELATIVA ^(*)

ZIRCÔNIO			HÁFNIO		
LINHA	λ (Å)	INTENSIDADE RELATIVA	LINHA	λ (Å)	INTENSIDADE RELATIVA
K_{α}	0,788	150	L_{α_1}	1,569	100
K_{α_1}	0,786	100	L_{α_2}	1,580	10
K_{α_2}	0,791	50	L_{β_1}	1,374	80
K_{β_1}	0,701	} 20	L_{β_2}	1,327	60
K_{β_3}	0,702		L_{β_3}	1,353	30
K_{β_2}	0,690	5	L_{β_4}	1,392	20

como padrão interno, pois além de não apresentar interferências fluorescentes, coprecipita com zircônio e háfnio na forma de cupferrato ou hidróxido.

V.3.3. ESCOLHA DO PRECIPITANTE E CARREGADOR

Escolheu-se o cupferron como agente precipitante para a preparação das amostras, pela sua seletividade e principalmente pelo fácil procedimento e precipitação rápida. Outra vantagem do cupferron sobre os outros reagentes orgânicos é que os ácidos oxálico, tartárico, cítrico e outros hidróxi ácidos, bem como o HF e H_2S não interferem na precipitação com o zircônio.

Estabelecido o precipitante, testou-se o ferro e titânio como carregadores, pois estes metais não apresentam radiações fluorescentes características na região das linhas analíticas de zircônio e háfnio.

O precipitado de ferro com cupferron apresentou-se muito fino, e isso dificultou a delimitação da amostra, ou seja, houve um espalhamento do precipitado no papel de filtro. Observou-se uma filtração lenta devido a obstrução dos poros do papel de filtro pelo precipitado.

O uso de titânio como carregador na preparação de amostras com cupferron não apresentou dificuldades. Obtiveram-se amostras com geometria constante e a filtração foi rápida.

A análise por fluorescência de raios-X, de amostras de nióbio precipitadas com cupferron, indicaram que este não é um bom precipitante para o nióbio, pois quantidades constantes de nióbio adicionadas em diferentes amostras apresentaram diferentes contagens na linha analítica NbK_{α} . Portanto, na preparação de amostras onde houve a necessidade do uso do padrão interno (Nb), utilizou-se o hidróxido de amônio como precipitante. Como carregador, preferiu-se o ferro, pois o de hidróxido de ferro apresenta-se colorido e auxilia na visualização do precipitado e da geometria da amostra. A precipitação do ferro com hidróxido de amônio é mais lenta do que a do cupferron, porém as amostras obtidas foram bem delineadas e a filtração foi rápida.

Estabeleceram-se então, titânio como carregador na preparação de amostras por precipitação com cupferron e ferro como carregador na precipitação com hidróxido de amônio.

V.3.4. DETERMINAÇÃO DOS ÂNGULOS DE BRAGG PARA NbK_{α} , ZrK_{α} E HfL_{β_1}

Determinaram-se os ângulos de Bragg para as linhas analíticas de Nb, Zr e Hf, fazendo-se uma varredura ponto por ponto, da intensidade fluorescente em função do ângulo $(2\theta)^{\circ}$ (Figura V.2).

Verificados os ângulos de Bragg para NbK_{α} , ZrK_{α} e HfL_{β_1} , estabeleceram-se os ângulos da radiação de fundo para as respectivas linhas, conforme mostra a Tabela V.4.

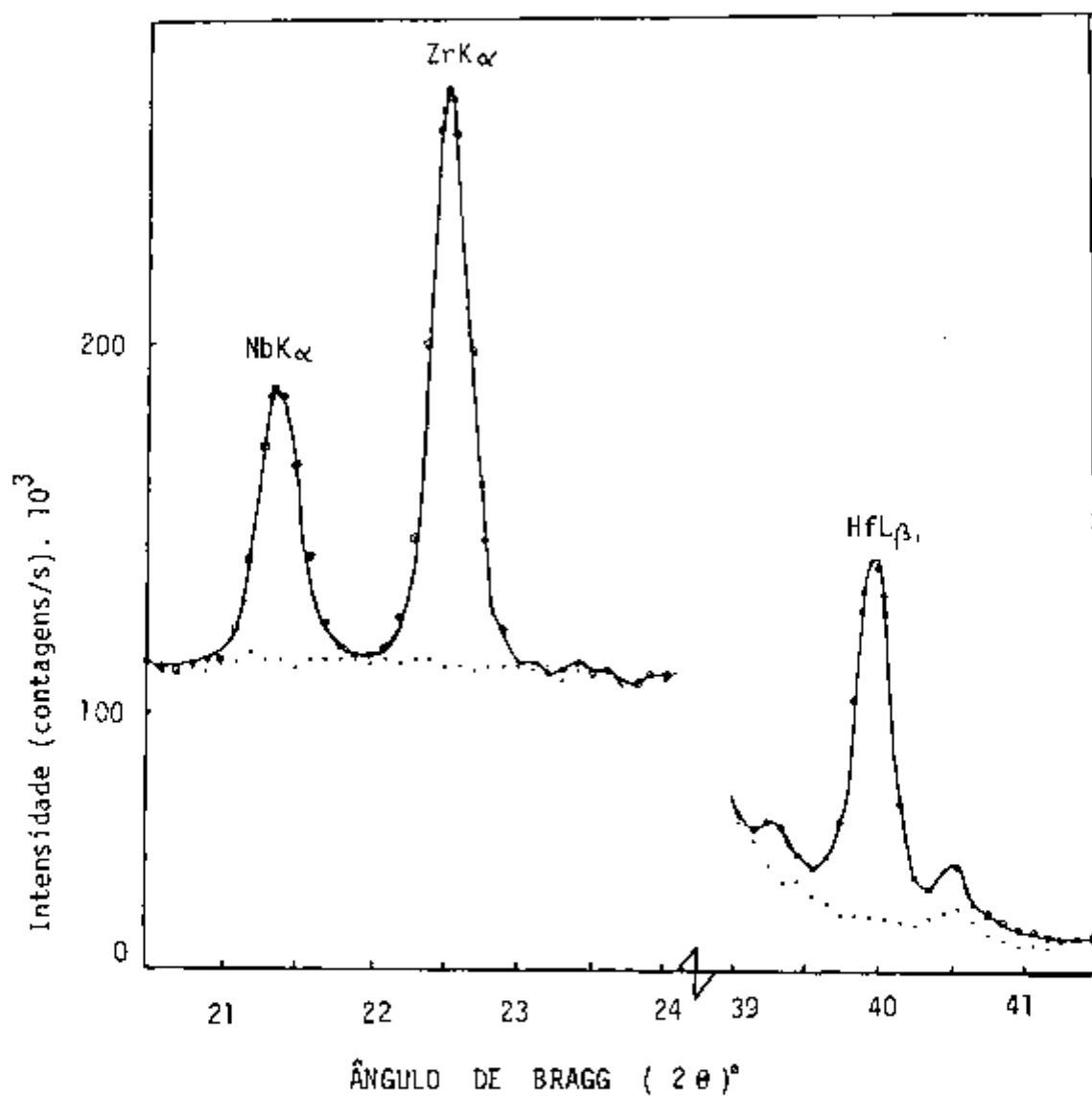


FIGURA V. 2 - PERFIS DE VARREDURA PONTO POR PONTO DAS LINHAS DE NbK α , ZrK α e HfL β_1 , (TUBO DE W: 50 mA, 25 kV e CRISTAL DE LIF (200)).

TABELA V.4 - DETERMINAÇÃO DOS ÂNGULOS DE BRAGG PARA NbK_{α} ,
 ZrK_{α} e HfL_{β_1}

LINHAS	POSIÇÃO	ÂNGULO DE BRAGG (2θ)
NbK_{α}	pico	$21,40^{\circ}$
	bg	$21,95^{\circ}$
ZrK_{α}	pico	$22,54^{\circ}$
	bg	$22,95^{\circ}$
HfL_{β_1}	pico	$39,91^{\circ}$
	bg	$40,20^{\circ}$

onde bg = posição da radiação de fundo.

V.3.5. ESTUDO DA INTERFERÊNCIA DE Zr NA LINHA ANALÍTICA DO Hf

Para verificar uma possível interferência dos raios $K\beta$ de segunda ordem do zircônio na linha analítica L_{β_1} do háfnio, prepararam-se amostras por precipitação com cupferron, variando-se a quantidade de zircônio e analisaram-se a intensidade da radiação fluorescente na posição do ângulo da radiação HfL_{β_1} .

Verifica-se pelos resultados mostrados na Tabela V.5 que quantidades de zircônio até 150 μg não contribuem na linha analítica HfL_{β_1} .

V.3.6. VERIFICAÇÃO DA INTERFERÊNCIA DO TUBO DE TUNGSTÊNIO NAS LINHAS ANALÍTICAS DE Zr, Hf E Nb

Com o objetivo de verificar uma possível interferência do tubo de tungstênio nas linhas analíticas de zircônio, háfnio e nióbio, tirou-se o espectro que está apresentado na Figura V.3. Pela figura nota-se que na região das linhas analíticas de nióbio e zircônio, $21,0^\circ - 23,0^\circ$, e do háfnio, $39,0^\circ - 40,4^\circ$, o tungstênio não apresenta radiações características. Portanto, para os estudos de determinação de zircônio e háfnio utilizou-se o tubo de tungstênio pois a intensidade da radiação fluorescente é maior do que a do tubo de prata e apresenta maior estabilidade operacional.

TABELA V.5 - VERIFICAÇÃO DA INTERFERÊNCIA DE ZIRCÔNIO NA LINHA HfL_{β_1}

Zr (μ g)	Contagem na linha HfL_{β_1} (tubo Ag: 30 mA, 40 KV, t = 100 s)
0	17061 \pm 130
37,5	17115 \pm 130
75,0	17152 \pm 130
150,0	17044 \pm 130

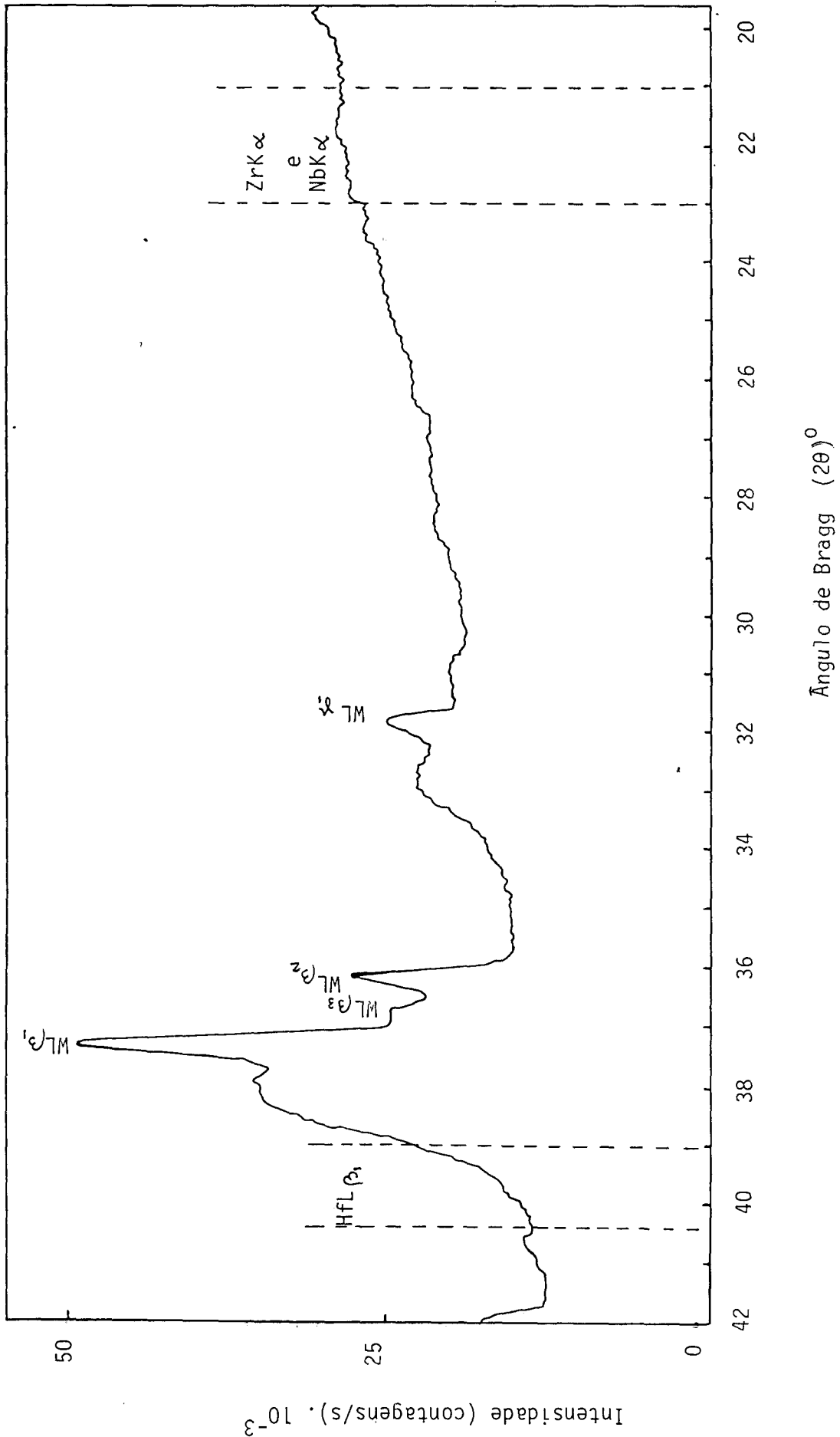


FIGURA V. 3 - ESPECTRO DO TUBO DE RAIOS - X COM ANTICATODO DE TUNGSTÊNIO, OPERADO EM 30 mA, 40 KV E CRISTAL ANALISADOR LiF (200)

V.4. ANÁLISE DE ZIRCÔNIO E HÁFNIO POR FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X

V.4.1. ESTUDO DO COMPORTAMENTO DA INTENSIDADE DE ZrK_{α}

Prepararam-se amostras com cupferron, usando titânio como carregador, variou-se a quantidade de zircônio e analisaram-se na linha ZrK_{α} .

Os resultados estão apresentados na Figura V.4, onde a intensidade da radiação característica ZrK_{α} mostra uma relação linear em função da quantidade de zircônio.

A sensibilidade encontrada foi de 15 contagens/s.µg de zircônio.

O limite de detecção, calculado segundo a definição de JENKINS⁽⁴⁸⁾ foi de 3,6 µg de zircônio.

V.4.2. ESTUDO DO COMPORTAMENTO DA INTENSIDADE DE HfL_{β_1}

Variaram-se as quantidades de háfnio em amostras precipitadas com cupferron, usando titânio como carregador. Verificou-se o comportamento da intensidade de HfL_{β_1} . Os resultados estão representados na Figura V.5.

Pela Figura V.5 observa-se um comportamento linear da intensidade HfL_{β_1} com a quantidade de háfnio.

A sensibilidade foi de 6 contagens/s.µg de háfnio e o limite de detecção de 2,2 µg de háfnio.

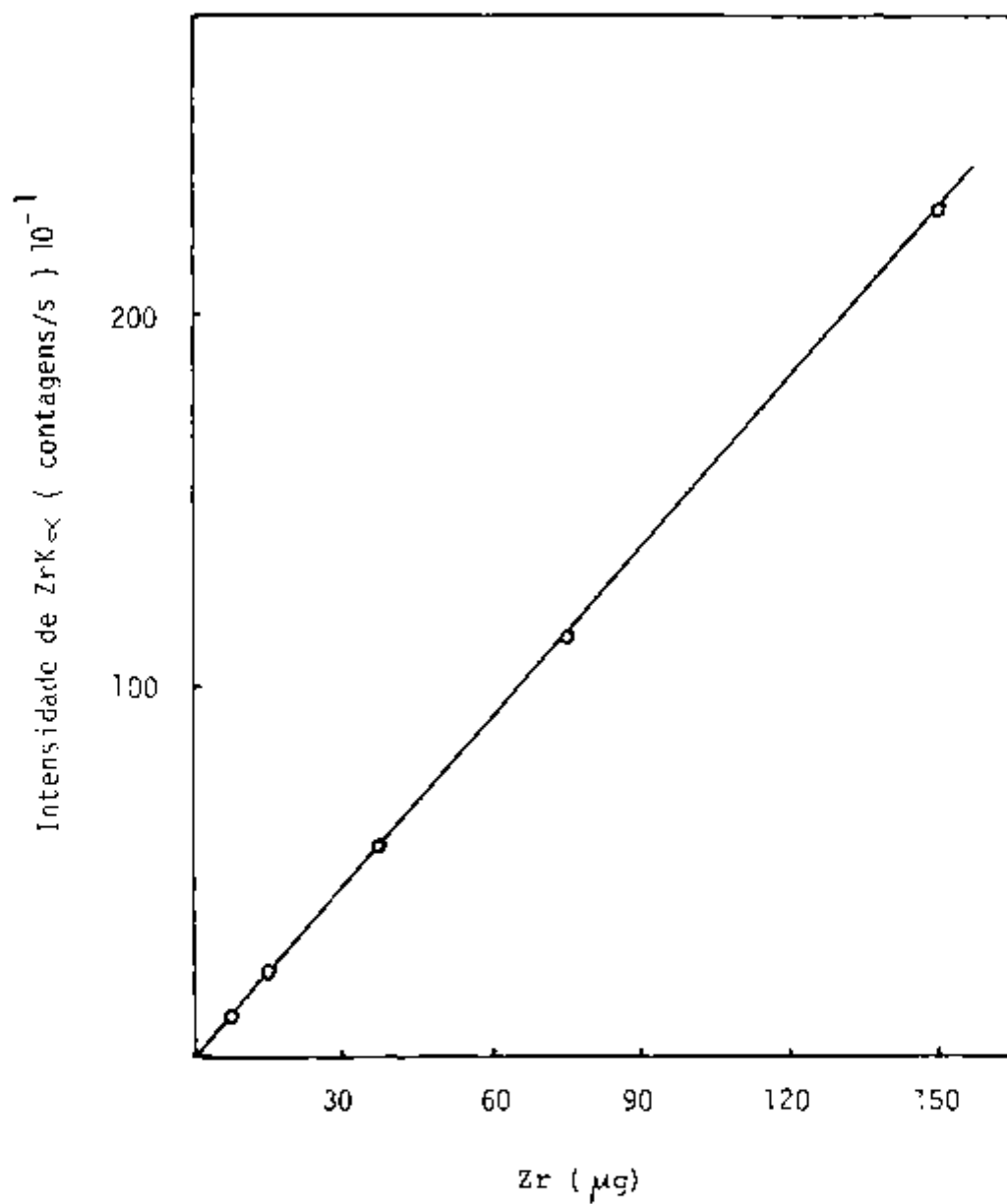


FIGURA V.4 - COMPORTAMENTO DA INTENSIDADE DE ZrK_{α} EM FUNÇÃO DA QUANTIDADE DE Zr (TUBO DE Ag: 40 KV, 30 mA).

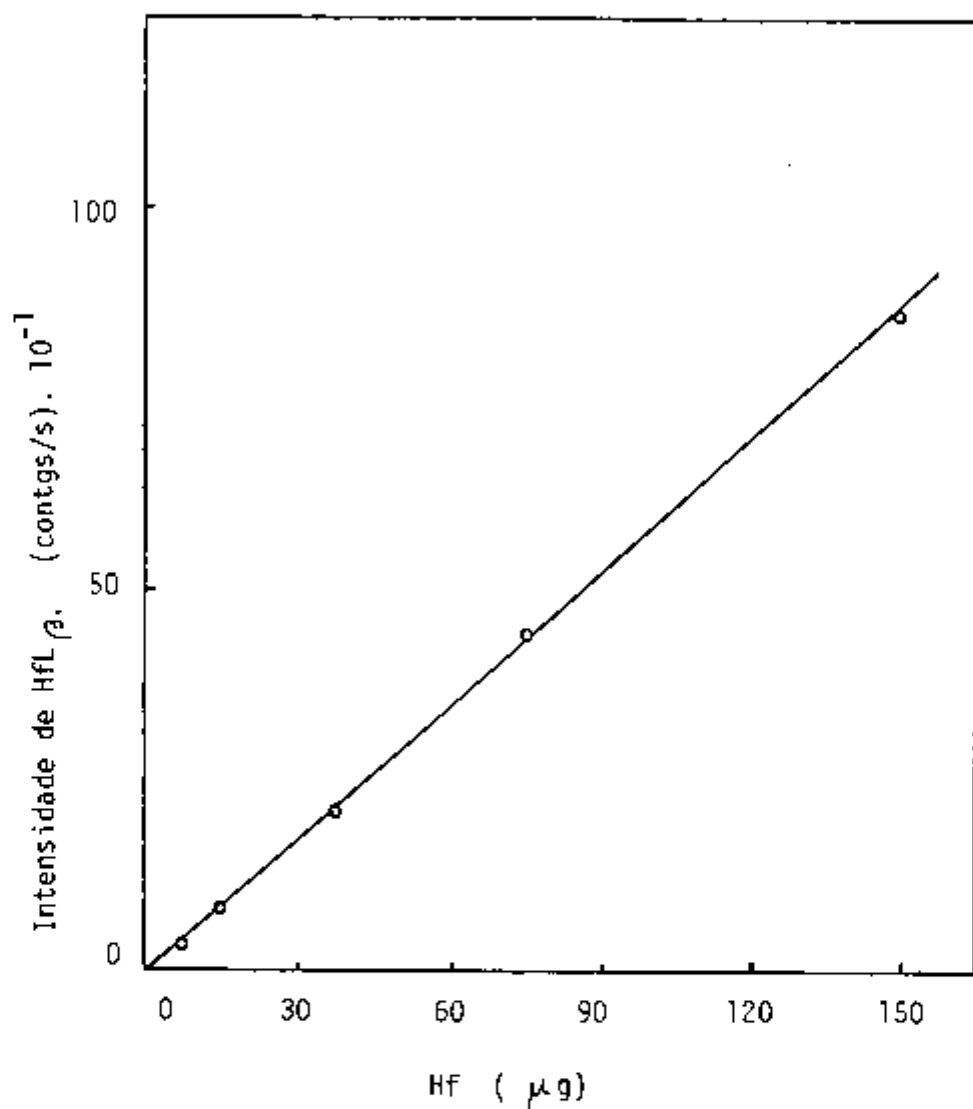


FIGURA V.5 - COMPORTAMENTO DA INTENSIDADE DE HFL β , EM FUNÇÃO DA QUANTIDADE DE HF (TUBO DE Ag: 40 KV, 30 mA).

V.4.3. ESTUDO DA DETERMINAÇÃO DE HÁFNIO EM ZIRCÔNIO E VICE- -VERSA

Verificado o comportamento linear das intensidades das radiações ZrK_{α} e HfL_{β_1} com a quantidade de Zr e Hf respectivamente, realizaram-se estudos sobre a determinação da relação mássica háfnio/zircônio.

Estudaram-se os seguintes intervalos de concentração de háfnio na mistura contendo zircônio e háfnio: de 2 a 20%, 20 a 70%, 80 a 95% e concentrações inferiores a 2%.

V.4.3.1. ESTUDO DA DETERMINAÇÃO DA RELAÇÃO MÁSSICA Hf/Zr EM AMOSTRAS CONTENDO Hf DE 2 A 20%

Estudou-se o comportamento da razão das intensidades de HfL_{β_1} e ZrK_{α} com a relação mássica Hf/Zr.

Prepararam-se amostras em triplicatas com cupferron, variando-se a relação mássica Hf/Zr de $2,37 \cdot 10^{-2}$ a $23,7 \cdot 10^{-2}$, correspondendo à variação da concentração de háfnio de 2,3 a 19,2%. Na análise por fluorescência de raios-X utilizou-se o tubo de tungstênio com excitação de 30 KV e 50 mA. Os resultados estão na Tabela V.6 e representados na Figura V.6.

A relação das intensidades de HfL_{β_1} e ZrK_{α} mostraram uma dependência linear em função da relação mássica Hf/Zr (Figura V.6).

TABELA V.6 - COMPORTAMENTO DA RAZÃO DAS INTENSIDADES DE $HfL\beta_1$ E $ZrK\alpha$ COM A RELAÇÃO MÁSSICA Hf/Zr PARA TEORES DE Hf DE 2 A 20%

Zr (μg)	Relação mássica (Hf/Zr) $\cdot 10^2$	$(I_{HfL\beta_1} / I_{ZrK\alpha}) \cdot 10^3$ (Tubo μ : 30KV, 50 mA)
158	2,37	13,80
	7,12	39,20
	11,87	66,06
	23,73	133,2

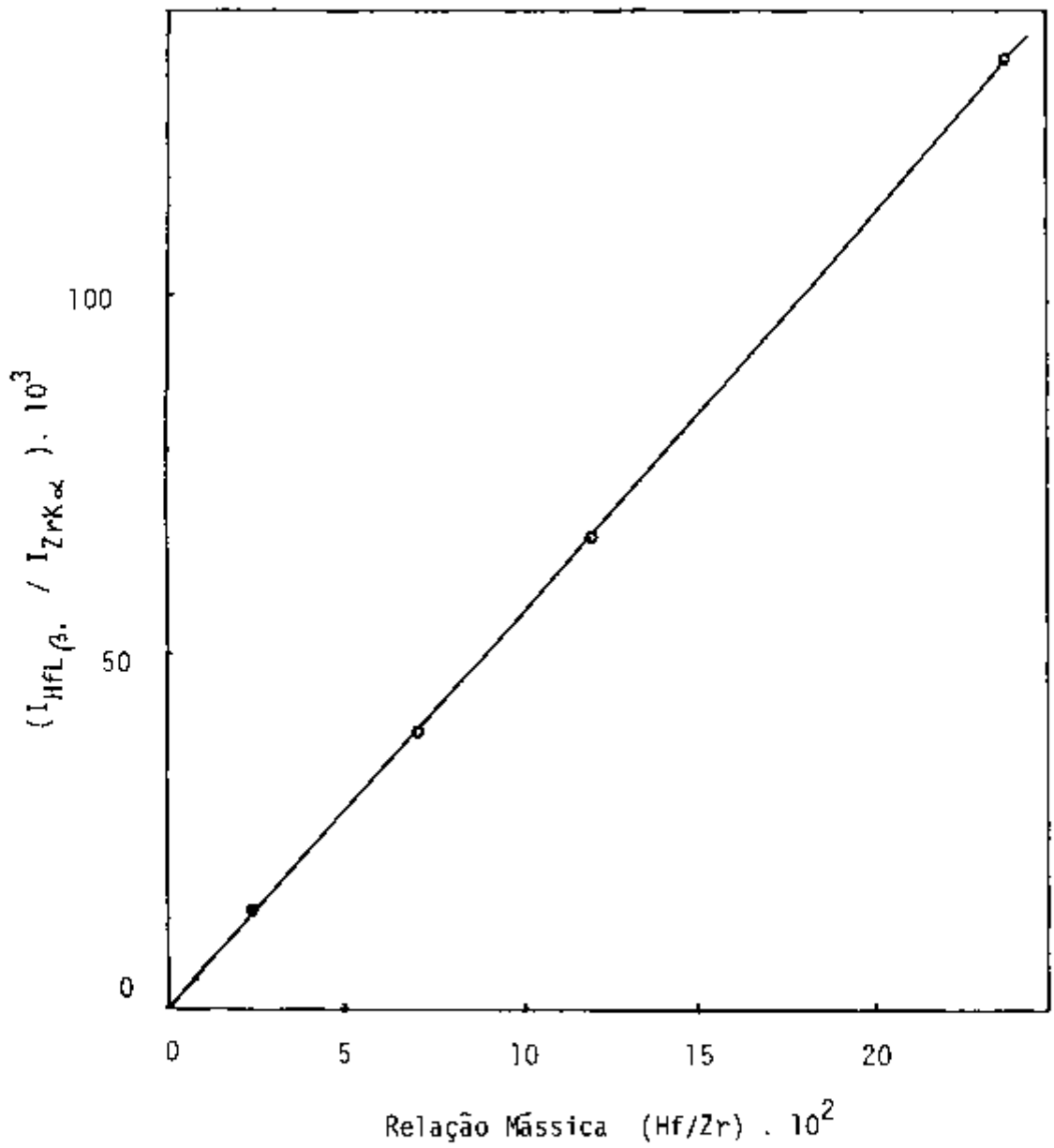


FIGURA V.6 - RELAÇÃO DAS INTENSIDADES DE $HfL\beta$, E $ZrK\alpha$ EM FUNÇÃO DA RELAÇÃO MÁSSICA Hf/Zr , COM TEORES DE HÁFNIO DE 2 A 20%.

V.4.3.2. ESTUDO DA DETERMINAÇÃO DA RELAÇÃO MÁSSICA Hf/Zr EM AMOSTRAS CONTENDO Hf DE 20 A 70%

Prepararam-se amostras em triplicatas por precipitação com cupferron, variando-se a relação mássica Hf/Zr de $22,9 \cdot 10^{-2}$ a $256 \cdot 10^{-2}$, correspondendo à variação do teor de Hf de 18,6 a 71,9%.

Fez-se uma análise preliminar em diferentes condições de excitação do tubo de tungstênio: 20 KV, 50 mA; 25 KV e 50 mA e 30 KV, 50 mA. Pelos resultados obtidos estabeleceu-se a condição de 25 KV e 50 mA.

A composição das amostras e os resultados das análises estão na Tabela V.7.

Pela representação gráfica dos resultados, na Figura V.7, observa-se que a relação das intensidades fluorescentes de HfL_{β_1} e ZrK_{α} é diretamente proporcional à relação mássica Hf/Zr, notando-se um desvio para Hf/Zr acima de $158 \cdot 10^{-2}$ equivalendo à concentração de 61%.

V.4.3.3. ESTUDO DA DETERMINAÇÃO DA RELAÇÃO MÁSSICA Zr/Hf EM AMOSTRAS CONTENDO Zr DE 5 A 20%

Para o intervalo de concentração de Hf de 80 - 95%, estudou-se a relação das intensidades de $ZrK_{\alpha}/HfL_{\beta_1}$

Prepararam-se amostras em triplicatas com cupferron, variando-se a relação mássica Zr/Hf de $5,1 \cdot 10^{-2}$ a $23,3 \cdot 10^{-2}$, correspondendo à variação de Zr de 4,8 a 18,9%.

Após análises preliminares em diferentes con

TABELA V.7 - COMPORTAMENTO DA RAZÃO DAS INTENSIDADES DE ${}^1\text{HfL}_{\beta_1}$ E ${}^1\text{ZrK}_{\alpha}$ COM A RELAÇÃO MÁSSICA Hf/Zr PARA TEORES DE Hf DE 20 A 70%

Zr (μg)	Hf (μg)	relação mássica (Hf/Zr). 10^2)	${}^1\text{HfL}_{\beta_1}/{}^1\text{ZrK}_{\alpha}$). 10^3 (Tubo W: 25 KV, 50 mA)
656	150	22,9	218,54
539	240	44,5	421,63
469	330	70,4	653,20
235	210	89,4	844,13
152	240	158	1495,0
117	300	256	2280,9

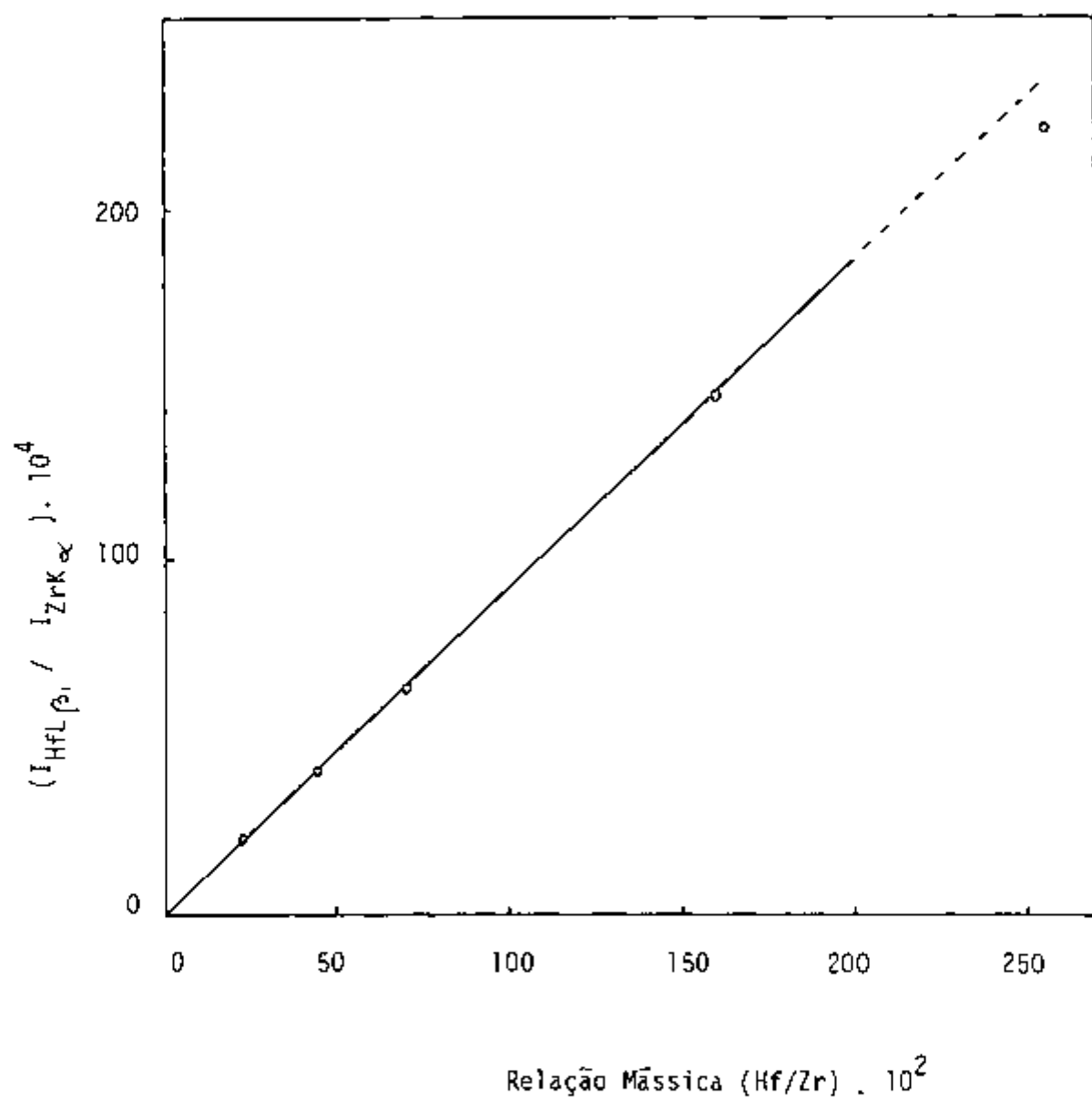


FIGURA V. 7 - RELAÇÃO DAS INTENSIDADES DE $HfL\beta_1$ E $ZrK\alpha$ EM FUNÇÃO DA RELAÇÃO MÁSSICA Hf/Zr , COM TEGRES DE Hf DE 20 A 70%.

dições com o tubo de tungstênio, estabeleceu-se 30 KV e 50 mA para a excitação das amostras.

Os resultados obtidos estão na Tabela V.8 e representados na Figura V.8.

A Figura V.8 mostra que o comportamento da relação $I_{ZrK_{\alpha}}/I_{HfL_{\beta_1}}$ com a relação mássica Zr/Hf, não é linear. Portanto, para este intervalo de concentração (Zr de 5 a 20%) é necessário traçar uma curva de calibração.

V.4.3.4. DETERMINAÇÃO DA RELAÇÃO MÁSSICA Hf/Zr EM CONCENTRAÇÕES INFERIORES A 2%

V.4.3.4.1. DETERMINAÇÃO DIRETA

Prepararam-se amostras em triplicatas com cupferron, variando-se a relação mássica de Hf/Zr. Determinaram-se as relações mássicas de Hf/Zr pelas intensidades das respectivas linhas analíticas. A composição das amostras e o resultado das análises feitas com o tubo de tungstênio operado em 30 KV e 50 mA, estão na Tabela V.9.

Pela Tabela V.9 verifica-se que o erro na determinação da relação mássica Hf/Zr, decorrente da estatística de contagem, que representa 10%, diminui com o aumento das quantidades de Zr e Hf. Observa-se também que a intensidade de ZrK_{α} é relativamente alta.

Prepararam-se novas amostras, aumentando-se as quantidades de Zr e Hf e analisaram-se. Porém, diminui-se a voltagem da excitação visando uma redução da intensidade de

TABELA V.8 - COMPORTAMENTO DA RAZÃO DAS INTENSIDADES DE ZrK_{α}
E HfL_{β_1} COM A RELAÇÃO MÁSSICA Zr/Hf PARA TEORES
DE Zr DE 5 A 20%

Zr (μg)	Hf (μg)	relação mássica (Zr/Hf) $\cdot 10^2$	$(I_{ZrK_{\alpha}}/I_{HfL_{\beta_1}}) \cdot 10^3$ (Tubo W: 30 KV, 50 mA)
35,0	150	23,3	370,90
18,4	180	10,2	186,00
9,20	180	5,11	102,19

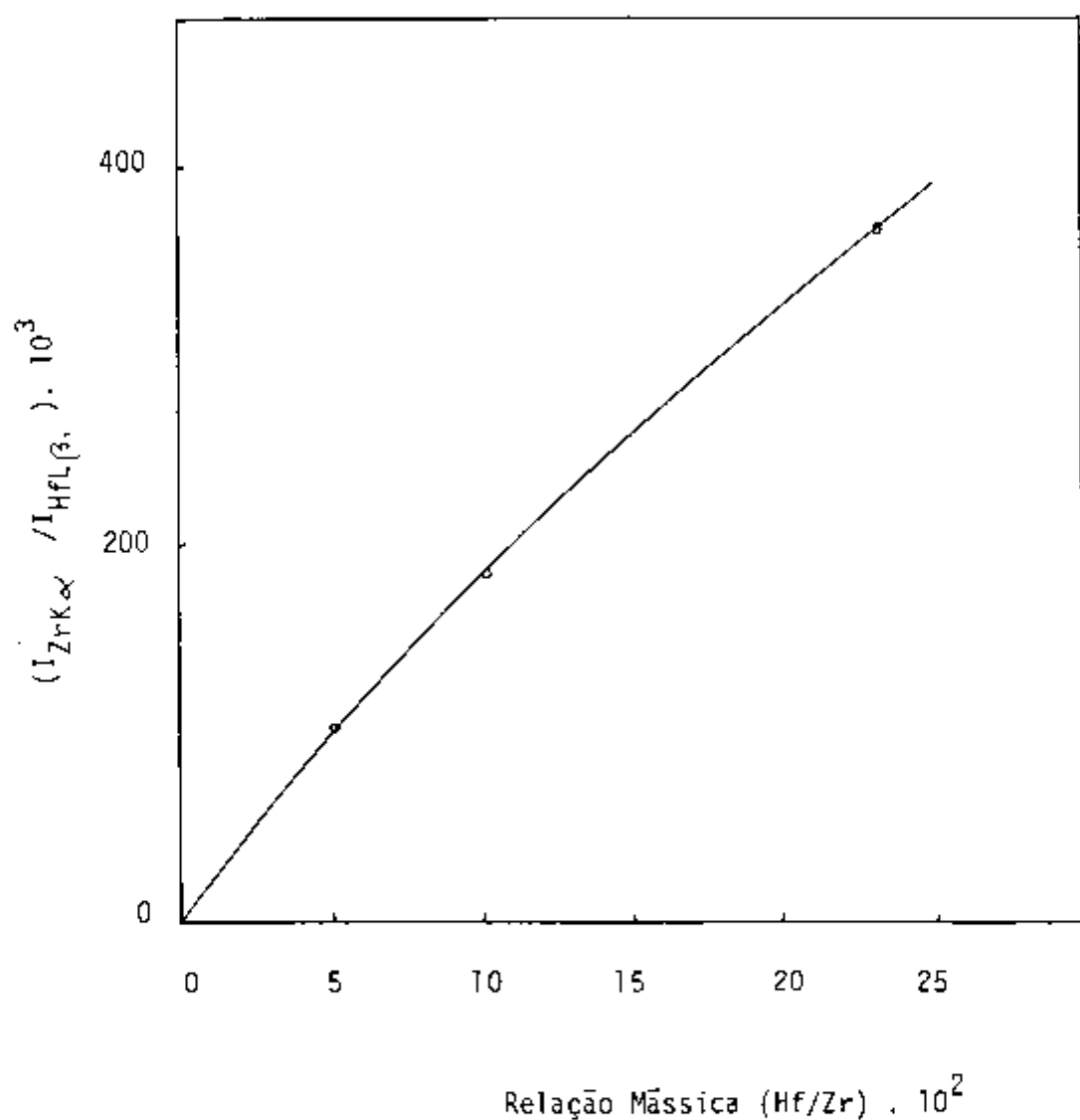


FIGURA V. 8 - RELAÇÃO DAS INTENSIDADES DE $ZrK\alpha$ E $HfL\beta$. EM FUNÇÃO DA RELAÇÃO MÁSSICA Zr/Hf , COM TEORES DE Zr DE 5 A 20%.

TABELA V.9 - DETERMINAÇÃO DA RELAÇÃO MÁSSICA HF/Zr EM CONDIÇÕES DE EXCITAÇÃO DE 30 KV
E 50 mA

Amostra	Zr (μ g) (presente na amostra)	relação mássica (Hf/Zr). 10 ² (na amostra)	¹ HfL _{β1} (contagem em 100s)	¹ ZrK α (contagem em 100s)	relação mássica (Hf/Zr). 10 ² (determinadas)
1	158	2,37	3.344 \pm 325	231.516 \pm 765	2,4 \pm 0,2
2		4,75	6.926 \pm 331	233.001 \pm 766	4,7 \pm 0,3
3	316	1,19	3.394 \pm 326	561.627 \pm 1.127	1,1 \pm 0,1
4		2,37	6.793 \pm 333	559.791 \pm 1.126	2,1 \pm 0,1
5		4,75	13.930 \pm 200	558.075 \pm 1.118	4,4 \pm 0,2

ZrK $_{\alpha}$, para evitar a saturação do detector. Os resultados estão na Tabela V.10.

Comparando-se as amostras 1 e 2 da Tabela V.9 com as amostras 1 e 2 da Tabela V.10, verifica-se que diminuindo a voltagem de excitação, há um aumento considerável no desvio na medida da relação mássica Hf/Zr, decorrente da estatística de contagem, de 10% para 20%.

Observando-se as amostras 3 e 6 da Tabela V.10, verifica-se que os erros da estatística de contagem representam 20 a 10% das respectivas relações mássicas determinadas, apesar das quantidades de zircônio e háfnio serem aumentadas de cinco vezes, da amostra 3 para a amostra 6. Portanto, o limite mínimo de determinação direta da relação mássica Hf/Zr é de $1 \cdot 10^{-2}$, correspondendo à concentração de Hf de 1%, com erro estatístico de 10%.

V.4.3.4.2. DETERMINAÇÃO COM ENRIQUECIMENTO PRÉVIO

Pelo estudo da determinação direta da relação mássica, constatou-se que para concentrações de háfnio abaixo de 2% não foi possível diminuir o erro de estatístico de contagem além de 10%. Portanto para determinação de háfnio em teores inferiores a esta, necessita-se de um enriquecimento antes de sua análise. Utilizou-se a técnica de troca iônica para esta finalidade.

Preparou-se uma coluna com resina aniônica SBR de 100-200 mesh, com 5 cm de altura (altura da resina) e 2,8 cm de diâmetro interno.

TABELA V.10 - DETERMINAÇÃO DA RELAÇÃO MÁSSICA Hf/Zr EM CONDIÇÕES DE EXCITAÇÃO DE 20 KV e 50 mA

Amostra	Zr (μg) (presente na amostra)	relação mássica (Hf/Zr) $\cdot 10^2$ (na amostra)	$^{1}\text{HfL}\beta_1$ (contagem em 100s)	$^{1}\text{ZrK}\alpha$ (contagem em 100s)	relação mássica (Hf/Zr) $\cdot 10^2$ (determinadas)
1	158	2,37	1.373 ± 222	14.042 ± 270	$2,4 \pm 0,5$
2		4,75	2.629 ± 223	13.687 ± 267	5 ± 2
3	395	0,95	1.159 ± 218	29.916 ± 316	$0,9 \pm 0,2$
4		1,90	2.448 ± 220	30.352 ± 317	$1,9 \pm 0,2$
5	1458	1,29	5.492 ± 236	98.484 ± 469	$1,3 \pm 0,1$
6	1944	0,97	5.272 ± 236	131.705 ± 525	$0,92 \pm 0,08$

Condiçionou-se a resina com H_2SO_4 3,5% (V/V).

A solução análise contendo Zr e Hf em 50 mL de H_2SO_4 3,5% foi percolado através da resina com fluxo de 1 mL/min.

Lavou-se a resina com quatro porções de 50 mL de H_2SO_4 3,5%, para a eluição do Hf.

Preparou-se a amostra com o Hf eluido, precipitando-o com hidróxido de amônio, usando ferro como carregador e nióbio como padrão interno e analisou-se por fluorescência de raios-X. As medidas da intensidade de $HfL\beta_1$ foram corrigidas pela intensidade de $NbK\alpha$.

Os resultados das análises da solução de zircônio contendo 1.200 ppm de Hf, estão na Tabela V.11.

Pela Tabela V.11, comparando-se as determinações de Hf feitas em amostras, com aquelas em que adicionaram-se quantidades padrões de Hf, observa-se que a recuperação deste foi total. O erro relativo na determinação diminui, com o aumento do teor de Hf na amostra. As amostras 4 e 10 apresentaram resultados bem inferiores aos esperados, indicando que a eluição do Hf foi incompleta. A amostra 9 apresentou um resultado superior, o que indica uma possível contaminação ou resíduo de uma separação anterior. Portanto, são necessários cuidados especiais durante a eluição e acondicionamento da coluna.

TABELA V.11 - DETERMINAÇÃO DE HF COM ENRIQUECIMENTO

Amostra	Hf (μg) Presente na amostra de Zr	Hf (μg) Padrão adicio- nal	Hf (μg) total deter- minado	Hf (μg) (total det.)- (adicional)
1	27	0	25 ± 3	25 ± 3
2			26 ± 3	26 ± 3
3		18,8	46 ± 2	27 ± 2
4			40 ± 2	21 ± 2
5	54	0	58 ± 2	58 ± 2
6			55 ± 2	55 ± 2
7			52 ± 2	52 ± 2
8		18,8	75 ± 2	56 ± 2
9			80 ± 2	61 ± 2
10			65 ± 2	46 ± 2

CAPÍTULO VI

CONCLUSÕES

Os resultados obtidos na determinação de tiocianato indicaram que o método adotado é satisfatório para as finalidades propostas.

O método da precipitação com mandalato e posterior calcinação a óxido, é conveniente para a determinação de zircônio e háfnio. Pela reprodutibilidade dos experimentos o precipitado obtido tem a composição fixa de tetramandalato do metal, $M(\text{Mand.})_4$ ($M = \text{Zr}$ ou Hf), em condições adotadas. Este método pode ser utilizado para a determinação aproximada do teor de háfnio em zircônio.

O método da fluorescência de raios-X apresentou um limite de detecção de 2,2 μg para o háfnio e de 3,6 μg para o zircônio, no caso de determinações individuais.

Dos estudos realizados sobre a determinação da relação mássica Hf/Zr , concluiu-se que o método da determinação direta através da relação das intensidades fluorescentes é satisfatório para concentrações mássicas de háfnio de 2 a 60%. Para concentrações de 60 a 95% é necessário traçar curvas de calibração.

Para determinações de háfnio em concentrações mássicas abaixo de 2%, é necessário um enriquecimento prévio.

Usando-se a técnica de troca iônica para elevar o teor de háfnio, é possível determinar até 1000 ppm de háfnio com precisão de 10%.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ABREU, S.F.; Recursos minerais do Brasil. V.II, Edgard Blücher Ltda., São Paulo, 1973.
2. AMERICAN NUCLEAR SOCIETY; Corrosion of Zr alloys. A Symposium presented at 1963 winter meeting. New York, N.Y., Nov. 20, 1963.
3. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIAL. Standard specification for zirconium sponde and other forms of virgin metal for nuclear application. In: 1980 ANNUAL book of ASTM standards, part 45: Nuclear standards. p. 121-3. (ANSI/ASTM B 349-73).
4. ARMAND, M.; CHARQUET, D.; SYRE, R. Zirconium and its applications in the nuclear industry. Rev. Metall., 74(8-9): 471-482, 1977.
5. ASHTON, A.; FOGG, A.G.; BURNS, D.T. A hight selective direct colorimetric procedure for the determination of zirconium in steel with arsenazo III by using a pressure-digestion technique for sample dissolution. Analyst, 99: 108-113, 1974.
6. BARAN, U. & TYMPL, M. Direct complexometric determination of zirconium using pyrocatecol violet. Chem. Commun., 29: 2250-2, 1964.

7. BELYSVSKAYA, T.A. & CHMUTOVA, M.K. Separation of zirconium from chromium and aluminium by way of ion exchange chromatography. Khim. Teknol., 2: 305-7, 1958 apud Chem. Abstr. 52: 16982C, 1958.
8. BERTIN, E.P. Principles and practice of X-ray spectrometric analysis. New York, N.Y., Plenum, 1970.
9. BILLIET, J.; DAMS, R.; HOSTE, J. Multielement thin film standards for XRF analysis. X-ray Spectrometry, 9(4): 206-11, 1980.
10. BIRKS, L.S. & BROOKS, E.J.; Hafnium-zirconium and tantalum - columbium systems. Quantitative analysis by X-ray fluorescence. Analyt.Chem., 22: 1077-20, 1950.
11. BLUMENTAL, W.B. Some features of zirconium chemistry. J. Am. Chem. Educ., 26(9): 472-75, 1949.
12. —————' — The chemical behavior of zirconium. Princeton, N.J. D. Van Nostrand Co., Inc., 1958.
13. BRADLEY, D.C. & THORNTON, P. The chemistry of zirconium and hafnium. Pergamon Press, 1973.
14. BROOKES, A. & TOWNSHED, A. Studies on the analytical chemistry of hafnium and zirconium. Part I. A review methods for determination of hafnium and zirconium in admixture. Analyst, 92(1131): 529-34, 1970.
15. ————— Studies on the analytical chemistry of hafnium and zirconium. Part. II. Fluorimetric determination of hafnium in the presence of zirconium by quercetin. Analyst, 95: 781-785, 1970.
16. BUSEV, V.G. & IVANOV, V.M. Handbook of the analytical chemistry of rare elements. An Arbor, London, 1970.
17. CAZZOTTI, R.I.; GOMIERO, L.A.; ABRÃO, A. Determinação espectro-fluorimétrica direta de microquantidades de zir-

- cônio em urânio. São Paulo, Instituto de Energia Atômica, Fev. 1976. (IEA-Pub.401).
18. CHALLIS, H.J.G. Separate and simultaneous determination of zirconium and hafnium in níquel-base alloys with xylenol orange. Analyst, 94: 94-104, 1969.
 19. CHENG, K.Z. Analytical applications of xylenol range: 1 Determination of traces of zirconium. Talanta: 2: 61-6, 1959.
 20. COTTON, F.A. & WILKINSON, F.R.S.G. Advanced inorganic chemistry. New York, N.Y., John Wiley & Sons, 1976.
 21. CRAWLEY, R.M.A. Separation of zirconium and hafnium by reversed phase partition chromatography. Nature, 197: 377-8, 1963.
 22. CULLEN, T. Briquetted copper alloy drillings as a sample for x-ray spectroscopy. Analyt.Chem., 33: 1342-43, 1961.
 23. DEPPE, A.L. & LORDELLO, A.R. Determinação espectrográfica de Hf em óxido de zircônio. São Paulo, Instituto de Energia Atômica, Abril 1970. (IEA-Pub.208).
 24. DUNN, H. X-ray absorption edge analysis. Analyt. Chem. 34: 116-21, 1962.
 25. ——— X-ray absorption edge analysis. Talanta, 6: 42-45, 1960.
 26. ELINSON, S.V. & PETROV, K.I. The analytical chemistry of zirconium and hafnium, Moscow, Izd. Nauka, 1965.
 27. ELVING, P.J. & OLSON, E.C. Titrametric determination of zirconium in magnesium alloys. Analyt. Chem., 28: 251-52, 1956.
 28. FASSEL, V.A. & ANDERSON, C.H. Quantitative spectrographic analysis of zirconium-hafnium mixtures. J.Opt.Soc.Amer. 40: 742-47, 1950.

29. FEDEROVA, N.E.; STEPANOVA, N.P.; EIGER, V.I. Determination of microquantities of zirconium and hafnium by method of paper chromatography. Ind. Lab., 39(4): 561-62, 1973.
30. FELDMAN, C. Spectrochemical determination of hafnium-zirconium ratios. Analyt. Chem., 21: 1211-14, 1949.
31. FIELD, B.O. & HARDY, C.J. Tetranitrato zirconium (IV). A new volatile complex. Proc. Chem. Soc., p.76-77, 1962.
32. ----- . Volatile and anhydrous nitrate-complexes of metals: preparation by the use of dinitrogen pentoxide and measurement of infrared spectra. J.Chem.Soc., p.4428-34, 1964.
33. FISCHER, W.; DIELING, B.; HEITSCH, H.; OTTO, G.; POHLMANN, H.P.; REINHARDT, K. The separation of zirconium by liquid-liquid partition of their thiocyanates. Angew. Chem. Intern. Edit., 5(1): 15-23, 1966.
34. FLENGAS, S.N. & DUTRIZAC, J.E. A new process for the separation of hafnium from zirconium. Metal. Trans., 8B: 377-85, 1977.
35. FLOH, B.; ABRÃO, A.; FEDERGRUEN, L. Separation of zirconium by extraction into trioctylamine from hydrochloric acid medium, and its spectrophotometric determination on with chloranilic acid. São Paulo, Instituto de Energia Atômica, Agosto 1976. (IEA-Pub-427).
36. FRITZ, J.S. & FULDA, M.O. Titrametric determination of zirconium. Anal. Chem., 26: 1206-08, 1954.
37. FUJIWARA, S. Determination of the hafnium content of zirconium salts by oxide-pyrophosphate method. J.Chem.Soc. Japan, Pure Chem.Sect., 70: 129-31, 1949 apud Chem. Abstr. 45: 4171, 1951.

38. GRIMALDI, F.S. & WHITE, C.E. Quercetin as colorimetric reagent for determination of zirconium. Anal. Chem., 25: 1886-90, 1953.
39. HAERDI, W.; BALSENC, L.; MONNIER, D. Non destructive determinations of Hf by neutron activation and γ -spectrometric of $^{179}\text{Hf}^m$ and $^{178}\text{Hf}^m$: Theory and applications to Zr and various alloys. J. Radioanal. Chem., 1(1): 51-9, 1968.
40. HAMM, V. & BACHMANN, K. Possibilities of inorganic gas chromatography by the exemple of a Zr/Hf separation. Z. Anal. Chem., 306: 183-189, 1981.
41. HAN, R.B. & WEBER, L. Ultraviolet spectrophotometric determination of zirconium. Anal. Chem., 28: 414-17, 1956.
42. HO, K.L.; WANG, W.K. Determination of hafnium: zirconium ratios by instrumental neutron activation analysis. Ho Tzu K'ohsveh, 16(2): 65-70, 1979 apud Energy Res. Abstr., 6(6): 8013, 1981.
43. HUDGENS, J.E. & DABAGIAN, H.J. Radioactivation determination of zirconium in zirconium-hafnium mixtures. Nucleonics, 10(5): 251-7, 1952.
44. HURÉ, J.; RASTOIX, M.; SAINT-JAMES, R. Données relatives aux équilibres chimiques régissant la séparation zirconium-hafnium. Analyt. Chim. Acta, 25(1): 1-118, 1961.
45. HURST; F.J. Separation of hafnium from zirconium in sulfuric acid solutions using pressurised ion exchange. In: AIME Annual meeting Chicago, IL, 22-26, Feb. 1981. (CONF-810203-5).
46. ITO, T.; HOSHINO, Y. Studies on the separation of hafnium from zirconium and their micro determination. I. separation of hafnium from zirconium by solvent extraction

- with cyclohexane. Bull. Tokyo Inst. Techn., 52: 9-15, 1963.
47. ITO, T. & MURATA, A. Spectrofluorimetric determination of hafnium with 3-hydroxychromone. Anal. Chim. Acta, 125: 155-159, 1981.
48. JENKINS, R. & VRIES, J.L. Instrumental factors in detection of low concentrations by X-ray fluorescence spectrometry. Analyst, 94: 447-456, 1969.
49. KINGSBURY, G.W.J. & TEMPLE, R.B. Spectrographic determination of hafnia in mixtures of hafnium and zirconium oxides. J. Appl. Chem., 1: 406-411, 1951.
50. KORKISCH, J., FARAG, A. Analytical chemistry of zirconium. Z. Anal. Chem., 165(1): 6-10, 1959.
51. KROLL, W.J. A contribution to the history of ductile titanium and zirconium. J. Less Common Metals, 8: 361-7, 1965.
52. LEBEDEVA, E.N.; KOROVIN, S.S.; ROZEN, A.M. Study of the polymerization of hafnium in nitrite solutions by the extraction method. Zh. Neorgan. Khim. 9(7): 174-75, 1964.
53. LEDERER, E. & LEDERER, M., Chromatography, Elsevier, New York, 1957.
54. LUKE, C.L. X-ray determination of traces of hafnium in zirconium metal or traces of zirconium in hafnium metal after separation by ion exchange. Anal. Chim. Acta, 41: 453-458, 1968.
55. LUSTMAN, B. & KERZE Jr., F. The metallurgy of zirconium. New York, McGraw-Hill, 1955.
56. MACHLAN, L.A. & HAGUE, J.L. Separation of Hf from Zr and their determination: separation by anion exchange. J. Res. Natl. Bur., Std. A. 66: 517-20, 1962.

57. MACKINTOSH, W. & JERVIS, R. Determination of low concentrations of hafnium in reactor-grade zirconium metal and zirconium alloys by neutron activation analysis. Analyt. Chem., 30: 118-82, 1958.
58. MAILEN, J.C.; HORNER, D.E.; PIH, N.; ROBINSON, S.M. Solvent extraction chemistry and kinetics of zirconium. Sep. Sci. Techn., 15(4): 959-73, 1980.
59. MATHER, D.M.; MILLAR, F.; POLLOCK, A.F. The spectrophotometric determination of zirconium in mild and low alloy steels. Analyst, 96(1143): 393-406, 1971.
60. MILLER, G.L. Metallurgy of the rarer metals-2, zirconium. London, Butterwoeths, 1957.
61. MILLS, E.C. & HERMON, S.E. The separation of small amounts of zirconium with mandelic acid. Analyst, 78: 256-60, 1953.
62. MILNER, G.W.C.; BARNETT, G.A. The determination of zirconium in fluoride containing solutions. Anal. Chim. Acta, 14(5): 414-422, 1956.
63. _____ & EDWARDS, J.W. The determination of zirconium in its binary alloys with niobium and tantalum. Anal. Chim. Acta., 13(3): 230-234, 1955.
64. _____. The analytical chemistry of zirconium. Analyst, 85: 86-97, 1960.
65. MOORE, F.L. Separation of zirconium from other elements by liquid liquid extraction. Anal. Chem., 28:997-1001, 1956.
66. MORTIMORE, D.M. & ROMANS, P.A. X-ray espectroscopy as a control method in the production of zirconium and hafnium. J. Opt. Soc. Am., 42: 673-77, 1952.

67. NEWNHAN, I.E. Separation of zirconium and hafnium by differential reduction of their tetrachlorides. J. Am. Chem. Soc., 79: 5415-17, 1957.
68. OKADA, A.T. Estudos de extração de tiocianatos de háfnio em meio clorídrico pelo solvente $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2\text{-HSCN}$. São Paulo, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, 1981. (M.S. Thesis).
69. PARFENOV, B.G.; GERASIMOV, V.V.; VENEDIKTOVA, G.I. Corrosion of Zr and Zr alloys. IPST, Jerusalem, 1966.
70. PASCAL, P. Nouveau traité de chimie minérale, Paris, Masson, v. 9, 1963.
71. PILIPENKO, A.T.; SKOROKHOD, E.G. Spectrophotometric studies of complexation of titanium, zirconium and hafnium with 3-nitroalizarine. Zh. Anal. Khim., 34(1): 126-30 apud Chem. Abstr. 90: 179518h, 1979.
72. PRIBIL, R. Present state of complexometry. I. Determination of quadrivalent and trivalent metals. Talanta, 12: 925-39, 1965.
73. ——— & VESELY, V. Contributions to the basic problems of complexometry. XIV. Determination of Zr, Th and Ti in the presence of each other. Talanta, 11: 1197-1202, 1964.
74. PURKAYASTHA, B.C. & SINHAMAHAPATRA, N. A simple method for preparation of pure hafnium. J. Radioanal. Chem., 33(1): 129-135, 1976.
75. RICCI, E. Simultaneous determination of zirconium and hafnium in solutions by x-ray fluorescence spectrometry. Anal. Chem., 52: 1708-1710, 1980.
76. RICHARD, B.H. Zirconium and hafnium. In: KULTHOFF, I.M. & ELVING, P., eds., Treatise on analytical chemistry. Part

- 11, V. 5, Analytical chemistry of the elements. New York, Interscience, 1961, p.61-138.
77. RYABCHIKOV, D.I.; MAROV, I.N.; ERMAKO, A.N.; BELYAEVA, V. K. Stability of some inorganic and organic complex compounds of zirconium and hafnium. J. Inorg. Nucl. Chem., 26: 965-980, 1964.
78. SCADDEN, E.M. & BALLOW, N.E. Solvent extraction separations of zirconium and niobium. Anal. Chem., 25:1602-04, 1953.
79. SCHNEIDER, H.O.; ROSELLI, M.E. The determination of zirconium as 8-hidroxyquinolate in presence of titanium, tungsten and molybdenum. Analyst, 96: 330-4, 1971.
80. SOOD, S.P. & UMEDA, K. Preparação de óxido de zircônio nuclearmente puro a partir de zircão. São Paulo, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Maio 1981. (IPEN-Pub.26).
81. SPINK, D.R. Extractive metallurgy of zirconium and hafnium. Can.Min.Metall.Bull., 70(787): 145-55, 1977.
82. STANTON, N.B. The determination of zirconium in mineral rutile with alizarin red s. Analyst, 93: 802-4, 1968.
83. STRELOW, F.W.E. Separation of thorium from rare earths, zirconium and other elements by cation exchange chromatography. Anal. Chem., 31: 1201-3, 1959.
84. THOMAS, D.E. & HAYES, E.T. The metallurgy of hafnium. Washington, D.C. superintendent of Documents, 1955.
85. TUSTANOVSKU, V.T. & ORIFKHDZHAEV, V. Determination of hafnium in zirconium concentrates by activation of samples with 14 Mev neutrons. Ind. Lab., 36(12): 1893-5, 1970.

86. USATENKO, Y. I. & BEKLESHOVA, G.E. Electrometric titration of zirconium with the aid of an indicator. Ukr. Khim. Zh., 20(6): 690-692, 1954. apud Analyt. Abstr. 3: 1674, 1956.
87. VILKOVA, O.M. & IVANOV, V.M. 3,4-dihydroxyazobenzene as a reagent for the photometric determination of zirconium in stells. Vestn.Mosk.Khim., Ser.2, 21(2): 196, 1980. apud Chem. Abstr., 93: 60401m, 1980.
88. VINAROV, I.V. Modern methods of separating zirconium and hafnium. Rus. Chem., 36(7): 522-36, 1967.
89. VOGEL, A.I. A text book of quantitative inorganic analysis. Green & Co. Ltda, 3rd. Ed., 1961.
90. VOS, G. Quelques considerations sur le dosage de l'hafnium dans le zirconium et ses alliages par fluorescence x. Anal. Chim. Acta., 47: 243-249, 1969.
91. WEAST, R.C. editor, Handbook of chemistry and physics. 51st edition. The Chemical Rubber Co., Ohio, 1970-1971.
92. WILSON, K.F. & RHODES, T. Amperometric determination of zirconium with 1-nitroso-2-naphthol. Anal. Chem., 28(7): 1199-1200, 1956.
93. YAGODIN, G.A.; CHEKMAREV, A.M.; VLADIMIROVA, L.A. Spectrophotometric study of zirconium and hafnium solutions in sulfuric acid. Zh. Neorg. Khim., 11: 305-11, 1966 apud Chem. Abstr., 65: 32 g, 1966.
94. YOUNG, J.P. & WHITE, J.C. The extraction of zirconium with tri-n-octylphosphine oxide and its direct determination in the organic phase with pyrocatechol violet. Talanta, 1: 263-75, 1958.
95. ZAITSEV, L.M. Zirconium hydroxides. Russ. J. Inorg. Chem., 11(7): 900-4, 1966.

96. ZELIKMAN, A.N.; KREIN, O.E.; SAMSONOV, G.H. Metallurgy of rare metals. IPST, Jerusalem, 1966.
97. ZEL'TSER, L.E; TALPOV, Sh. T; MOROZOVA, L.A. Luminescence determination of zirconium and hafnium when are present together. Zh. Anal. Khim., 35(9): 1747-50, 1980 apud Analyt. Abstr. 40(5): 5B115, 1981.