

BR8714745  
NIS-BR--687

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

ESTUDOS DE EXTRAÇÃO DE TIOCIANATOS DE ZIRCONIO E HÁFNIO  
EM MEIO CLORÍDRICO PELO SOLVENTE  $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2 - \text{HSCN}$

Aparecida Tiyo Okada

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

Orientador: Dr. Surrinder Pall Sood

SÃO PAULO

1982

## SUMÁRIO

	página
RESUMO . . . . .	i
ABSTRACT . . . . .	ii
OBJETIVO . . . . .	iii
<b>I. INTRODUÇÃO . . . . .</b>	<b>1</b>
I.1. Histórico . . . . .	1
I.2. Ocorrências . . . . .	4
I.3. Propriedades gerais de zircônio e háfnio . . . . .	7
I.4. Aspectos metalúrgicos . . . . .	8
I.5. Propriedades físicas e químicas . . . . .	9
I.6. Toxicidade . . . . .	12
I.7. Aplicações não nucleares . . . . .	13
<b>II. ZIRCÔNIO E HÁFNIO E SUAS APLICAÇÕES NA ÁREA CLEAR . . . . .</b>	<b>14</b>
II.1. Considerações gerais . . . . .	14
II.2. Aplicações nucleares . . . . .	16
<b>III. MÉTODOS DE SEPARAÇÃO DE ZIRCÔNIO E HÁFNIO . . . . .</b>	<b>20</b>
<b>IV. ESTUDOS DE EXTRAÇÃO DE ZIRCÔNIO E HÁFNIO PELO SOLVENTE CETONA-HSCN . . . . .</b>	<b>24</b>
IV.1. Definições das grandezas utilizadas em sistemas de extração líquido-líquido . . . . .	24
IV.1.1. Coeficiente de distribuição . . . . .	24
IV.1.2. Razão de distribuição . . . . .	26
IV.1.3. Fator de separação . . . . .	27
IV.1.4. Percentagem de extração . . . . .	27

IV.2. Natureza de espécies de zircônio e háfnio em soluções . . . . .	28
IV.3. Extração de tiocianatos de zircônio e háfnio pelos solventes: éteres e cetonas . . . . .	35
<b>V. PARTE EXPERIMENTAL . . . . .</b>	<b>38</b>
V.1. Equipamento . . . . .	38
V.1.1. Sistema de extração . . . . .	38
V.1.2. Espectrômetro de fluorescência de raios-X . . . . .	40
V.2. Reagentes . . . . .	40
V.2.1. Oxidocloreto de zircônio . . . . .	40
V.3. Procedimentos . . . . .	42
V.3.1. Preparação e equilíbrio das fases . . . . .	42
V.3.1.1. Preparação da fase aquosa . . . . .	42
V.3.1.2. Preparação da fase orgânica . . . . .	43
V.3.1.3. Equilíbrio das fases . . . . .	43
V.3.2. Controle analítico . . . . .	44
V.3.2.1. Análise de ácido tiociânico da fase orgânica . . . . .	44
V.3.2.2. Determinação de óxidos totais . . . . .	44
V.3.2.3. Determinação de concentração do zircônio e do háfnio . . . . .	44
<b>VI. RESULTADOS E DISCUSSÃO . . . . .</b>	<b>46</b>
VI.1. Estudo do efeito da variação do tempo de contacto . . . . .	46
VI.2. Estudo do efeito da concentração de tiocianato de amônio e acidez livre na extração dos metais . . . . .	48
VI.2.1. Influência sobre o grau de extração dos metais . . . . .	48
VI.2.2. Influência da concentração de tiocianato de amônio e acidez livre sobre a razão de distribuição do zircônio e do háfnio . . . . .	52

VI.3. Estudo do efeito da variação da relação sul <u>f</u> ato/metal e acidez livre na extração dos metais . . . . .	57
VI.3.1. Influência sobre o grau de extração dos metais . . . . .	57
VI.3.2. Influência da variação da relação sulfa <u>t</u> o/metal e acidez livre sobre a razão de distribuição do zircônio e háfnio .	62
VI.4. Estudo do efeito da variação da concentra <u>ç</u> ão de ácido tiocianico na fase orgânica so <u>b</u> re a razão de distribuição do zircônio e do háfnio . . . . .	68
VI.5. Estudo do efeito da variação da concentra <u>ç</u> ão dos metais na fase aquosa sobre a razão de distribuição do zircônio e do háfnio . .	72
VII. CONCLUSÃO . . . . .	77
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS . . . . .	80

**TABELAS**

1. Composição de minerais de zircônio . . . . .	5
2. Produção de minérios zirconíferos brasileiros	7
3. Constantes físicas do zircônio e háfnio . . .	9
4. Abundância e secções de choque de absorção dos isótopos de zircônio e háfnio . . . . .	15
5. Composição química das ligas de zircônio . .	19
6. Formas de zircônio em soluções diluídas na au <u>s</u> ência de ligantes . . . . .	30
7. Influência da concentração de NH <sub>4</sub> SCN e acidez livre na extração dos metais . . . . .	49
8. Influência da concentração de NH <sub>4</sub> SCN e acidez livre na razão de distribuição do Zr e do Hf na extração . . . . .	53

9. Influência da relação sulfato/metá e acidez livre na determinação da extração dos metais, mantida a concentração de $\text{NH}_4\text{SCN}$ em 1,74 M .	58
10. Influência da variação da relação sulfato/metá e acidez livre na determinação da extração dos metais, fixada a concentração de $\text{NH}_4\text{SCN}$ em 3,49 M . . . . .	59
11. Influência da variação da relação sulfato/metá e acidez livre na razão de distribuição do Zr e do Hf . . . . .	64

**FIGURAS**

1. Montagem do sistema de extração de Zr e Hf pelo solvente hexona-HSCN . . . . .	39
2. Determinação do tempo de equilíbrio na extração de zircônio e háfnio no sistema hexona-HSCN 1 M . . . . .	47
3. Influência da concentração de tiocianato de amônio na fase aquosa sobre a extração dos metais . . . . .	50
4. Influência da acidez livre na fase aquosa sobre a extração dos metais . . . . .	51
5. Variação da razão de distribuição do zircônio com a concentração de $\text{NH}_4\text{SCN}$ e acidez livre na fase aquosa . . . . .	54
6. Variação da razão de distribuição do háfnio com a variação de $\text{NH}_4\text{SCN}$ e acidez livre na fase aquosa . . . . .	55
7. Variação do fator de separação com a concentração de $\text{NH}_4\text{SCN}$ e acidez livre na fase aquosa . . . . .	56
8. Extração dos metais em função da relação sulfato/metá com $\text{NH}_4\text{SCN}$ 1,74 M . . . . .	60
9. Extração dos metais em função da relação sulfato/metá com $\text{NH}_4\text{SCN}$ 3,49 M . . . . .	61

10.	Varição da razão de distribuição do zircônio em função da relação sulfato/metá . . . . .	65
11.	Varição da razão de distribuição do háfnio em função de relação sulfato/metá . . . . .	66
12.	Varição do fator de separação com a relação sulfato/metá . . . . .	67
13.	Varição da razão de distribuição do zircônio com a razão sulfato/metá e concentração de HSCN em hexona . . . . .	69
14.	Varição da razão de distribuição do háfnio com a razão sulfato/metá e a concentração de HSCN em hexona . . . . .	70
15.	Varição do fator de separação em função da razão sulfato/metá e concentração de HSCN em hexona . . . . .	71
16.	Varição da razão de distribuição do zircônio em função da relação sulfato/metá e a concentração dos metais . . . . .	73
17.	Varição da razão de distribuição do háfnio em função da relação sulfato/metá e a concentração dos metais . . . . .	74
18.	Varição do fator de separação com a razão sulfato/metá e a concentração dos metais . . . . .	75

ESTUDOS DE EXTRAÇÃO DE TIOCIANATOS DE ZIRCÔNIO E HÁFNIO  
EM MEIO CLORÍDRICO PELO SOLVENTE  $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$  - HSCN

RESUMO

Para o uso do zircônio como material de revestimento dos combustíveis nucleares é essencial a eliminação do háfnio associado, que possui uma elevada seção de choque de absorção de nêutrons térmicos. Assim, os processos de separação de zircônio e háfnio tornaram-se importantes na produção do zircônio de grau nuclear. O háfnio, de elevada seção de choque de absorção e alta resistência à corrosão, é aplicado à indústria nuclear onde há problemas de criticalidade, como nas unidades de reprocessamento.

Neste trabalho estudou-se a extração de tiocianatos de zircônio e háfnio em meio clorídrico pelo solvente hexona-HSCN. O processo de extração foi desenvolvido estudando-se os parâmetros do sistema tais como acidez livre, concentração dos metais, do íon tiocianato e do íon sulfato. Pelos resultados, observou-se que a extração dos metais aumenta quando se encontra em alta concentração de íon tiocianato e em baixa acidez livre na fase aquosa. Com o aumento da concentração de ácido tiociânico, na fase orgânica, resulta também no aumento do grau de extração. Toda via, este aumento acarreta em um decréscimo no fator de separação. A adição do íon sulfato aumenta o fator de separação e diminui a extração de ambos metais. O aumento na concentração dos metais resulta em uma ligeira redução na extração dos mesmos e o aumento no fator de separação.

EXTRACTION OF ZIRCONIUM AND HAFNIUM THIOCYANATES BY  
 $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$  - HSCN SOLVENT FROM CHLORIDE MEDIUM

ABSTRACT

Zirconium employed as cladding material for nuclear fuels should be essentially free from hafnium which has a high thermal neutron absorption cross section. Thus, the zirconium-hafnium separation process became important for the production of nuclear grade zirconium. Hafnium, with its high absorption cross section and corrosion resistance, is employed in nuclear industry, where there are criticality problems, such as the reprocessing units.

Extraction of zirconium and hafnium thiocyanates by hexone-HSCN solvent in chloride medium were studied in this work. The extraction process was developed studying the following parameters: free acidity and concentrations of the metals, thiocyanate and sulphate ions. The results showed that the extraction of the metals increases when the aqueous phase has high thiocyanate ion concentration and low free acidity. As the thiocyanic acid concentration in the organic phase is increased, the degree of extraction of the metals is also increased. However, this increase leads to a lower separation factor. Addition of sulphate ion reduces the extraction of both metals and increases the separation factor. An increase of the metals concentration results in a slight reduction in their extraction and increases the separation factor.

## OBJETIVO

O presente trabalho representa a continuação aos estudos de separação, no Centro de Engenharia Química, de zircônio e háfnio, pelo método de extração com solventes, estudando o sistema hexona-HSCN.

Por finalidade tecnológica, este estudo visa a avaliação do comportamento de extração de tiocianatos de zircônio e háfnio variando os parâmetros como a concentração dos metais, do tiocianato, do sulfato e acidez livre da fase aquosa e a concentração de ácido tiociânico da fase orgânica, estabelecendo o comportamento do fator de separação.

Este estudo tem por objetivo servir como base para o desenvolvimento de uma futura instalação de Unidade Piloto.

## CAPÍTULO I

### INTRODUÇÃO

#### I.1. HISTÓRICO

O zircônio e o háfnio, de números atômicos 40 e 72, respectivamente, são elementos químicos do subgrupo IV B da tabela periódica.

A descoberta do zircônio ocorreu em 1789, por KLAPROTH<sup>(6)</sup>, que isolou o dióxido de zircônio a partir do mineral zircão (ortossilicato de zircônio).

BERZELIUS<sup>(6)</sup>, em 1824, foi o primeiro a produzir zircônio metálico, embora o obtivesse muito impuro, pela redução de fluorzirconato de potássio com sódio.

Em 1865, TROOST<sup>(33)</sup> repetiu esse trabalho; também tentou reduzir o cloreto de zircônio com sódio e magnésio e estudou a eletrólise de fluoretos duplos. Ele foi incapaz de produzir qualquer material que fosse maleável ou dúctil, ou que mostrasse resistência à corrosão.

LELY e HAMBURGER<sup>(6,33)</sup>, na Alemanha,

conseguiram produzir algumas pastilhas maleáveis, razoavelmente puras, pela redução de cloreto de zircônio com sódio.

MARDEN e RICH<sup>(6,33)</sup>, nos Estados Unidos, obtiveram metal quebradiço, de razoável pureza, pela destilação a vácuo de liga alumínio-zircônio, esta obtida pela redução de fluoreto duplo ( $2\text{KF} \cdot \text{ZrF}_6$ ) por alumínio. Blocos metálicos, obtidos pela metalurgia do pó, mostraram que o metal ainda não tinha, como até então, ductilidade alguma; entretanto, KROLL<sup>(6,33)</sup>, anos depois, demonstrou que o processo de MARDEN e RICH<sup>(6,33)</sup> permitia obter metal dúctil.

A primeira produção de zircônio dúctil resultou dos trabalhos, hoje clássicos, de VAN ARKEL, DE BOER e FAST<sup>(6,33)</sup>, na Alemanha em 1925, pela dissociação térmica do iodato de zircônio, no estado de vapor, realizada a vácuo sobre um filamento incandescente de tungstênio; foi possível a esses pesquisadores obter zircônio dúctil; nessa ocasião foram determinadas as suas principais propriedades mecânicas.

Até 1922, não era reconhecido que todo zircônio encontrado na litosfera contém uma pequena proporção de um elemento químico de número atômico 72. E a existência deste elemento tinha sido predita por MENDELEEV<sup>(11)</sup>, em 1870. As mais importantes propriedades do háfnio foram descritas por BOHR<sup>(11)</sup>, a partir da teoria eletrônica da estrutura atômica.

Em 1922, HEVESY e COSTER<sup>(11)</sup>, enquanto estavam executando uma pesquisa espectroscópica de raios-X do zircônio, descobriram novas linhas de raios-X, as quais coincidiram com as linhas características, que já tinham sido calculadas, para o elemento de número atômico 72. Portanto, em 1923, HEVESY e COSTER<sup>(11)</sup> anunciaram a descoberta de elemento de número atômico 72, háfnio (Hf).

Compostos de háfnio foram isolados por HEVESY<sup>(49)</sup>, por cristalização fracionada de fluorzircônio.

nato e fluorhafnato de potássio. Em 1926, ele obteve háfnio bruto, pela redução de hafnato de potássio com sódio metálico.

Posteriormente, DE BOER e FAST <sup>(11)</sup>, num estudo bastante exaustivo, obtiveram o háfnio compactado maleável, pelo método iodato.

Em 1939, VON ZEPPELIN <sup>(12)</sup> descreveu o processo de produção de zircônio, pela redução de mistura de cloreto de sódio e de cloreto de zircônio por magnésio; muito embora tenha sido elevado o rendimento do processo, o metal produzido era frágil, por conter elevado teor de oxigênio, resultante da hidrólise do cloreto.

ALNUTT e SCHEER <sup>(2)</sup>, em 1945, apresentaram um trabalho sobre a produção de zircônio metálico pela redução de seu óxido por cálcio, o metal sendo posteriormente refinado pelo processo VAN ARKEL, DE BOER e FAST <sup>(33)</sup>.

KROLL, SCHLECHTEN e YERKES <sup>(25)</sup> relataram suas importantes pesquisas, em 1946, de produção de zircônio por magnésio, aquele obtido pela ação de cloro sobre o carbeto de zircônio, este produzido em forno elétrico especial; obtido o metal, cumpre refiná-lo por destilação a vácuo, e, em seguida, eliminar os gases absorvidos durante o processo.

Em 1947, LILLIENDAHL e RENTSCHLER <sup>(31)</sup> investigaram a produção do metal, tendo chegado a algumas conclusões de grande importância.

Em 1948, partidas relativamente grandes de zircônio foram produzidas numa unidade experimental de cerca de 40 kg/ciclo por KROLL, ANDERSON, HOLMES, YERKES e GILBERT <sup>(33)</sup>.

## 1.2. OCORRÊNCIAS

O zircônio encontra-se muito difundido na natureza, na forma de vários minerais; todavia, o teor de zircônio na litosfera foi estimado em  $2,8 \times 10^{-2} \%$  (11), sendo maior que o de cobre, do estanho, do níquel e do zinco; assim, o zircônio não pode ser considerado um elemento raro.

Os minerais de zircônio podem ser divididos em três grupos:

- 1) dióxido de zircônio (baddeleyita e suas variedades),
- 2) ortossilicato de zircônio (zircão e suas variedades) e
- 3) zirconsilicatos de sódio, cálcio, ferro e outros elementos (eudialyta, eucolita, catapleita e outros).

Na Tabela 1, , são apresentadas as quantidades de  $ZrO_2$  e a relação de Hf/Zr de alguns minerais de zircônio.

Os principais minerais considerados como fonte industrial são a baddeleyita e o zircão. Os minerais como eudialyta e eucolita também podem ser considerados como fonte de zircônio, mas o teor dos mesmos é muito baixo (ver a Tabela 1), apesar de que todos os minerais de zircônio contêm quantidades apreciáveis de háfnio, e na maioria ocorre numa relação Hf/Zr de aproximadamente 0,02 (11), com exceção de poucos minerais raros como alvita, thortveitita. A concentração dos minerais está principalmente em pegmatitos graníticos e básicos, sendo que os minerais encontrados nos pegmatitos graníticos apresentam uma

TABELA 1

COMPOSIÇÃO DE MINERAIS DE ZIRCÔNIO<sup>(33)</sup>

MINERAIS	ZrO <sub>2</sub> (%)	Hf/Zr
⊕ Baddeleyita	96,5 - 99,0	0,01 - 0,03
Zirkita	51,8 - 52,0	0,02 - 0,04
⊕ Zircão	60,0 - 66,8	0,01 - 0,10
Malacon	53,2 - 65,2	0,02 - 0,09
Cyrtolita	40,0 - 52,0	0,26 - 0,46
Alvita	34,0 - 42,0	0,13 - 0,54
Catapleita	30,3 - 31,6	0,01 - 0,02
Elpidita	20,0 - 20,3	0,01 - 0,02
Thortveitita	0,8 - 2,6	0,27 - 1,89
Eudialyta	12,2 - 14,3	0,01 - 0,05
Eucolita	12,2 - 14,5	0,02 - 0,06

relação Hf/Zr elevada, sendo baixa nas rochas alcalinas.

As principais fontes de minerais de zircônio são encontradas nos Estados Unidos, na Austrália e no Brasil, embora depósitos significantes tenham sido encontrados na Índia, na Malásia e na União Soviética.

O Brasil ocupa uma posição privilegiada dentre os países detentores de reservas de zircônio, sendo os principais minerais como fonte industrial o zircão (conhecido comercialmente como zirconita), a baddeleyíta e o caldasito.

O zircão é um ortossilicato de zircônio, principalmente concentrado nos pegmatitos graníticos e especialmente em magma alcalina. Geralmente, contém 0,5 - 4 % Hf, assim como  $Fe_2O_3$  com 0,35% e CaO com 0,05 - 4 % e algumas variedades contêm lantanídeos, nióbio, tântalo, tório e urânio. O mineral pode apresentar várias cores, como amarelo, vermelho-castanho e mais raramente verde, e também podem existir variedades incolores. A densidade do zircão é de 4,02 - 4,86 g/cm<sup>3</sup>, sua dureza é de 7,5 e um índice de refração de 1,99. As principais reservas são concentradas nas regiões do litoral brasileiro, mas um tanto distribuídas nas areias dos Estados da Bahia, do Espírito Santo e do Rio de Janeiro, onde, geralmente, aparecem em associação com ilmenita, rutilo, monazita e um número de outros minerais.

A baddeleyíta é um óxido de zircônio quase puro. É encontrada com 1% de urânio e 0,2% de tório, também podendo apresentar contaminantes mecânicos, como  $SiO_2$ ,  $Fe_2O_3$  e  $TiO_2$ . Sua densidade varia de 5,4 - 6,02 g/cm<sup>3</sup>, sua dureza é de 6,5 e um elevado índice de refração. O Brasil é conhecido como fonte comercial de baddeleyíta no mundo. O principal minério de zircônio produzido no Brasil é a variedade de baddeleyíta conhecida como brazilita, e a mistura desse mineral com zircão é conhecida comercialmente como caldasito, sendo comercializado como zirkita.

O caldasito contém aproximadamente 75 - 82 %  $ZrO_2$ , 2 - 5 %  $Fe_2O_3$ , 6 - 17 %  $SiO_2$ , 1,3 - 1,7 %  $Al_2O_3$  e 0,2 - 0,8 %  $TiO_2$ . A ocorrência dos principais depósitos pode estar localizada em regiões do Planalto de Poços de Caldas, MG, Cascata e Pocinhos e em Águas de Prata, SP.

A produção de minérios zirconíferos brasileiros é apresentada na Tabela 2.

TABELA 2

PRODUÇÃO DE MINÉRIOS ZIRCONÍFEROS BRASILEIROS<sup>(34)</sup>

ANOS	CONCENTRAÇÃO (ton.)
1975	2925
1976	3058
1977	4649
1978	4301
1979	2623

## 1.3. PROPRIEDADES GERAIS DE ZIRCÔNIO E HÁFNIO

Diversas revisões referentes ao zircônio e háfnio foram realizadas por BLUMENTHAL<sup>(35)</sup> e outros<sup>(36)</sup>,

3, 12, 39, 47); mais recentemente, BRADLEY e THORNTON<sup>(7)</sup> apre-  
sentaram uma revisão completa sobre os elementos.

#### 1.4. ASPECTOS METALÚRGICOS

A produção de zircônio como barras, fios e chapas em estado puro é considerada uma tarefa difí-  
cil, mesmo usando os melhores equipamentos. O zircônio é um  
metal muito reativo para ser isolado, e, quando este é rea-  
lizado, é muito difícil assegurar que o metal não esteja  
contaminado com gases comuns como oxigênio, nitrogênio e va-  
por de água. A contaminação excessiva por estes resultará  
num metal de grande fragilidade.

Vários processos de produção de zircô-  
nio metálico foram desenvolvidos, tais como aqueles usando  
como agente redutor o sódio, o cálcio e o magnésio, métodos  
eletrolíticos e dissociação térmica de iodato, estando o  
zircônio na forma de óxido, haleto ou haleto duplo. No en-  
tanto, somente três métodos podem ter alguma significância  
comercial; em ordem de importância são:

- 1) redução de haletos com cálcio, sódio ou magnésio (33, 43, 50),
- 2) decomposição de iodato sobre filamento de metal de eleva-  
do ponto de fusão (33, 43, 50),
- 3) processo eletrolítico de fluoretos duplos fundidos (33, 43, 50).

## I.5. PROPRIEDADES FÍSICAS E QUÍMICAS

As propriedades físicas do zircônio e háfnio são significativas pela sua pureza. A Tabela 3 apresenta algumas constantes físicas. Embora o zircônio apresente uma temperatura de fusão elevada, ele sofre uma mudança de fase, à temperatura de 862 °C, que afeta as suas propriedades.

TABELA 3

### CONSTANTES FÍSICAS DO ZIRCÔNIO E HÁFNIO<sup>(33,37)</sup>

PROPRIEDADE	ZIRCÔNIO	HÁFNIO
número atômico	40	72
massa atômica	91,22	178,49
ponto de fusão, °C	1830 ± 40	2222 ± 30
ponto de ebulição, °C	2900	3100
densidade, g/cm <sup>3</sup>	6,490 ± 0,001	13,09 ± 0,01

A similaridade no comportamento químico do zircônio e háfnio é explicada pela configuração eletrônica da valência,  $4d^2 5s^2$  e  $5d^2 6s^2$  para o zircônio e háfnio, respectivamente, e pela semelhança dos raios iônicos dos íons  $M^{+4}$ , sendo 0,74 e 0,75 Å para o zircônio e háfnio, respectivamente<sup>(26)</sup>. A valência destes elementos podem ser 2, 3 ou 4 e a estabilidade de seus compostos aumenta conforme aumenta suas valências. A valência característica é +4, todavia os compostos bi e trivalente são conhecidos e são estáveis em estados sólidos, e têm fortes propriedades de redução. Em soluções aquosas ocorrem somente como íon tetravalente.

O zircônio tem grande afinidade por oxigênio, com o qual reage prontamente, a reação sendo influenciada pela temperatura, pureza, tamanho da partícula e condições da superfície. O zircônio em pó absorve oxigênio à baixa temperatura (aproximadamente 180 °C) e reage rapidamente a 450 - 800 °C. Forma-se na superfície do metal um filme protetivo à baixa temperatura o qual se dissolve ao redor de 450 °C, permitindo assim mais absorção de oxigênio, com formação de uma camada espessa.

O hidrogênio é prontamente absorvido pelo metal, o qual diminui com o aumento da temperatura à pressão constante, com a formação de uma solução sólida de hidrogênio em zircônio ou de hidretos de zircônio, como  $Zr_4H$ ,  $Zr_2H$ ,  $ZrH$  e  $ZrH_2$ . O hidrogênio pode ser excluído do metal por aquecimento a 1200 - 1300 °C em alto vácuo. Reações entre nitrogênio e zircônio não ocorrem à baixa pressão e à temperatura ambiente, mas a 400 °C, a reação é vagarosa e a 800 °C é rápida.

A absorção de dióxido de carbono ocorre a 400 °C, e a 800 °C é rápida. A formação de carbeto é esperada a elevadas temperaturas. O zircônio reage rapidamente com todos os halogênios, a temperaturas moderadas de 200 - 400 °C, para formar tetrahaletos voláteis. A amônia

reage com o metal a cerca de 1000 °C para formar  $Zr_3N_2$  e a baixa temperatura pode ou não haver reação. A reação com dióxido de enxofre ocorre lentamente a 500 °C, e a 600 °C é muito vigorosa.

A química do zircônio em soluções aquosas, no entanto, é mais extensa, pois, em soluções fortemente ácidas, encontra-se na forma de íon tetravalente ( $Zr^{4+}$ ) que é extraído facilmente, e, em soluções de baixa concentração em ácido, se hidrolisa sob formas menos extraíveis. Em pH zero ou maior, o zircônio hidrolisa, formando o íon zirconilo,  $ZrO^{++}$  e complexos básicos,  $Zr(OH)_2^{++}$ . Havendo deficiência de ácido, o produto de hidrólise do zircônio provavelmente está presente na forma de um colóide.

O cloreto de zircônio,  $ZrCl_4$ , é muito higroscópico, e é hidrolizado em soluções aquosas e em ar úmido, com a formação de oxicloreto de zircônio,  $ZrOCl_2$ . O complexo  $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$  é estável em soluções aquosas, que cristaliza a partir de soluções diluídas de ácido clorídrico, e contém o íon  $Zr_2(OH)_8(H_2O)_{16}^{8+}$ . Pode ser secado no ar sem decomposição, e, no ar seco, o hidrato perde algumas moléculas de água e é convertido em  $ZrOCl_2 \cdot 2H_2O$ .

O sulfato de zircônio,  $Zr(SO_4)_2$ , é formado quando o  $ZrO_2$  é aquecido com ácido sulfúrico concentrado. Sua dissolução em água é acompanhada pela hidrólise e por formação de complexos. Mesmo a baixa acidez, são formados complexos aniônicos e neutros muito fortes, alguns dos quais podem ser poliméricos. Sua composição pode ser caracterizada por  $Zr(SO_4)_2 \cdot nH_2O$ , onde  $n = 4, 5, \text{ ou } 7$ .

A formação de nitrato de zircônio em soluções aquosas é muito complexa, pois, são vários os produtos de hidrólise formados pela dissolução com ácido nítrico. O nitrato de zircônio, de composição  $ZrO(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ , é o composto mais comum obtido em soluções aquosas.

Os compostos de zircônio, em soluções

aguosas, têm grande tendência de hidrolisar em baixa concentração de ácido, formando colóides. Deste modo, com a adição de uma base à solução aquosa de um sal de zircônio, todo ele é precipitado na forma de uma substância branca e gelatinosa. E, se for tratado com gás amônia ou hidróxido de amônio, também forma-se um precipitado similar.

Com a adição de um carbonato à solução aquosa de cloreto de zircônio, forma-se o íon complexo,  $Zr_2O_3^{++}$ . Um excesso de carbonato ao zircônio precipita um hidroxicarbonato de zircônio. O mesmo composto é formado quando a solução de cloreto de zircônio é adicionada à solução de carbonato.

Porém, de um modo geral, a maior parte das espécies de zircônio é de comportamento complexo, sendo que as várias formas sob as quais o zircônio existe, em soluções de processo, são pouco conhecidas devido à sua tendência de hidrólise, de formação de complexos e colóides.

## 1.6. TOXIDADE

O zircônio e o hãfnio têm uma baixa ordem de toxidade e, por essa razão, as limitações sérias não são necessárias no controle de segurança, a menos que sejam combinados quimicamente ou ligados com outros materiais que possuem um elevado grau de toxidez.

## I.7. APLICAÇÕES NÃO NUCLEARES

O zircônio metálico, devido à sua excelente resistência à corrosão e propriedades mecânicas, parece ter possíveis aplicações como material de construção na indústria química, como trocadores de calor, reatores químicos e outros componentes.

Para usos eletrônicos, o metal é conhecido como um excelente retentor na remoção dos últimos traços de oxigênio e nitrogênio dos tubos a vácuo; é também empregado como inibidor de emissão, geralmente na forma de uma cobertura de pó de hidreto de zircônio. Em metalurgia, várias ligas foram utilizadas. Estas incluem ligas de ferro-zircônio como desoxidantes e arrastadores na produção de aço; cobre-zircônio é utilizada para melhorar as propriedades das ligas de berílio-cobre; silício-zircônio e ferro-silício-zircônio são usadas em metalurgia ferrosa.

## CAPÍTULO II

# ZIRCÔNIO E HÁFNIO E SUAS APLICAÇÕES NA ÁREA NUCLEAR

### II.1. CONSIDERAÇÕES GERAIS

A importância industrial dos minerais e de alguns compostos de zircônio aumentou consideravelmente, em anos recentes, particularmente nas indústrias nucleares, devido ao seu uso como material componente de reatores nucleares.

A mais importante propriedade nuclear do zircônio, que leva ao uso em reatores nucleares, é a sua baixa seção de choque de absorção de nêutrons térmicos, sendo de 0,18 barn. Com respeito ao háfnio, que ocorre juntamente, apresenta elevada seção de choque de absorção de nêutrons térmicos, sendo de 105 barn, e isto leva à separação dos dois elementos, a fim de serem aproveitados nas indústrias nucleares.

Na Tabela 4 são apresentados os valores de abundância natural e as seções de choque de absorção dos isótopos estáveis de zircônio e háfnio.

TABELA 4

ABUNDÂNCIA E SECÇÕES DE CHOQUE DE ABSORÇÃO  
DOS ISÓTOPOS DE ZIRCÔNIO E HÁFNIO<sup>(11, 22)</sup>

ISÓTOPO	ABUNDÂNCIA ISOTÓPICA (%)	SECÇÃO DE CHOQUE (barn)
<sup>90</sup> Zr	51,46	0,10 ± 0,07
<sup>91</sup> Zr	11,23	1,58 ± 0,12
<sup>92</sup> Zr	17,22	0,25 ± 0,12
<sup>94</sup> Zr	17,40	0,08 ± 0,04
<sup>96</sup> Zr	2,80	0,05 ± 0,01
Zr natural		0,18 ± 0,005
<sup>175</sup> Hf	0,18	390 ± 55
<sup>176</sup> Hf	5,20	15 ± 15
<sup>177</sup> Hf	18,50	380 ± 30
<sup>178</sup> Hf	27,14	75 ± 10
<sup>179</sup> Hf	13,75	0,34 ± 0,03
<sup>180</sup> Hf	35,24	12,6 ± 0,7
Hf natural		105 ± 5

Tem-se produzido artificialmente isótopos instáveis de zircônio com números de massa 86, 87, 88, 89, 93, 95 e 97, sendo os isótopos radioativos mais importantes os com números de massa 89, 95 e 97, com meias-vidas de 79 horas, 65 dias e 17 horas, respectivamente. Estes são convenientemente usados para determinação de traços, além de o  $^{95}\text{Zr}$  ser aplicado como traçador.

Os isótopos radioativos do háfnio podem ter números de massa 170, 172, 173, 175, 181 e 183. Os isótopos  $^{179}\text{Hf}^m$  ( $t_{1/2} = 19$  s.),  $^{180}\text{Hf}$  ( $t_{1/2} = 5,5$  h.) e  $^{181}\text{Hf}$  ( $t_{1/2} = 42,5$  dias) são adequados para determinação de traços. O  $^{181}\text{Hf}$  é também usado como traçador e pode ser obtido facilmente pela reação  $^{180}\text{Hf}(n, \gamma)^{181}\text{Hf}$ .

## 11.2. APLICAÇÕES NUCLEARES

Nas usinas nucleares, o combustível nuclear usado é revestido a fim de confinar a radioatividade. As ligas de zircônio se destacam na aplicação, como material de construção, por sua elevada resistência mecânica à alta temperatura e pressão, excelente resistência à corrosão, resistência sob bombardeamento de nêutrons e pela economia de nêutrons.

Atualmente, o zircônio torna-se um material nuclearmente importante pela capacidade mundial de instalação de reatores nucleares resfriados a água, particularmente por sua aplicação no caroço dos reatores como BWR (Boiling Water Reactor) e PWR (Pressurized Water Reactor), sendo superior ao aço inox e níquel para aplicações como ma

teriais de construção. A vida útil de ligas de zircônio na presença de água, a elevadas temperaturas, é medida pelo tempo requerido para tornar-se quebradiço e é também influenciada pelas impurezas, tais como nitrogênio, carbono, titânio, alumínio, hidrogênio e oxigênio<sup>(32,33)</sup>.

O efeito do nitrogênio é muito pronunciado nas amostras, contendo mais do que 0,04 %, e o material torna-se quebradiço em um curto prazo a 315 °C se testados na água. Para minimizar, de um certo modo, este efeito pode ser neutralizado pela adição de estanho em quantidade suficiente em relação à de nitrogênio presente<sup>(32,33)</sup>.

A presença do carbono implica em um mau efeito na resistência à corrosão. O metal, com teor maior que 0,1 %, torna-se frágil e um máximo teor de carbono proposto é de 0,04 %<sup>(32,33)</sup>. Assim como para o nitrogênio, uma pequena adição de estanho é proveitosa para neutralizar o efeito do carbono.

O zircônio torna-se quebradiço quando o titânio está presente em quantidade de 0,1 a 4 %, mas a baixo ou acima destes valores, o metal tem boa resistência à corrosão. A presença deste elemento pode ser mantida sem dificuldades a 0,008 %<sup>(32,33)</sup>.

O alumínio é prejudicial, sua influência sendo pronunciada quando acima de 0,10 %, e um máximo teor de 0,01<sup>(32,33)</sup> é proposto para assegurar excelente resistência à corrosão.

O efeito do hidrogênio pode ser considerado nocivo, porque um teor de 0,1 % causa uma corrosão mais rápida a 399 °C do que em amostras que contêm 50 ppm ou menos. A presença do oxigênio tem somente um leve efeito à corrosão quando presente a 0,5 %.

Outros elementos de impurezas que são prejudiciais, se presentes em quantidade suficiente, são

cálcio, magnésio, cloro e silício. Geralmente, estes elementos estão presentes em quantidades menores que 0,0025 % Ca, 0,0020 % Mg, 0,0015 % Cl e 0,0020 % Si. Todavia, o cobre e o tungstênio são inócuos dentro dos limites da especificação<sup>(1)</sup> e o ferro, o crômio e o níquel são proveitosos.

Apesar de as impurezas presentes no metal, foram realizados vários estudos<sup>(10, 32, 33)</sup> para desenvolver algumas ligas com uma combinação de propriedades para operação em reatores nucleares, como Zircaloy-2, Zircaloy-4, liga de Zr - 2 1/2 Nb e Ozhemmite, para reatores resfriados a água e a liga Zircônio-30 para sistemas resfriados a dióxido de carbono. A composição química destas ligas é apresentada na Tabela 5.

TABELA 5 - COMPOSIÇÃO QUÍMICA DAS LIGAS DE ZIRCÔNIO<sup>(10)</sup>

ELEMENTO	ZIRCALOY-2	ZIRCALOY-4	ZIRCÔNIO-2 1/2 Nb	ZIRCÔNIO-30	OZHENNITE 0,5
Estanho	1,2 - 1,7 %	1,2 - 1,7 %	200 ppm máx.	100 ppm máx.	0,2 %
Ferro	0,07 - 0,20 %	0,18 - 0,24 %	800 ppm máx.	500 ppm máx.	0,1 %
Cromio	0,05 - 0,15 %	0,07 - 0,13 %	200 ppm máx.	100 ppm máx.	200 ppm máx.
Níquel	0,03 - 0,08 %	40 ppm máx.	70 ppm máx.	40 ppm máx.	0,1 %
Fe + Cr + Ni	0,18 - 0,38 %	0,28 - 0,37 %	-	-	-
Oxigênio	1000 - 1400 ppm	1000 - 1500 ppm	1000 - 1500 ppm	1000 - 1500 ppm	1000 - 1500 ppm
Nitrogênio	80 ppm máx.	80 ppm máx.	80 ppm máx.	80 ppm máx.	80 ppm máx.
Hidrogênio	25 ppm máx.	25 ppm máx.	25 ppm máx.	25 ppm máx.	25 ppm máx.
Háfnio	100 ppm máx.	100 ppm máx.	100 ppm máx.	100 ppm máx.	100 ppm máx.
Niôbio	-	-	2,5 - 2,9 %	-	-
Cobre	-	-	-	0,46 - 0,66 %	-
Molibdênio	-	-	-	0,5 - 0,6 %	-

## CAPÍTULO III

## MÉTODOS DE SEPARAÇÃO DE ZIRCÔNIO E HÁFNIO

A crescente demanda de zircônio no mercado mundial, em consequência do desenvolvimento da indústria nuclear, tem levado à necessidade da separação de zircônio e háfnio, em grande escala. De acordo com as especificações usuais de pureza para o zircônio, há necessidade de redução do teor de háfnio, a baixos níveis, em geral menor que 100 ppm<sup>(1)</sup>.

Em vista da necessidade de separação destes elementos, foram desenvolvidos e experimentados vários métodos, tais como: cristalização fracionada<sup>(39,40)</sup>, destilação fracionada e sublimação<sup>(15,39,40)</sup>, precipitação fracionada<sup>(39,40)</sup>, adsorção<sup>(39,40)</sup>, troca iônica<sup>(22,39,40)</sup> e extração com solventes<sup>(13,14,16,20,21,36,39,44)</sup>. Destacou-se dentre eles o método de extração com solventes como um dos mais bem sucedidos industrialmente.

A primeira separação de zircônio e háfnio foi realizada pela técnica de cristalização fracionada. A cristalização fracionada é um processo de separação baseada nas diferenças comparativamente pequenas, nas solubilidades de compostos individuais de Zr e Hf. Foram ensaiadas neste método, grandes variedades de sais como fluoreto duplo, oxiclureto ou oxibrometo, oxalato duplo com amônio

ou potássio, sulfato duplo de potássio ou amônio, citrato e acetilacetato. Os processos mostraram baixa eficiência de separação. A técnica de fluoreto duplo,  $K_2Zr(Hf)F_6$ , foi uma das que tiveram aplicação industrial para produção de zircônio de grau nuclear na União Soviética<sup>(1)</sup>.

Os processos de separação por precipitação fracionada são fundamentados, na maior parte, nas diferenças das solubilidades de compostos de zircônio e háfnio e também nas diferenças das estabilidades de seus complexos. O Zr e Hf têm sido separados tanto com os compostos orgânicos quanto com os inorgânicos, como ácidos benzóico, tartárico, salicílico, fosfórico e mandélico e seus derivados, hexacianoferrato (II) de sódio e peróxido de hidrogênio. A eficiência de separação é baixa, e não são aplicados em escala industrial porque não são econômicos, mas, em certas condições, podem ser aplicados em trabalhos laboratoriais para a separação dos dois elementos.

Os métodos de destilação fracionada baseiam-se nos diferentes pontos de ebulição de compostos de complexos voláteis de Zr e Hf sob pressão atmosférica. Foram investigadas várias técnicas, como a de compostos de adição de  $ZrCl_4$  e  $HfCl_4$  com  $PCl_5$  ou  $POCl_3$ , de tetracloreto, de alcoolato, sublimação de tetracloreto e decomposição térmica. Estes métodos apresentaram baixa eficiência.

A cromatografia de extração é um processo de separação baseado na distribuição dos componentes entre duas fases líquidas, uma das quais é móvel (aquosa) e a outra, estacionária (orgânica), fixada em um suporte sólido. Foram desenvolvidas duas técnicas cromatográficas que são a de coluna de celulose e de sílica gel. Em ambas as colunas, o háfnio é preferencialmente retido na coluna. No entanto, estes métodos de extração são inadequados para uso industrial devido a um grande número de operações individuais, inflamabilidade e riscos de explosão, mas, aparentemente, encontram aplicação laboratorial para preparar pequenas quantidades de zircônio e háfnio puros e para determina

ção analítica. Pela técnica de sílica gel obteve-se uma produção de zircônio, com teor de háfnio menor que 0,01 % <sup>(18)</sup> e, assim, foi possível obter uma separação ótima em condições laboratoriais excelentes modificando a preparação da sílica gel.

Os processos de separação com resinas catiônicas ou aniônicas têm apresentado melhor desempenho na separação de zircônio e de háfnio. Em meio sulfúrico o háfnio é melhor fixado na resina catiônica do que o zircônio, enquanto que, para os outros ácidos inorgânicos, o zircônio é melhor retido na resina catiônica. Isso permite uma separação favorável de Hf-Zr; usam-se colunas relativamente pequenas, para reter o constituinte de menor percentagem na mistura, Hf, o Zr passando no efluente. Em meio sulfúrico, o zircônio tem maior afinidade para resina aniônica. Portanto, as técnicas de troca aniônica e catiônica são de grande valor analítico para separação de zircônio e háfnio.

Recentemente, tem sido estudada troca iônica pressurizada de elevada resolução para separar sulfatos complexos de zircônio e de háfnio, pela eluição cromatográfica de resina DOWEX 50W - X8 (15 a 25  $\mu$ m), com soluções de ácido sulfúrico <sup>(19, 22)</sup>.

As técnicas de extração com solventes foram extensivamente investigadas para a separação de zircônio e háfnio, tais como as de complexos formados com  $\beta$ -dicrotonas, com ácido salicílico, com fosfato de tri-n-butila e com tiocianatos. Dentre um grande número de métodos desenvolvidos, somente dois destacam-se em escala industrial: a extração de nitrato de zircônio pelo fosfato de tri-n-butila e a extração preferencial de tiocianato de háfnio pelo metil-isobutilcetona (hexona). Ambos os processos de extração apresentam desvantagens como a degradação de solvente, corrosão excessiva nos equipamentos do sistema e a formação de sólidos que interferem em operação contínua do processo.

Apesar das dificuldades nos processos

industriais, desenvolveu-se pesquisa tecnológica para obtenção de óxido de zircônio nuclearmente puro no CEQ/AOMIN, no sistema fosfato de tri-n-butila em ácido nítrico<sup>(45)</sup>. Utilizou-se como material de alimentação do processo o nitrato de zirconilo, obtido do minério zircão, que é subproduto de mineração de monazita no Brasil.

## CAPITULO IV

### ESTUDOS DE EXTRAÇÃO DE ZIRCÔNIO E HÁFNIO PELO SOLVENTE CETONA-HSCN

#### IV.1. DEFINIÇÕES DAS GRANDEZAS UTILIZADAS EM SISTEMAS DE EXTRAÇÃO LÍQUIDO-LÍQUIDO

##### IV.1.1. COEFICIENTE DE DISTRIBUIÇÃO

A extração com solventes está baseada na distribuição entre duas fases praticamente imiscíveis. De acordo com a lei de distribuição de Nernst, se uma substância dissolvida se distribui entre dois líquidos diferentes de pequena solubilidade mútua, a relação das concentrações do soluto em cada uma das fases, em equilíbrio e a uma dada temperatura, é independente de sua quantidade total. Em outras palavras: o soluto possui um coeficiente de distribuição constante, desde que ele tenha a mesma fórmula molecular nos dois solventes.

Esta lei de distribuição, tal como

foi apresentada por Nernst, é sujeita a algumas críticas por alguns autores que apontam nela dois pontos fracos, que são:

- 1) não é rigorosa do ponto de vista termodinâmico, e
- 2) somente é válida quando o soluto se apresenta, em ambas as fases, sob a mesma forma química.

De acordo com a lei de distribuição de Nernst, a constante de distribuição,  $K_D$ , pode ser representada pela seguinte relação:

$$K_D = \frac{[X]_o}{[X]_a}$$

onde:  $[X]_o$  e  $[X]_a$  são as concentrações do soluto nas fases orgânica e aquosa, respectivamente.

A grandeza constante de distribuição,  $K_D$ , também chamada de coeficiente de partição, na prática é raramente constante; portanto, define-se o coeficiente de partição termodinâmico que leva em consideração as atividades termodinâmicas do soluto presente em ambas as fases, expresso por:

$$K_D^T = \frac{\{A_X\}_o}{\{A_X\}_a} = \frac{[X]_o \gamma_o}{[X]_a \gamma_a} = K_D \frac{\gamma_o}{\gamma_a}$$

onde:  $K_D^T$  : coeficiente de partição termodinâmico,  
 $\{A_X\}$  : atividade termodinâmica do soluto,  
 $[X]$  : concentração do soluto,  
 $\gamma$  : coeficiente de atividade do metal,  
 $a$  : fase aquosa,  
 $o$  : fase orgânica, e  
 $K_D$  : coeficiente de partição.

#### IV.1.2. RAZÃO DE DISTRIBUIÇÃO

A grandeza constante de distribuição, já definida, somente é aplicável quando o soluto se encontra, em ambas as fases, sob a mesma fórmula molecular; não é aplicável quando o soluto apresentar fenômenos de associação ou dissociação em uma ou ambas fases, assim como no caso de ocorrerem interações entre o soluto e o solvente.

Porém, em aplicações práticas de extração, o interesse principal está na fração do soluto total presente em uma ou em outra fase, sem levar em consideração seu modo de dissociação, associação ou interação com outras espécies dissolvidas. Define-se a razão de distribuição (D) do soluto, que representa a distribuição total ou estequiométrica do componente de interesse, entre as fases:

$$D = \frac{\text{concentração total do soluto na fase orgânica}}{\text{concentração total do soluto na fase aquosa}}$$

Tratando-se de sistemas onde as condições são ideais, isto é, onde as espécies não se associam, nem se dissociam e nem tomam parte em reações com outros componentes, a razão de distribuição torna-se igual à constante de distribuição.

$$D = K_D$$

#### IV.1.3. FATOR DE SEPARAÇÃO

Considerando-se um sistema onde estão presentes dois metais (A e B) e que se formam complexos extraíveis com determinado agente complexante; a facilidade ou a dificuldade em separá-los é medida pelo valor do fator de separação, que é dado pela relação entre as razões de distribuição dos metais A e B.

$$\alpha_{(A/B)} = \frac{D_A}{D_B}$$

onde:  $D_A$  e  $D_B$  são as razões de distribuição dos metais A e B, respectivamente.

Quando,  $D_A = D_B$  o valor de  $\alpha = 1$ , portanto, não havendo a separação entre os dois metais. Quanto maior o valor do fator de separação, tanto mais facilmente poderão ser separados os metais A e B.

#### IV.1.4. PERCENTAGEM DE EXTRAÇÃO

Além da razão de distribuição, a outra grandeza que é extremamente importante para descrever o comportamento de um sistema de extração, é a percentagem de extração. Esta grandeza representa a percentagem da quantidade total do soluto que está presente na fase orgânica

após a realização da operação de extração.

$$ZE = \frac{\text{quantidade total do soluto da F.O.}}{\text{quantidade total do soluto inicialmente presente na F.A.}} \cdot 100$$

A percentagem de extração e a razão de distribuição estão relacionados entre si da seguinte maneira:

$$ZE = \frac{100 D}{D + (V_a/V_o)} \quad \text{ou} \quad D = \frac{E}{(100 - E) (V_o/V_a)}$$

onde:

E : percentagem do metal extraído,

D : razão de distribuição,

V<sub>a</sub> : volume da fase aquosa, e

V<sub>o</sub> : volume da fase orgânica.

F.O. : fase orgânica

F.A. : fase aquosa

## IV.2. NATUREZA DE ESPÉCIES DE ZIRCÔNIO E HÁFNIO EM SOLUÇÕES

A natureza dos complexos de zircônio e háfnio, no sistema cetona-HSCN de extração, ainda não está definida sob ponto de vista químico, porque as espécies de zircônio em soluções aquosas são caracterizadas pelo seu grau de hidrólise e pela sua tendência em formar íons complexos e poliméricos. A hidrólise de zircônio é apreciavelmente afetada pela acidez. O aumento de acidez no sistema, em soluções diluídas ( $10^{-2} M$ )<sup>(6, 8)</sup>, favorece a transformação do íon  $Zr(OH)_x^{4-x}$  em  $Zr^{4+}$ , e, além disso, ocorre a polimerização das espécies  $Zr(OH)_x^{4-x}$ , aumentando o número das espé

cies em soluções concentradas. A Tabela 6 apresenta as formas de zircônio em soluções diluídas.

Em soluções concentradas, as espécies poliméricas são presentes em  $\text{pH} < 0$  <sup>(6,9)</sup>. Em presença de ânions complexantes, aumenta o número de espécies presentes no sistema, pois a extração se desenvolve pela formação de um complexo entre o zircônio e o agente de extração. Vários pesquisadores <sup>(6,10,23,26,27,28,22)</sup> estudaram a natureza de zircônio em meios clorídrico, tiocianato e sulfato.

SCHRIVER <sup>(12)</sup> estudou a formação de complexos de tiocianatos de zircônio e háfnio pela extração com o solvente hexona; a partir de uma concentração do metal  $10^{-3} \text{ M}$  em meio ácido 2 M e de  $2 \times 10^{-3} \text{ M}$  em meio ácido 3,5 M, observou que as variações de retas  $\log D_M = f \times \log (\text{SCN}^-)$  apresenta uma inclinação de 4, conseqüentemente as espécies extraídas neste sistema são  $\text{M}(\text{SCN})_4$ , onde  $\text{M} = \text{Zr}$  ou  $\text{Hf}$ , de acordo com a seguinte equação:



As constantes de equilíbrio para o zircônio e háfnio são:  $(2 \pm 0,1)10^5$  e  $(8 \pm 0,3)10^5$ , respectivamente.

A distribuição de zircônio e de háfnio varia com as quantidades de íons metálicos presentes no sistema, que implica na polimerização destes elementos na fase aquosa; é definida pela seguinte relação:

$$D_M = \frac{[\text{M}(\text{SCN})_4]_o}{[\text{M}(\text{OH})^{3+}]_a + [\text{M}(\text{OH})\text{SCN}^{2+}]_a + [\text{polímero}]_a}$$

TABELA 6

## FORMAS DE ZIRCÔNIO EM SOLUÇÕES DILUÍDAS NA AUSÊNCIA DE LIGANTES (11)

pH	ÍONS E MOLÉCULAS
< 0	$Zr^{4+}$ , $Zr(OH)^{3+}$ (monômeros),
0 - 1	$Zr^{4+}$ , $Zr(OH)^{3+}$ , $Zr(OH)_2^{2+}$ , $Zr(OH)_3^+$ , $Zr(OH)_4^0$ (monômeros)
1,0 - 1,5	$Zr(OH)^{3+}$ , $Zr(OH)_4^0$ (monômeros)
1,5 - 4,0	$Zr(OH)_4^0$ (monômeros), $[Zr(OH)_x^{4-x}]$ (polímeros, pseudocoloidais)
4,0 - 12,0	$[Zr(OH)_4]_n$ (cristais verdadeiros)
> 12,0	zirconatos

onde: M : íons metálicos zircônio ou háfnio,  
 D : razão de distribuição,  
 a : fase aquosa, e  
 o : fase orgânica.

Assim, constatou que o zircônio e háfnio são ligeiramente complexados em meio clorídrico, e o ácido tiociânico presente na fase aquosa é totalmente dissociado quando a acidez total é superior a 0,5 M.

A constante de associação de HSCN é definida pela seguinte relação:

$$K_H = \frac{[\text{HSCN}]}{[\text{H}^+][\text{SCN}^-]} = 23,5$$

OTSUKA<sup>(16)</sup> considerou o seguinte mecanismo na extração de zircônio e háfnio por hexona-ácido tiociânico:



e deduziu as seguintes relações:

$$k_M = \frac{[\text{MO}^{2+}][\text{SCN}^-]^2}{[\text{MO}(\text{SCN})_2]}$$

$$k_H = \frac{[\text{H}^+][\text{SCN}^-]}{[\text{HSCN}]}$$

$$D_M = \frac{[MO(SCN)_2]_o}{[MO^{2+}]_a + [MO(SCN)_2]_a}$$

$$D_H = \frac{[HSCN]_o}{[HSCN]_a}$$

$$K_M = \frac{[MO(SCN)_2]_o}{[MO(SCN)_2]_a}$$

$$\beta_{Hf/Zr} = \frac{D_{Hf}}{D_{Zr}} = \frac{K_{Hf} (k_{Zr} + [SCN^-]_a^2)}{K_{Zr} (k_{Hf} + [SCN^-]_a^2)}$$

onde: M : íons metálicos zircônio ou háfnio,  
 H : ácido tiociânico,  
 k : constante de dissociação,  
 D : razão de distribuição,  
 K : coeficiente de distribuição,  
 $\beta$  : fator de separação,  
 a : fase aquosa, e  
 o : fase orgânica.

A expressão  $D_M$  mostra a dependência da razão de distribuição com a concentração do íon tiocianato de ordem de potência 2.

ORLAVA e colabs.<sup>(35)</sup> estudaram a extração de tiocianatos de zircônio com ciclohexanona usando os métodos de distribuição e espectroscopia infravermelha e mostraram que o composto de zircônio hidrolizado, de composição  $Zr(OH)_2(SCN)_2 \cdot 2C_6H_{10}O \cdot pH_2O$ , é extraído.

A adição do íon sulfato foi ensaiado

por vários pesquisadores<sup>(6, 8, 10, 23)</sup> e verificaram uma diminuição na extração do metal e melhor separação de zircônio e háfnio.

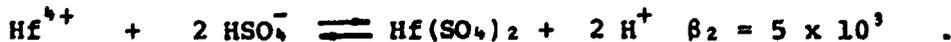
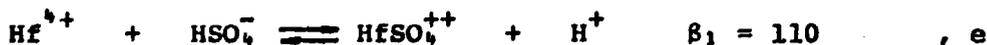
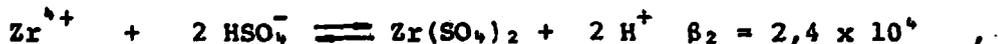
A formação dos compostos de  $Zr^{4+}$  e  $Hf^{4+}$  com o íon sulfato é definida pela constante de estabilidade,  $\beta$ , como,



$$\beta = \frac{MA_j^{+(4-nj)}}{[M^{4+}] [A^{-n}]^j}$$

onde: A : concentração de ligante,  
j : número de ligantes associados a íons metálicos,  
e  
n : carga de ligante.

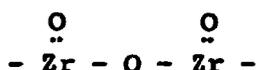
As constantes de estabilidade de zircônio e de háfnio para as seguintes reações são<sup>(9, 10)</sup>:



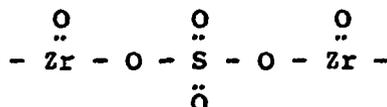
Os valores de  $\beta_1$  e  $\beta_2$  do háfnio são menores que a do zircônio, numa mistura de Zr e Hf, a formação de complexos de zircônio é favorecida.

Todavia, a complexidade de espécies

presentes na solução aumenta com a presença do íon sulfato, formando polímeros. Segundo BLUMENTHAL<sup>(3.6)</sup>, quase todos os compostos de zircônio com os íons sulfato são considerados como derivados de sulfato de ácido metazircônico hipotético,  $H_2ZrO_3$ . Na substituição de grupos de hidroxila ou oxo pelo sulfato, obtiveram compostos tais como  $HSO_4ZrOOH$ ,  $(HSO_4)_2ZrO$ ,  $(HSO_4)_3ZrOH$  e  $(HSO_4)_4Zr$ , todos eles conhecidos. Porém os três últimos são estáveis em soluções de elevada concentração de ácido sulfúrico. Em baixa acidez, monossulfato de zirconilo polimeriza na forma de  $Zr_2O_2(SO_4)_2 \cdot 5H_2O$ ; neste processo de polimerização forma a estrutura como



e seus dois átomos tornam-se dihidratados; assim como ânions monossulfato de zirconilo podem combinar através do íon sulfato com a formação da estrutura



Assim, o tamanho, a complexidade e a configuração molecular das espécies poliméricas que formam dependem das condições físicas e químicas. As espécies poliméricas, freqüentemente, requerem longos nomes para indicar sua natureza estrutural; então estes foram representados pela forma  $H_nZr_mO_p(SO_4)_q \cdot rH_2O$  e pela representação numérica. Nos compostos que são representados pelos números nmqr, o valor de p torna-se implícito pelos valores de outros subscritos. E em alguns compostos oxo torna-se hidroxido, este também é indicado pelos valores n, m e q com sinal negativo; em compostos altamente hidratados, em que o número de grupos aquosos é de dois dígitos, é indicado com um traço acima destes dois dígitos, como por exemplo:

fórmula molecular	representação numérica
$Zr_2O_3SO_4$	0210
$HZrOHSO_4$	1110
$H_2ZrO(SO_4)_2 \cdot 3H_2O$	2123
$(OH)_2Zr_4O_4(SO_4)_3 \cdot 14H_2O$	-24314

#### IV.3. EXTRAÇÃO DE TIOCIANATOS DE ZIRCÔNIO E HÁFNIO PELOS SOLVENTES: ÉTERES E CETONAS

FISCHER e CHALYBAEUS<sup>(13, 14)</sup> estudaram a extração de tiocianatos de zircônio e háfnio com éter di-etilico e verificaram a extração preferencial de tiocianato de háfnio.

OVERHOLSER e colabs.<sup>(17, 18)</sup> estudaram vários efeitos de zircônio e háfnio pelo solvente éter di-etilico-HSCN, tais como os efeitos de ácido sulfúrico e a concentração de sulfato de amônio, e de ácido clorídrico e a concentração de sulfato de amônio. Os resultados mostraram alta percentagem de extração dos metais em meio clorídrico, e em ausência de íons sulfato a separação dos metais é ineficiente. E verificaram que o solvente éter di-etilico não teria aplicação industrial devido à solubilidade do solvente em água, à volatilidade e inflamabilidade; assim, pesquisaram outros solventes para substituí-lo. O mesmo fato foi observado por LEADERS<sup>(27, 28)</sup>. Em ambos os casos observaram que as cetonas apresentaram um elevado fator de separação

ção, e o solvente que melhor se destacou foi metil-isobutil-cetona (hexona).

GRIMES e colabs. <sup>(19)</sup> estudaram os e feitos da decomposição de ácido tiociânico em soluções aquosa e orgânica, e observaram que a decomposição de HSCN pode ser acelerada pela presença do ferro ou em contacto com o ar, tendo os produtos de decomposição, como o ácido isotiocianico e o ácido isopertiocianico.

LEADERS e colabs. <sup>(20)</sup> desenvolveram o processo que utiliza uma solução de HSCN em uma mistura de hexona e acetato de butila para extração de háfnio em uma solução de  $Zr - Hf - SO_4^{--} - SCN^- - H^+ - NH_4^+$ .

BARTON e colabs. <sup>(21)</sup> estudaram a variação do coeficiente de distribuição do zircônio e do háfnio no sistema hexona-HSCN. Mostraram que a variação da concentração de tiocianato de amônio implica somente num pequeno efeito no fator de separação em relação à concentração do sulfato; verificaram que a distribuição de tiocianatos de zircônio e háfnio, entre as fases aquosa e orgânica, é uma função da concentração do metal.

FISCHER e colabs. <sup>(13, 14)</sup> apresentaram um estudo sobre coeficientes de distribuição de zircônio e háfnio entre soluções de ácido tiociânico em água e em hexona. Os resultados mostraram que os coeficientes de distribuição dos metais diminuem com o aumento da concentração do metal e com elevada concentração do íon hidrogênio. Estudaram, também, os efeitos do íon cloreto e do íon sulfato, sendo que a influência do íon cloreto em soluções aquosas é muito pequena, enquanto o sulfato favorece a separação dos metais.

LEADERS <sup>(22)</sup> resumiu o processo de separação de zircônio e háfnio estudando vários fatores, como extração de complexos metálicos de tiocianato, solvente, corrosão do sistema, ciclos de solvente e de tiocianato e

custos de produção.

KNOX<sup>(24)</sup>, em 1950, fez estudo de vá-  
rios materiais de revestimento de equipamento para minimi  
zar os problemas de corrosão na operação do processo.

## CAPÍTULO V

### PARTE EXPERIMENTAL

#### V.1. EQUIPAMENTO

##### V.1.1. SISTEMA DE EXTRAÇÃO

O sistema de extração consistiu de um conjunto de funis de separação de vidro, com 60 mm de diâmetro interno e de 250 mm de altura útil. Estes foram montados numa armação que dispunha de vários mandris, onde foram acoplados os agitadores de vidro, e ligados diretamente a um motor elétrico. A Figura 1, ilustra a montagem do equipamento experimental.

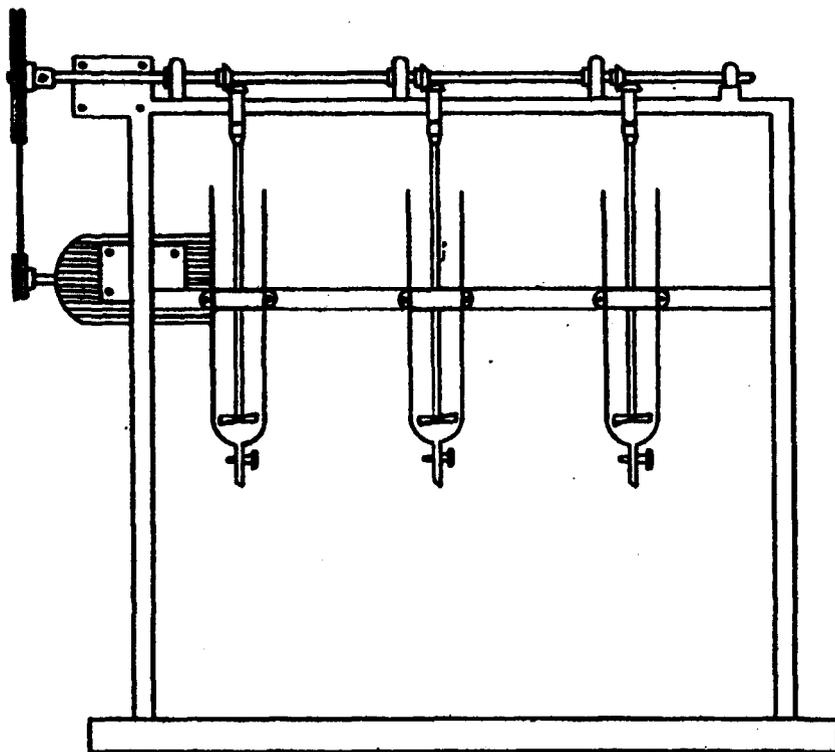


FIGURA 1 - MONTAGEM DO SISTEMA DE EXTRAÇÃO DO Zr E Hf PELO SOLVENTE HEXONA-HSCN.

### V.1.2. ESPECTRÔMETRO DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X

Usou-se o espectrômetro da Rigaku Denki Co. Ltda, modelo semi-automático B-3, consistindo de três unidades acopladas:

- 1) gerador de potência de 3 kW (60 kV - 50 mA),
- 2) espectrômetro de fluorescência de raios-X, consistindo em essência de tubo de raios-X, porta amostras, colimador, cristal analisador, detector e goniômetro. O colimador primário, o cristal analisador e o colimador secundário se acham dispostos de modo a cumprir a lei de Bragg à medida que faz girar o goniômetro, e
- 3) painel de circuito eletrônico contendo analisador de pulsos, contador de pulsos, temporizador e registradores.

## V.2. REAGENTES

### V.2.1. OXICLORETO DE ZIRCÔNIO

Prepararam-se as soluções de oxiclreto de zircônio a partir de oxiclreto de zircônio comercial purificado pelo método de cristalização fracionada. O produto comercial foi fornecido pela NUCLEMON - Nuclebrás de Monazita e Associados Ltda, da Usina de Santo Amaro - com as

seguintes características:

COMPOSIÇÃO	%
ZrO <sub>2</sub>	41,4
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,02
TiO <sub>2</sub>	não encontrado
H <sub>2</sub> O (40 °C)	52,7
Perda ao fogo (900 °C) total	58,5
SiO <sub>2</sub>	0,03
Cloreto	existe
Aspecto	amarelado

Para a purificação do concentrado comercial, fez-se a adição de ácido clorídrico 1 M até a sua completa dissolução e filtrou-se a quente para eliminar os resíduos insolúveis e sílica presentes na solução. O filtrado foi concentrado por aquecimento e fez-se a adição controlada de ácido clorídrico até a sua precipitação em cristais, ZrOCl<sub>2</sub>.8H<sub>2</sub>O. Os cristais foram filtrados em placa porosa e o rendimento destes cristais foi de 60 %. Os cristais ZrOCl<sub>2</sub>.8H<sub>2</sub>O obtidos foram, novamente, dissolvidos em ácido clorídrico para recristalização. Repetiu-se novamente esta operação de recristalização para obter cristais de ZrOCl<sub>2</sub>.8H<sub>2</sub>O de elevada pureza, com rendimento final de 30 %. Análiseu-se o produto final e determinou-se a relação Zr:Cl e traços de ferro, constatando-se o seguinte resultado:

relação Zr:Cl = 1:2  
 traços de Fe = ausente

As demais substâncias químicas e o solvente metil-isobutil-cetona usados foram de grau reagente.

### V.3. PROCEDIMENTOS

Poucos trabalhos têm sido realizados sobre a degradação de ácido tiociânico<sup>(19,35,36)</sup>; constataram que o ácido tiociânico acima de -10 °C torna-se instável e produz HCN e ácido politiociânico, a degradação de HSCN aumenta em elevadas temperaturas, pela concentração de HSCN e pela influência das impurezas presentes, como a do ferro que é grande. Por estas razões a fase aquosa e a fase orgânica dos experimentos subseqüentes foram preparadas no ato do uso.

#### V.3.1. PREPARAÇÃO E EQUILÍBRIO DAS FASES

##### V.3.1.1. PREPARAÇÃO DA FASE AQUOSA

Preparou-se a solução da fase aquosa adicionando-se quantidade desejada de soluções padronizadas de ácido clorídrico, de oxiclreto de zircônio, de tiocianato de amônio e de sulfato de amônio, respectivamente. Completou-se o volume desejado com água destilada.

### V.3.1.2. PREPARAÇÃO DA FASE ORGÂNICA

Preparou-se a fase orgânica dissolvendo-se quantidade desejada de tiocianato de amônio em ácido clorídrico 6 M para obter ácido tiociânico. Nessa solução juntam-se 250 ml de hexona e agitou-se durante 3 minutos à temperatura ambiente. Decantou-se e transferiu-se a fase aquosa para um outro funil de separação contendo 250 ml de hexona e faz-se a segunda extração. Repete-se esta operação de extração mais uma vez. Reunem-se as fases orgânicas e completa-se o volume desejado com hexona, assim obtendo-se uma solução de HSCN em hexona. Fez-se a análise de HSCN presente em hexona por acidimetria.

### V.3.1.3. EQUILÍBRIO DAS FASES

Carregaram-se as fases aquosa e orgânica pela parte superior do funil de separação; após o carregamento, iniciou-se a agitação com velocidade constante de 450 rpm à temperatura ambiente por 5 minutos. Decantaram-se e separaram-se as fases aquosa e orgânica.

Precipitou-se a fase aquosa com o hidróxido de amônio, filtrou-se e lavou-se com a solução diluída de hidróxido de amônio (1 %) e dissolveu-se em ácido sulfúrico 10 %.

Reverteram-se os metais da fase orgânica com ácido sulfúrico 10 %.

Analisaram-se as soluções para óxidos totais e determinou-se a concentração do zircônio e do háf

nio pelo método de fluorescência de raios-X.

### V.3.2. CONTROLE ANALÍTICO

#### V.3.2.1. ANÁLISE DE ÁCIDO TIOCIÂNICO DA FASE ORGÂNICA

Fez-se a análise de ácido tiociânico por acidimetria. Pipetou-se uma alíquota de 2 ml da fase orgânica e homogeneizou-se com 50 ml de água destilada. Titulou-se com uma solução de hidróxido de sódio 0,1 M.

#### V.3.2.2. DETERMINAÇÃO DE ÓXIDOS TOTAIS

Determinaram-se os óxidos totais por gravimetria, precipitando os metais com hidróxido de amônio. Lavou-se o precipitado com uma solução diluída de hidróxido de amônio (1 %), secou-se e calcinou-se o precipitado a óxidos.

#### V.3.2.3. DETERMINAÇÃO DE CONCENTRAÇÃO DO ZIRCÔNIO E DO HÁFNIO

Determinou-se a concentração do Zr e do Hf pelo método de fluorescência de raios-X. Tomando-se uma alíquota contendo aproximadamente 800 µg dos metais e diluiu-se com uma solução de ácido sulfúrico 4 % até 10 ml. Adicionaram-se 5 ml de solução fria de cupferron 1 %, recen

temente preparada. Filtrou-se o precipitado a vácuo, lavou-se com água destilada, secou-se e adaptou-se em porta amostras para análise de fluorescência de raios-X.

O espectrômetro foi operado com 50 mA e 20 kV de excitação, utilizando o tubo de tungstênio. Usou-se o cristal analisador de LiF(200). Mediram-se os raios fluorescentes com detector de cintilação NaI(Tl). Realizaram-se as contagens com o tempo fixo de 100 segundos. Mediram-se as intensidades de raios-X fluorescentes para o zircônio e para o háfnio nos seguintes ângulos: para o zircônio,  $K_{\alpha 1} = 22,56^\circ$  e a radiação de fundo =  $22,8^\circ$ , e para o háfnio,  $L_{\beta 2} = 39,94^\circ$  e a radiação de fundo =  $40,20^\circ$ , respectivamente.

## CAPÍTULO VI

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

## VI.1. ESTUDO DO EFEITO DA VARIAÇÃO DO TEMPO DE CONTACTO

Estudou-se, inicialmente, o tempo mínimo de contacto que permite atingir o equilíbrio entre as fases, variando-se o mesmo de 15 segundos a 10 minutos em tre solução contendo oxiclóreto de zircônio de composição natural em 0,17 M e acidez livre de 1,22 M na fase aquosa e uma mistura de hexona e HSCN 1 M na fase orgânica. Os resultados são mostrados na Figura 2. Observou-se que o equilíbrio das fases é rápida, mas por questão de segurança, fixou-se o tempo de contato em cinco minutos para os demais experimentos.

Nota-se pela Figura 2 que aumentando o tempo de contacto das fases ocorre uma diminuição da extração dos metais. Este efeito é devido ao sistema de extração aberto, e o HSCN em contacto com o ar se decompõe diminuindo a extração dos metais.

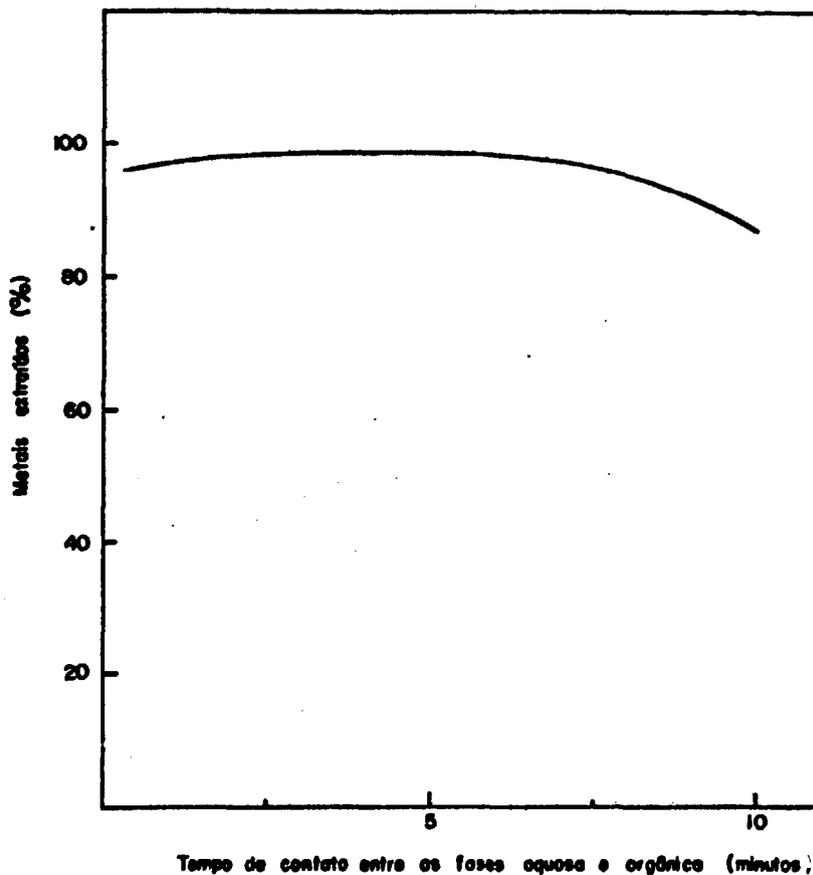


FIGURA 2. DETERMINAÇÃO DO TEMPO DE EQUILÍBRIO NA EXTRAÇÃO DE ZIRCÔNIO E HÁFNIO NO SISTEMA HEXONA-HSCN 1M.

## VI.2. ESTUDO DO EFEITO DA CONCENTRAÇÃO DE TIOCIANATO DE AMÔNIO E ACIDEZ LIVRE NA EXTRAÇÃO DOS METAIS

### VI.2.1. INFLUÊNCIA SOBRE O GRAU DE EXTRAÇÃO DOS METAIS

Realizaram-se experimentos variando as concentrações de tiocianato de amônio no intervalo de 0 - 3,5 M e de acidez livre de 0,1 - 1,5 M e mantendo a concentração dos metais de composição natural em 0,17 M, na fase aquosa, e a concentração de HSCN 1 M em hexona na fase orgânica. Os resultados estão na Tabela 7 e mostrados nas Figuras 3 e 4.

Observa-se pela Figura 3, que a percentagem dos metais extraídos aumenta no sentido de altas concentrações de tiocianato de amônio, para todos os valores de acidez livre estudados.

Pela Figura 4, nota-se que aumentando a acidez livre da fase aquosa resulta no decréscimo da extração dos metais com a concentração do íon tiocianato fixo, e aumentando a concentração de tiocianato este efeito não é tão acentuado. O efeito do decréscimo na extração dos metais com o aumento da acidez em baixas concentrações de  $\text{NH}_4\text{SCN}$  é devido à presença dos íons hidrogênio que com íons tiocianatos livres, forma HSCN e conseqüentemente diminui a formação de complexos extraíveis. Para elevadas concentrações de tiocianato ocorre a formação de HSCN na fase aquosa mas ainda tem suficientes íons tiocianato livres para formação de complexos dos metais e conseqüentemente au

TABELA 7

INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO DE  $\text{NH}_4\text{SCN}$  E ACIDEZ LIVRE  
NA EXTRAÇÃO DOS METAIS

$\text{NH}_4\text{SCN}$ (M) \ ACIDEZ LIVRE (M)	1,22	0,63	0,18
	METAL EXTRAÍDO (%)		
0	3	6	11
0,52	9	15	30
1,05	21	37	61
1,74	52	74	86
2,62	86	94	95
3,49	96	98	98

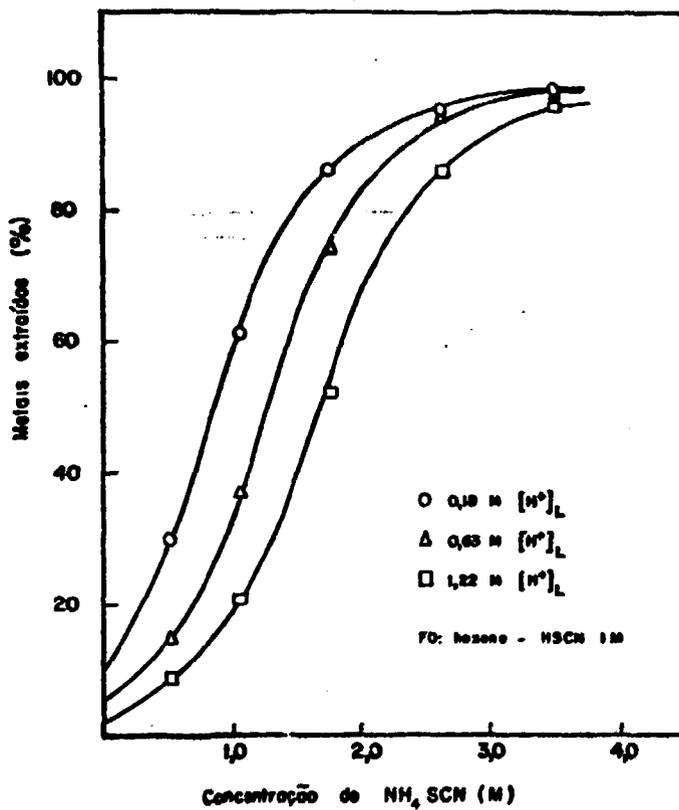


FIGURA 3. INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO DE TIOCIANATO DE AMÔNIO NA FASE AQUOSA SOBRE A EXTRAÇÃO DOS METAIS.

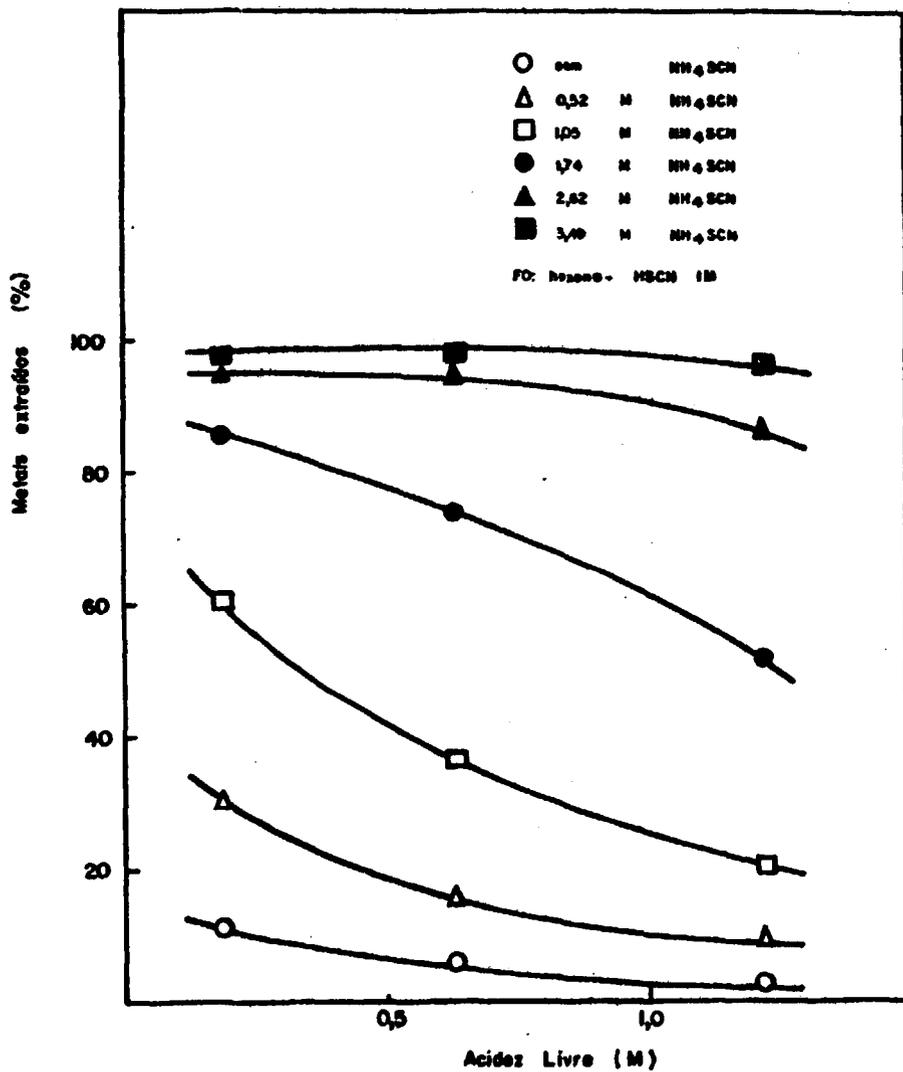


FIGURA 4. INFLUÊNCIA DA ACIDEZ LIVRE NA FASE AQUOSA SOBRE A EXTRAÇÃO DOS METAIS.

menta a sua extração.

Observou-se a instabilidade da fase aquosa durante a extração, a qual é caracterizada pela de composição de HSCN. A decomposição de HSCN é favorecida pelas elevadas concentrações de NH<sub>4</sub>SCN e de acidez livre.

#### VI.2.2. INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO DE TIOCIANATO DE AMÔNIO E ACIDEZ LIVRE SOBRE A RAZÃO DE DISTRIBUIÇÃO DO ZIRCÔNIO E DO HÁFNIO

Este trabalho tem finalidade de aplicação tecnológica. Portanto, o estudo da razão de distribuição do zircônio e do háfnio com a variação da concentração do tiocianato e de acidez livre restringiu-se ao grau de extração menor que 80 %.

Foram estudadas distribuições dos metais variando-se as concentrações de NH<sub>4</sub>SCN no intervalo de 0 - 2,0 M e mantendo-se as concentrações dos metais e de acidez livre da fase aquosa e a composição da fase orgânica, como anteriormente. Os resultados são apresentados na Tabela 8 e mostrados nas Figuras 5, 6 e 7.

Pelas Figuras 5 e 6, observa-se que as razões de distribuição do zircônio e do háfnio aumentam com o aumento da concentração do tiocianato de amônio, e os valores da razão de distribuição são mais elevados em baixas concentrações de acidez livre na fase aquosa.

Nota-se pela Figura 7, que o fator de separação diminui com o aumento da concentração de NH<sub>4</sub>SCN. Os valores de fator de separação são maiores em altas concentrações de acidez livre e a sua variação com a concentra

TABELA 8

INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO DE  $\text{NH}_4\text{SCN}$  E ACIDEZ LIVRE  
NA RAZÃO DE DISTRIBUIÇÃO DO Zr E DO Hf NA EXTRAÇÃO

ACIDEZ LIVRE $\text{NH}_4\text{SCN}$ (M)	1,22			0,63			0,18		
	$D_{\text{Hf}}$	$D_{\text{Zr}}$	$\alpha$	$D_{\text{Hf}}$	$D_{\text{Zr}}$	$\alpha$	$D_{\text{Hf}}$	$D_{\text{Zr}}$	$\alpha$
0	0,06	0,01	6,0	0,1	0,02	5,0	0,20	0,04	5,0
0,52	0,20	0,03	6,7	0,3	0,05	6,0	0,59	0,13	4,5
1,05	0,52	0,08	6,5	0,9	0,20	4,5	1,70	0,50	3,4
1,74	2,00	0,35	5,7	1,9	0,90	2,1	-	-	-

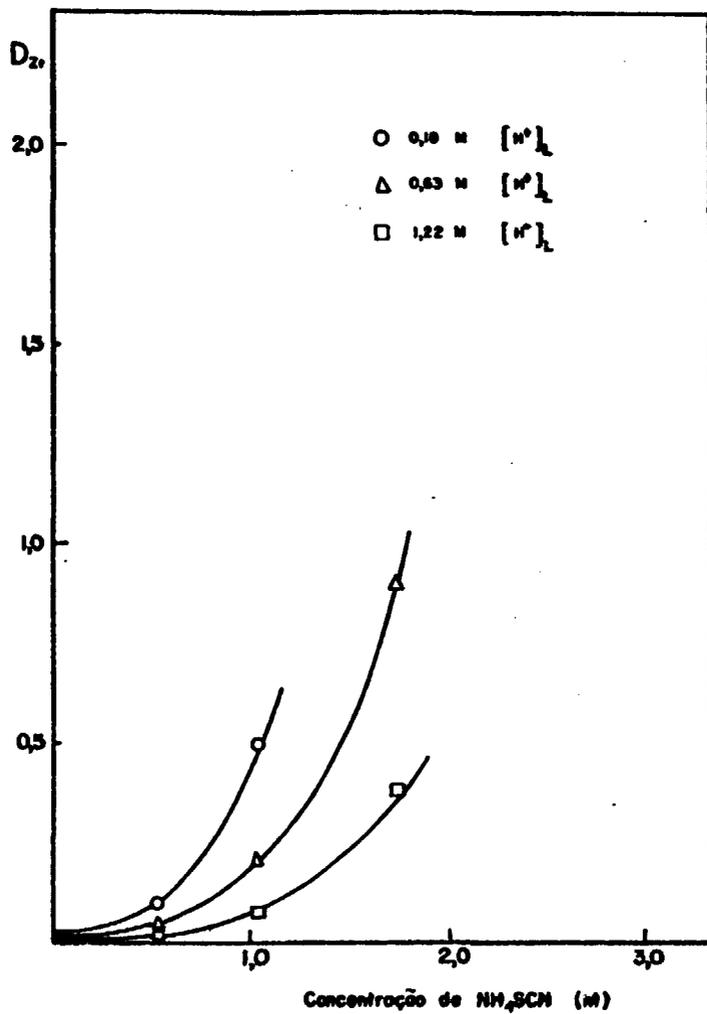


FIGURA 5. VARIACÃO DA RAZÃO DE DISTRIBUIÇÃO DO ZIRCÔNIO COM A CONCENTRAÇÃO DE  $NH_4SCN$  E ACIDEZ LIVRE NA FASE AQUOSA.

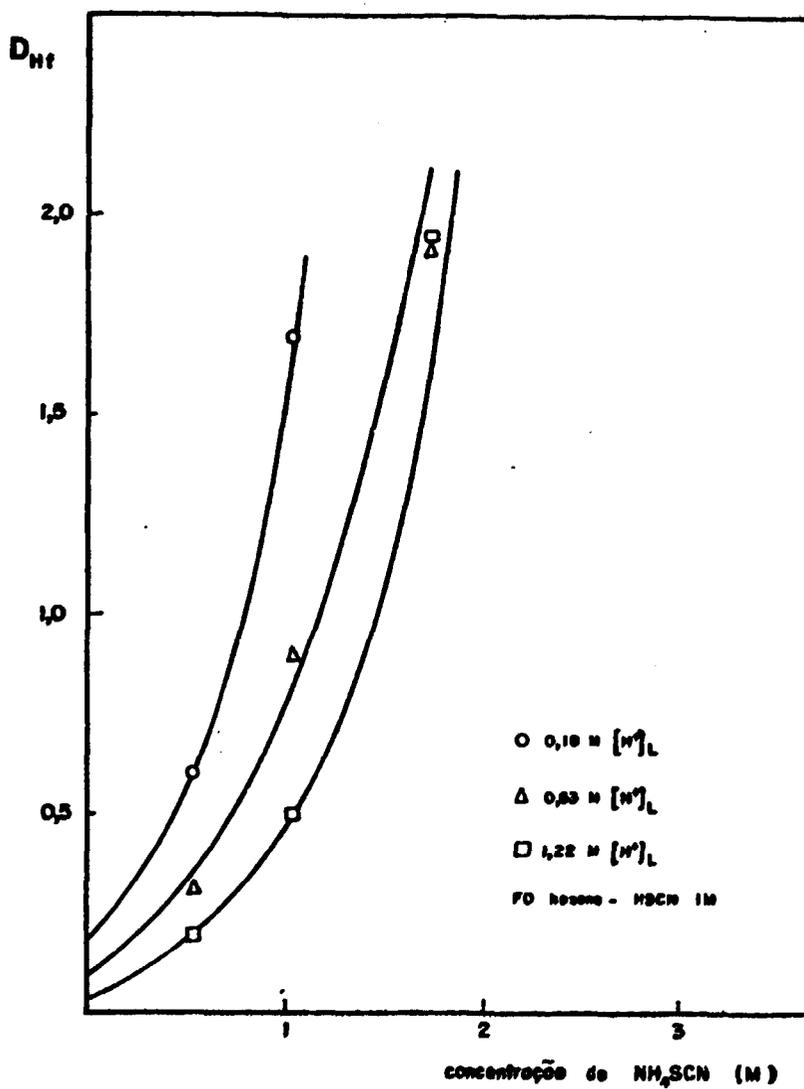


FIGURA 6. VARIÇÃO DA RAZÃO DE DISTRIBUIÇÃO DO HÁFÍNIO COM A VARIÇÃO DE  $NH_4SCN$  E ACIDEZ NA FASE AQUOSA.

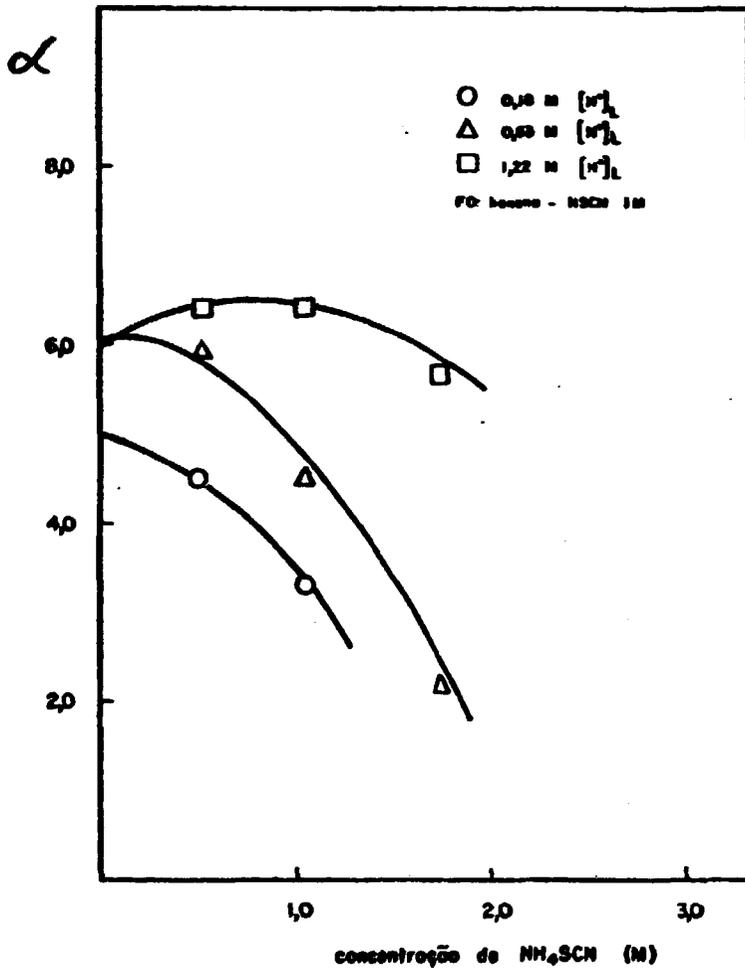


FIGURA 7. VARIACÃO DO FATOR DE SEPARAÇÃO COM A CONCENTRAÇÃO DE  $\text{NH}_4\text{SCN}$  E ACIDEZ LIVRE NA FASE AQUOSA.

ção de tiocianato não é tão acentuada.

Pelos resultados obtidos neste trabalho, verificou-se que a adição de íons tiocianato favorece a extração dos metais, mas não necessariamente a separação destes. Isto pode ser explicado pelo fato de que a variação da razão de distribuição do zircônio é maior do que do háfnio, assim diminuindo o fator de separação. Observação semelhante foi verificada por vários pesquisadores (14, 19, 30, 42, 46).

### VI.3. ESTUDO DO EFEITO DA VARIAÇÃO DA RELAÇÃO SULFATO/METAL E ACIDEZ LIVRE NA EXTRAÇÃO DOS METAIS

#### VI.3.1. INFLUÊNCIA SOBRE O GRAU DE EXTRAÇÃO DOS METAIS

Realizaram-se experimentos mantendo-se condições experimentais de concentrações dos metais e de acidez livre na fase aquosa e a composição da fase orgânica, como anteriormente. Variou-se a relação sulfato/metall no intervalo de 0 - 3,5 e mantidas as concentrações de  $\text{NH}_4\text{SCN}$  em 1,74 e 3,49 M, respectivamente.

Os resultados experimentais obtidos nas concentrações de  $\text{NH}_4\text{SCN}$  em 1,74 e 3,49 estão nas Tabelas 9 e 10, respectivamente, e nas Figuras 8 e 9.

Os resultados mostrados na Figura 8 indicam que a extração dos metais decresce no sentido de altas relações sulfato/metall e este efeito é mais acentuado

TABELA 9

INFLUÊNCIA DA RELAÇÃO SULFATO/METAL E ACIDEZ LIVRE  
 NA DETERMINAÇÃO DA EXTRAÇÃO DOS METAIS,  
 MANTIDA A CONCENTRAÇÃO DE  $\text{NH}_4\text{SCN}$  EM 1,74 M

ACIDEZ LIVRE $\frac{[\text{SO}_4^{--}]}{\text{metal}}$	METAL EXTRAÍDO (%)		
	1,22	0,63	0,18
0	52	74	86
0,41	28	38	43
0,83	20	26	29
1,24	15	18	15
1,66	13	-	-
2,48	9	-	-
3,31	7	-	-

TABELA 10

INFLUÊNCIA DA VARIAÇÃO DE RELAÇÃO SULFATO/METAL E  
 ACIDEZ LIVRE NA DETERMINAÇÃO DA EXTRAÇÃO DOS METAIS,  
 FIXADA A CONCENTRAÇÃO DE  $\text{NH}_4\text{SCN}$  EM 3,49 M

$\frac{[\text{SO}_4^{--}]}{\text{metal}}$	ACIDEZ LIVRE (M)	1,22	0,63	0,18
		METAL EXTRAÍDO (%)		
0		96	98	98
0,41		83	83	81
0,83		71	68	65
1,24		62	57	52
1,66		53	-	-
2,48		43	-	-
3,31		32	-	-

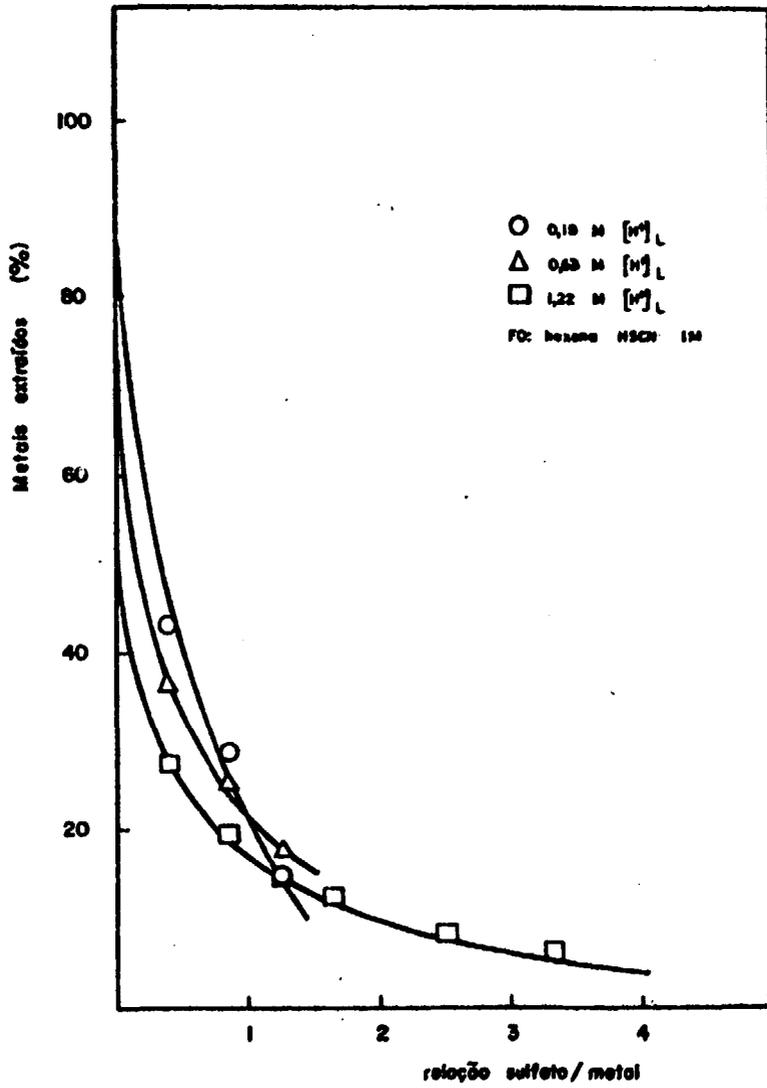


FIGURA 8. EXTRAÇÃO DOS METAIS EM FUNÇÃO DA RELAÇÃO SULFATO / METAL COM  $\text{NH}_4\text{SCN}$  1,74 M.

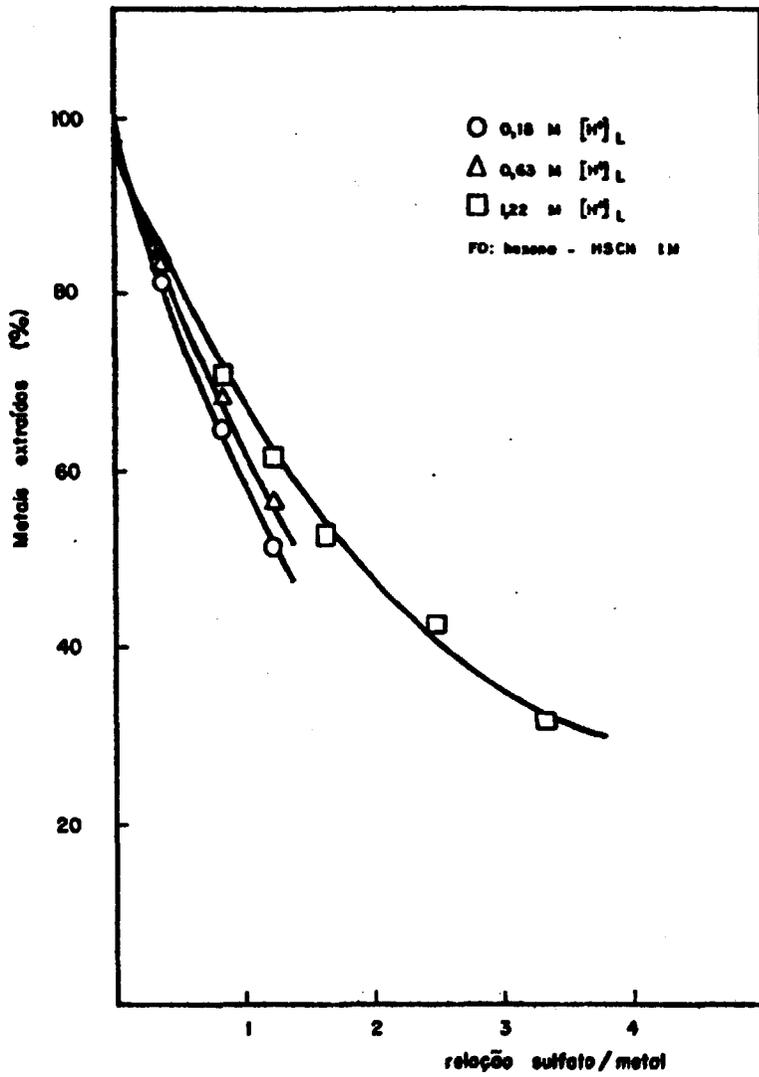


FIGURA 9. EXTRAÇÃO DOS METAIS EM FUNÇÃO DA RELAÇÃO SULFATO / METAL COM  $\text{NH}_4\text{SCN}$  3,49 M.

à baixa concentração de sulfato. A extração dos metais é mais elevada em altas concentrações de  $\text{NH}_4\text{SCN}$  (Figura 9). Este efeito da diminuição na extração dos metais é devido ao fato de que o íon sulfato forma complexos não extraíveis com os metais zircônio e háfnio, diminuindo assim a sua extração.

Nota-se pela Figura 8 um decréscimo dos metais extraídos com o aumento da acidez livre e este efeito torna-se reverso quando se aumenta a concentração de tiocianato (Figura 9).

Verificou-se a instabilidade da fase aquosa durante a extração, pela precipitação de sulfato básico dos metais em alta concentração do íon sulfato. Portanto, à baixa acidez, procurou-se trabalhar com relação sulfato/metal de até 1,25, cujo efeito é menor.

### VI.3.2. INFLUÊNCIA DA VARIAÇÃO DA RELAÇÃO SULFATO/METAL E ACIDEZ LIVRE SOBRE A RAZÃO DE DISTRIBUIÇÃO DO ZIRCÔNIO E HÁFNIO

Com a finalidade de obter a curva de equilíbrio de zircônio e de háfnio, foram estudadas as razões de distribuição dos mesmos variando-se a relação sulfato/metal no intervalo de 0 - 2,5 e mantendo-se as composições das fases aquosa e orgânica como nas condições anteriores.

Tentou-se realizar a determinação das razões de distribuição dos metais em alta concentração de tiocianato de amônio (3,49 M). Todavia, notou-se precipitação de metais básicos na fase aquosa. Esta precipitação é devido à diminuição de acidez na fase aquosa durante a ex

tração pela diminuição de íon hidrogênio com a formação de HSCN na presença do íon tiocianato em excesso, assim criando as condições favoráveis para precipitação de sulfato básico.

Os resultados experimentais obtidos com a concentração de  $NH_4SCN$  são apresentados na Tabela 11 e nas Figuras 10, 11 e 12.

Observa-se na Figura 10 que a razão de distribuição do zircônio decresce com o aumento da relação sulfato/metal. O aumento da relação sulfato/metal favorece a formação preferencial de complexos não extraíveis de zircônio com íons sulfato, e conseqüentemente diminui a sua extração. Em soluções com elevada acidez livre, o decréscimo da distribuição do zircônio é contínuo, mas em baixa acidez o decréscimo no início é acentuado.

Pela Figura 11, nota-se que os valores de razão de distribuição do háfnio também diminui com o aumento da relação sulfato/metal. Aumentando-se a relação sulfato/metal e a acidez livre o decréscimo da razão de distribuição é contínuo, enquanto que diminuindo-se a acidez e elevando a relação sulfato/metal este decréscimo no início é acentuado e tende depois a valores constantes. Este efeito é devido à competição de íons tiocianato com íons sulfato e íons hidrogênio para a formação de complexos extraíveis, resultando no decréscimo ou no aumento da sua extração dependendo da concentração do tiocianato ou do sulfato.

A Figura 12 mostra que o fator de separação aumenta no sentido de elevadas concentrações de sulfato. Vários pesquisadores estudaram a complexação de Zr e Hf com sulfato<sup>(6,8,10,14)</sup>. Os valores das constantes de estabilidade do Zr são maiores que as do Hf (para o Zr:  $\beta_1 = 4,6 \times 10^2$  e  $\beta_2 = 2,4 \times 10^4$ , e para o Hf:  $\beta_1 = 110$  e  $\beta_2 = 5 \times 10^3$ ). Portanto o aumento na relação sulfato/metal favorece a formação de complexos não extraíveis do zircônio e assim diminui a sua extração em rela

TABELA 11

INFLUÊNCIA DA VARIAÇÃO DA RELAÇÃO SULFATO/METAL E ACIDEZ LIVRE  
NA RAZÃO DE DISTRIBUIÇÃO DO Zr E DO Hf

ACIDEZ LIVRE [SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ] metal (M)	1,22			0,63			0,18		
	D <sub>Hf</sub>	D <sub>Zr</sub>	α	D <sub>Hf</sub>	D <sub>Zr</sub>	α	D <sub>Hf</sub>	D <sub>Zr</sub>	α
0	1,3	0,10	13	1,9	0,9	2,1	6,9	2,00	3,5
0,41	1,2	0,08	15	2,0	0,2	10	1,6	0,24	6,7
0,83	1,1	0,05	22	1,7	0,1	17	1,8	0,13	14
1,24	1,0	0,04	25	1,4	0,06	23	1,8	0,05	36
1,66	0,8	0,03	27	-	-	-	-	-	-
2,48	0,8	0,02	40	-	-	-	-	-	-

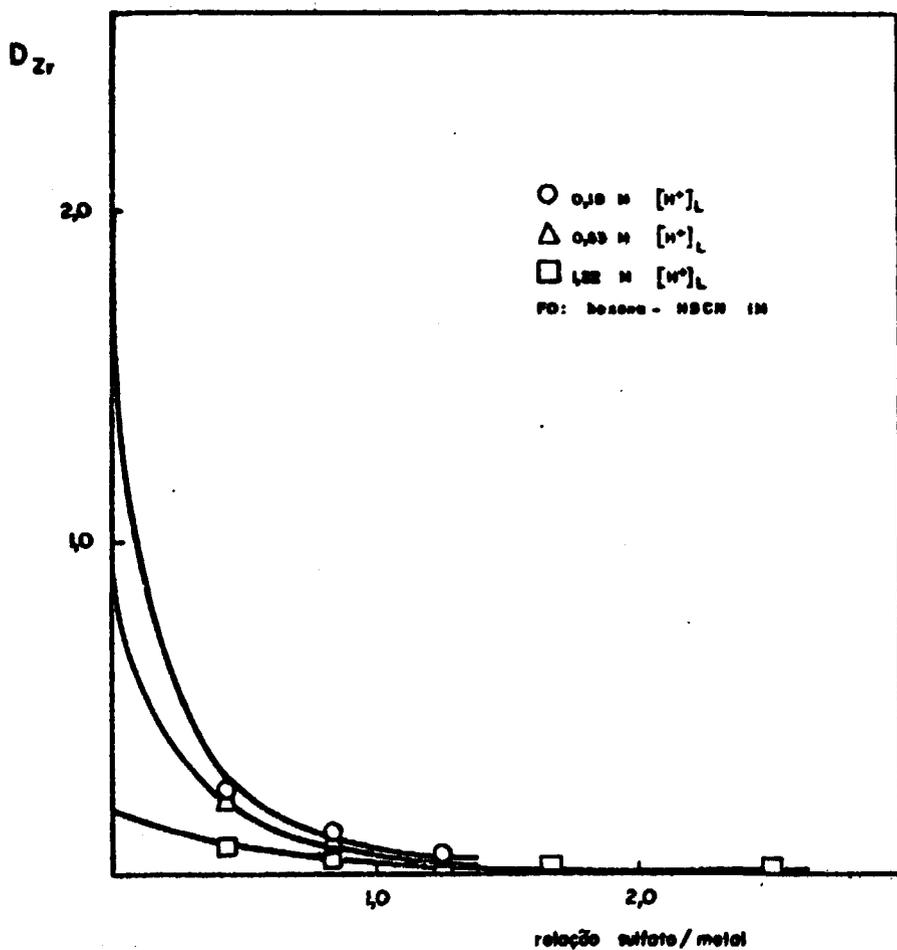


FIGURA 10. VARIACÃO DA RAZÃO DE DISTRIBUIÇÃO DO ZIRCÔNIO EM FUNÇÃO DE RELAÇÃO SULFATO / METAL.

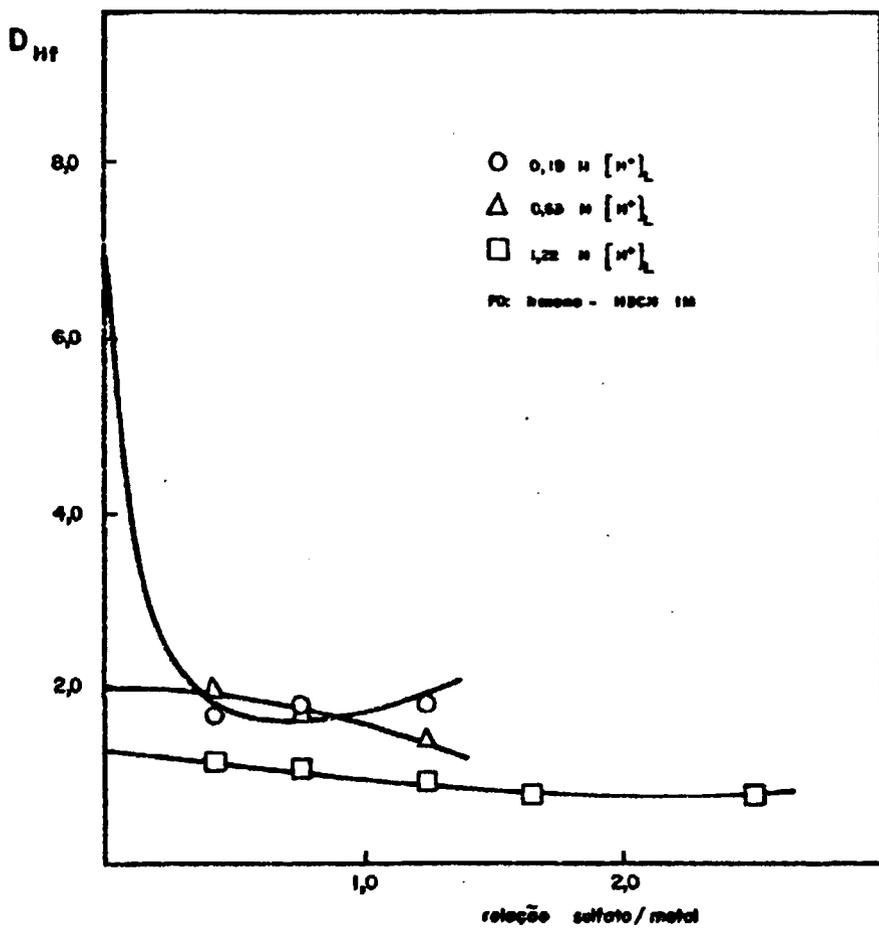


FIGURA II. VARIACÃO DA RAZÃO DE DISTRIBUIÇÃO DO HÁFNIO EM FUNÇÃO DE RELAÇÃO SULFATO / METAL.

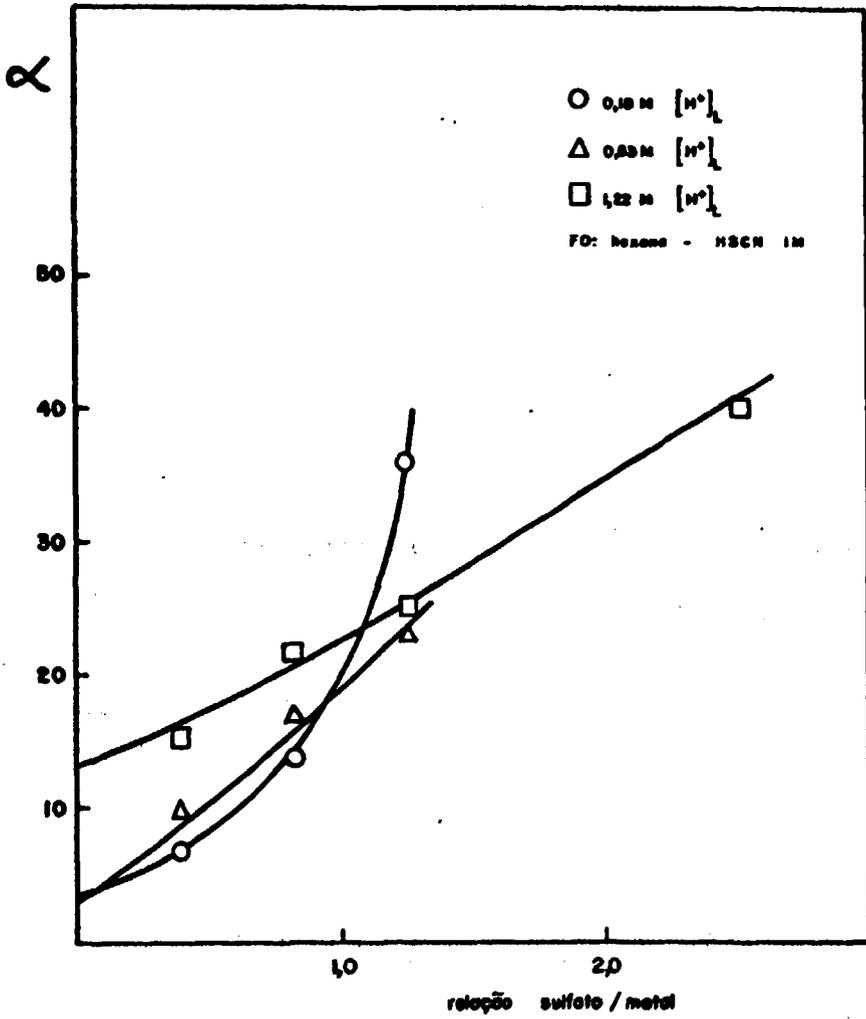


FIGURA 12. VARIACÃO DO FATOR DE SEPARAÇÃO COM A  
RELAÇÃO SULFATO / METAL.

ção a do hâfnio.

#### VI.4. ESTUDO DO EFEITO DA VARIAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE ÁCIDO TIOCIÂNICO NA FASE ORGÂNICA SOBRE A RAZÃO DE DISTRIBUIÇÃO DO ZIRCÔNIO E DO HÂFNIO

Os experimentos foram realizados variando-se a relação sulfato/metál no intervalo de 0 - 1,5 e mantendo as concentrações dos metais, de composição natural, em 0,17 M, de tiocianato de amônio 1,05 M e acidez livre 0,63 M na fase aquosa e a concentração de HSCN de 1 e 2 M em hexona na fase orgânica. Os resultados experimentais são mostrados nas Figuras 13, 14 e 15.

Observa-se pela Figura 13 que a razão de distribuição do zircônio diminui com as altas concentrações do sulfato, para ambas as concentrações de HSCN da fase orgânica. Os valores de  $D_{Zr}$  são menores para HSCN 1 M do que para HSCN 2 M em hexona. Isto é devido ao aumento de HSCN na fase orgânica que, em consequência, favorece a formação de complexos dos metais na fase aquosa.

Nota-se pela Figura 14, que os valores de razão de distribuição do hâfnio são maiores para as concentrações de HSCN 2 M do que para HSCN 1 M em hexona e a distribuição do hâfnio mantém-se praticamente constante.

Verifica-se pela Figura 15 que o fator de separação aumenta com o aumento da relação sulfato/metál e os valores do fator de separação são maiores em baixa concentração de HSCN em hexona.

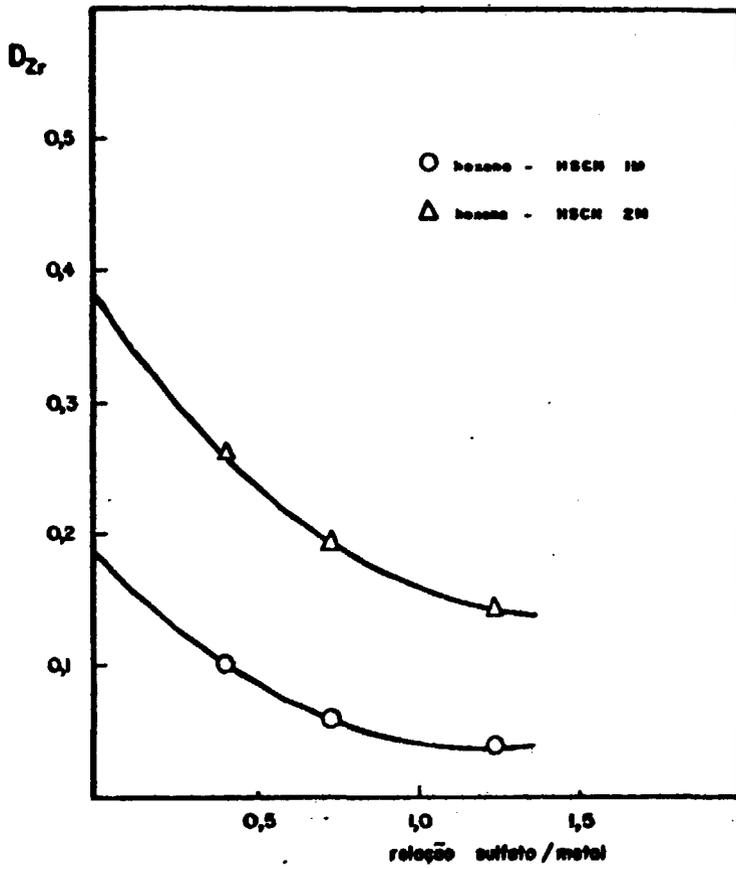


FIGURA 13. VARIACÃO DA RAZÃO DE DISTRIBUIÇÃO DO ZIRCÔNIO COM A RAZÃO SULFATO/METAL E CONCENTRAÇÃO DE HSCN EM HEXONA.

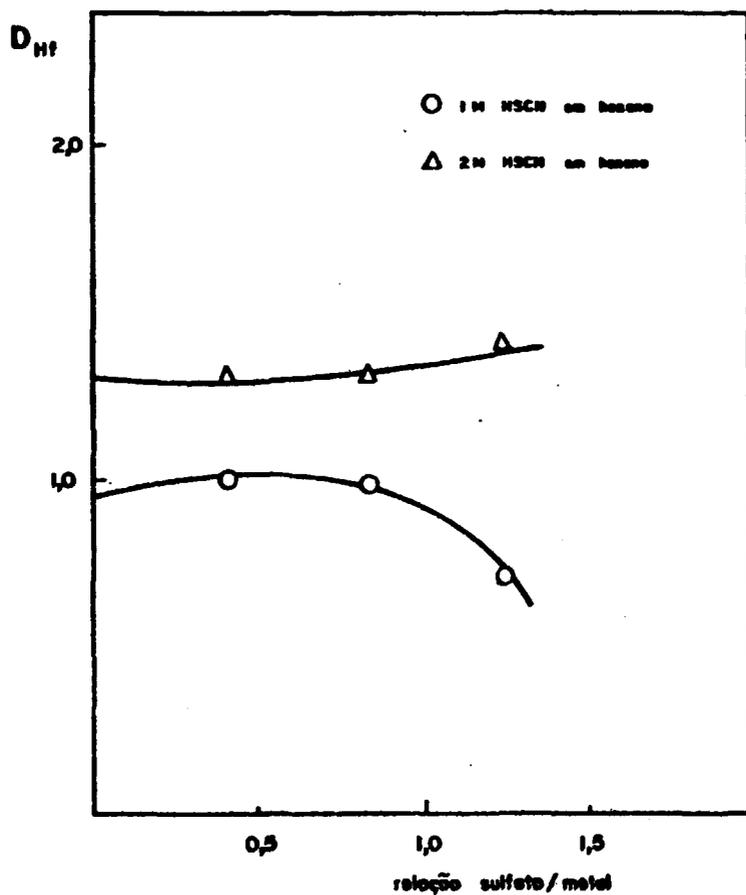


FIGURA 14. VARIACÃO DA RAZÃO DE DISTRIBUIÇÃO DO HÁFNIO COM A RAZÃO SULFATO / METAL E A CONCENTRAÇÃO DE HSCN EM HEXONA.

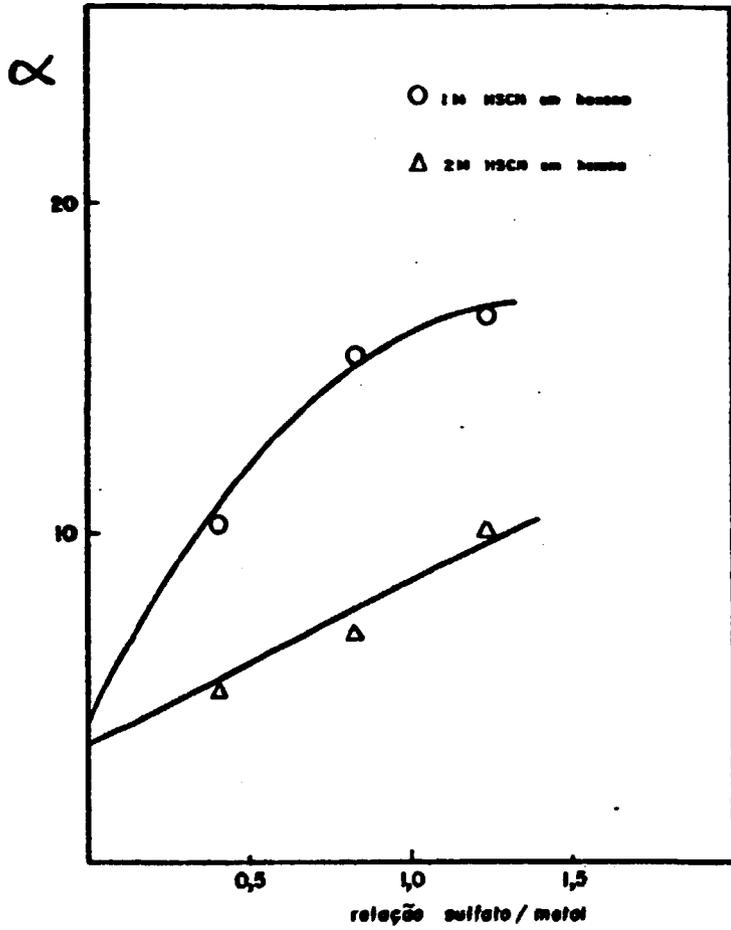


FIGURA 15. VARIACÃO DO FATOR DE SEPARAÇÃO EM FUNÇÃO DA RAZÃO SULFATO/ METAL E CONCENTRAÇÃO DE HSCN EM HEXONA.

Pelos resultados observou-se que, aumentando-se a concentração de HSCN na fase orgânica, aumenta-se a extração dos metais. Este efeito é semelhante quando se aumenta a concentração de  $\text{NH}_4\text{SCN}$  na fase aquosa. Todavia, o aumento na concentração de HSCN aumenta a sua polimerização<sup>(19)</sup>. Esta mesma observação foi verificada por vários pesquisadores<sup>(14, 17, 36)</sup>.

#### VI.5. ESTUDO DO EFEITO DA VARIAÇÃO DE CONCENTRAÇÃO DOS METAIS NA FASE AQUOSA SOBRE A RAZÃO DE DISTRIBUIÇÃO DO ZIRCÔNIO E DO HÁFNIO

Os experimentos foram realizados variando-se a relação sulfato/metálico no intervalo de 0 - 1,5 e mantendo-se as concentrações de tiocianato de amônio em 1,0 e 1,7 M e concentrações dos metais em 0,17 e 0,35 M e acidez livre em 0,18 M na fase aquosa. Usou-se hexona com ácido do tiocianico 2 M como fase orgânica.

Os resultados de distribuição do zircônio e do háfnio se encontram nas Figuras 16 e 17.

Pela Figura 16, nota-se que a razão de distribuição do zircônio é menor para altas concentrações dos metais e comportamento semelhante é verificado também para háfnio (Figura 17). A distribuição do zircônio e do háfnio diminui com o aumento da relação sulfato/metálico e esta diminuição é mais acentuada em baixas concentrações dos metais (Figuras 16 e 17).

Observa-se pela Figura 18 que o fator

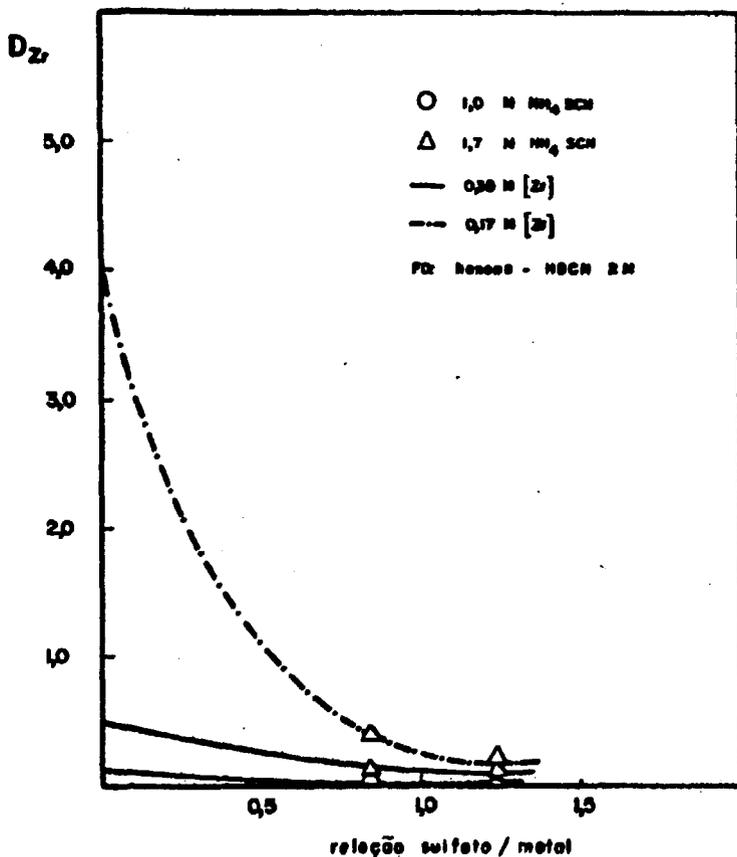


FIGURA 16. VARIACÃO DA RAZÃO DE DISTRIBUIÇÃO DO ZIRCÔNIO EM FUNÇÃO DA RELAÇÃO SULFATO/METAL E A CONCENTRAÇÃO DOS METAIS.

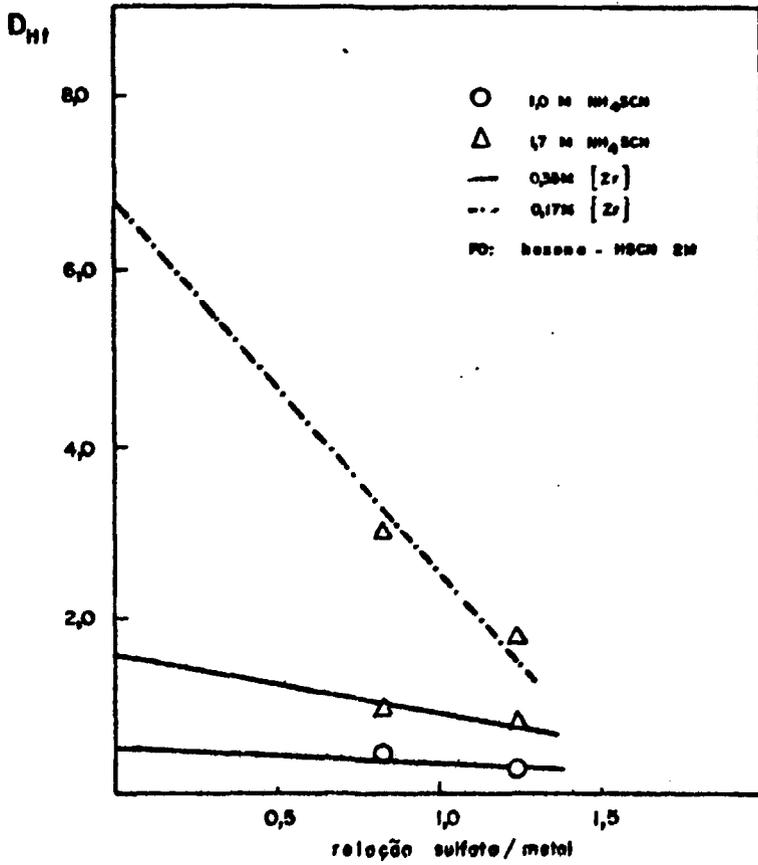


FIGURA 17. VARIAÇÃO DA RAZÃO DE DISTRIBUIÇÃO DO HÁFNIO EM FUNÇÃO DA RELAÇÃO SULFATO/METAL E A CONCENTRAÇÃO DOS METAIS.

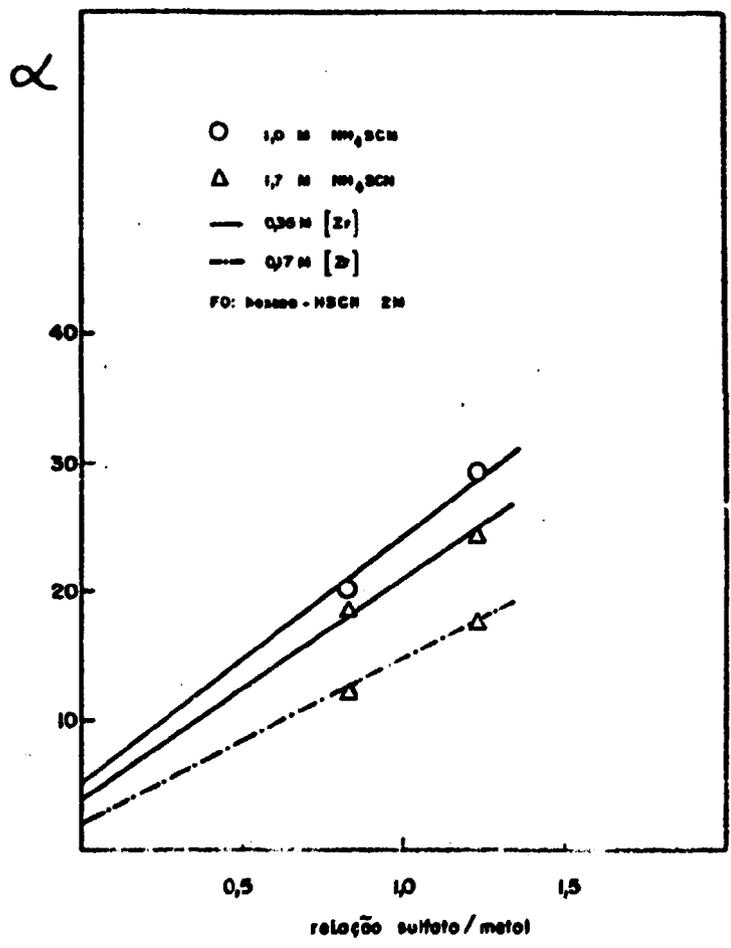


FIGURA 18. VARIÇÃO DO FATOR DE SEPARAÇÃO COM A RAZÃO SULFATO/METAL E A CONCENTRAÇÃO DOS METAIS.

de separação aumenta com o aumento da concentração dos metais e com a relação sulfato/metál. Mantendo-se constantes as concentrações dos metais verifica-se que o fator de separação são maiores para baixas concentrações do tiocianato. O aumento do fator de separação com o aumento das concentrações dos metais é devido à diminuição na concentração dos íons tiocianato livres, e esta influi a distribuição do zircônio mais do que a do háfnio, pois a constante de formação de complexos de íons tiocianato com o háfnio é maior em relação à do háfnio<sup>(42)</sup>. Em presença de sulfato o papel se inverte. O zircônio forma complexos mais estáveis com o íon sulfato do que o háfnio, aumentando assim o fator de separação com o aumento na relação sulfato/metál. A alta concentração dos metais e do sulfato favoreceria a separação. Todavia, a tentativa deste estudo foi frustrada pela inviabilidade da preparação da fase aquosa com sulfato e à elevada concentração dos metais; logo após a preparação da solução, os metais se precipitam em forma de sulfatos básicos.

## CAPÍTULO VII

## CONCLUSÃO

No processo de extração com solventes estudado neste trabalho o hãfnio é preferencialmente extraído como tiocianato de uma mistura de tiocianatos de zircônio e hãfnio em meio clorídrico por hexona-HSCN.

Observou-se que o tempo de equilíbrio do sistema é curto (1 minuto) e a separação das fases é rápida. Assim, pode-se realizar a operação deste processo em unidades com tempo de contacto entre as fases relativamente baixo, como misturador-decantador ou colunas de extração. Atualmente são amplamente aplicados os sistemas tipo coluna, nos Estados Unidos<sup>(17,40)</sup>, e misturador tipo trompa e decantador no Japão<sup>(36)</sup>.

Durante o estudo de equilíbrio, observou-se um decréscimo na extração dos metais com o tempo de contacto prolongado. Este efeito é devido a destruição de HSCN pelo ar e formação de polímeros. Por isso, os sistemas de extração devem ser mantidos isentos de oxigênio a fim de evitar a destruição de HSCN e formação dos precipitados de politiocianatos, que dificultam a operação do processo.

Estudando-se o efeito da variação do íon tiocianato e acidez livre na fase aquosa verificou-se

que os íons tiocianato favorecem a extração dos metais mas não necessariamente o fator de separação, e aumentando a acidez livre na fase aquosa resulta no decréscimo dos metais extraídos. Além disso, é inconveniente o uso de elevadas concentrações de tiocianato e acidez livre porque estes favorecem a decomposição de HSCN com a formação de precipitados de politiocianatos. Esta precipitação restringe o uso de sistemas mais eficientes de extração com solventes como colunas pulsadas. Os polímeros formados se depositam nos orifícios e canais obstruindo a operação<sup>(17,30)</sup>.

Com a adição do íon sulfato na fase aquosa obtiveram-se valores relativamente altos do fator de separação, o que é atribuído à grande diferença na estabilidade dos complexos de sulfatos destes elementos, sendo que o sulfato forma preferencialmente complexos não extraíveis com o zircônio, assim diminuindo a sua extração em relação à do háfnio. O aumento na concentração do íon sulfato no sistema conduz à precipitação do sulfato básico dos metais. Industrialmente o uso do sulfato no processo é limitado apesar de ter efeito favorável no fator de separação. No processo americano, que usa colunas de extração, não há íon sulfato, porque a formação de precipitados tanto de sulfato básico quanto de politiocianatos dificultaria a operação da unidade, apesar de que FISCHER<sup>(14)</sup> recomenda a adição do sulfato para favorecer a separação dos metais. A elevada concentração do íon sulfato e da acidez, diminuem a extração, tanto que o ácido sulfúrico é um bom reagente para reversão dos metais. Usou-se uma solução de ácido sulfúrico 10 % e verificou-se que quase todos íons metálicos foram revertidos como sulfatos. O aumento na concentração de ácido sulfúrico acima de 6 N provoca decomposição considerável do HSCN durante a reversão, portanto a máxima concentração recomendada foi de 6 N<sup>(30)</sup>.

A distribuição do zircônio e háfnio entre as fases é uma função da concentração dos metais. A extração diminui com o aumento na concentração dos metais, todavia o fator de separação aumenta. O aumento da concen

tração dos metais requer que a presença do sulfato seja ba  
xa ou mesmo isento, para evitar a formação de sulfatos bási  
cos.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIAL. Standard specification for zirconium sponge and other forms of virgin metal for nuclear application. In: 1960 ANNUAL book of ASTM standards, part 45: Nuclear standards. p.121-3. (ANSI/ASTM B 349-73).
2. ALNUTT, D.B. & SCHEER, C.L. Zirconium metal, its manufacture, fabrication and properties. Electroch. Soc., 88(30), 1945.
3. BARTON, C.J.; OVERHOLSER, L.G.; GRIMES, W.R. Preferential extraction of zirconium and hafnium thiocyanates preparation of pure hafnium. USAEC, 1950 (Y-611).
4. BEGOVICH, J.M. & SISSON, W.G. Continuous ion exchange separation of zirconium and hafnium. In: AIME annual meeting Chicago, IL, 22-26 Feb. 1981. (CONF-810203--3).
5. BLUMENTHAL, W.B. Some features of zirconium chemistry. J. Am. Chem. Educ., 26(9):472-75, 1949.
6. BLUMENTHAL, W.B. The chemical behavior of zirconium. Princeton, N.J., D. Van Nostrand Co., Inc., 1958.

7. BRADLEY, D.C. & THORNTON, P. The chemistry of zirconium and hafnium. Pergamon Press, 1973.
8. CONNICK, R.E. & McVEY, W.H. The aqueous chemistry of zirconium. J. Am. Chem. Soc., 71:3182-91, 1949.
9. CONNICK, R.E. & REAS, W.H. The hydrolysis and polymerization of zirconium in perchloric acid solution. J. Am. Chem. Soc., 73:1171-6, 1951.
10. DESHPANDE, R.G.; KHOPKAR, P.K.; RAO, C.L.; SHARMA, H.D. The aqueous chemistry of hafnium (IV) solvent extraction and ion exchange studies. J. Inorg. Nucl. Chem., 27:2171-81, 1965.
11. ELINSON, S.V. & PETROV, K.I. The analytical chemistry of zirconium and hafnium. Moscow, Izd. Nauka, 1965.
12. EMELEUS, H.J. & SHARPE, A.G. Zirconium and hafnium chemistry. Adv. Inorg. Chem. and Radiochem., 13:25-6, 1970.
13. FISCHER, W. & POHLMANN, H.P. Uber die trennung des hafniums vom zirkonium durch verteilen ihrer thiocyanate. Z. Anorg. Chem., 328:256-66, 1964.
14. FISCHER, W.; DEIZLING, B.; HEITSCH, H.; OTTO, G.; POHLMANN, H.P.; REINHARDT, K. The separation of zirconium and hafnium by liquid-liquid partition of their thiocyanates. Angew. Chem. internat. Edit., 5(1):15-23, 1966.
15. FLENGAS, S.N. & DUTRIZAC, J.E. A new process for the separation of hafnium from zirconium. Metall. Trans., 8B:377-85, 1977.
16. FOOS, R.A. & WILHELM, H.A. Application of liquid-liquid extraction for the separation of zirconium from hafnium. USAEC, 1954 (ISC-693).

17. GOOJIN, J.M. The separation of zirconium and hafnium. Progr. Nucl. Energy Ser. III, 2:194-209, 1958.
18. GREENFIELD, P. Zirconium in nuclear technology. London, Mills & Boon, 1972.
19. GRIMES, W.; BARTON, C.J.; OVERHOLSER, L.G.; BLAKELY, J. P.; REDMAN, J.D. Preparation of pure zirconium oxide; laboratory studies. USAEC, 1950 (Y-560).
20. HUDSWELL, F. & HUTCHEON, J.M. Methods of separating zirconium from hafnium and their technological implications. In: UNITED NATIONS. Peaceful uses of energy: proceedings of the international conference ... held in Geneva, 8-20 Aug., 1955. vol.8: Production technology of the material used for nuclear energy. New York, 1955. p.563-71.
21. HURE, J. & SAINT-JAMES, R. Process for separating of zirconium and hafnium. In: UNITED NATIONS. Peaceful uses of energy: proceedings of the international conference...held in Geneva, 8-20 Aug., 1955, vol.8: Production technology of the materials used for nuclear energy. New York, 1955. p.551-53.
22. HURST, F.J. Separation of hafnium from zirconium in sulfuric acid solutions using pressurized ion exchange. In: AIME annual meeting Chicago, IL, 22-26 Feb. 1981. (CONF - 810203--5).
23. ITO, T. & HOSHINO, Y. Studies on the separation of hafnium from zirconium and their microdetermination. I. Separation of hafnium from zirconium by solvent extraction with cyclohexanone. Bull. Tokyo Inst. Tech., (52):9-15, 1963.
24. KNOX, F.A. Corrosion study for a chemical processing plant. Part I and II. USAEC, 1950 (Y-589).

25. KROLL, W.J.; SCHLECHTEN, A.W.; YERKES, L.A. Ductile zirconium from zircon sand. Electrochem. Soc., 91(16), 1947.
26. LARSEN, E.M. Recent advances in the chemistry of zirconium and hafnium. J. Chem. Educ., 28:529-35, 1951.
27. LEADERS, W.M. Separation of zirconium and hafnium: process development. USAEC, 1949 (Y-480).
28. LEADERS, W.M. Summary of progress on the separation of zirconium and hafnium. USAEC, 1949 (Y-449)
29. LEADERS, W.M. Status report and plant proposals for zirconium purification. USAEC, 1950 (Y-553).
30. LEADERS, W.M.; TWICHELL, L.P.; RAMSEY, J.W.; WALDROP, F.B.; PETRETZBY, P.B.; WILLIAMS, R.D. Preparation of pure zirconium oxide. Progress report. USAEC, 1950 (Y-559).
31. LILLIENDAHL, W.C. & RENTSCHLER, H.C. Recent developments on the preparation of zirconium. Trans. Electrochem. Soc., 91(16), 1947.
32. LUSTMAN, B. & KERZE Jr., F. The metallurgy of zirconium. New York, McGraw-Hill, 1955.
33. MILLER, G.L. Metallurgy of the rarer metals - 2, zirconium. London, Butterwoeths, 1957.
34. MINISTÉRIO DAS MINAS ENERGIA. Anuário mineral brasileiro. DNPM - 1980.
35. ORLAVA, A.I.; VINAROV, I.V.; GRIGOR'EVA, L.P.; IL'CHENKO, L.I. Extraction of zirconium rhodanides from hydrochloric acid solutions by cyclohexanone. Sov. Prog. Chem., 46(5):548-51, 1980.

36. OTSUKA, T. Zirconium and hafnium separation by liquid-liquid extraction with hexone (methyl isobutyl ketone). Japan Kogyo Kaiashi, 85:993-9, 1969.
37. OVERHOLSER, L.G.; BARTON, C.J.; GRIMES, W.R. Separation of hafnium from zirconium by extraction of thiocyanate complexes. USAEC, 1949 (Y-431).
38. OVERHOLSER, L.G.; BARTON, C.J.; GRIMES, W.R. Separation of hafnium from zirconium by extraction of thiocyanate complexes. Part II: Chemical studies. USAEC, 1949 (Y-477).
39. PASCAL, P. Nouveau traité de chimie minérale. Paris, Masson, 1963 v.9.
40. RITCEY, G.M. & ASHBROOK, A.W. Solvent extraction principles and applications to process metallurgy. Part II. Process metallurgy 1. Amsterdam, Elsevier Scientific Publishing, 1979.
41. SAJIN, N.P. & PEPELYAEVA, E.A. Separation of hafnium from zirconium and production of pure zirconium dioxide. In: UNITED NATIONS. Peaceful uses of energy: proceedings of the international conference...held Geneva, 8-20 Aug., 1955, vol.8: Production technology of the material used for nuclear energy. New York, 1955. p.563-71.
42. SCHRIVER, L. Étude des équilibres d'extraction des thiocyanates de zirconium et de hafnium par la méthylisobutylcétone. Ann. Chim., 10:327-31, 1975.
43. SHELTON, S.M.; DILLING, E.D.; McCLAIN, J.H. The production of zirconium and hafnium. Prog. Nucl. Energy Ser. V, 1:305-50, 1956.

44. SINEGRIBOVA, O.A. & YAGODIN, G.A. Zirconium and hafnium separation by liquid-liquid extraction. At. Energy Rev., 4:93-106, 1966.
45. 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).
46. TANANAIEV, I.V. & ROZANOV, I.A. Zirconium thiocyanates. Rus. J. Inorg. Chem., 7(8):957-60, 1962.
47. THOMAS, D.E. & HAYES, E.T. The metallurgy of hafnium. Washington, D.C. superintendent of Documents, 1955.
48. VINAROV, I.V. Modern methods of separating zirconium and hafnium. Rus. Chem. Rev., 36(7):522-36, 1967.
49. VON HEVESY, G. Chemistry of hafnium. Chem. News, 127: 33, 1923.
50. ZEZEKIMAN, A.N.; KREIN, O.E.; SAMSONOV, G.H. Metal-  
lurgy of rare metals. Jerusalem, IPST, 1966.