

ESTUDO DE SEPARAÇÃO ZIRCÔNIO-HÁFNIO NO SISTEMA MIBK-HSCN-HCl

LIA MARIA CARLOTTI ZARPELON (1)

JÚLIA SATIE MORITA NOBRE (2)

JOSÉ OCTÁVIO ARMAZEM (3)

RESUMO

As aplicações de zircônio e háfnio na área nuclear e em outros segmentos industriais, aliadas à disponibilidade de importantes reservas de zirconita no Brasil, são fatores que justificam a implantação de unidades produtivas desses elementos no país.

Este trabalho apresenta os resultados do estudo de separação zircônio-háfnio por extração com solventes no sistema MIBK-HSCN-HCl, como parte do programa de desenvolvimento de tecnologia do zircônio do IPEN.

Foram avaliados parâmetros de processo como acidez do meio de extração e concentração de tiocianato nas fases orgânica e aquosa, em função da eficiência da separação zircônio-háfnio e da redução do grau de decomposição do tiocianato no sistema.

ABSTRACT

The applications of zirconium and hafnium in nuclear area and other industrial segments, as well as the availability of important reserves of zircon in Brazil, are factors that justify the implantation of production units of these elements in our country.

This paper presents the results of the study involving separation of zirconium-hafnium by solvent extraction in the system MIBK-HSCN-HCl, as a step zirconium program being developed at IPEN.

Process parameters, such as acidity of the extracting medium and the concentration of thiocyanate in the organic and aqueous phases as a function of the separation efficiency and the reduction of the thiocyanate decomposition in the system were evaluated.

(1) Bel. Química - IPEN/CNEN/SP

(2) Bel. Química, MSc. - IPEN/CNEN/SP

(3) Eng. Materiais, Dr. - Chefe do Departamento de Metalurgia Nuclear - IPEN/CNEN/SP

1. INTRODUÇÃO

As ocorrências minerais de zircônio está associada a presença constante de háfnio, na ordem de 1 a 2%¹. Dos aproximadamente vinte minerais de zircônio conhecidos, a zirconita $(Zr,Hf)SiO_4$ e a badeleita $(Zr,Hf)O_2$ constituem as principais fontes para a industrialização destes metais².

No âmbito nacional, as reservas de zircônio de maior expressão são representadas pela zirconita, localizada nos depósitos das areias monazíticas litorâneas dos estados da Paraíba, Rio de Janeiro e Espírito Santo e pelo caldasito, no planalto de Poços de Caldas, em Minas Gerais³.

A separação zircônio-háfnio envolve operações químicas de natureza complexa, sendo decisiva no tocante à aplicação nuclear dos dois materiais. Propriedades como baixa secção de absorção de nêutrons, altas resistências mecânica e à corrosão apresentadas pelo zircônio, conferem ao metal e às suas ligas a preferência na confecção de estruturas e revestimentos de reatores nucleares^{4,5}.

O háfnio, por sua vez, demonstra eficiência como componente das barras de controle nos reatores nucleares navais, por sua alta secção de absorção de nêutrons e resistências mecânica e à corrosão⁵.

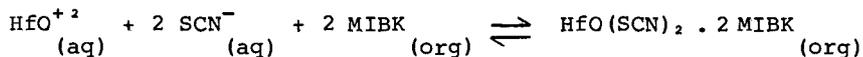
As aplicações do zircônio e de seus compostos nos demais segmentos industriais não especificam uma remoção tão rigorosa do háfnio presente. Suas utilizações mais frequentes relacionam-se à fabricação de equipamentos para indústrias químicas, produção de ligas metálicas não ferrosas, refratários e, em destaque, de cerâmicas avançadas.

O háfnio metálico é ainda utilizado em ligas refratárias e em bulbos para lâmpadas fotográficas ("flash"), onde se requer alto

rendimento de luminosidade⁵.

Dos vários métodos de separação Zr/Hf existentes, a linha de pesquisa adotada no programa de tecnologia de zircônio do IPEN relaciona-se aos dois maiores processos adotados em escala industrial: metil isobutil cetona (MIBK) - tiocianato e tributilfostato (TBP), ambos envolvendo a técnica de extração com solventes.

Este trabalho destaca um dos estudos realizados em laboratório, relacionado à separação zircônio-háfnio via MIBK, baseado na extração preferencial do háfnio na forma de complexo com tiocianato, em meio clorídrico. A reação simplificada da extração é representada pela equação^{6,8}:



Um aspecto inerente ao processo consiste na formação de compostos insolúveis e tóxicos, nos meios aquosos e orgânicos, devido à ocorrência de reações de degradação do ácido tiociânico presente. A extensão da formação destes compostos relaciona-se diretamente à variáveis como: concentração de tiocianato, acidez do sistema de extração, além da temperatura e presença de impurezas⁷. A perda de tiocianato neste processo, a toxidez dos produtos de decomposição e as dificuldades de operação relativas a sua presença, justificam a realização de estudos para o controle desses fatores.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1. Matéria Prima e Reagentes

O material de partida utilizado na execução deste estudo consistiu de tetracloreto de zircônio (ZrCl₄) importado. Após dissolução aquosa à temperatura ambiente, este material forneceu uma

solução de oxicloreto de zircônio ($ZrOCl_2$), cujas características são apresentadas na tabela I.

TABELA I. CARACTERÍSTICAS DA SOLUÇÃO DE $ZrOCl_2$ PROVENIENTE DO $ZrCl_4$

ELEMENTO	CONCENTRAÇÃO MÉDIA (g/l)
Zr	130
Hf	1,7
Fe	0,3

O agente extrator metil isobutil cetona (MIBK) e os demais reagentes utilizados neste estudo - tiocianato de amônio (NH_4SCN), ácido sulfúrico (H_2SO_4) e ácido clorídrico (HCl) são de procedência nacional e grau de pureza P.A..

2.2. Procedimento Experimental

2.2.1. Tratamento Prévio da Matéria Prima

A solução de $ZrOCl_2$ proveniente da dissolução do $ZrCl_4$ foi submetida a um pré-tratamento, com o objetivo de reduzir o teor de ferro presente. Esta remoção se fez necessária pois esse elemento figura como um dos fatores que aceleram a decomposição do ácido tiociânico (HSCN), acentuando as dificuldades operacionais do processo de extração.

Obteve-se a fração de $ZrOCl_2$ empobrecida em ferro (teor < 3 ppm) através de uma operação de extração com MIBK em regime contínuo, utilizando-se um sistema de misturadores-decantadores de laboratório de seis estágios. O solvente foi regenerado por contactação

com solução de ácido sulfúrico, para reaproveitamento no processo.

2.2.2. Testes de Extração

A metodologia aplicada a este estudo teve por base a técnica de contactações únicas, utilizando-se funis da separação de vidro.

As fases aquosas de extração foram constituídas de $ZrOCl_2$, NH_4SCN e HCl , e as fases orgânicas, de MIBK condicionado com $HSCN$. Mantiveram-se constantes em todo o estudo as concentrações de zircônio e háfnio nas fases aquosas de extração (43,2 g/l e 0,57 g/l, respectivamente), a temperatura de contactação (20 a 25°C), a relação de fases orgânica/aquosa em 3:1 e o tempo de contactação mecânica de 10 minutos.

O procedimento adotado em todas as contactações realizadas previu o uso de soluções aquosas e orgânicas recém-preparadas, em virtude da ocorrência de reações de degradação nesse sistema químico.

As fases orgânicas condicionadas com ácido tiociânico foram obtidas por contactação de uma solução de tiocianato de amônio em meio clorídrico com o MIBK puro, durante 15 minutos de agitação mecânica vigorosa.

O estudo realizado foi dividido em duas etapas:

- a) Influência da concentração de tiocianato das fases aquosas e orgânicas de extração.

Fixando-se a acidez livre da solução em 1,84 N, variou-se a concentração de tiocianato de amônio na fase aquosa na faixa de 1,0 a 2,5 M e de ácido tiociânico na fase orgânica no intervalo de 1,0 a 3,0 M.

- b) Influência da acidez livre do meio aquoso de extração. Foram testados os seguintes valores de acidez:
- 0,02; 0,54; 1,08; 1,58; 1,84 e 2,03 N, nas condições que melhores resultados apresentaram na etapa anterior.

2.3. Controle Analítico

As determinações de acidez livre das soluções testes deste trabalho foram realizadas pelo método de titulação potenciométrica com NaOH, utilizando-se oxalato de potássio como complexante.

A concentração de tiocianato nas soluções aquosas e orgânicas foi determinada por titulação oxidimétrica com sulfato cérico amoniacal na presença de ferroína como indicador.

A caracterização da solução de $ZrOCl_2$, de partida, bem como as concentrações de zircônio e háfnio nas fases aquosas e orgânicas resultantes, foram obtidas segundo análises pela técnica de fluorescência de Raios-X.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Influência da Concentração de Tiocianato

Os resultados obtidos de coeficientes de distribuição de háfnio e de zircônio apresentados na figura 3 evidenciam a extração preferencial do háfnio pelo solvente MIBK; os valores de K_D Zr foram menores que um em toda a faixa de concentração estudada.

Observou-se que a uma dada concentração de tiocianato na fase orgânica, a elevação da concentração do reagente na fase aquosa provoca um aumento no rendimento de extração (figuras 1 e 2) e na eficiência de separação Zr/Hf (figura 3).

Considerando-se a concentração total de tiocianato no sistema

(em referência à relação de fases adotada e às concentrações aquosa e orgânica de tiocianato envolvidas) tem-se que:

- os valores máximos obtidos para as séries 3 e 4, respectivamente 2,0 e 2,5 M em tiocianato no meio aquoso, correspondem à 2,0 M de concentração total do reagente;
- nas séries 1 e 2, onde a concentração aquosa de tiocianato é menor, os máximos foram deslocados para valores da ordem de 2,6 M de concentração total de tiocianato.

A faixa crescente das curvas pode ser interpretada pelo efeito do íon comum na reação de complexação do metal. O decréscimo dos K_D s pode ser atribuído à formação de espécies aniônicas não extraíveis ou à diminuição da quantidade de solvente livre pela solvatação do ácido tiociânico.

Quanto às grandezas: massa total de óxidos extraídos (figura 1) e óxidos de zircônio e háfnio extraídos (figura 2), observou-se um comportamento similar ao apresentado pelos coeficientes de distribuição dos metais.

A partir da análise dos dados obtidos, foram selecionadas para a execução dos testes de acidez do meio de extração, as condições que forneceram os maiores valores de porcentagem de HfO_2 extraído (tabela II), dentro de um intervalo aceitável de eficiência de separação (tabela III).

TABELA II. CONDIÇÕES DOS TESTES DE VARIAÇÃO DE ACIDEZ LIVRE

nº da série	1	2	3	4
$[SCN^-]_{aq}$ (M)	1,0	1,5	2,0	2,5
$[SCN^-]_{org}$ (M)	3,0	2,0	2,0	2,0

TABELA III. COEFICIENTES DE SEPARAÇÃO ZIRCÔNIO/HÁFNIO (α) EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE TIOCIANATO NAS FASES AQUOSAS E ORGÂNICAS

$[\text{SCN}^-]_{\text{org}} \text{ (M)}$	α			
	$[\text{SCN}^-]_{\text{aq}} = 1,0\text{M}$	$[\text{SCN}^-]_{\text{aq}} = 1,5\text{M}$	$[\text{SCN}^-]_{\text{aq}} = 2,0\text{M}$	$[\text{SCN}^-]_{\text{aq}} = 2,5\text{M}$
1,0	*	*	*	7
1,5	*	*	*	12
2,0	10	8	8	8
2,5	10	8	7	6
3,0	5	5	6	6

* valores de $K_{\text{D}}\text{Hf} \leq 1$

3.2. Influência da Acidez Livre da Fase Aquosa de Extração

Os resultados obtidos nesta etapa demonstraram o efeito significativo da acidez na diminuição dos coeficientes de distribuição dos metais envolvidos, principalmente para o háfnio, como mostra a figura 6. Este comportamento deve-se possivelmente, à maior formação de ácido tiociânico livre, dificultando a formação de complexos extraíveis. Valores elevados de acidez do meio de extração são também indesejáveis, pois favorecem o aumento do grau de degradação do ácido tiociânico, com geração de produtos poliméricos sólidos e evolução de gases tóxicos como HCN e H_2S , comprometendo a operacionalidade do processo⁷.

Efeito análogo foi observado para os valores de transferência de massa e porcentagem de extração dos óxidos de zircônio e háfnio, como ilustram as figuras 4 e 5.

Por outro lado, a seleção de uma condição de acidez mínima que

permita uma boa transferência de massa de HfO_2 para a fase orgânica, é limitada pela ocorrência de hidrólise das espécies metálicas⁹.

Analisando-se os dados apresentados na figura 5, verificou-se que os melhores resultados de porcentagem de HfO_2 extraído (~ 47%) associados a uma eficiente separação Zr/Hf no processo (figura 6) foram obtidos para a faixa de acidez livre de 0,54N a 1,08N. Adotou-se como condição mais indicada de processo, o valor 0,54N para a acidez livre da fase aquosa de extração, no sentido de minimizar a degradação do ácido tiocianico no sistema.

Considerando-se os resultados obtidos para as várias concentrações de tiocianato estudadas (figuras 4, 5 e 6), tem-se que as melhores condições de extração são aquelas derivadas da concentração de tiocianato na fase orgânica de 2,0 M e na fase aquosa de 2,5 M, correspondentes à série 4.

4. CONCLUSÕES

Demonstrou-se, no presente trabalho, que a concentração de tiocianato das fases aquosas e orgânicas e a acidez do meio aquoso de extração são fatores determinantes do processo de separação zircônio-háfnio no sistema MIBK-HSCN-HCl.

Constatou-se que o aumento do rendimento de extração de háfnio, bem como o coeficiente de separação Zr/Hf, são proporcionais à concentração de tiocianato, dentro de um valor limite dado por 2,6 M de concentração total do reagente no sistema.

A acidez livre da fase aquosa, por sua vez, afeta significativamente a eficiência da extração, tendo sido verificada uma diminuição acentuada dos valores de K_D^{Hf} com o aumento da concentração hidrogeniônica.

Considerando-se que a avaliação da partição Zr/Hf nas condições testadas deve ser fundamentada no comportamento geral apresentado pelo conjunto de parâmetros examinados neste estudo, foram selecionadas as seguintes condições de processo:

- concentração de tiocianato da fase aquosa 2,5 M
- concentração de tiocianato da fase orgânica 2,0 M
- acidez livre da fase aquosa 0,54 N

Estas condições constituem a base para a execução dos estudos de extração em contracorrente, para uma avaliação final em regime contínuo.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à Coordenadoria para Projetos Especiais - COPESP, pelo apoio financeiro, e ao Laboratório de Fluorescência de Raios-X do IPEN pela execução das análises.

BIBLIOGRAFIA

1. CLARK, R.J.H; BRADLEY, D.C.; THORNTON, P.; The chemistry of titanium, zirconium and hafnium. Oxford, Pergamon, 1973.
2. FARWORTH, F.; JONES, S.L.; Mc ALPINE, I.; The production, properties and uses of zirconium chemicals. U.K., Magnesium Elektron (Special publication nº 40).
3. DEPARTAMENTO NACIONAL DE PRODUÇÃO MINERAL (DNPM)
Anuário Mineral Brasileiro, Brasília, 1986.
4. ROYSTON, D.; ALFREDSON, P.G.; The separation of zirconium and hafnium by solvent extraction - a literature review. Australian Atomic Energy Commission, April 1970.
5. BENEDICT, M.; PIGFORD, T.H.; LEVI, H.W.; Zirconium and Hafnium - Chapter seven - Nuclear Chemical Engineering. New York, Mc Graw Hill, 1981.
6. WEIT, O.D.; Equilibrium distribution behavior of zirconyl-hafnyl thiocyanates between methyl isobutyl ketone and aqueous phases ISEC-1980.
7. VÁSQUEZ, C.; BOTBOL, M.; HERNÁNDEZ, M.; Determinacion titrimétrica de tiocianato en soluciones de proceso de deahafniado de circonio. INIS-mf- 10020 - 1985.
8. CUNHA, M.T.C.; BORGES, J.A.L.; CUNHA, O.G.C.; KESSEL, R.; Relatório final do projeto zarcão. Centro Técnico Aeroespacial - São José dos Campos - 1983.
9. ELISON, S.V.; PETROV, K.I.; The analytical chemistry of zirconium and hafnium. Moscow, Izd. Nauka, 1965.

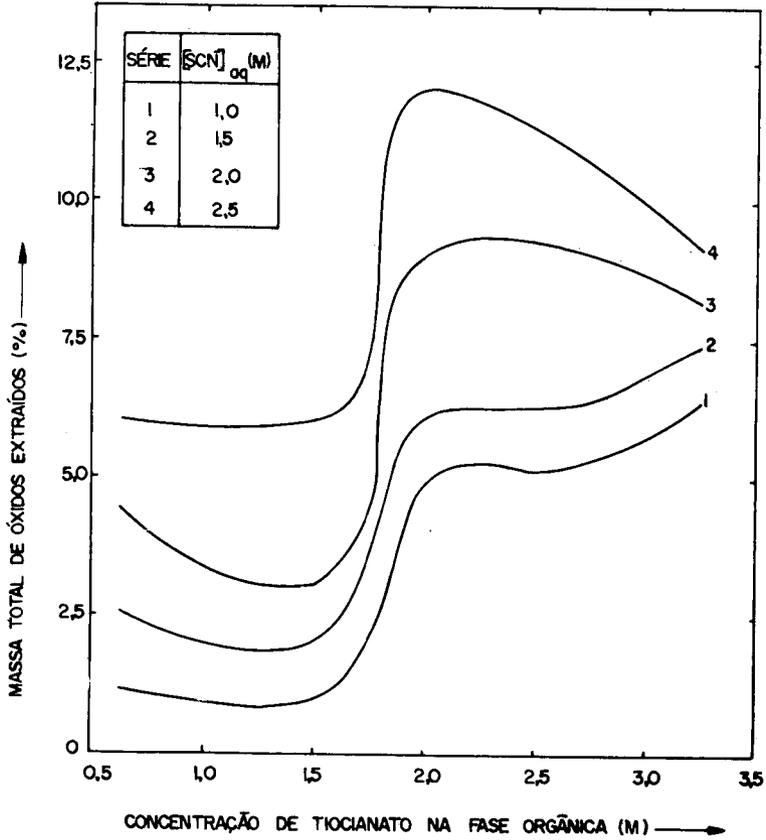


FIGURA 1. Porcentagem de extração do total (Zr + Hf) O_2 em função da concentração de tiocianato na fase orgânica.

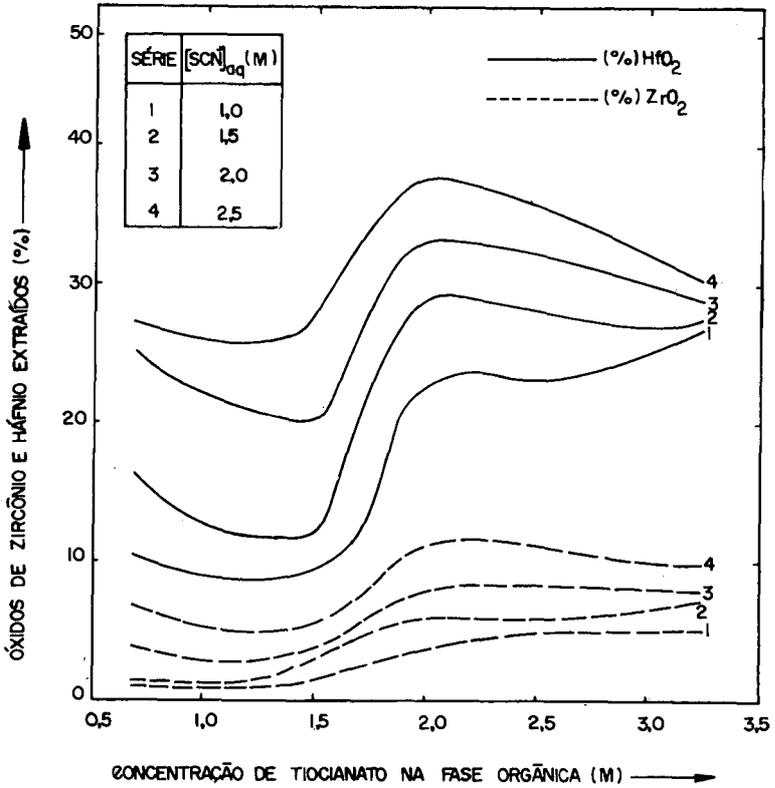


FIGURA 2. Porcentagem de extração de ZrO_2 e HfO_2 em função da concentração de tiocianato na fase orgânica.

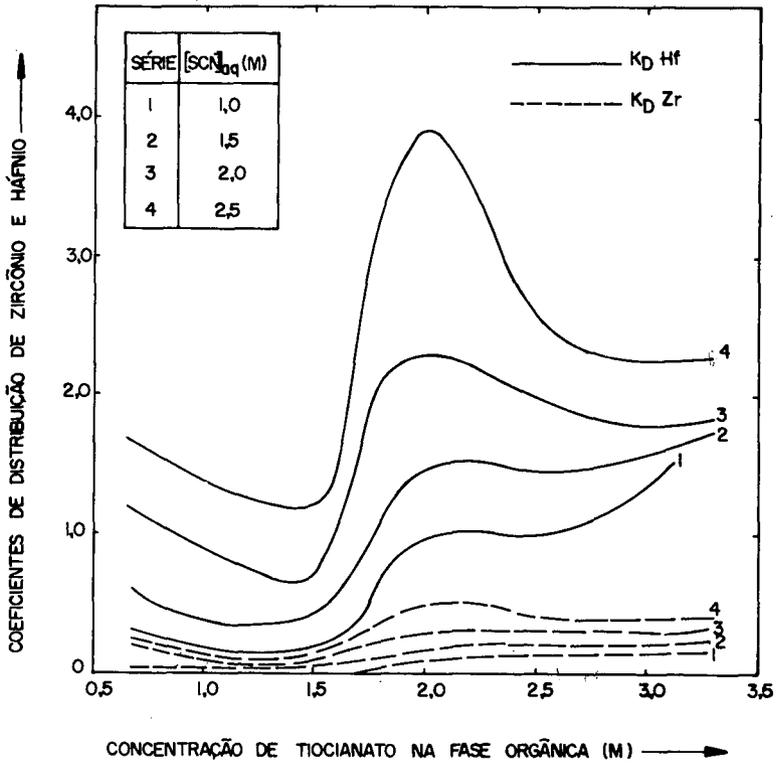


FIGURA 3. Coeficientes de distribuição $K_D Zr$ e $K_D Hf$ em função da concentração de tiocianato na fase orgânica.

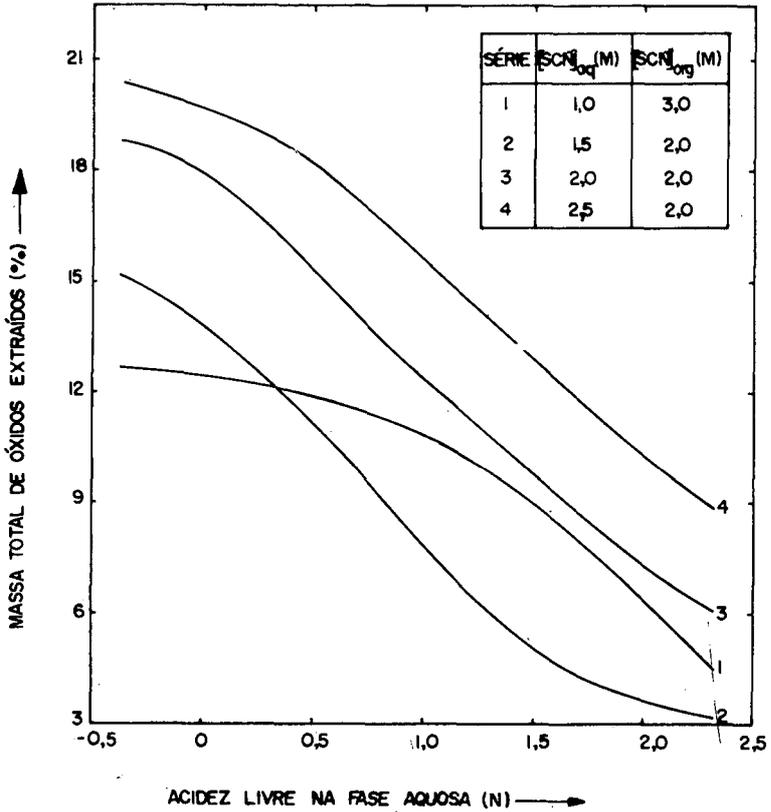


FIGURA 4. Porcentagem de extração do total $(Zr + Hf)O_2$, em função da acidez livre na fase aquosa de extração.

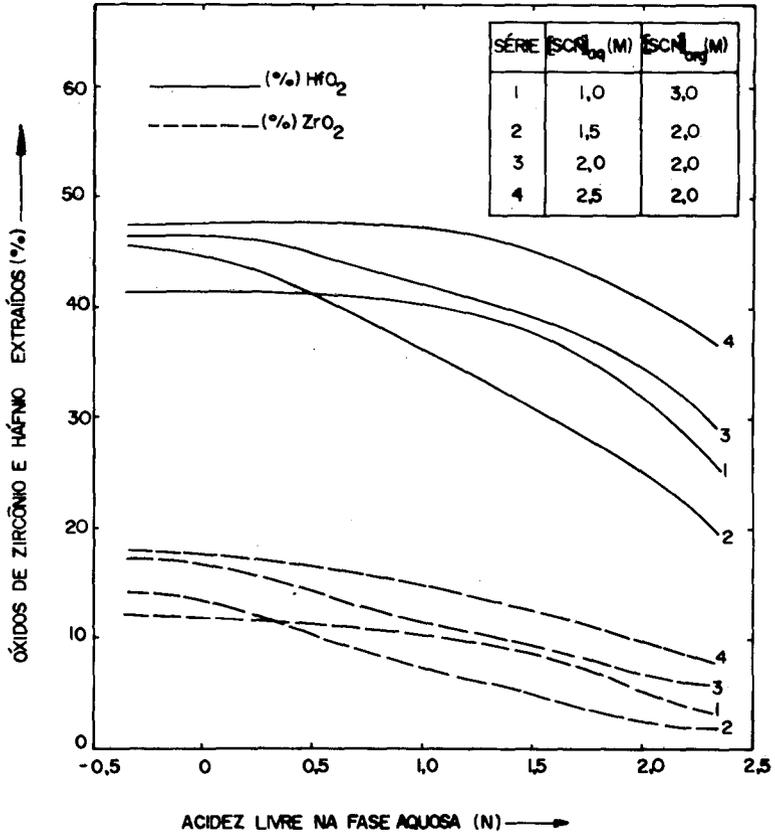


FIGURA 5. Porcentagem de extração de ZrO_2 e HfO_2 em função da acidez livre na fase aquosa de extração.

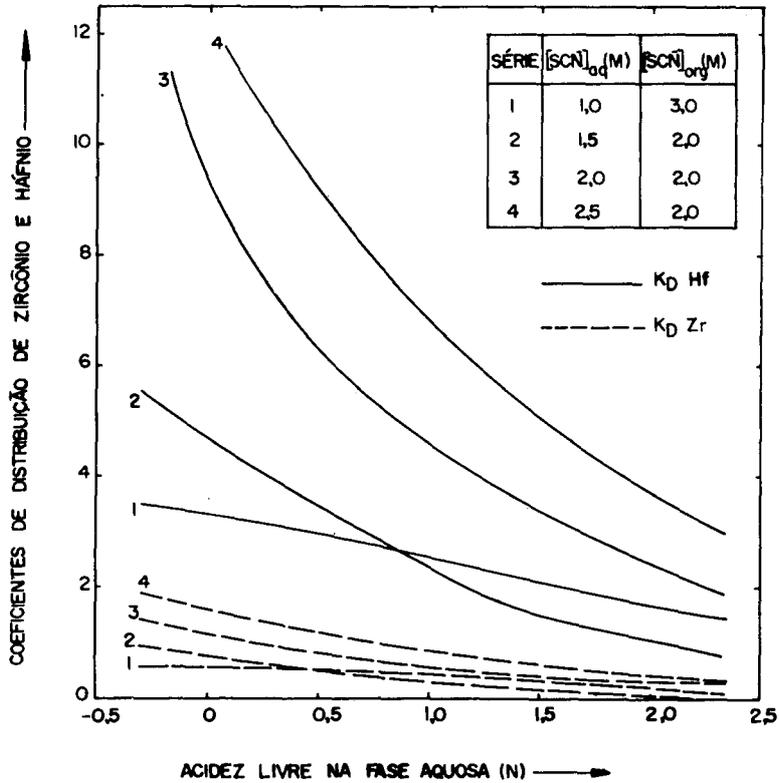


FIGURA 6. Coeficientes de distribuição K_{DZr} e K_{DHf} em função da acidez livre na fase aquosa de extração.