CNEN/SP
ipen Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares
AUTARQUIA ASSOCIADA A UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

CONTRIBUIÇÃO AO ESTUDO DA SEPARAÇÃO ZIRCÔNIO/HÁFNIO NO SISTEMA MIBK-HSCN-HCl

LIA MARIA CARLOTTI ZARPELON

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do Grau de Mestre em Ciências na Área de Reatores Nucleares de Potência e Tecnologia do Combustível Nuclear.

Orientador:
Dr. José Octavio A. Paschoal

São Paulo
1995

CNEN/SP
ipen Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares

AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE
DE SÃO PAULO

CONTRIBUIÇÃO AO ESTUDO DA SEPARAÇÃO ZIRCÔNIO/HÁFNIO NO SISTEMA MIBK-HSCN-HCl

LIA MARIA CARLOTTI ZARPELON

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do Grau de Mestre em Ciências na Área de Reatores Nucleares de Potência e Tecnologia do Combustível Nuclear.

Orientador: Dr. José Octavio A. Paschoal

IPEN
LIVRO
Nº 20907
BIBLIOTECA

São Paulo
1995

COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR/SP IPEN

Aos meus pais e

à minha irmã Raquel

AGRADECIMENTOS

Ao Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares pela oportunidade de realização deste trabalho.

Ao Dr. José Octavio Armani Paschoal pelo incentivo, orientação, confiança e amizade demonstrados sempre.

À MSc. Júlia Satie Morita Nobre, sempre presente em todas as circunstâncias que envolveram este trabalho, cuja realização deve muito à sua contribuição técnica, ao seu incentivo e amizade.

Ao Dr. Antonio Roberto Lordello, por sua colaboração à redação deste trabalho, além do incentivo e amizade demonstrados.

Aos meus amigos Nelson, Liana, Emília, Dolores, Rubens, Vera, Valter e Adriano pelas contribuições, pela amizade, e por todas as dicas quanto ao uso do micro, que tanto me auxiliaram na confecção deste trabalho.

Aos integrantes do grupo de processo do Projeto MIBK do IPEN: Msc. Júlia Satie Morita Nobre, MSc. Ana Copat Mindrisz, Bel. Ricardo da Silva Braga, bolsistas Silvana Datílio e Eloisa Fossaluza, pelo auxílio na execução dos experimentos realizados e, em especial, à auxiliar de laboratório Dileuza Araújo dos Santos, pelo apoio técnico, interesse e amizade.

Aos colegas da Supervisão de Caracterização Química, dos laboratórios de via úmida, de espectrografia e de fluorescência de raios-X, pela execução das análises químicas.

Às Divisões de Manutenção e de Eletrônica do IPEN, pelo interesse e qualidade dos seviços prestados.

À Coordenadoria para Projetos Especiais pelo apoio financeiro.

A todos os colegas do IPEN, que direta ou indiretamente contribuiram para a realização deste trabalho.

CONTRIBUIÇÃO AO ESTUDO DA SEPARAÇÃO ZIRCÔNIO-HÁFNIO NO SISTEMA MIBK-HSCN-HCl

Lia Maria Carlotti Zarpelon

RESUMO

O presente trabalho apresenta os estudos realizados em escala de laboratório, relativos à separação zircônio/háfnio, por meio da técnica de extração por solventes, no sistema MIBK-HSCN-HCl (metilisobutilcetona - ácido tiociânico - ácido clorídrico). O sistema MIBK constitui um dos principais processos de produção de ZrO_2 e HfO_2 grau nuclear, tendo por princípio a extração preferencial de háfnio para a fase orgânica sob forma de complexo tiociânico. O processo estudado compreendeu três circuitos de extração, a saber, a) pré-tratamento da matéria-prima (etapas de extração de ferro da solução de $ZrOCl_2$ e reextração de ferro do solvente MIBK); b) separação zircônio/háfnio (etapas de extração de háfnio, lavagem do extrato orgânico e reextração de háfnio), e c) recuperação do tiocianato de amônio (etapas de extração de tiocianato, reextração do zircônio co-extraido e reextração do tiocianato). A abordagem realizada permitiu avaliar o comportamento de distribuição de zircônio, háfnio e tiocianato, incluindo-se um acompanhamento da acidez livre em cada etapa do processo. Os óxidos de zircônio e de háfnio obtidos apresentaram pureza de grau nuclear, verificando-se, também, uma variação considerável na concentração de tiocianato e na acidez livre do sistema. As condições utilizadas mostraram-se extremamente favoráveis às reações de degradação do ácido tiociânico, tendo sido observada a formação de grande quantidade de materiais orgânicos sólidos tanto nas soluções orgânicas como nas aquosas componentes do sistema. Nesse sentido, foram realizados, adicionalmente, estudos variando-se a concentração de tiocianato e acidez livre da fase aquosa de extração, parâmetros relacionados diretamente à estabilidade do ácido tiociânico. Os melhores resultados de eficiência de separação zircônio/háfnio foram encontrados para valores de acidez livre no intervalo de 0,5 a 1,0 N,

de concentração de tiocianato da fase aquosa em 2,5 M e concentração de tiocianato da fase orgânica em 2,0 M. Os experimentos realizados neste trabalho foram conduzidos segundo operações nos regimes de contactação única, contracorrente descontínua e contracorrente contínua, esse último envolvendo a utilização de uma bateria de misturadores-decantadores de vidro. O controle analítico do processo utilizou as técnicas analíticas de fluorescência de raios-X e espectrografia de emissão óptica. Adicionalmente, foram avaliados e implementados procedimentos analíticos relativos à determinação de acidez livre e de tiocianato nas soluções do sistema.

COMISSAO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR/SP IPEN

A CONTRIBUTION TO THE STUDY OF THE SEPARATION OF ZIRCONIUM-HAFNIUM IN THE MIBK-HSCN-HCl SYSTEM

Lia Maria Carlotti Zarpelon

ABSTRACT

This dissertation presents the laboratory-scale studies, related to the zirconium/hafnium separation by the solvent extraction technique, in the MIBK-HSCN-HCl (methyl isobutyl ketone-thiocyanic acid-hydrochloric acid) system. The MIBK system constitutes one of the main processes for the production of nuclear grade ZrO_2 and HfO_2, based on the preferential extraction of hafnium in the organic phase as a thiocyanic complex. The investigated process consted of three extraction stages: a) pre-treatment of the raw material: iron extraction from the $ZrOCl_2$ solution and its stripping from the MIBK phase; b) zirconium/hafnium separation: extraction of hafnium, scrubbing of organic extract and hafnium stripping and c) ammonium thiocyanate recovery: thiocyanate extraction, recovery of co-extracted zirconium and thiocyanate stripping. These studies permitted to be evaluated the distribution behaviour of zirconium, hafnium and thiocyanate and the free acid to be controlled. The hafnium and zirconium oxides were obtained within nuclear puritiy requirements. Considerable variations in thiocyanate concentration and free acid content in the system were also observed. The process conditions that were monitored were found to be extremely favourable for the thiocyanic acid decomposition reactions to occur. The formation of a large amount of solid organic materials, both in the organic and aqueous process solutions were observed. In view of these facts, some additional studies were carried out to evaluate the influence of thiocyanate concentration and free acid content of the aqueous phase, parameters directly related to the thiocyanic acid chemical stability. The best results of zirconium/hafnium separation efficiency were obtained for free acid values in the range of 0.5 to 1.0 N, the thiocyanate concentration of the aqueous phase of 2.5 M and the thiocyanate

concentration of the organic phase of 2.0 M. The experimental procedures used in this work consisted of single-batch extraction, discontinuous countercurrent and continuous countercurrent operations. In the latter, a battery of glass mixer-settlers was used. Analytical control of the process was carried out using X-ray fluorescence spectroscopy and optical emission spectrography. Additionaly, analytical procedures for the determination of free acid content and thiocyanate concentration in the process solutions were evaluated and implemented in these studies.

SUMÁRIO

Página

1 - INTRODUÇÃO 1

2 - CONSIDERAÇÕES GERAIS 5

2.1 - Histórico dos Elementos Zircônio e Háfnio 5

2.2 - Minérios de Zircônio — Reservas, Produção e Consumo 7

2.3 - Aplicações de Zircônio e Háfnio 12

2.4 - Química dos Elementos Zircônio e Háfnio 17

2.5 - Processos de Separação Zircônio/Háfnio 28

2.6 - Considerações a Respeito da Técnica de Extração por Solventes 31

2.7 - Processo MIBK 40

2.7.1 - Histórico 40

2.7.2 - Descrição do Processo MIBK 41

2.7.3 - Considerações a Respeito do Sistema de Extração MIBK-HSCN-HCl 49

2.7.4 - Considerações a Respeito da Degradação do Ácido Tiociânico 54

3 - MATERIAIS E MÉTODOS 58

3.1 - Matéria-Prima e Reagentes 58

3.2 - Equipamentos e Acessórios 61

3.3 - Metodologia de Extração 63

3.3.1. - Regime de Contactação Única 64

3.3.2 - Regime de Contactação em Contracorrente Descontínua 64

3.3.3 - Regime de Contactação em Contracorrente Contínua 69

3.4 - Procedimento Experimental 73

3.4.1 - Estudo da Remoção de Ferro da Solução de $ZrOCl_2$ 74

Página

3.4.1.1 - Determinação do Coeficiente de Distribuição e Porcentagem de Extração de Ferro 74

3.4.1.2- Extração de Ferro em Regime de Contracorrente Descontínua 74

3.4.1.3- Extração de Ferro em Regime de Contracorrente Contínua 74

3.4.1.4 - Determinação do Coeficiente de Reextração e Porcentagem de Reextração de Ferro 77

3.4.1.5 - Reextração de Ferro em Regime de Contracorrente Descontínua 77

3.4.1.6 - Reextração de Ferro em Regime de Contracorrente Contínua 77

3.4.2 - Estudo da Separação Zircônio/Háfnio 77

3.4.2.1 - Extração de Háfnio em Regime de Contracorrente Descontínua 82

3.4.2.2 - Extração de Háfnio em Regime de Contracorrente Contínua 82

3.4.2.3 - Lavagem do Extrato Orgânico em Regime de Contracorrente Contínua 82

3.4.2.4 - Reextração de Háfnio em Regime de Contracorrente Contínua 82

3.4.2.5 - Extração de Háfnio/Lavagem do Extrato Orgânico/Reextração de Háfnio em Regime de Contracorrente Contínua 88

3.4.3 - Estudo da Recuperação do Tiocianato de Amônio em Regime de Contracorrente Contínua 92

3.4.4 - Estudo da Influência da Concentração de Tiocianato das Fases Aquosa e Orgânica de Extração 96

3.4.5 - Estudo da Influência da Acidez Livre da Fase Aquosa de Extração 97

3.4.6 - Método de Condicionamento da Fase Orgânica 97

3.5 - Métodos Analíticos 98

3.5.1 - Determinação de Zircônio e Háfnio 98

3.5.2 - Determinação de Ferro 99

3.5.3 - Determinação de Acidez Livre 100

3.5.4 - Determinação de Tiocianato 101

4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO 103

4.1 - Estudo da Remoção de Ferro da Solução de $ZrOCl_2$ 103

4.1.1 - Determinação do Coeficiente de Extração e Porcentagem de Extração de Ferro 103

4.1.2 - Extração de Ferro em Regime de Contracorrente Descontínua 104

4.1.3 - Extração de Ferro em Regime de Contracorrente Contínua 105

Página

4.1.4 - Determinação do Coeficiente de Reextração e Porcentagem de Reextração de Ferro 107

4.1.5 - Reextração de Ferro em Regime de Contracorrente Descontínua 107

4.1.6 - Reextração de Ferro em Regime de Contracorrente Contínua 108

4.2 - Estudo da Separação Zircônio/Háfnio 111

4.2.1 - Extração de Háfnio em Regime de Contracorrente Descontínua 111

4.2.2 - Extração de Háfnio em Regime de Contracorrente Contínua 117

4.2.3 - Lavagem do Extrato Orgânico em Regime de Contracorrente Contínua 127

4.2.4 - Reextração de Háfnio em Regime de Contracorrente Contínua 127

4.2.5 - Extração de Háfnio/Lavagem do Extrato Orgânico/Reextração de Háfnio em Regime de Contracorrente Contínua 131

4.3 - Estudo da Recuperação do Tiocianato de Amônio em Regime de Contracorrente Contínua 163

4.4 - Estudo da Influência da Concentração de Tiocianato das Fases Aquosa e Orgânica de Extração 171

4.5 - Estudo da Influência da Acidez Livre da Fase Aquosa de Extração 175

5 - CONCLUSÕES 180

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 183

ANEXO 197

Figuras

Figura 1- Fluxograma de processo do Projeto Zircônio do IPEN 3

Figura 2 - Processo genérico de extração por solventes 33

Figura 3 - Diagrama de blocos do Processo MIBK 42

Figura 4 - Produtos de degradação do ácido tiociânico nas soluções orgânicas e aquosas componentes do circuito de separação zircônio/háfnio estudado neste trabalho 55

Figura 5 - Concentrações do soluto e volumes das fases antes e depois do equilíbrio segundo o regime de contactação única 65

Figura 6 - Fluxograma de uma operação de extração por solventes em regime de contracorrente contínua em sistema multiestágios 71

COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR/SP IPEN

Página

Figura 7 - Fluxograma da operação de extração de ferro da solução de $ZrOCl_2$ em regime de contracorrente contínua 76

Figura 8 - Fluxograma da operação de reextração de ferro do solvente MIBK em regime de contracorrente contínua 79

Figura 9 - Arranjo experimental da operação de reextração de ferro em regime de contracorrente contínua 80

Figura 10 - Fluxograma da operação de extração de háfnio em regime de contracorrente contínua 84

Figura 11 - Arranjo experimental da operação de extração de háfnio em regime de contracorrente contínua 85

Figura 12 - Fluxograma da operação de lavagem do extrato orgânico em regime de contracorrente contínua 86

Figura 13 - Fluxograma da operação de reextração de háfnio em regime de contracorrente contínua 87

Figura 14 - Fluxograma da operação de separação zircônio/háfnio em regime de contracorrente contínua 89

Figura 15 - Arranjo experimental da operação de separação zircônio/háfnio em regime de contracorrente contínua
(a) vista geral 91
(b) conjunto das células dos M-D componentes do sistema 91

Figura 16 - Fluxograma da operação de recuperação do tiocianato de amônio em regime de contracorrente contínua 93

Figura 17 - Arranjo experimental da operação de recuperação do tiocianato de amônio em regime de contracorrente contínua..... 95

Figura 18 - Concentração de ferro nas soluções de equilíbrio: solvente reextraído (SR) e refinado de reextração (RR) do estudo de reextração de ferro em regime de contracorrente contínua 110

Figura 19 - Porcentagens de HfO_2 e ZrO_2 na fase orgânica correspondente à 41ª configuração do estudo de extração de háfnio em regime de contracorrente descontínua 114

Figura 20 - Porcentagens de ZrO_2 e HfO_2 na fase aquosa correspondente à 41ª configuração do estudo de extração de háfnio em regime de contracorrente descontínua 115

Figura 21 - Concentrações de HfO_2 e ZrO_2 no extrato orgânico (EO) de equilíbrio do estudo de extração de háfnio em regime de contracorrente contínua 122

Página

Figura 22 - Concentrações de ZrO_2 e HfO_2 no refinado de extração (RE) de equilíbrio do estudo de extração de háfnio em regime de contracorrente contínua 125

Figura 23 - Porcentagem de ZrO_2 no refinado de extração (RE) de equilíbrio do estudo de extração de háfnio em regime de contracorrente contínua..... 126

Figura 24 - Porcentagem de ZrO_2 presente por amostra de solução de $ZrOCl_2$ (RE) recolhida no estudo de separação zircônio/háfnio em regime de contracorrente contínua 134

Figura 25 - Porcentagem de HfO_2 presente por amostra de solução de $HfOSO_4$ (SPR) recolhida no estudo de separação zircônio/háfnio em regime de contracorrente contínua 135

Figura 26 - Rendimento de recuperação de ZrO_2 e HfO_2 nas amostras de solução de $ZrOCl_2$ recolhidas no estudo de separação zircônio/háfnio em regime de contracorrente contínua 137

Figura 27 - Rendimento de recuperação de HfO_2 e ZrO_2 nas amostras de soluções de $HfOSO_4$ recolhidas no estudo de separação zircônio/háfnio em regime de contracorrente contínua 138

Figura 28 - Concentração de ZrO_2 e HfO_2 nas soluções orgânicas de equilíbrio do estudo separação de zircônio/háfnio em regime de contracorrente contínua 142

Figura 29 - Concentração de ZrO_2 e HfO_2 nas soluções aquosas de equilíbrio do estudo de separação zircônio/háfnio em regime de contracorrente contínua 143

Figura 30 - Porcentagem de HfO_2 nas soluções orgânicas de equilíbrio do estudo de separação zircônio/háfnio em regime de contracorrente contínua 144

Figura 31 - Porcentagem de HfO_2 nas soluções aquosas de equilíbrio do estudo separação de zircônio/háfnio em regime de contracorrente contínua 145

Figura 32 - Acidez livre das amostras da solução de $ZrOCl_2$ (RE) recolhidas no estudo de separação zircônio/háfnio em regime de contracorrente contínua 152

Figura 33 - Acidez livre das soluções aquosas de equilíbrio do estudo de separação zircônio / háfnio em regime de contracorrente contínua 154

Figura 34 - Produtos de degradação do ácido tiociânico nas soluções da etapa de reextração do estudo de separação zircônio/háfnio em regime de contracorrente contínua 156

Página

Figura 35 - Concentração de tiocianato das amostras das soluções de $ZrOCl_2$ (RE), $HfOSO_4$ (SPR) e MIBK-HSCN (SR) recolhidas no estudo de separação zircônio/háfnio em regime de contracorrente contínua 157

Figura 36 - Porcentagem molar de tiocianato das amostras das soluções de $ZrOCl_2$ (RE), $HfOSO_4$ (SPR) e MIBK-HSCN (SR) recolhidas no estudo de separação zircônio/háfnio em regime de contracorrente contínua 159

Figura 37 - Concentração de tiocianato das soluções orgânicas de equilíbrio do estudo de separação zircônio/háfnio em regime de contracorrente contínua 161

Figura 38 - Concentração de tiocianato das soluções aquosas de equilíbrio do estudo de separação zircônio/háfnio em regime de contracorrente contínua 162

Figura 39 - Concentração de tiocianato das amostras das soluções de NH_4SCN e MIBK recolhidas no estudo de recuperação do tiocianato de amônio em regime de contracorrente contínua 165

Figura 40 - Porcentagem molar de tiocianato das amostras das soluções de NH_4SCN e MIBK recolhidas no estudo de recuperação do tiocianato de amônio em regime de contracorrente contínua 166

Figura 41 - Concentração de tiocianato das soluções aquosas e orgânicas de equilíbrio do estudo de recuperação do tiocianato de amônio em regime de contracorrente contínua 168

Figura 42 - Porcentagens de extração de ZrO_2 e HfO_2 em função da concentração de tiocianato da fase orgânica 172

Figura 43 - Coeficientes de distribuição de zircônio (D_{Zr}) e de háfnio (D_{Hf}) em função da concentração de tiocianato da fase orgânica 173

Figura 44 - Porcentagens de extração de ZrO_2 e HfO_2 em função da acidez livre da fase aquosa de extração 176

Figura 45 - Coeficientes de distribuição de zircônio (D_{Zr}) e de háfnio (D_{Hf}) em função da acidez livre da fase aquosa de extração 177

Tabelas

Página

Tabela 1 - Reservas mundiais de zircônio 8

Tabela 2 - Reservas brasileiras de zircônio 9

Tabela 3 - Produção mundial de zircônio em concentrado de zirconita 10

Tabela 4 - Principais aplicações de alguns compostos de zircônio 13

Tabela 5 - Composição de algumas ligas de zircônio utilizadas em aplicações nucleares 14

Tabela 6 - Impurezas típicas em háfnio 16

Tabela 7 - Algumas características dos elementos zircônio e háfnio 18

Tabela 8 - Espécies de zircônio em solução na ausência de ligantes 20

Tabela 9 - Dados de processo de separação zircônio/háfnio ,via sistema MIBK 47

Tabela 10 - Composição da solução de $ZrOCl_2$ proveniente da dissolução do $ZrCl_4$ 58

Tabela 11 - Algumas propriedades físicas do solvente MIBK 60

Tabela 12 - Condições experimentais adotadas na determinação do coeficiente de distribuição e porcentagem de extração de ferro 75

Tabela 13 - Condições experimentais adotadas no estudo de extração de ferro em regime de contracorrente descontínua 75

Tabela 14 - Condições experimentais adotadas no estudo de extração de ferro em regime de contracorrente contínua 76

Tabela 15 - Condições experimentais adotadas na determinação do coeficiente de reextração e porcentagem de reextração de ferro 78

Tabela 16 - Condições experimentais adotadas no estudo de reextração de ferro em regime de contracorrente descontínua 78

Tabela 17 - Condições experimentais adotadas no estudo de reextração de ferro em regime de contracorrente contínua 79

Tabela 18 - Composição da solução de $ZrOCl_2$ utilizada nos estudos de extração de háfnio 81

Tabela 19 - Condições experimentais adotadas no estudo de extração de háfnio em regime de contracorrente descontínua 83

Página

Tabela 20 - Condições experimentais adotadas no estudo de extração de háfnio em regime de contracorrente contínua 84

Tabela 21 - Condições experimentais adotadas no estudo de lavagem do extrato orgânico em regime de contracorrente contínua 86

Tabela 22 - Condições experimentais adotadas no estudo de reextração de háfnio em regime de contracorrente contínua 87

Tabela 23 - Condições experimentais adotadas no estudo de separação zircônio/háfnio em regime de contracorrente contínua 90

Tabela 24 - Composição da solução de $ZrOCl_2$ utilizada no estudo de recuperação do tiocianato de amônio em regime de contracorrente contínua 92

Tabela 25 - Condições experimentais adotadas no estudo de recuperação do tiocianato de amônio em regime de contracorrente contínua 94

Tabela 26 - Condições experimentais adotadas nos estudos de separação zircônio/háfnio 96

Tabela 27 - Condições de concentração de tiocianato adotadas no estudo da influência da acidez livre da fase aquosa de extração 97

Tabela 28 - Concentração de ferro nas soluções de equilíbrio do estudo de extração de ferro em regime de contracorrente descontínua 105

Tabela 29 - Concentração de ferro nas soluções de equilíbrio do estudo de extração de ferro em regime de contracorrente contínua 106

Tabela 30 - Concentração de ferro das amostras correspondentes ao solvente reextraido (SR) e ao refinado de reextração (RR) do estudo de reextração de ferro em regime de contracorrente descontínua 108

Tabela 31 - Concentração de ferro nas soluções de equilíbrio do estudo de reextração de ferro em regime de contracorrente contínua 109

Tabela 32 - Composição da fase orgânica (extrato orgânico - EO) correspondente à 41ª configuração do estudo de extração de háfnio em regime de contracorrente descontínua 112

Tabela 33 - Composição da fase aquosa (refinado de extração - RE) correspondente à 41ª configuração do estudo de extração de háfnio em regime de contracorrente descontínua 113

COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR/SP IPEN

Página

Tabela 34 - Coeficientes de distribuição de háfnio (D_{Hf}) e de zircônio (D_{Zr}) e coeficiente de separação háfnio/zircônio ($\alpha_{Hf/Zr}$) obtidos no estudo de extração de háfnio em regime de contracorrente descontínua 116

Tabela 35 - Composição das amostras de extrato orgânico (EO) recolhidas no estudo de extração de háfnio em regime de contracorrente contínua 118

Tabela 36 - Composição das amostras de refinado de extração (RE) recolhidas no estudo de extração de háfnio em regime de contracorrente contínua 119

Tabela 37 - Composição do extrato orgânico (EO) de equilíbrio do estudo de extração de háfnio em regime de contracorrente contínua 120

Tabela 38 - Coeficientes de distribuição de háfnio (D_{Hf}) e de zircônio (D_{Zr}) e coeficiente de separação háfnio/zircônio ($\alpha_{Hf/Zr}$) obtidos no estudo de extração de háfnio em regime de contracorrente contínua 123

Tabela 39 - Composição do refinado de extração (RE) de equilíbrio do estudo de extração de háfnio em regime de contracorrente contínua 124

Tabela 40 - Concentração de tiocianato das amostras da solução produto de reextração (SPR) recolhidas no estudo de reextração de háfnio em regime de contracorrente contínua 129

Tabela 41 - Concentração de tiocianato das amostras do solvente reextraido (SR) recolhidas no estudo de reextração de háfnio em regime de contracorrente 130

Tabela 42 - Composição das amostras da solução de $ZrOCl_2$ (refinado de extração - RE) recolhidas no estudo de separação zircônio/háfnio em regime de contracorrente contínua 132

Tabela 43 - Composição das amostras da solução de $HfOSO_4$ (solução produto de reextração - SPR) recolhidas no estudo de separação zircônio/háfnio em regime de contracorrente contínua 133

Tabela 44 - Composição das soluções orgânicas de equilíbrio do estudo de separação zircônio/háfnio em regime de contracorrente contínua 140

Página

Tabela 45 - Composição da soluções aquosas de equilíbrio do estudo de separação zircônio / háfnio em regime de contracorrente contínua 141

Tabela 46 - Coeficientes de distribuição de háfnio (D_{Hf}) e de zircônio (D_{Zr}) e coeficiente de separação háfnio/zircônio ($\alpha_{Hf/Zr}$) nos estágios de extração do estudo de separação zircônio/háfnio em regime de contracorrente contínua 147

Tabela 47 - Relações experimentais obtidas nas soluções de equilíbrio do estudo de separação zircônio/háfnio (etapas de extração de háfnio, lavagem do extrato e reextração de háfnio) em regime de contracorrente contínua 149

Tabela 48 - Resultados dos estudos de extração de háfnio 150

Tabela 49 - Acidez livre das soluções aquosas de equilíbrio do estudo de separação zircônio/háfnio em regime de contracorrente contínua 153

Tabela 50 - Concentração de tiocianato das soluções de equilíbrio do estudo de separação zircônio/háfnio em regime de contracorrente contínua 160

Tabela 51 - Composição das amostras de MIBK (SR) e de solução de NH_4SCN (SPR) recolhidas no estudo de recuperação do tiocianato de amônio em regime de contracorrente contínua 164

Tabela 52 - Concentração de tiocianato das soluções de equilíbrio do estudo de recuperação do tiocianato de amônio em regime de contracorrente contínua 167

Tabela 53 - Concentração de zircônio (ZrO_2) das soluções de equilíbrio do estudo de recuperação do tiocianato de amônio em regime de contracorrente contínua 169

Tabela 54 - Distribuição de tiocianato e zircônio nas soluções produto do estudo de recuperação do tiocianato de amônio em regime de contracorrente contínua 170

Tabela 55 - Coeficientes de separação háfnio/zircônio ($\alpha_{Hf/Zr}$) em função da concentração de tiocianato das fases aquosa e orgânica 174

Tabela 56 - Condições selecionadas para o estudo da influência da acidez livre da fase aquosa de extração 175

Tabela 57 - Coeficientes de separação háfnio/zircônio ($\alpha_{Hf/Zr}$) em função da acidez livre da fase aquosa de extração 179

Tabela 58 - Especificação química da esponja de zircônio grau nuclear 198

1 - INTRODUÇÃO

Zircônio e háfnio, elementos químicos de número atômico 40 e 72 respectivamente, estão localizados no Grupo IV B da tabela periódica e se caracterizam por apresentar acentuada similaridade em suas propriedades químicas, o que torna muito difícil sua separação [23, 94, 98] . O háfnio sempre ocorre em minerais de zircônio em proporções que variam de 1,5 a 3 % em massa [90, 98] .

O início da industrialização do zircônio e do háfnio data do período de 1950-1960, coincidindo com o rápido crescimento nas indústrias de alta tecnologia, como a nuclear, a engenharia química e a aeroespacial [94] .

Embora suas propriedades químicas sejam muito similares, suas aplicações na área nuclear revelaram-se fundamentalmente diferentes, devido à grande discrepância observada na secção de choque de absorção de nêutrons térmicos. O zircônio, com uma secção de choque de absorção de nêutrons térmicos extremamente baixa (0,185 barn), praticamente transparente aos nêutrons, é aplicado como encamisante do combustível nuclear em reatores refrigerados a água (tipos PWR e BWR) [3, 94] .

O háfnio, ao contrário, por apresentar uma alta secção de choque de absorção de nêutrons térmicos (102 barn) — aproximadamente 600 vezes maior que a do zircônio — atua como absorvedor de nêutrons, compondo as barras de controle nos reatores nucleares [90, 94] .

Para que a aplicação nuclear do zircônio e do háfnio não seja comprometida, os mesmos devem apresentar-se em determinadas condições de pureza. Por exemplo, zircônio com uma concentração de háfnio da ordem de 1 a 2 % tem sua secção de choque de absorção de nêutrons térmicos aumentada de 0,18 para aproximadamente 1 barn [23] . A norma ASTM-STP 639 especifica uma concentração máxima de háfnio em zircônio grau

nuclear de 100 ppm. Igualmente, é estabelecida uma concentração limite de 2 % de zircônio em háfnio grau nuclear [3] .

Considerando tais especificações e o fato adicional de que os dois elementos apresentam grande similaridade química, o processo de separação zircônio/háfnio é caracterizado por um elevado grau de complexidade, constituindo-se numa etapa de importância fundamental no domínio da tecnologia nuclear desses metais [65] .

A figura 1 apresenta um fluxograma de processo simplificado, sob forma de diagrama de blocos, que ilustra o Programa Zircônio do IPEN. Das várias rotas apresentadas, destaca-se a separação zircônio/háfnio, a qual permite a obtenção dos óxidos e, na sequência de processamento, dos metais zircônio e háfnio grau nuclear [65] .

No presente trabalho, apresentam-se os resultados dos estudos realizados em escala de laboratório relativos à separação zircônio/háfnio via sistema MIBK-HSCN-HCl (metilisobutilcetona - ácido tiociânico - ácido clorídrico). O sistema MIBK é considerado, mundialmente, como um dos principais processos industriais de produção de ZrO_2 e HfO_2 grau nuclear [9, 86] . Utilizando a técnica de extração por solventes, no sistema MIBK a separação zircônio/háfnio é conduzida em meio clorídrico, tendo por princípio a extração preferencial do háfnio sob forma de complexo com tiocianato [23, 90, 94] .

Dividiu-se o presente trabalho em dois blocos de atividades experimentais:

a) No primeiro, procurou-se avaliar o comportamento de distribuição de zircônio, háfnio e tiocianato no sistema MIBK-HSCN-HCl, incluindo-se o acompanhamento da acidez livre em cada etapa do processo segundo as condições propostas por CUNHA et alii [19] . A abordagem realizada permitiu avaliar o processo de obtenção de ZrO_2 e HfO_2 com pureza nuclear.

b) No segundo, avaliou-se a influência da concentração de tiocianato e da acidez livre do sistema na separação zircônio/háfnio. Objetivou-se, nessa fase, estabelecer condições experimentais vinculando eficiência de separação dos metais e estabilidade química do sistema, o qual é caracterizado pela ocorrência de reações de decomposição do ácido tiociânico. Essas reações dão origem a compostos insolúveis e tóxicos, cuja extensão

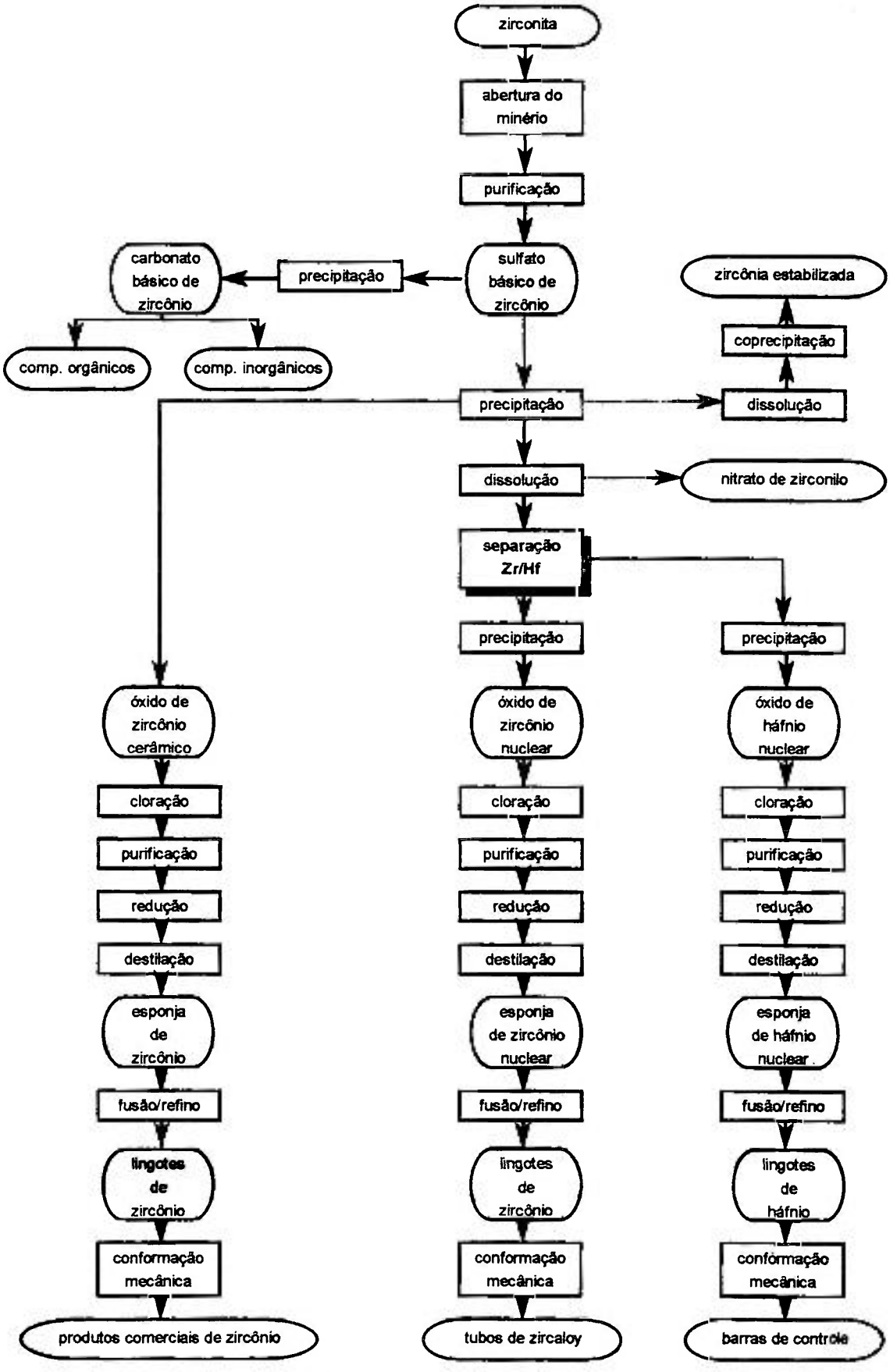


Figura 1 - Fluxograma de processo do Projeto Zircônio do IPEN

de formação está diretamente relacionada aos parâmetros avaliados [36, 96, 104].

O controle analítico do processo estudado compreendeu, por um lado, o acompanhamento e a avaliação de métodos disponíveis em regime de rotina no IPEN e, por outro, a implementação de procedimentos analíticos adequados às características das soluções componentes do sistema químico em questão.

2 - CONSIDERAÇÕES GERAIS

2.1 - Histórico dos Elementos Zircônio e Háfnio

O zircônio foi descoberto em 1789 por KLAPROTH, a partir da fusão alcalina do minério zirconita proveniente do Sri Lanka [86].

BERZELIUS isolou o metal zircônio em 1824, após a redução do fluorzirconato de potássio com sódio metálico [26]. Quase um século depois permanecia desconhecido o fato de que o zircônio apresentava-se sempre acompanhado por outro elemento químico — o háfnio. Somente em 1922, com a teoria da estrutura eletrônica dos átomos concebida por BORN, tornou-se incontestável a existência de um elemento de número atômico 72 ainda não descoberto. Cientes desse fato, HEVESY e COSTER, nesse mesmo ano, investigaram minérios de zircônio utilizando um espectroscópio de raios-X. Descobriram novas linhas as quais coincidiam com as linhas de raios-X atribuídas ao elemento de número atômico 72 [90]. Em 1923, HEVESY e COSTER anunciaram a descoberta desse elemento que chamaram de háfnio, em homenagem à cidade de Copenhagen — Hafnia, em latim, onde as pesquisas haviam sido realizadas [23, 90].

Em 1925, VAN ARKEL e DE BOER desenvolveram um processo de preparação de metais puros por meio da dissociação de seus iodetos num filamento aquecido a altas temperaturas. Prepararam, pela primeira vez, zircônio, háfnio e titânio dúcteis e em elevado grau de pureza. Esse processo subexiste até hoje como um dos métodos de purificação de esponjas de zircônio e háfnio [3, 94].

Em 1947, KROLL contribuiu de maneira decisiva à metalurgia extrativa de elementos como zircônio e háfnio, ao desenvolver um método de obtenção de metais de alta

pureza por meio da redução magnesiotérmica de seus tetracloretos em atmosfera inerte [3, 50, 94]. O processo Kroll, como ficou conhecido, foi desenvolvido no Bureau of Mines em Albany, Oregon, e tem sido utilizado industrialmente sem alterações de seus princípios básicos [3, 94].

Na época do desenvolvimento do processo Kroll, KAUFMAN e UTERMEYER descobriram que o valor de secção de choque de absorção de nêutrons térmicos no zircônio metálico era comprometido pela presença inerente do háfnio. No final dos anos 40 seguiu-se uma intensificação das pesquisas relacionadas aos métodos de separação zircônio/háfnio e, uma vez obtido o zircônio "livre" de háfnio, verificou-se que o valor real de sua secção de choque de absorção de nêutrons térmicos era muito baixo [3, 94, 98].

A relativa transparência à passagem de nêutrons térmicos aliada a outras propriedades como elevadas resistências mecânica e à corrosão, fizeram do zircônio o material ideal ao encamisamento do combustível nuclear nos reatores projetados para o primeiro submarino nuclear americano, o Nautilus [3, 90, 94]. Igualmente, em vista de sua alta secção de choque de absorção de nêutrons térmicos e excelente resistência à corrosão, não tardou para que a aplicação nuclear do háfnio fosse reconhecida. Em 1951, de subproduto da produção do zircônio, o háfnio passou a figurar como material componente das barras de controle de reatores nucleares.

A partir de 1958 outros segmentos industriais começaram a explorar as propriedades do zircônio. Nesse contexto, destaca-se o início de sua utilização na indústria química, como material estrutural em ambientes altamente corrosivos [3].

Nos anos 60, foram desenvolvidas novas ligas de zircônio (zircaloys) reconhecidamente superiores aos aços inoxidáveis para o encamisamento do combustível nuclear nos reatores refrigerados a água. Atualmente, as ligas de zircônio disponíveis comercialmente atendem as diversas especificações para várias aplicações nucleares [3].

O háfnio, por sua vez, firmou-se como o único material utilizado como absorvedor de nêutrons nas barras de controle em reatores para submarinos, em virtude de suas propriedades atenderem aos requisitos necessários [3, 33]. Ligas de prata-cádmio-índio têm substituido o háfnio nas barras de controle em reatores comerciais nucleares a água

pressurizada [3, 88, 94] . Atualmente, constatados problemas relacionados à durabilidade e eficiência encontrados nesses materiais, o interesse pelo háfnio foi retomado [94] . Ainda na área nuclear, tem-se observado, nos anos 90, a aplicação crescente de háfnio em unidades de reprocessamento do combustível nuclear, como material qualificado ao armazenamento do combustível irradiado [86, 94] .

2.2 - Minérios de Zircônio — Reservas, Produção e Consumo

A presença de zircônio na crosta terrestre é considerada extensa (0,028 %), superando metais como cobre, zinco, estanho, níquel e chumbo. O elemento háfnio está usualmente presente em todas as ocorrências minerais de zircônio, numa concentração que varia de 1,5 a 3 % em massa, sendo mais abundante que elementos como bismuto e nióbio.

Dentre os aproximadamente vinte minerais conhecidos de zircônio, a zirconita, $ZrSiO_4$ (64,2 % ZrO_2, 2 % HfO_2), e a badeleíta, dióxido de zircônio (94,0 % ZrO_2, 1,2 % HfO_2), constituem as principais fontes de exploração comercial de zircônio e háfnio [23, 26, 86] .

Com relação à distribuição dos depósitos minerais de zircônio, observa-se, pela tabela 1, que Austrália e África do Sul detêm juntos praticamente 76 % das reservas mundiais [89] .

No âmbito nacional, as reservas de zircônio de maior expressão são representadas, como mostra a tabela 2, pela zirconita encontrada associada à cassiterita no estado do Amazonas, além dos depósitos de areias monazíticas litorâneas dos estados da Paraíba, Rio de Janeiro e Espírito Santo. Além da zirconita, destaca-se o caldasito, rocha composta de zirconita e mineralização da badeleíta, encontrado no planalto de Poços de Caldas, em Minas Gerais [21] .

A tabela 3 apresenta a produção mundial de zircônio, sob forma de concentrado de zirconita, estimada para 1992. O total da produção representa aproximadamente 80 % do verificado em 1991. A Austrália vem mantendo sua posição de maior produtora de

Tabela 1 - Reservas mundiais de zircônio

País	Reservas(*)	Participação (%)
Austrália	23,3	47,6
África do Sul	13,8	28,2
URSS/CEI	4,0	8,2
Estados Unidos	3,2	6,6
Índia	2,1	4,3
Brasil	1,0	2,1
China(e)	0,5	1,1
Outros	0,9	1,9
Total	49,0	100,0

Fonte: Mineral Commodity Summaries - 1993 [89]

(*) - milhões de toneladas de ZrO_2 contido

CEI - Comunidade dos Estados Independentes

(e) - estimado

Tabela 2 - Reservas brasileiras de zircônio

Estado	Reservas(*) (t)	ZrO_2 contido (t)	Participação (%)
Amazonas	997.111	548.411	54,9
Paraíba	475.073	318.299	26,2
Minas Gerais	196.663	118.626	10,8
Rio de Janeiro	129.473	84.157	7,1
Bahia	13.294	8.583	0,7
Espírito Santo	5.768	3.749	0,3
Total	1.817.382	1.081.825	100,0

Fonte: Anuário Mineral Brasileiro - 1990 [21]

(*) medidas

Tabela 3 - Produção mundial de zircônio em concentrado de zirconita

País	Produção[(e)] (t)	Participação (%)
Austrália	240.000	35,3
África do Sul	230.000	33,8
Estados Unidos	85.000	12,5
CEI (URSS) / China	85.000	12,5
Ásia (SE)	18.000	2,7
Brasil	15.000	2,2
Índia	7.000	1,0
Total	680.000	100,0

Fonte: Metals and Minerals Annual Review - 1993 [86]

CEI - Comunidade dos Estados Independentes

(e) - estimada

concentrado de zircônio, seguida da África do Sul que, por sua vez, tem apresentado participação crescente no mercado produtor [86].

Estatísticas quanto à produção mundial de concentrados de háfnio não são disponíveis. No final dos anos 80, a produção mundial de háfnio foi estimada em 80 t/a, incluindo um máximo de 10 toneladas utilizadas na forma de óxido [105]. Estimativas para 1992 apontam um decréscimo para 60 t/a, com manutenção do total previsto de 10 toneladas utilizadas sob forma de óxido [86]. Mais de 95 % da produção mundial de zircônio é consumida sob forma do minério zirconita e zircônia (ZrO_2). A maior fatia do mercado consumidor corresponde à produção de refratários; em seguida, destacam-se aplicações nos setores de cerâmica, fundição e abrasivos [85, 94]. Zircônio na forma metálica representa menos que 5 % do consumo mundial. A indústria nuclear consome mais de 70 % do zircônio metálico, seguindo uma tendência de declínio em virtude da redução da demanda nesse setor. A atual desaceleração dos programas nucleares na maioria dos países industrializados aparece como fator justificativo para esse comportamento. Por outro lado, a utilização de zircônio metálico na indústria química tem sido crescente e promissora [64, 86].

Em 1992, o consumo brasileiro de zircônio continuou praticamente inalterado. Concentrados de zircônio (minérios zirconita, caldasito e badeleíta) permaneceram como as maiores formas consumidas internamente, abastecendo setores de fundição, metalurgia, refratários e cerâmica. Juntos, esses segmentos têm representado aproximadamente 90 % do consumo total brasileiro. Os demais setores que consomem zircônio são os de química, solda, tinta, óptica e eletro-eletrônica [22, 64].

Quanto ao háfnio, dados atuais confirmam a existência de uma produção excedente. A demanda de zircônio metálico grau nuclear, cuja produção implica na remoção de háfnio, gera uma quantidade desse maior que aquela normalmente consumida. Em ordem decrescente de consumo, tem-se a utilização de háfnio metálico na indústria aeroespacial e nuclear; o óxido de háfnio tem sido consumido na produção de refratários e abrasivos [86, 88]. Outros compostos de háfnio, cujo mercado consumidor é considerável, incluem boretos, carbetos, cloretos, nitretos e oxicloretos, satisfazendo requisitos na produção de ferramentas de corte, refratários e produtos químicos especiais [88].

2.3 - Aplicações de Zircônio e Háfnio

Aplicações tradicionais de zircônio incluem o uso direto dos concentrados zirconita e badeleíta em fundições, refratários, abrasivos como também no processamento desses minérios para a produção de zircônia (corante cerâmico) e do metal isento de háfnio (material estrutural em reatores nucleares) [65].

Nos últimos anos, tem-se observado uma participação maior na utilização dos concentrados de zircônio para produção de insumos de materiais avançados, como eletro-eletrônicos e estruturais [33, 34, 65, 105]. Materiais tóxicos ou de alto custo têm sido substituidos por compostos de zircônio explorando-se a versatilidade química desse elemento [86]. Atualmente, vários compostos químicos de zircônio satisfazem diversas aplicações, como mostra a tabela 4.

Considerando o zircônio metálico, sua principal aplicação continua relacionada à indústria nuclear. Propriedades como baixa secção de choque de absorção de nêutrons térmicos (0,185 barn), excelente resistência à corrosão e elevada resistência mecânica justificam a preferência quanto ao seu uso na tecnologia nuclear [2, 50]. Nessa área, são requeridas ligas de zircônio de alta pureza, contendo teor de háfnio abaixo de 100μg/g [98]. Em anexo são apresentadas as especificações de pureza da esponja de zircônio de aplicação nuclear. Ligas de zircônio (zircaloys) são utilizadas como encamisantes e componentes estruturais de elementos combustíveis de reatores nucleares (tipos PWR e BWR). A tabela 5 apresenta a composição química, especificada pela norma ASTM-STP 639, de algumas ligas de zircônio de utilização nuclear [3].

Em ordem de importância, a segunda área de aplicação do zircônio metálico corresponde à indústria química, devido a sua resistência a ambientes ácido e cáustico corrosivos. Nesse segmento, o zircônio é empregado na composição de equipamentos como bombas, trocadores de calor, tubulações, agitadores, etc [2, 37]. Em menor escala, utiliza-se zircônio metálico na indústria eletrônica, como absorvedor de gases em tubos de vácuo e como filtro em tubos de raios-X, e em em bulbos para lâmpadas fotográficas ("flash"), proporcionando maior rendimento, em intensidade e duração, da luz emitida [9, 37, 54].

COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR/SP IPEN

Tabela 4 - Principais aplicações de alguns compostos de zircônio [26]

Compostos	Usos
Zircônia	Refratários, abrasivos, corantes cerâmicos, vidros, esmaltes, materiais piezoelétricos, capacitores cerâmicos, isoladores elétricos, etc
Zircônia parcial e totalmente estabilizada	Refratários especiais, revestimentos e meios de moagem, ferramentas de corte, componentes de máquinas e motores, cadinhos, matrizes de conformação de metais, sensores, gemas artificiais, etc.
Oxicloreto de zircônio e Nitrato de zircônio	Agentes tixotrópicos, estabilizantes para argilas, antiperspirantes, produtos para indústria fotográfica, pigmentos, etc.
Carbonato básico de zircônio e Sulfato básico de zircônio	Secantes para tintas, preparação de outros compostos de zircônio, etc.
Sulfato de zircônio	Curtume de couros, pigmentos, produtos para indústria fotográfica, etc.
Acetato de zircônio	Tratamento de fibras de papéis e têxteis para torná-los repelentes à água, bacteriostáticos, etc.
Fluorzirconato de sódio	Tratamento de metais, tratamento para tornar produtos têxteis à prova de chama, etc.

Tabela 5 - Composição de algumas ligas de zircônio utilizadas em aplicações nucleares [3]

	Concentração (%)		
Elemento	Zircaloy 2	Zircaloy 4	Zr - 2,5 Nb
Sn	1,2 - 1,7	1,2 - 1,7	—
Fe	0,07 - 0,20	0,18 - 0,24	—
Cr	0,05 - 0,15	0,07 - 0,13	—
Ni	0,03 - 0,08	—	—
Nb	—	—	2,4 - 2,8
O	0,12	0,12	0,09 - 0,13
Hf	0,010 (máx)	0,010 (máx)	0,010 (máx)
Zr	balanço	balanço	balanço

COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR/SP IPEN

O háfnio encontra suas maiores aplicações sob forma metálica. A mais extensiva relaciona-se à indústria aeronáutica, como elemento de liga em superligas destinadas a suportar altas temperaturas. Aumentando propriedades como resistência à fluência e ductibilidade, e melhorando a qualidade das peças fundidas evitando a formação de trincas durante a solidificação, o háfnio é utilizado na confecção de aletas de turbinas de motores a jato [86, 94]. Grandes quantidades de háfnio são utilizadas em ligas refratárias [94], tais como :

— ligas à base de tântalo para blindagem de aparatos espaciais e outros componentes aeroespaciais;

— ligas à base de nióbio para componentes de motores e turbinas;

— ligas supercondutoras à base de nióbio.

Ainda nesse campo, destacam-se as ligas háfnio-tântalo-molibdênio que, em determinadas composições, oferecem uma resistência à oxidação considerada única para os metais refratários [94].

Outra grande aplicação do háfnio metálico relaciona-se à indústria nuclear onde, tradicionalmente, o mesmo encontra relevante importância tecnológica. Em consequência de propriedades como elevada secção de choque de absorção de nêutrons térmicos (102 barn), alta resistência à corrosão, além de boa ductibilidade, o háfnio demonstra eficiência como componente das barras de controle nos reatores navais, regulando o processo de fissão [63, 86, 90]. Ao contrário do zircônio, o háfnio é utilizado normalmente sem elementos de liga. Como mostra a tabela 6, o háfnio na forma de esponja ou barra contém no máximo 4 % de zircônio, apresentando níveis muito baixos de outras impurezas [3, 94]. Ainda na área nuclear, aplicações mais recentes incluem o uso de háfnio nas tubulações em unidades de reprocessamento do combustível nuclear, resistindo ao ambiente agressivo da dissolução de combustíveis irradiados em ácido nítrico concentrado e, simultaneamente, absorvendo e controlando o nível de nêutrons [86, 94]. Outra aplicação do háfnio metálico refere-se ao seu uso, como o zircônio, em bulbos de lâmpadas fotográficas ("flash"). O háfnio produz duas vezes mais luminosidade em comparação ao zircônio, em virtude de sua temperatura de combustão mais alta. Contudo, essa aplicação permanece limitada devido ao seu alto custo [94].

Tabela 6 - Impurezas típicas em háfnio [3]

	Teor (μg/g)	
Elemento	Esponja	Barra
Al	150	< 35
Fe	800	< 50
N	60	< 5
O	1400	< 50
Mg	700	< 50
Nb	< 100	< 75
Cr	25	< 20
C	100	< 30
Zr	< 4%	< 4%

Quanto às aplicações de háfnio sob forma de seus compostos, destaca-se a háfnia (HfO_2) que atua como um excelente refratário cerâmico devido a seu alto ponto de fusão (2810 °C), baixo coeficiente de expansão e alta secção de choque de absorção de nêutrons térmicos (85 % do valor exibido pelo háfnio metálico). Atuando como isolador térmico e elétrico, a háfnia encontra aplicações a temperaturas bastante elevadas na composição de bocais, sondas, cadinhos especiais, revestimentos de termopares, etc [94].

Nos últimos anos tem-se verificado um grande esforço na área de pesquisa de cerâmicas à base de HfO_2 de alta tenacidade (HTC), como forma de substituição da zircônia e da zircônia de alta tenacidade (ZTC) para aplicações estruturais acima de 1000 °C [94, 98]. Outros importantes compostos de háfnio incluem os carbetos, nitretos e boretos que, em virtude de seus elevados pontos de fusão, são usados em refratários especiais e ferramentas de corte [86, 90, 94].

2.4 - Química dos Elementos Zircônio e Háfnio

Os compostos de háfnio são notadamente similares aos de zircônio tanto quimica como estruturalmente. A origem dessa similaridade pode ser atribuída às configurações eletrônicas dos dois elementos:

$$^{40}_{91,22}Zr \quad [Kr]\ \underline{4d^2}\ 5s^2$$

$$^{72}_{178,4}Hf \quad [Xe]\ 4f^{14}\ \underline{5d^2}\ 6s^2$$

Na tabela periódica, os elementos de transição interna, terras raras, que precedem imediatamente o háfnio, têm os elétrons adicionados à camada interna *4f*. Devido a não adição de elétrons externos para compensar o aumento da carga nuclear, ocorre uma contração no tamanho atômico tal que o háfnio, elemento 72, exibe um tamanho um pouco

menor que o zircônio, elemento 40, precedente do Grupo IV B. Essa constatação resulta na chamada contração lantanídica [98].

A tabela 7 apresenta algumas das proximidades entre as características dos dois metais.

Tabela 7 - Algumas características dos elementos zircônio e háfnio [23, 98]

	Zircônio	Háfnio
raio atômico (nm)	0,1454	0,1442
raio iônico (M^{4+}) (nm)	0,083	0,084
volume atômico (nm)	1,397	1,342
eletronegatividade	1,22	1,23

Tais valores são indicativos da química, praticamente idêntica, exibida pelos elementos zircônio e háfnio, explicando, portanto, a origem da similaridade entre seus compostos [23, 98]. Devido a esse comportamento, apresenta-se neste trabalho apenas a química do zircônio, entendendo-se ser idêntica a do háfnio. Somente quando se evidencia alguma diferença significativa no comportamento entre esses dois elementos, os mesmos são tratados distintamente [10, 23, 90].

Os números de oxidação do zircônio são +2, +3 ou +4, sendo esse último o mais característico. Quanto maior a valência, mais estável será o composto considerado [23].

O zircônio não mostra preferências estereoquímicas e, devido a sua elevada razão carga/raio, exibe alto número de coordenação (6, 7 e 8), figurando como um típico complexante. Em ordem decrescente de tendência de formação de complexos com zircônio, os ligantes inorgânicos podem ser arranjados segundo a série:

$$OH^- > F^- > PO_4^{3-} > NO_3^- > Cl^- > ClO_4^-$$

Outra importante consequência da pronunciada razão carga/raio exibida pelo zircônio concerne ao fato de que sua química em solução aquosa é caracterizada por hidrólise, associada à tendência de formação de compostos poliméricos, nesse caso proporcionando a formação de partículas coloidais (sols) com diferentes cargas [23, 26]. O estado dos íons de zircônio em solução dependerá da predominância de um ou outro dos processos citados [23]. Segundo D'ANS e EICK [20], a complexidade do comportamento do zircônio em solução aquosa é acentuada pelo fato de que em muitos casos o estado de equilíbrio de seus compostos pode levar um longo tempo para ser atingido, da ordem de semanas ou meses.

Sais de zircônio como os tetrahaletos e o tetranitrato reagem violentamente com água dando origem a soluções fortemente ácidas. Dependendo da concentração dos íons hidrogênio, estabelece-se o seguinte equilíbrio em solução aquosa (equação 1):

$$Zr^{4+} + nH_2O \rightleftharpoons Zr(OH)_n^{4-n} + nH^+ \qquad [1]$$

Altos valores de acidez implicam na presença de íons Zr^{4+}; baixas concentrações de íons hidrogênio favorecem o aumento do número de hidroxigrupos em solução [23]. Ilustrando a dependência do estado dos íons de zircônio em solução com a acidez do meio, a tabela 8 mostra as diferentes espécies presentes em meio nítrico.

Os estudos sobre hidrólise e polimerização indicam a existência de monômeros, $Zr(OH)_n^{(4-n)+}$, onde n = 0, 1, 2, 3 ou 4, ou ainda, trímeros e tetrâmeros, os quais dependem da concentração de zircônio e acidez da solução. A transição do zircônio de um estado para outro pode ser considerada função do tempo de preparo (envelhecimento) da solução. Esse processo é acompanhado por uma mudança no pH da solução, pelo aumento no grau de hidrólise e polimerização, variação na viscosidade, conversão de sol para gel, entre outros [23].

COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR/SP IPEN

Tabela 8 - Espécies de zircônio em solução na ausência de ligantes [23]

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	$Zr(OH)_4^{0}$ (monômero), $[Zr(OH)_x^{4-x}]$ (polímeros, pseudo-colóides)
4,0 - 12	$[Zr(OH)_4]_n$ (cristais verdadeiros)
> 12	Zirconatos

A formação de compostos poliméricos de zircônio em solução está diretamente relacionada à hidrólise. De acordo com SCHULTZ e LARSEN [81], a presença dessas hidroxi-espécies pode induzir à reações de polimerização segundo a equação 2:

$$Me_n(OH)_{nx}^{n(4-x)+} \rightleftharpoons nMe(OH)_x^{(4-x)+} \qquad [2]$$

onde, Me representa o íon metálico em solução.

Outros estudos demonstraram que o grau de polimerização aumenta com o aquecimento da solução, sendo diminuido consideravelmente pelo decréscimo da temperatura [42]. Analogamente, altas concentrações de zircônio induzem também às reações de polimerização, podendo, em determinados sistemas de extração, causar uma diminuição no coeficiente de distribuição do zircônio [18]. Apesar da polimerização dos íons de zircônio e de háfnio ocorrer de maneira similar, observa-se que os íons de zircônio apresentam uma tendência maior em polimerizar em valores menores de acidez [23]. Segundo BAILAR [4], a polimerização dos compostos de zircônio em solução aquosa está relacionada ao processo conhecido por olação. Tal processo corresponde à formação dos chamados "olated" ou "ol compounds", complexos nos quais os átomos do metal estão ligados por meio de pontes hidroxila, sendo obtidos, portanto, a partir de hidroxicompostos. Cada grupo pode, por sua vez, sofrer a perda de um próton ocasionando a formação de pontes de oxi grupos, constituindo o processo de oxolação.

Além da oxolação, a olação é frequentemente acompanhada pela penetração de ânions na esfera de coordenação ou mesmo por ambos os processos simultaneamente [23]. Segundo SEFASS [82], o grau de substituição dos ol grupos por ânions presentes na solução é determinado pelas concentrações relativas dos reagentes, pela força de coordenação do ânion penetrante em relação ao grupo a ser substituido, e pelo tempo de preparo da solução. A prevenção, portanto, quanto à formação de ol pontes e, consequentemente, de polímeros de zircônio pode ser realizada pela presença de ânions com capacidade para substituir os hidroxigrupos. A substituição por ânions decresce na sequência [23]:

oxalato > citrato > tartarato > glicolato > acetato > formiato > sulfato

As informações expostas anteriormente denotam a natureza complexa que acompanha a química do zircônio em solução aquosa. Tanto processos químicos de obtenção de compostos de zircônio com propriedades específicas, como a utilização de determinadas técnicas analíticas devem ser conduzidos observando-se o controle das condições do sistema considerado [23, 26].

Apresentam-se, a seguir, algumas considerações a respeito de compostos de zircônio e de háfnio relacionados diretamente ao processo MIBK.

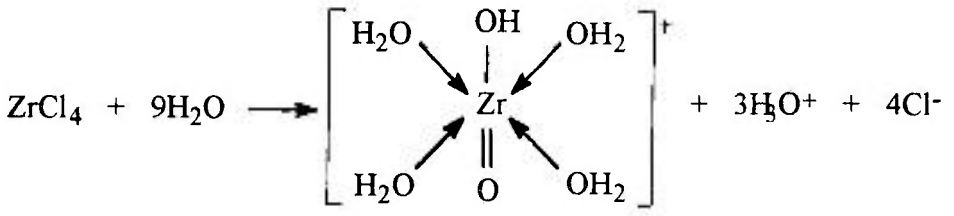
Tetracloreto de Zircônio e de Háfnio

O tetracloreto de zircônio anidro ($ZrCl_4$), massa molar 233,02 g/mol, pode ser obtido por cloração do carbeto de zircônio, como também por cloração, em presença de carbono, da zirconita ou da zircônia. É solúvel em água, álcool, éter, acetona, sendo insolúvel em solventes covalentes que não contenham átomos de oxigênio e nitrogênio, como benzeno, tertracloreto de carbono e bissulfeto de carbono. Em alguns solventes, notadamente a água, sua dissolução é acompanhada por extensas mudanças químicas [10, 23].

O tetracloreto de háfnio anidro ($HfCl_4$), massa molar 320,2 g/mol, pode ser obtido por cloração do dióxido de háfnio em presença de carbono ou por aquecimento do carbeto de háfnio num fluxo de cloro a 250°C [23].

Cloreto de Zirconilo e de Hafnilo

O cloreto de zirconilo ($ZrOCl_2.8H_2O$), massa molar 322,12 g/mol, é obtido a partir da dissolução aquosa do $ZrCl_4$, cuja reação pode ser representada, segundo BLUMENTHAL [10], pela equação 3:



[3]

A dissolução do $ZrCl_4$ em água é caracterizada por sua rapidez e violência, conduzindo a uma completa decomposição da estrutura original, não sendo possível retomá-la a partir da solução obtida. As espécies de zircônio que se formam dependem da concentração da solução, evidenciando-se a ocorrência das formas hidratadas dos íons $ZrOOH^+$, ZrO^{2+}, $ZrOH^{3+}$, Zr^{4+} e $Zr_4(OH)_8{}^{8+}$, em ordem crescente de acidez.

Se a solução obtida é evaporada à secura, cristaliza-se um sólido de composição empírica $ZrOCl_2.8H_2O$, conhecido na literatura como oxicloreto de zircônio ou cloreto de zirconilo [10, 23, 94].

O cloreto de zirconilo é muito solúvel em água; adicionando-se ácido clorídrico à solução (20°C), sua solubilidade diminui até atingir um mínimo, correspondente a uma solução 8,5 M em HCl [10, 23]. É solúvel em álcool e insolúvel em éter, hidrocarbonetos e hidrocarbonetos clorados [10].

A solubilidade do cloreto de hafnilo octahidratado ($HfOCl_2.\ 8H_2O$), massa molar 409,3 g/mol, é idêntica à do cloreto de zirconilo a concentrações de ácido clorídrico menores ou igual a 8,5 M e, em valores maiores, o composto de háfnio é consideravelmente menos solúvel que o de zircônio [10].

A estrutura do íon zirconilo (ZrO^{2+}) revelou-se objeto de várias pesquisas para comprovação de sua existência ou não tanto em soluções aquosas como nos compostos sólidos de zircônio [16, 87]. Atualmente, são aceitos os resultados divulgados na década de 50 a partir de estudos envolvendo a técnica de difração de raios-X como instrumento para determinações estruturais de espécies de zircônio. Dados obtidos por CLEARFIELD e VAUGHAN [17] mostraram que a estrutura cristalina do cloreto de zirconilo ($ZrOCl_2.8H_2O$) não contém ligações Zr=O, sendo representada pela fórmula de um tetrâmero $[Zr_4(OH)_8.16\ H_2O]^{8+}$. Investigações a respeito da estrutura dos íons presentes em solução aquosa do cloreto de zirconilo estão incluídas na publicação de MUHA e VAUGHAN [58]. Os dados de difração de raios-X obtidos demonstraram a existência, em solução, de um complexo de fórmula $[Zr_4(OH)_8(H_2O)_{16}]Cl_8$, de estrutura bastante similar àquela encontrada nos oxihaletos de zircônio cristalinos.

As conclusões a respeito da ausência do grupo Zr=O na estrutura do cloreto de zirconilo tanto no estado sólido como em solução aquosa foram confirmadas pelos estudos do espectro de absorção do infravermelho obtido para o composto. A presença do grupo Zr=O é caracterizada pelo aparecimento de intensas bandas de absorção na região de 800 - 1000cm^{-1}, o que não foi observado no espectro do composto em questão [14].

Hidróxido de Zircônio e de Háfnio

A adição a frio de amônia ou álcali à uma solução de zircônio, bem como a hidrólise de alguns de seus sais, provocam a formação de um precipitado amorfo gelatinoso de cor branca, correspondente ao hidróxido de zircônio [23]. Segundo KOMISSAROVA [45], o hidróxido de háfnio pode ser obtido a partir desses mesmos procedimentos, apresentando-se como um precipitado branco gelatinoso. Ao ser aquecido a 100°C, o hidróxido de háfnio perde parte de suas águas e é convertido ao hidróxido de hafnilo ($HfO(OH)_2$) [23].

Em relação à estrutura do hidróxido de zircônio, a pronunciada atração entre o átomo de zircônio e oxigênio de um dos grupos hidroxil pode desencadear um rearranjo levando à formação de um grupo oxi e outro aquo [10]. Assim, o hidróxido de zircônio pode ser representado como um dióxido de zircônio hidroso ou hidratado ($ZrO_2.xH_2O$), onde a água aparece fracamente ligada e em proporções não estequiométricas [10, 23]. Estudos relacionados à natureza das formas hidrolisadas de zircônio realizados por ZAITSEV e BOCHKAREV [100] permitiram esquematizar o comportamento do hidróxido de zircônio com o tempo:

$$\underset{\text{hidróxido de zircônio}}{Zr(OH)_4} \xrightarrow{H_2O} \underset{\text{hidróxido de zirconilo}}{ZrO(OH)_2} \xrightarrow{H_2O} \underset{\text{dióxido de zircônio hidratado}}{ZrO_2.nH_2O}$$

A forma $Zr(OH)_4$ é conhecida como ácido ortozircônico ou estrutura α; o hidróxido de zirconilo, como ácido metazircônico ou estrutura β [23]. Observa-se que nessa última, o grupamento zirconilo aparece como espécie intermediária ao processo de

COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR/SP IPEN

envelhecimento do hidróxido de zircônio, correspondendo à forma presente do hidróxido após 2 ou 3 dias de seu preparo [100].

Quando o hidróxido de zircônio é precipitado a partir de soluções aquecidas fortemente ácidas (HCl > 1 N), onde uma parte considerável do zircônio está presente como Zr^{4+}, o precipitado obtido é próximo ao $Zr(OH)_4$ em composição e estrutura. Por outro lado, se o precipitado é obtido a partir de soluções aquecidas fracamente ácidas (0,01 N), onde o zircônio está presente principalmente como polímero, o precipitado corresponderá mais à fórmula $ZrO(OH)_2$ [23].

A formação de dióxido de zircônio hidratado pela adição de amônia à uma solução de cloreto de zirconilo pode ser representada pelas equações 4 e 5 [10]:

$$ZrOCl_2 \xrightarrow{H_2O} ZrOOH^+ + H^+ + 2Cl^- \qquad [4]$$

$$ZrOOH^+ + OH^- \longrightarrow ZrO(OH)_2 \longrightarrow ZrO_2.xH_2O + (1\text{-}x)H_2O \qquad [5]$$

Em soluções cloridricas, a precipitação dos hidróxidos de zircônio a frio tem início a pH 1,9 e em soluções sulfúricas, a pH 1,7; a precipitação é finalizada a pH 4,2 [23].

Soluções de sais de háfnio comportam-se similarmente às de zircônio, mas o pH de precipitação é um pouco mais alto, considerando-se concentrações equivalentes dos dois íons metálicos. Por exemplo, a precipitação do háfnio a partir de soluções cloridricas tem início a pH 2,34 [23].

Sulfato de Zircônio e de Háfnio

O sulfato de zircônio é conhecido como a forma hidratada $Zr(SO_4)_2.2H_2O$ [23]. Em água, pode-se considerar a equação:

$$Zr(SO_4)_2 + 4H_2O \longrightarrow [ZrO(SO_4)_2.3H_2O]^{2-} + 2H^+ \qquad [6]$$

Comparando-se a afinidade das moléculas de água e dos íons sulfato para com os íons de zircônio, verifica-se que a segunda espécie permanece ligada ao zircônio em soluções aquosas como também na presença de compostos orgânicos contendo oxigênio [10].

Semelhante ao observado para os haletos de zirconilo, no caso dos sulfatos o grupo zirconilo reage reversivelmente com os íons hidrogênio para formar a espécie hidroxi [10]:

$$[ZrO(SO_4)_2]^{2-} + H^+ \rightleftharpoons [ZrOH(SO_4)_2]^- \qquad [7]$$

Na presença de excesso de álcali, os grupos sulfato podem ser parcial ou totalmente substituídos, obtendo-se, nesse último caso, o dióxido de zircônio hidratado segundo a reação:

$$[ZrO(SO_4)_2]^{2-} + 2OH^- \longrightarrow ZrO_2.xH_2O + 2SO_4^{2-} + (1-x)H_2O \qquad [8]$$

Tiocianocompostos de Zircônio e de Háfnio [10]

Dados esparsos indicam que os tiocianocompostos de zircônio são essencialmente similares ao tipo apresentado pelos halocompostos; o comportamento de determinados tiocianocomplexos é análogo ao de clorocomplexos de zircônio.

Em solução aquosa os tiocianocomplexos de zircônio tendem a se hidrolisar, originando cátions de zircônio hidratados, particularmente $ZrOOH^+$ e ânions SCN^-.

Óxido de Zircônio e de Háfnio

O dióxido de zircônio puro ou zircônia (ZrO_2), massa molar 123,22 g/mol, é um composto de cor branca, cristalino, altamente refratário, com ponto de fusão de aproximadamente 2700°C. Seu método de preparação é função do grau de pureza requisitado [23]. Industrialmente, o dióxido de zircônio pode ser obtido mediante a

decomposição da zirconita por ignição a 1400°C com carbono num forno elétrico, pela ignição do sulfato de zircônio ($Zr(SO_4)_2.4H_2O$), como também pela calcinação do hidróxido de zircônio a temperatura de 800°C [9, 10, 23].

A zircônia se apresenta em três formas alotrópicas: monoclínica, tetragonal e cúbica. As transformações de fase podem ser apresentadas segundo o esquema:

$$\text{monoclínica} \overset{1000^{\circ}C}{\rightleftharpoons} \text{tetragonal} \overset{2370^{\circ}C}{\rightleftharpoons} \text{cúbica} \overset{2690^{\circ}C}{\rightleftharpoons} \text{líquida}$$

O dióxido de háfnio (HfO_2), massa molar 210,4 g/mol, conhecido também por háfnia, é um composto branco, muito estável, refratário, com ponto de fusão de aproximadamente 2800°C [23, 98]. Como a zircônia, a háfnia é preparada pela calcinação do hidróxido ou de determinados sais de háfnio (oxicloreto, sulfato, nitrato) [23].

Estruturalmente, são conhecidas uma forma amorfa e três cristalinas. Abaixo de 400°C, a háfnia apresenta-se amorfa, sendo convertida à estrutura monoclínica quando a temperatura atinge 480°C. A seguir, apresentam-se as transformações de fase da háfnia com o aumento da temperatura [35, 99]:

$$\text{monoclínica} \overset{1720^{\circ}C}{\rightleftharpoons} \text{tetragonal} \overset{2600^{\circ}C}{\rightleftharpoons} \text{cúbica} \overset{2800^{\circ}C}{\rightleftharpoons} \text{líquida}$$

2.5 - Processos de Separação Zircônio/Háfnio

A partir da descoberta do valor real da secção de choque de absorção de nêutrons térmicos do zircônio em 1947, até então mascarada pela presença do háfnio, e concretizada sua importância como material estrutural em reatores, houve um maior esforço na pesquisa de processos de separação zircônio/háfnio. Uma grande variedade de métodos de separação foi então intensamente investigada [32, 50].

Em consequência da acentuada similaridade química entre os elementos envolvidos, os processos de separação e purificação de compostos de zircônio e háfnio fazem uso de pequenas diferenças de comportamento em propriedades como solubilidade, absorção, eletronegatividade, pressão de vapor e temperatura de ebulição [32, 98].

As primeiras técnicas largamente utilizadas foram a cristalização e precipitação fracionadas. De uma maneira geral, os sais de háfnio são ligeiramente menos solúveis, tendendo a se concentrar nos primeiros cristais ou precipitados. Entre os sistemas pesquisados incluem-se os fluoretos duplos alcalinos, sulfatos, oxicloretos, oxisais, oxalatos, citratos, óxidos, fosfatos e hidróxidos. A separação zircônio/háfnio foi também investigada utilizando-se, entre outras, as técnicas de deposição diferencial, destilação e sublimação fracionadas, adsorção em sílica-gel, troca iônica, extração por solventes e eletrodeposição [32, 50, 63, 98].

Antes do advento das modernas técnicas de operação em multiestágios, os processos comerciais de separação zircônio/háfnio dependiam de laboriosos fracionamentos em batelada, ocasionando um elevado custo dos produtos.

Cronologicamente, dos numerosos métodos investigados, três foram utilizados em escala comercial [9, 50]:

— Cristalização fracionada de fluoretos duplos de potássio,

— Extração por solventes de tiocianatos por metilisobutilcetona (processo MIBK),

COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR/SP IPEN

— Extração por solventes de nitratos por fosfato de tri-n-butila (processo TBP).

A cristalização fracionada dos fluoretos duplos de potássio requer operações múltiplas para completar a separação zircônio/háfnio, visto que os sais das espécies envolvidas formam soluções sólidas e a relação das solubilidades é próxima à unidade. Esse processo foi empregado nos Estados Unidos mas, devido ao grande número envolvido de etapas em batelada, foi sendo gradativamente substituido [9] . Segundo dados publicados em 1992, na então existente União Soviética, o processo industrial de separação zircônio/háfnio correspondia à cristalização fracionada de hexafluorozirconato de potássio (K_2ZrF_6 e K_2HfF_6). Requisitando unidades de operação bastante extensas, esse processo caracteriza-se, também, por um considerável grau de dificuldade para a obtenção de zircônio com teores de háfnio abaixo de 300 μg/g [94] .

O processo MIBK tem por base a extração preferencial de complexos tiociânicos de háfnio em meio clorídrico pelo solvente metilisobutilcetona. Desenvolvido pela Union Carbide e Carbon Chemicals Division, com base nos estudos de FISCHER e colaboradores, esse processo foi operacionalizado por meio da unidade piloto "Y-12", em Oak Ridge, Tennessee em 1951 [90] . Viabilizando a produção de ZrO_2 e HfO_2 ambos em grau nuclear, o processo MIBK tem sido empregado por grandes produtores de zircônio e háfnio do ocidente, como a Teledyne Wah Chang Albany Corporation e a Westinghouse Western Zirconium Division, nos Estados Unidos [86] .

No processo TBP, o zircônio é extraído pelo solvente fosfato de tri-n-butila em meio nítrico. Baseado no trabalho de KERRIGAN e colaboradores em 1951, esse processo foi modificado por BEYER, COX e PETERSON, nos laboratórios do Iowa State College [90] . São conhecidas as plantas comerciais da Columbia National nos Estados Unidos e da Eldorado Company no Canadá, atualmente desativadas [74] .

Outras alternativas de sistemas de extração têm sido examinadas em publicações recentes, destacando-se o uso de aminas na separação zircônio/háfnio a partir de soluções sulfúricas, em seguimento à linha de abertura dos minérios zirconíferos via fusão alcalina seguida de lixiviação sulfúrica. É o caso, por exemplo, do processo desenvolvido pelo

Bureau of Mines dos Estados Unidos, baseado na extração de zircônio com Alamina 336 (trioctil amina) diluida em querosene. Exibindo rendimentos de recuperação de zircônio superiores a 93 %, esse processo mostra-se bastante promissor, por não apresentar problemas de poluição ambiental, segurança e odor característicos do sistema MIBK-HSCN-HCl [51].

Desde 1981, a Compagnie Européenne du Zirconium (CEZUS), principal produtora mundial de zircônio nuclear, utiliza um processo físico de extração para promover a separação zircônio/háfnio. O processo de destilação extrativa de tetracloretos de zircônio e háfnio representa uma rota otimizada de separação via não aquosa. Dos vários processos de destilação extrativa propostos, somente o desenvolvido por BESSON encontra-se em utilização em escala industrial, por meio da referida companhia francesa [24, 94]. Essencialmente, esse processo caracteriza-se pela utilização de uma mistura de sais fundidos como solvente (geralmente de metais alcalinos como $KCl-AlCl_3$), para obtenção de uma fase líquida próxima à pressão atmosférica. Nesse meio a separação dos tetracloretos de zircônio e háfnio é conduzida por destilação extrativa à temperatura de 350°C [94].

O processo de destilação extrativa tem-se mostrado muito atrativo, envolvendo menores custos operacionais em comparação aos processos hidrometalúrgicos de separação zircônio/háfnio. Entre suas vantagens podemos citar[57, 94]:

— possibilidade de operação automatizada,

— incremento na eficiência,

— redução do consumo de reagentes químicos,

— utilização de materiais de construção de menor custo e

— ausência de poluição.

2.6 - Considerações a Respeito da Técnica de Extração por Solventes

A técnica de extração por solventes constitui-se num método de separação no qual, por meio de contactação, um soluto é transferido de uma fase líquida para outra, imiscível ou parcialmente miscível em relação à primeira. A fase aquosa contém uma ou mais espécies metálicas a serem concentradas na fase orgânica; nessa, encontra-se um reagente que extrai tais espécies seletivamente [5, 38]. A reação é reversível, de modo que as espécies podem ser reextraídas para outra fase aquosa, mediante a variação das condições experimentais [5, 38, 72]. Esse conjunto de operações pode ser efetuado segundo diferentes regimes de contactação, como por exemplo, em contracorrente contínua. Tal metodologia permite que a operação seja conduzida ao longo de um sistema multiestágios, conferindo à mesma um elevado grau de economicidade e versatilidade para a recuperação e separação de metais em escala comercial.

Do reagente responsável pela extração do soluto para a fase orgânica (o extratante), são requeridas determinadas características para sua utilização em operações comerciais de extração por solventes, como por exemplo [38, 72]:

— alta solubilidade na fase orgânica e solubilidade na fase aquosa extremamente baixa,

— boa estabilidade, permitindo seu reciclo ao circuito de extração por longos períodos,

— elevada capacidade de carga (extração) do metal em interesse,

— boa cinética de extração e

— baixo custo comercial, entre outras.

Comumente, os extratantes são classificados em grupos segundo suas propriedades de extração de metais a partir de diferentes sistemas aquosos. Pode-se distinguir três classes de extratantes dependendo do tipo de reação de extração: a) formação de compostos, b) associação de íons e c) solvatação do íon metálico [72]. Maiores considerações a respeito dessa classificação são apresentadas no final deste item.

Exceto para o caso de álcoois e do MIBK, raramente os extratantes são utilizados em sua forma concentrada ou "pura", sendo frequente a presença de um diluente —hidrocarbonetos alifáticos, aromáticos ou uma mistura dessas duas classes de compostos. A natureza do diluente exerce uma pronunciada influência no processo de extração, podendo modificar fatores como a cinética das etapas envolvidas e o tempo de separação das fases. Adicionalmente, é possível introduzir outros compostos à mistura extratante/diluente com o objetivo de elevar a eficiência da extração. Exemplificando, tem-se o uso dos modificadores que melhoram as propriedades da fase orgânica, elevando a solubilidade do extratante ou modificando propriedades interfaciais (inibição da formação de emulsão ou de terceira fase). Geralmente tais compostos correspondem a álcoois de cadeia longa [38, 49, 72].

A figura 2 apresenta o esquema de um circuito geral de extração por solventes.

São três as principais etapas envolvidas no processo de extração por solventes: extração, lavagem e reextração. Apresenta-se, a seguir, uma descrição básica das mesmas [71, 72].

Na etapa de extração, a fase aquosa, contendo o(s) metal(is), e a fase orgânica (extratante) são alimentadas geralmente em contracorrente num contactor, no qual as duas fases são misturadas. Constituem-se produtos dessa etapa, o extrato orgânico (ou solvente carregado), contendo as espécies desejadas, e o refinado de extração. Cabe ressaltar que, na tecnologia de extração por solventes, o termo "refinado" refere-se à fase remanescente após a extração de algum soluto específico. O refinado de extração pode ser tratado separadamente para a recuperação de outros metais, reciclado à etapa de extração ou, então, ser descartado.

O extrato resultante da etapa de extração é geralmente conduzido à etapa de lavagem, sendo que, por contactação com uma fase aquosa fresca (solução de lavagem), removem-se pequenas quantidades de metais ou impurezas co-extraídos ou presentes por arraste mecânico. A solução produto de lavagem (refinado de lavagem) pode ser reciclada à etapa de extração, como também à alguma etapa anterior ao circuito de extração por solventes (lixiviação, por exemplo) ou então ser descartada.

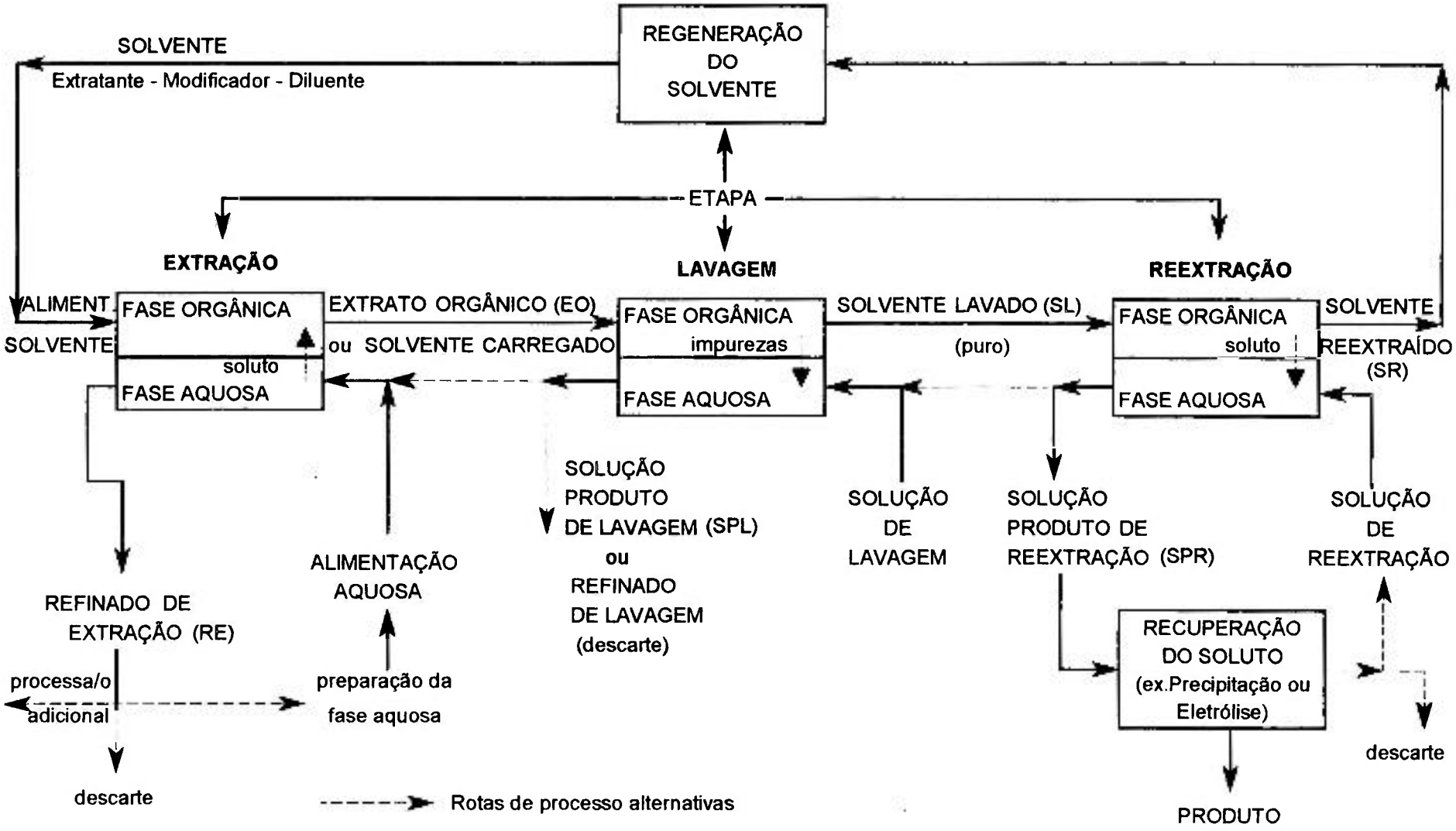


Figura 2 - Processo genérico de extração por solventes [71]

O solvente lavado passa, então, pela etapa de reextração, onde, por tratamento com uma solução de reextração apropriada, remove-se o soluto de interesse presente na fase orgânica. A solução produto de reextração segue para processamento visando a obtenção do produto final. Após a reextração, o solvente reextraído retorna à etapa de extração, sendo regenerado previamente ao seu reciclo.

Em termos históricos, a técnica de extração por solventes evoluiu de suas aplicações na área de Química Analítica, apresentando um grande crescimento como operação unitária na década de 40. Deve-se à indústria nuclear o pioneirismo quanto ao uso dessa técnica em escala industrial para a separação e purificação de metais, especialmente urânio e tório. Atualmente, a técnica de extração por solventes encontra aplicações correntes em rotas hidrometalúrgicas para o tratamento de corpos minerais complexos, sendo utilizada comercialmente em ampla faixa de metais incluindo cobre, níquel, cobalto, crômio, urânio, vanádio, molibdênio, tungstênio, zinco, terras raras, platina, tântalo/nióbio, zircônio/háfnio e ouro [38, 72].

Apresentam-se, a seguir, as definições de alguns dos principais parâmetros empregados na tecnologia de extração por solventes [72], os quais foram utilizados para a avaliação dos dados obtidos neste trabalho.

a) Coeficiente de Extração ou Coeficiente de Distribuição (D)

Define-se esse parâmetro como a relação da distribuição de um soluto entre a fase orgânica e a fase aquosa no equilíbrio, sendo representado pela expressão 1:

$$D = \frac{\text{concentração analítica total do soluto na fase orgânica}}{\text{concentração analítica total do soluto na fase aquosa}} \qquad (1)$$

Essa expressão, considerada básica no tratamento de dados de extração de um soluto em interesse, guarda uma proximidade acentuada em relação à lei de distribuição de Nernst, de 1891 [72]. De acordo com seu enunciado [56], a uma dada temperatura, o coeficiente de distribuição (K_D) de um soluto (S), expresso pela razão de suas

concentrações entre duas fases essencialmente imiscíveis, assume, no equilíbrio, um valor constante, desde que o soluto exiba o mesmo peso molecular em cada fase, ou seja:

$$K_D = \frac{\text{concentração do solu to na fase orgânica}}{\text{concentração do solu to na fase aquosa}} \qquad (2)$$

sendo, K_D independente da concentração total do soluto (espécie metálica) e da relação volumétrica de fases.

Tal como enunciada, a lei de distribuição de Nernst aplica-se somente aos sistemas de extração onde não ocorrem interações químicas entre as espécies metálicas e a fase orgânica, dependendo unicamente da solubilidade do soluto na fase solvente. Dessa forma, a lei de distribuição de Nernst tem pouco significado na maioria dos sistemas de extração e/ ou separação de metais, embora a definição do coeficiente de extração (D) mantenha uma proximidade para com a mesma [72].

b) Coeficiente de Reextração (D^R)

É o parâmetro correspondente ao recíproco do coeficiente de extração que relaciona a distribuição de um soluto entre a fase aquosa e a fase orgânica, considerando-se a reextração do mesmo. É representado pela expressão 3:

$$D^R = \frac{\text{concentração analíti ca total do soluto na fase aquosa}}{\text{concentração analíti ca total do soluto na fase orgânica}} \qquad (3)$$

c) Porcentagem de Extração (%E)

Corresponde à quantidade total de soluto, expressa em porcentagem, presente na fase orgânica no equilíbrio de extração, em relação à massa inicialmente contida na fase aquosa:

$$\%E = \frac{\text{massa do soluto na fase orgânica}}{\text{massa inicial do soluto na fase aquosa}} \times 100 \qquad (4)$$

Relaciona-se com o coeficiente de distribuição por meio da seguinte expressão:

$$\%E = \frac{100\,D}{D + (V_a / V_o)} \qquad (5)$$

onde:

V_a = volume da fase orgânica

V_o = volume da fase aquosa

d) Porcentagem de Reextração (%R)

É o recíproco da porcentagem de extração, relacionando a quantidade total do soluto (expressa em porcentagem) reextraída para a fase aquosa, considerando-se a massa inicialmente presente na fase orgânica:

$$\%R = \frac{\text{massa do soluto na fase aquosa}}{\text{massa inicial do soluto na fase orgânica}} \times 100 \qquad (6)$$

e) Coeficiente de Separação ou Fator de Separação (α)

O coeficiente de separação corresponde à relação dos coeficientes de distribuição de dois solutos *A* e *B*, representando uma medida da possibilidade de separação entre os mesmos. Nesses termos , o coeficiente de separação é dado pela expressão 7:

$$\alpha_{A/B} = \frac{D_A}{D_B} \qquad (7)$$

onde D_A e D_B correspondem aos coeficientes de distribuição dos solutos *A* e *B*, respectivamente.

COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR/SP IPEN

Classificação dos Extratantes [5, 49, 52, 72]

a) Extratantes Envolvendo Formação de Compostos

a.1) Extratantes Ácidos ou Líquidos Catiônicos

Essa classe de extratantes atua segundo um mecanismo de troca catiônica, por meio da substituição do hidrogênio ácido das moléculas do extratante pelo íon do metal considerado:

$$M^{n+} + \overline{nHA} \rightleftharpoons \overline{MA_n} + nH^+ \qquad [9]$$

Nessa categoria distinguem-se dois grupos: *i*) os derivados orgânicos do ácido fosfórico, destacando-se o ácido di-2-etil-hexilfosfórico (D2EHPA), utilizado na extração e separação das terras raras, e *ii*) os ácidos carboxílicos, englobando aqueles conhecidos industrialmente por ácidos "Versáticos" ($R_1R_2C(CH_3)(COOH)$) e os ácidos naftênicos (ácidos monocarboxílicos alifáticos cíclicos, $R_4(CH)_5(CH_2)_nCOOH$). Exemplificando, tem-se o ácido versático 911, onde $R_1 = R_2 = C_4\text{-}C_5$, utilizado na separação cobre/níquel e os ácidos naftênicos aplicados na extração de íons bivalentes como cobre, zinco, níquel, cobalto, ferro, manganês e magnésio.

a.2) Extratantes Quelantes

Extratantes quelantes contêm grupos complexantes que coordenam o cátion metálico, o que confere um elevado grau de seletividade à reação. Fabricados sob medida, atendem requisitos especiais de seletividade para cada metal. Os extratantes mais utilizados nessa categoria são os LIX, desenvolvidos pela Henkel Corporation (General Mills Inc.) e os KELEX, produzidos pela Sherex (Ashland Chemical Company). Os extratantes LIX são baseados nas propriedades quelantes do grupo α-hidroxioxima, com aplicações na extração de cobre e na separação cobre/níquel; os KELEX, exploram a formação de quelatos

mediante a presença do grupo β-hidroxiquinolina, sendo utilizados na extração de cobre a partir de soluções aquosas ácidas.

b) Extratantes Envolvendo Associação de Íons ou Extratantes Líquidos Aniônicos

Nos processos comerciais de extração por solventes, essa classe de extratantes limita-se às aminas e aos sais quaternários de amônio (haletos). O uso de aminas depende essencialmente da habilidade do íon metálico em formar espécies aniônicas na fase aquosa, as quais são extraidas segundo um processo de troca aniônica do tipo:

$$MAm^{n-} + \overline{n(R_3N^+HA^-)} \rightleftharpoons \overline{(R_3N^+H)_n\, MAm^{n-}} + nA^- \qquad [10]$$

Dentre os extratantes aniônicos disponíveis no mercado, tem-se, como exemplo de aminas primárias, o Primene JMT (1,1,3,3,5,5,7,7,9,9-decametildecilamina) utilizado nas extrações de tório, urânio e terras raras; secundárias, as Amberlites LA-1 e LA-2 (n-lauril trialquilmetilamina), utilizadas na extração de urânio; terciárias, a Alamina 336 (trioctilamina), usada nas extrações de urânio, tungstênio e vanádio, e os sais quaternários de amônio, o Aliquat 336 (cloreto de tri-octilmetilamônio), aplicado na extração de vanádio e de molibdênio, entre outros.

c) Extratantes Envolvendo Solvatação

Essa categoria de extratantes atua pela transferência, por meio de solvatação, de moléculas inorgânicas neutras da fase aquosa para a fase orgânica. A extração é promovida por meio da substituição da camada de hidratação das espécies inorgânicas pelas moléculas do extratante orgânico, formando um complexo preferencialmente solúvel na fase orgânica, segundo o processo:

$$MA(H_2O)_m + \overline{nS} \rightleftharpoons \overline{MA(H_2O)_{m-n}S_n} + nH_2O \qquad [11]$$

Os dois principais grupos dessa classe de extratantes correspondem aos reagentes orgânicos contendo ligações C-O (éteres, ésteres, álcoois e cetonas) e aqueles contendo ligações P-O (alquilfosfatos) ou P-S (tio-alquil fosfatos). A maior diferença entre os dois tipos de extratantes relaciona-se ao papel exercido pela água no que tange à sua participação no processo de extração. Enquanto os extratantes organofosforados altamente polarizados competem com as águas de hidratação, substituindo-as na primeira esfera de coordenação do íon metálico, a água, no caso dos éteres e cetonas, constitui parte necessária do processo de extração, formando, provavelmente, ligações metal-orgânico no complexo a ser extraido por meio de pontes de hidrogênio. Esses extratantes podem, em virtude da solvatação, extrair tanto ácidos como complexos metálicos.

Ainda em consideração aos éteres e cetonas, uma característica marcante dessa determinada classe de extratantes relaciona-se ao elevado grau de hidratação do íon metálico na fase orgânica, tornando pouco provável a existência de espécies solvatadas de composição específica e, dessa forma, contribuindo para dificultar a aplicação de tratamentos teóricos genéricos aos processos de extração envolvidos.

Os extratantes de solvatação mais utilizados atualmente incluem, entre outros, o fosfato de tri-n-butila (TBP), com aplicações nos processos de extração de urânio, separações zircônio/háfnio, nióbio/tântalo e terras raras; o óxido de trioctilfosfina (TOPO), utilizado também no processamento do urânio; o sulfeto de tri-isobutilfosfina (Cyanex 471), aplicado na recuperação seletiva de prata e paládio, e o metilisobutilcetona (MIBK), utilizado nas separações zircônio/háfnio e nióbio/tântalo.

2.7 - Processo MIBK

2.7.1 - Histórico

O processo MIBK teve sua origem no método de extração por solventes para separação zircônio/háfnio desenvolvido por FISCHER e colaboradores em 1947 [27, 28] . Nesse procedimento, uma solução sulfúrica de zircônio e háfnio contendo tiocianato de amônio era contactada com éter dietílico condicionado com ácido tiociânico, promovendo-se a extração preferencial de háfnio para a fase orgânica. Como resultado da intensiva investigação dos métodos de separação zircônio/háfnio realizada pelo Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, esse mesmo processo foi selecionado como o mais indicado para uso comercial [9, 63, 90] . O meio sulfúrico foi substituido pelo clorídrico apesar do primeiro proporcionar maiores coeficientes de separação háfnio/zircônio. Esse fato deve-se a tendência à formação de compostos sulfatados insolúveis de zircônio em solução, o que limitava consideravelmente a concentração do metal no sistema (0,25 M). O meio clorídrico permitiu um incremento de quatro vezes na concentração de zircônio na fase aquosa, refletindo um aumento na capacidade da unidade piloto [90] . Ressalta-se também a substituição do solvente éter dietílico pelo metilisobutilcetona (hexona ou MIBK) devido, principalmente, à sua menor volatilidade e inflamabilidade [9, 63, 90] .

O processo MIBK foi implantado em 1951 na unidade piloto Y-12 pela Union Carbide Corporation em Oak Ridge, proporcionando um detalhamento global do processo, incluindo-se a definição dos equipamentos e dos materiais de construção [9, 90] . Vários tipos de contactores foram utilizados para a separação zircônio/háfnio via sistema MIBK-HSCN-HCl, dentre os quais as colunas spray abertas, colunas spray controladas, colunas pulsadas com pratos perfurados e os misturadores-decantadores. A maior tendência registrada refere-se ao uso de colunas, no sentido de reduzir a exposição das soluções ao ar e minimizar as reações de degradação do ácido tiociânico. Por outro lado, a experiência da unidade piloto Y-12 indicou que o emprego de misturadores-decantadores era vantajoso em relação à presença de produtos de decomposição desse mesmo processo [29, 90] .

Em relação aos materiais de construção dos equipamentos, destacou-se o elevado grau de corrosão do sistema MIBK-HSCN-HCl, superior às próprias soluções clorídricas. Nesse sentido, a experiência da unidade Y-12 recomendou o uso de materiais plásticos como teflon e polipropileno e, nos casos de temperaturas mais elevadas, revestimento em fibra de vidro e emborrachamento, entre outros [9, 90].

2.7.2 - Descrição do Processo MIBK

Basicamente, o processo de separação zircônio/háfnio via sistema MIBK-HSCN-HCl envolve operações de extração de háfnio, lavagem do extrato orgânico e reextração do háfnio, além de contar com um circuito de extração relativo à recuperação do tiocianato de amônio, visando seu reciclo ao processo.

A figura 3 apresenta o diagrama de blocos do processo MIBK abordado neste trabalho, baseado nos estudos realizados por CUNHA et alii [19]. Os autores utilizaram tetracloreto de zircônio ($ZrCl_4$) como matéria-prima, obtido mediante a cloração de óxido de zircônio grau cerâmico. Conforme mostra a figura 3, a dissolução aquosa do $ZrCl_4$ fornece uma solução de cloretos de zirconilo e hafnilo ($(Zr, Hf)OCl_2$) que, juntamente com as soluções de tiocianato de amônio (NH_4SCN) e ácido clorídrico (HCl), constitui a fase aquosa de alimentação da etapa de extração de háfnio. A presença de íons Fe^{3+} nessa solução aquosa é, entretanto, prejudicial ao processo, pois a ação oxidante desse íon metálico atua favoravelmente na degradação do ácido tiociânico (HSCN) presente [36, 47, 62]. Dessa forma, a solução de $(Zr, Hf)OCl_2$ é previamente tratada, para remoção de ferro, antes de sua alimentação à etapa de extração de háfnio. Para isso, a solução de $(Zr, Hf)OCl_2$ é contactada com MIBK puro que promove a extração de ferro para a fase orgânica, conforme o esquema abaixo:

$$FeCl_{3\,(aq)} \overset{MIBK}{\rightleftharpoons} FeCl_{3\,(org)}$$

COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR/SP IPEN

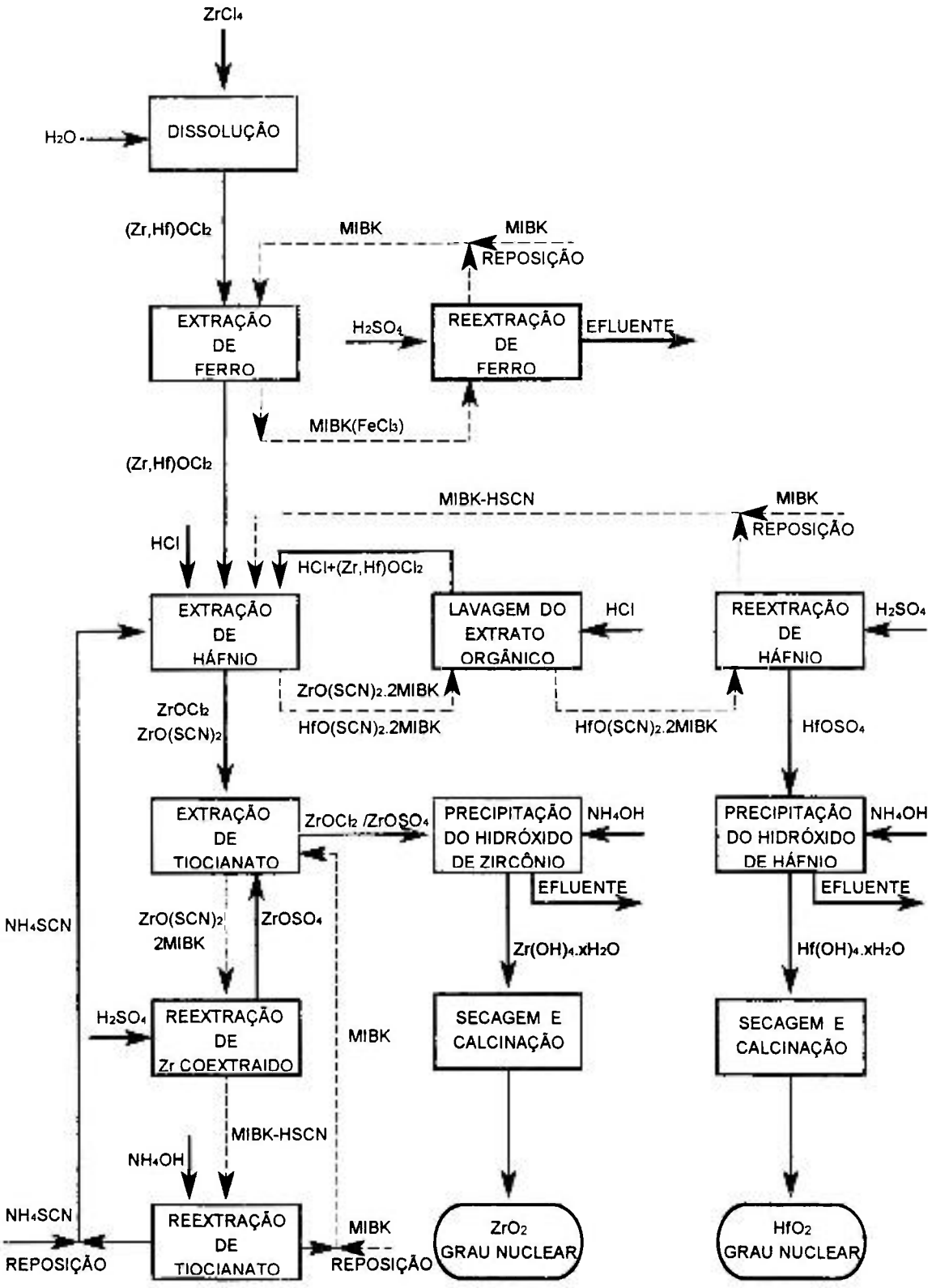


Figura 3 - Diagrama de blocos do Processo MIBK

O refinado obtido contém ferro em concentrações da ordem de μg/mL, o que indica a eficiência da remoção dessa espécie do sistema.

O solvente carregado em ferro (MIBK/$FeCl_3$) é recuperado por meio de contactação com solução diluída de ácido sulfúrico, retornando à etapa de extração de ferro, segundo o esquema abaixo:

$$FeCl_{3\,(org)} \overset{H_2SO_4}{\rightleftharpoons} Fe_2(SO_4)_{3\,(aq)} \,/\, FeCl_{3\,(aq)} + MIBK$$

Como mencionado anteriormente, a fase aquosa de alimentação da etapa de extração de háfnio é composta pelas soluções de cloreto de zirconilo e hafnilo, tiocianato de amônio e ácido clorídrico. Essa fase aquosa é contactada com uma fase orgânica contendo MIBK condicionado com ácido tiociânico (HSCN). Nessa operação ocorre a extração preferencial de háfnio para a fase orgânica sob forma de complexo tiociânico. A reação de extração proposta por VOIT [97] é representada por:

$$HfO^{2+}{}_{(aq)} + 2SCN^-{}_{(aq)} \overset{2MIBK}{\rightleftharpoons} [HfO(SCN)_2.2MIBK]_{(org)} \qquad [12]$$

O condicionamento do solvente MIBK com HSCN tem por objetivo, além de promover o efeito do íon comum (tiocianato) na complexação do háfnio, diminuir a hidrólise dos sais de zircônio e háfnio presentes na fase aquosa de extração. Isto porque, durante o contato com a fase orgânica, a maioria dos íons hidrogênio tende a ser transferida para a fase orgânica sob forma de HSCN [23] . Na etapa seguinte, o extrato orgânico resultante da extração de háfnio passa por uma operação de lavagem por contactação com solução de ácido clorídrico. Nessa fase, o objetivo relaciona-se à remoção do zircônio co-extraído, visando assegurar que o háfnio presente na fase orgânica após esta operação esteja nuclearmente puro (Zr < 2 %). A solução produto de lavagem é reciclada à alimentação da etapa de extração de háfnio, para recuperação do háfnio arrastado nessa operação. O processo envolvido na etapa de lavagem pode ser representado pela equação:

$$2[(Hf,Zr)O(SCN)_2 2MIBK]_{(org)} \overset{2HCl}{\rightleftharpoons} [HfO(SCN)_2 \cdot 2MIBK]_{(org)} + (Zr, Hf)O^{2+}_{(aq)} + + 2Cl^-_{(aq)} + 2H^+ + 2SCN^-_{(aq)} + 2MIBK \quad [13]$$

A seguir, o solvente lavado é submetido ao contato com solução de ácido sulfúrico numa operação de reextração, sendo promovida a transferência do háfnio nuclearmente puro para a fase aquosa sob forma de sulfato de hafnilo ($HfOSO_4$). O solvente recuperado (MIBK-HSCN) retorna ao circuito de extração de háfnio. A reação envolvida nessa etapa pode ser representada por:

$$[HfO(SCN)_2 \cdot 2MIBK]_{(org)} \overset{H_2SO_4}{\rightleftharpoons} HfO^{2+}_{(aq)} + SO_4^{2-}_{(aq)} + 2[MIBK.HSCN]_{(org)} \quad [14]$$

A etapa seguinte do processo corresponde à precipitação do hidróxido de háfnio ($Hf(OH)_4$) a partir da adição de solução de hidróxido de amônio (NH_4OH) à solução de sulfato de hafnilo. O hidróxido de háfnio é filtrado, seco e calcinado, convertendo-se em óxido de háfnio grau nuclear. As reações envolvidas podem ser representadas pelas equações 15 e 16.

$$HfO^{2+} + 2OH^- + 2H_2O \rightleftharpoons Hf(OH)_4\downarrow + H_2O \quad [15]$$

$$Hf(OH)_4 \xrightarrow{800\,^{\circ}C} HfO_2 + 2H_2O \quad [16]$$

O refinado da etapa de extração do háfnio corresponde à solução dos sais de tiocianato e cloreto de zirconilo ($ZrO(SCN)_2$ e $ZrOCl_2$) nuclearmente puro ($Hf < 100\ \mu g/mL$). Essa solução é submetida ao circuito de recuperação do tiocianato de amônio no processo. Na primeira etapa, o refinado é contactado com o solvente MIBK puro visando a extração do tiocianato sob forma de HSCN. O zircônio co-extraido para a fase orgânica é removido numa etapa de reextração seletiva na presença de solução de ácido sulfúrico. A solução produto de reextração, constituida de sulfato de zirconilo ($ZrOSO_4$),

retorna à etapa de extração do tiocianato. As reações envolvidas nessas duas etapas corresponderiam, respectivamente:

$$ZrO^{2+} + 4SCN^- + 2H^+ \overset{4MIBK}{\rightleftharpoons} 2[MIBK.HSCN]_{(org)} + [ZrO(SCN)_2.2MIBK]_{(org)} \quad [17]$$

$$2[MIBK.HSCN] + [ZrO(SCN)_2.2MIBK] \overset{H_2SO_4}{\rightleftharpoons} ZrO^{2+}{}_{(aq)} + SO_4^{2-}{}_{(aq)} + 4[MIBK.HSCN]_{(org)} \quad [18]$$

Na etapa final, a fase orgânica resultante da etapa de reextração do zircônio co-extraído, carregada em tiocianato (MIBK-HSCN), é contactada com solução de hidróxido de amônio, promovendo-se a transferência do tiocianato para a fase aquosa recuperado como tiocianato de amônio:

$$MIBK.HSCN \overset{NH_4OH}{\rightleftharpoons} NH_4^+{}_{(aq)} + SCN^-{}_{(aq)} + H_2O + MIBK \quad [19]$$

A solução de tiocianato de amônio retorna ao circuito de extração de háfnio e o solvente MIBK regenerado é reutilizado na etapa de extração do tiocianato.

O refinado da etapa de extração do tiocianato, enriquecido em zircônio nuclearmente puro nas formas de cloreto e sulfato de zirconilo, é submetido à etapa de precipitação do hidróxido de zircônio, por adição de solução de hidróxido de amônio. O hidróxido de zircônio é filtrado, seco e calcinado, convertendo-se em óxido de zircônio (ZrO_2) grau nuclear. As reações envolvidas nessas etapas podem ser representadas por:

$$ZrO^{2+} + 2OH^- + 2H_2O \rightleftharpoons Zr(OH)_4\downarrow + H_2O \quad [20]$$

$$Zr(OH)_4 \xrightarrow{800\,^{\circ}C} ZrO_2 + 2H_2O \quad [21]$$

A tabela 9 apresenta os dados de processo de algumas unidades de separação zircônio/háfnio via sistema MIBK-HSCN-HCl. Na primeira coluna constam os dados propostos por CUNHA et alii, os quais foram considerados na condução das operações realizadas neste trabalho.

Tabela 9 - Dados de processo de separação zircônio/háfnio via sistema MIBK

UNIDADE		CTA (BRASIL)[19]	UNION CARBIDE Y-12 (EUA)[68, 69, 90]	WAH CHANG ALBANY CO. (EUA)[74, 95]	MAGNESIUM ELEKTRON CO. (INGLATERRA)[41, 74]	PRODUÇÃO INDUSTRIAL JAPONESA[62]
MATÉRIA-PRIMA		$ZrCl_4$ Hf = 1,67 %	$ZrCl_4$ Hf = 1,5 - 2,0 %	$ZrCl_4$ Hf = 2,0-3,0 %	$ZrCl_4$	$ZrCl_4$ Hf ~ 2,5 %
		EXTR. Fe	REXTR.Fe			
REMOÇÃO DE FERRO DA SOLUÇÃO DE $ZrOCl_2$	FA	$ZrOCl_2$	H_2SO_4 0,37N			
	FO	MIBK	MIBK/$FeCl_3$			
	FO/FA	1	1/2			
	nº estágios	4 (M-D)	4 (M-D)			
EXTRAÇÃO Hf	[$ZrOCl_2$] (g/l ZrO_2)	50	160	162 - 169	135	123
	[NH_4SCN] (M)	2,3 - 2,5	2,8	2,7 - 2,9	1,0	1,2 - 1,3
	[HCl] (M)	3,0	1,0	1,0 -1,1	1,0	—
	$[HSCN]_{org}$ (M)	3,0	2,8	2,4 - 2,6	2,7	2,0
	FO/FA	3	2,3	2	2,5	2
	nº de estágios	12 (M-D)	3 (COL.)	4 (COL.)	9 (M-D)	15-17 (M-D)
	α	3,8 - 6,2	4 - 5	—	—	—
LAVAGEM DO EXTRATO	FA	HCl 6,0 N	HCl 3,5 N	HCl 3,6 - 3,9 N	HCl diluído	HCl 4,0 N
	FO/FA	10	7	7	10	1/5
	nº de estágios	7 (M-D)	2 (COL.)	3 (COL.)	3 (M-D)	15 (M-D)
	α	5,5 - 7,0	4 -5	—	—	—
REEXTRAÇÃO Hf	FA	H_2SO_4 5,0 M	H_2SO_4 2,5 M	H_2SO_4 2,5 M	H_2SO_4 5,0 M	H_2SO_4 3,0 M
	FO/FA	10	3,5	2,5	—	1/4
	nº de estágios	4 (M-D)	1 (COL.)	1 (COL.)	2 (M-D)	6 (M-D)

Tabela 9- Dados de processo de separação zircônio/háfnio via sistema MIBK

UNIDADE		CTA (BRASIL)[19]	UNION CARBIDE Y-12 (EUA)[68, 69, 90]	WAH CHANG ALBANY CO. (EUA)[74, 95]	MAGNESIUM ELEKTRON CO. (INGLATERRA)[41, 74]	PRODUÇÃO INDUSTRIAL JAPONESA[62]
EXTRAÇÃO HSCN	FA	Ref.Ext.Hf/Ref.Reext.Zr	Ref. Extração Hf	Ref. Extração Hf	Ref. Extração Hf	
	FO	MIBK	MIBK	MIBK	MIBK	
	FO/FA	2,3	3	0,6	—	
	nº de estágios	2 (M-D)	1 (COL.)	1 (COL.)	2 (M-D)	
REEXTRAÇÃO Zr CO-EXTRAÍDO	FA	H_2SO_4 5,0 M				
	FO	$ZrO(SCN)_2$.2MIBK	— — —	— — —	— — —	— — —
	FO/FA	25				
	nº de estágios	1 (M-D)				
RECUPERAÇÃO NH_4SCN	FA	NH_4OH 10,4 M	NH_4OH	NH_4OH 7,3 M	NH_4OH	
	FO	MIBK-HSCN	MIBK-HSCN	MIBK-HSCN	MIBK-HSCN	
	FO/FA	13,5	—	—	—	
	nº de estágios	1 (M-D)	REATOR	REATOR(resfriado)	1 (M-D)	

M-D = misturador-decantador

COL. = coluna

2.7.3 - Considerações a Respeito do Sistema de Extração MIBK-HSCN-HCl

O sistema MIBK-HSCN-HCl insere-se na relação de sistemas de difícil elaboração de modelos de comportamento para a descrição do processo de extração, mostrando-se extremamente marcado por desvios em relação à lei de distribuição de Nernst [29]. Além da complexidade inerente aos sistemas de extração por solvatação, esse sistema exibe, particularmente, uma instabilidade química bastante pronunciada, seja pelo comportamento dos íons metálicos envolvidos (zircônio e háfnio), como pela decomposição do ácido tiociânico presente.

Com relação aos sistemas de extração por solvatação, alguns autores consideram impraticável a proposição de equações gerais que traduzam a extração dos metais nesses sistemas. Poucas espécies presentes no meio de extração são facilmente definidas; além disso, tais sistemas contam com reduzida similaridade entre si. Devido a sua complexidade, são inviabilizados os tratamentos teóricos aos mesmos e, consequentemente, a maioria dos dados disponíveis são provenientes de trabalhos experimentais [72].

Considerando a química dos íons envolvidos, o sistema de extração MIBK-HSCN-HCl caracteriza-se por pequenas diferenças no comportamento dos compostos de zircônio e háfnio presentes em solução, ressaltando, como mencionado no item 2.4, a suscetibilidade dessas espécies frente às condições experimentais impostas [10, 23]. A extração dos tiocianatos de zircônio e háfnio pelo solvente MIBK-HSCN assume um caráter complexo em consequência da dificuldade de identificação dos vários equilíbrios simultâneos que ocorrem no meio de extração. Essa característica é acentuada pelas condições adotadas industrialmente, como elevadas concentrações de zircônio e de tiocianato e alta acidez [72, 79, 97].

A instabilidade do ácido tiociânico presente, traduzida por sua decomposição e consequente formação de compostos indesejáveis, pode ser considerada como um aspecto adicional à complexidade envolvida no meio de extração. Maiores considerações a respeito da decomposição dessa espécie são apresentadas no item 2.7.4.

Seguem-se abaixo algumas considerações a respeito do sistema MIBK-HSCN-HCl, incluindo o comportamento de distribuição das espécies de zircônio e háfnio presentes.

O coeficiente de distribuição do ácido tiociânico (HSCN) entre MIBK e água aumenta consideravelmente pela adição de NH_4SCN, sendo que o efeito do íon comum (SCN^-) evidencia que o ácido tiociânico não é completamente dissociado na fase aquosa [1, 30, 67]. Para MORGAN et alii [55] e TRIBALAT e CALDERÓ [91], a presença de ácido tiociânico não dissociado na fase aquosa é observada quando a acidez total assume valores superiores a 0,5 M. TRIBALAT e SCHRIVER [92, 93] observaram que, em meio aquoso ligeiramente ácido, ocorre a formação de dímeros de tiocianato cuja presença não pode ser negligenciada quando a concentração de tiocianato for superior a 0,1 M. A constante (K) do equilíbrio da reação:

$$2SCN^- \rightleftharpoons (S_2C_2N_2)^{2-} \qquad [22]$$

assume valores crescentes a medida em que se eleva a força iônica (I) do meio (por exemplo, K = 0,7 para I = 1,5; K = 1,5 para I = 3 e K = 2,2 para I = 4,5).

Em relação à extração do ácido tiociânico pelo MIBK, SCHRIVER [80] relata que para concentrações aquosas de tiocianato menores que 0,1 M e valores de acidez entre 0,1 e 0,5 M, o ácido tiociânico é extraído pelo solvente MIBK segundo uma constante de distribuição aparente dada por:

$$K = \frac{[HSCN]_{org}}{[H^+]_{aq}[SCN^-]_{aq}} \qquad (8)$$

Por exemplo, K = 23,5 para I = 3. Segundo ADAM [1], o aumento da temperatura ou a adição de sais de sulfato, como $(NH_4)_2SO_4$, atuam desfavoravelmente nesse processo, causando um decréscimo no coeficiente de distribuição do ácido tiociânico.

Para explicar o comportamento de extração do ácido tiociânico em MIBK, JURRIAANSE e KEMP [43] consideraram que essa espécie é solvatada na fase orgânica, originando um complexo, cuja forma corresponde a HSCN.2MIBK.

Considerando a interação entre os complexos extraíveis de zircônio e háfnio e a fase orgânica MIBK-HSCN, tanto VOIT [97] como FISCHER et alii [29] assumem que somente a parcela do solvente livre participa efetivamente da reação de extração. Consequentemente, tais pesquisadores alertam para o fato de que altas concentrações de ácido tiociânico no sistema conduzem a um decréscimo considerável na quantidade de MIBK livre, disponível à extração dos complexos metálicos.

Segundo FISCHER et alii [29], o aumento da acidez na fase aquosa constitui outro fator depreciativo ao processo de extração. Nesse caso, o excesso de íons hidrogênio atua favoravelmente à supressão da dissociação do ácido tiociânico, resultando num deslocamento da distribuição dessa espécie em favor do solvente MIBK.

Quanto às espécies extraíveis de zircônio e háfnio, bem como suas diferenças de comportamento no sistema, esses mesmos pesquisadores consideram que na fase aquosa deve-se assumir a existência de numerosos complexos desses metais com íons tiocianato, grupos hidroxila e água [29]. A presença de complexos de Zr e Hf (IV) com tiocianato na relação 1:1 é citada por TRIBALAT e SCHRIVER [92, 93], sendo que as constantes de formação dessas espécies a uma força iônica 3,5 valem 11,5 ± 1 para o complexo de zircônio e 12,8 para o de háfnio.

De acordo com FISCHER et alii [29], somente as espécies neutras com elevada concentração de tiocianato, como o tetratiocianato de zircônio ($Zr(SCN)_4$), podem ser extraídas. Para uma dada concentração orgânica de ácido tiociânico, um acréscimo na concentração de zircônio pode conduzir a um incremento na proporção de complexos não extraíveis. Isto explicaria a observação de que a medida em que se eleva a concentração de zircônio na fase aquosa, sua concentração na fase orgânica passa por um máximo e então decresce. A extração preferencial de háfnio seria explicada pela maior estabilidade de suas espécies extraíveis, em comparação às correspondentes de zircônio, ou tais espécies exibiriam individualmente maiores coeficientes de distribuição [29].

Para VOIT [97], a diferença de comportamento entre as espécies de zircônio e háfnio deve-se as constantes de formação de seus tiocianatos, produtos de hidrólise e complexos solvatados, sendo a constante de formação do complexo tiociânico de háfnio maior à correspondente ao complexo de zircônio. A extração dos metais seria favorecida pela diminuição do valor de determinados parâmetros, como acidez livre, concentração de ácido tiociânico na fase orgânica, temperatura e relação Hf/(Zr + Hf).

O modelo proposto por VOIT [97] para descrever o mecanismo de extração dos tiocianatos de zirconilo e hafnilo no sistema MIBK-HSCN-HCl é dado pela equação 23:

$$ZrO^{2+}_{aq} + 2SCN^{-}_{aq} \overset{2MIBK}{\rightleftharpoons} [ZrO(SCN)_2.2MIBK]_{org} \qquad [23]$$

onde, a constante de equilíbrio, que descreve a interação das várias espécies reagentes, é dada pela expressão 9:

$$K = \frac{[ZrO(SCN)_2.2MIBK]_{org}}{[ZrO^{2+}]_{aq}.[SCN^{-}]^2_{aq}.[MIBK]^2_{l}} \qquad (9)$$

onde, $[MIBK]_l$ = concentração de MIBK livre

Como limitação do modelo de extração apresentado, VOIT reconhece que o mesmo falha ao descrever o comportamento do sistema em relação a baixos valores de concentração de metais e de acidez. Tais condições favoreceriam processos de hidrólise, cujos efeitos não estariam computados no modelo proposto.

O fator de separação háfnio/zircônio ($\alpha_{Hf/Zr}$) seria maximizado em condições desfavoráveis à hidrólise, como altos valores de acidez, elevadas concentrações dos metais e baixas temperaturas [97].

Segundo relata SCHRIVER [79], zircônio e háfnio hidrolisam-se em soluções aquosas, mesmo que essas estejam acidificadas. A polimerização das espécies não deve ser desprezada a partir de uma concentração do íon metálico de 0,002 M em meio ácido de

3,5 M. A pesquisadora propõe o seguinte modelo de extração para as espécies de zircônio e háfnio:

$$[M(OH)]^{3+}_{(aq)} + 4SCN^-_{(aq)} + H^+_{(aq)} \rightleftharpoons M(SCN)_{4\,(org)} + H_2O \quad [24]$$

sendo, o coeficiente de distribuição dado por:

$$D_M = K_M [SCN^-]^4 . [H^+] \quad (10)$$

onde M = Zr ou Hf e K_M = constante de extração dos tetratiocianatos metálicos

SCHRIVER [79] considera que a utilização de concentrações de metais elevadas, como nas condições experimentais adotadas industrialmente, implica numa forte polimerização dos íons na fase aquosa. Nessas condições, coeficiente de distribuição aparente (D_M') do zircônio (e do háfnio) corresponde a :

$$D_M' = \frac{[Zr(SCN)_4]_{org}}{[Zr(OH)^{3+}]_{aq} + [ZrO(HSCN)^{2+}]_{aq} + (polímero)} \quad (11)$$

onde, D_M' assume valores inferiores ao coeficiente de distribuição verdadeiro, ou seja, àquele obtido em condições onde a polimerização é evitada.

2.7.4 - Considerações a Respeito da Degradação do Ácido Tiociânico

O ácido tiociânico (HSCN), massa molar 59,09 g/mol, é um líquido incolor completamente miscível em água, de elevada volatilidade e baixo ponto de fusão (5°C). O composto apresenta-se como um gás incolor ou sólido branco, dependendo do grau de polimerização, e comporta-se como uma mistura tautômera de HSCN e HNCS (ácido isotiociânico) [13, 60]. Apesar de se observar na literatura algumas discordâncias quanto à força exata do ácido tiociânico, o mesmo é geralmente aceito como um ácido forte [43]. Exibindo instabilidade química pronunciada, o ácido tiociânico pode ser conservado somente a baixas temperaturas ou em soluções aquosas diluídas (< 0,85 M) [60]. Manifestando-se por meio da mudança gradual da coloração das soluções (incolor para amarela), sua decomposição provoca o despreendimento de ácido sulfídrico e, em soluções de acidez elevada e mais concentradas em tiocianato, de ácido cianídrico. Acompanhando a formação desses gases tóxicos, tem-se o aparecimento de precipitados de cor amarelo alaranjado (polímeros orgânicos insolúveis) cuja coloração e quantidade são intensificados em função também da concentração de tiocianato e da acidez das soluções [31, 36, 60, 96]. A figura 4 mostra os produtos de degradação do ácido tiociânico nas soluções do circuito de separação zircônio/háfnio em experimentos realizados neste trabalho.

As reações de degradação do ácido tiociânico podem ser explicadas segundo processos de polimerização decorrentes de um lento rearranjo molecular do composto, gerando, entre outros produtos, compostos cíclicos pouco solúveis como os ácidos isoditiociânico e isopertiociânico [36].

Dentre as principais causas da decomposição do ácido tiociânico, sua concentração exerce um efeito marcante, sugerindo que colisões intermoleculares podem estar envolvidas no processo. Além da acidez do meio, outros fatores que aceleram tais reações são a temperatura e a presença de metais e oxidantes (principalmente o ferro) que atuam como catalisadores [36, 48, 62]. Íons Fe^{3+} adicionados às soluções ácidas de tiocianato conferem uma forte coloração vermelha típica da série de complexos $[Fe(SCN)_n]^{3-n}$, onde n = 1, ... 6. Essas soluções sofrem imediatamente um processo de auto-redução, sendo o íon Fe^{3+} reduzido a Fe^{2+} e o íon SCN^- oxidado, resultando na formação de espécies como ácido cianídrico, ácido ciânico e íons sulfato [6, 7].

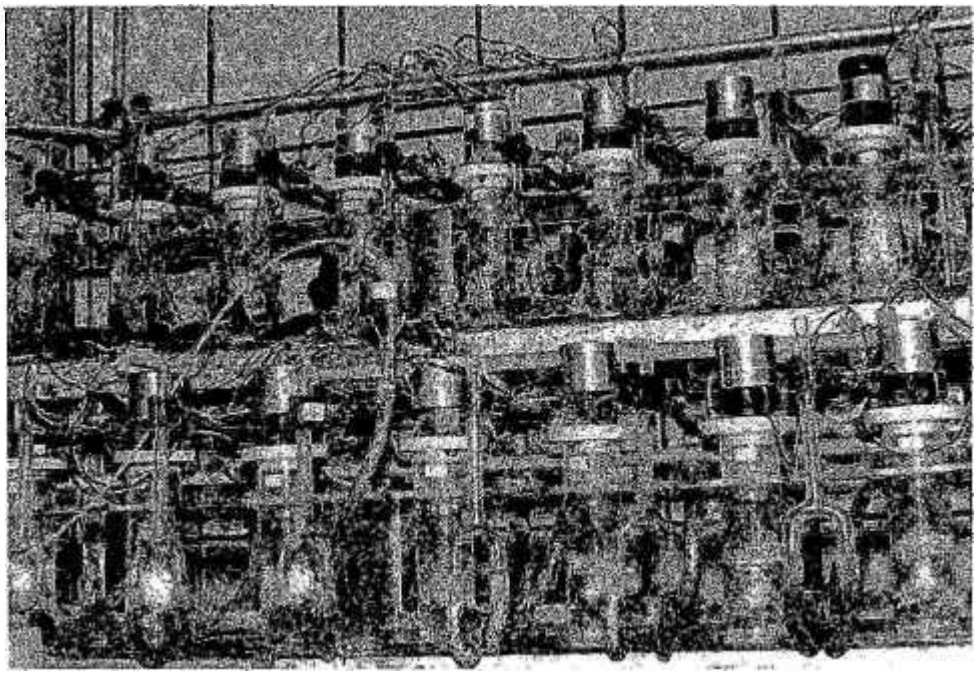


Figura 4 - Produtos de degradação do ácido tiociânico nas soluções orgânicas e aquosas componentes do circuito de separação zircônio/háfnio estudado neste trabalho

A complexidade do processo de decomposição do ácido tiociânico dificulta o estabelecimento de uma estequiometria bem definida dos compostos formados. São relacionados a seguir, os principais produtos de degradação citados na literatura [13,36,60,96].

— Ácido isoditiociânico ($H_2C_2N_2S_2$), provável produto da polimerização do ácido tiociânico.

— Pseudotiocianogênio (HOSCN), provável produto da oxidação do ácido isoditiociânico.

— Ácido isopertiociânico ($H_2C_2N_2S_3$), provavelmente, é formado juntamente com o ácido cianídrico a partir da polimerização do ácido tiociânico segundo a equação:

$$3HSCN \rightleftharpoons H_2C_2N_2S_3 + HCN \qquad [25]$$

Quando presente na fase orgânica MIBK-HSCN, a dissolução do ácido isopertiociânico pode ser obtida mediante a adição de álcool amílico ou, se tratado separadamente, por adição de solução de hidróxido de sódio 0,5 M. Pouco solúvel em soluções clorídricas de concentração entre 1 e 4 M, é contudo, solúvel em água e etanol. Seu ponto de fusão é de 202-203°C, fundindo com decomposição.

— Ácido sulfídrico (sulfeto de hidrogênio - H_2S), gás tóxico de odor bastante ofensivo, sua percepção evidencia o andamento do processo de decomposição do ácido tiociânico. Soluções aquosas do composto são instáveis; o oxigênio absorvido causa a formação de enxofre elementar, acompanhada por uma rápida turbidez das soluções.

— Ácido cianídrico (cianeto de hidrogênio - HCN), com ponto de fusão de -14°C e ponto de ebulição de 26°C, esse ácido caracteriza-se pelo seu odor "doce" e toxidade extremamente elevada. Em solução aquosa comporta-se como ácido fraco, sendo lentamente hidrolisado formando amônia e ácido fórmico.

COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR/SP IPEN

— Ácido ciânico (HOCN), mistura de HOCN e HNCO, com predominância do último, o ácido isociânico. Apresentando ponto de fusão de -86°C e ponto de ebulição de 23,5°C, esse composto caracteriza-se por seu odor acre, de efeito lacrimejante. Soluções aquosas do ácido ciânico hidrolisam-se rapidamente, e em presença de HCl ou HNO_3, tem-se a formação de gás carbônico e íons amônio.

Com base no fato de que as reações de degradação do ácido tiociânico são aceleradas pelos fatores mencionados anteriormente (como concentração de tiocianato, acidez e presença de oxidantes), a utilização desse reagente no sistema MIBK-HSCN-HCl deve ser regida por condições em que esses efeitos são minimizados, sem comprometer a eficiência da separação zircônio/háfnio. Segundo FISCHER .et alii [29] , a presença de produtos de degradação do ácido tiociânico não constitui problema desde que a concentração dessa espécie não seja apreciavelmente superior a 2,6 M, no solvente MIBK, e a 1,4 M na fase aquosa. Como atestam os experimentos realizados por VÁSQUEZ et alii [96] , a partir da preparação das soluções tiociânicas (aquosas ou orgânicas) desencadeia-se um processo de consumo de tiocianato do meio, que é influenciado acentuadamente pelos valores iniciais de concentração de tiocianato e acidez adotados.

Com a finalidade de minimizar a decomposição do ácido tiociânico, alguns trabalhos recomendam o uso de estabilizadores, tais como o ácido tioglicólico, acetato de butila e metiletilcetona. Não se observam, entretanto, processos que façam uso desses aditivos em escala comercial. Comumente, a medida adotada corresponde à remoção dos produtos de degradação dos contactores, com posterior tratamento dos resíduos [41, 48] . As soluções de processo podem ainda ser tratadas em colunas de carvão ativado e eluídas com solução de hidróxido de sódio 0,5 M. Apesar de mostrar-se eficiente na remoção dos produtos de degradação, o carvão não previne futuras reações de decomposição [36] .

3 - MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 - Matéria-Prima e Reagentes

3.1.1 - Tetracloreto de Zircônio

O material de partida utilizado na execução deste trabalho consistiu de tetracloreto de zircônio procedente da empresa Western Zirconium, Estados Unidos. Após dissolução aquosa a temperatura ambiente, esse material forneceu uma solução de cloreto de zirconilo cuja composição é apresentada na tabela 10.

Tabela 10 - Composição da solução de $ZrOCl_2$ proveniente da dissolução do $ZrCl_4$

Elemento	Concentração (g/L)
Zr	130,0
Hf	2,0
Fe	0,3

3.1.2- Metilisobutilcetona (MIBK)

O solvente metilisobutilcetona (isopropilacetona ou 4-metil-2-pentanona ou hexona), conhecido por MIBK, fórmula $CH_3COCH_2CH(CH_3)_2$, exibe um elevado poder de solvência devido à sua polaridade [70].

Exceto no estudo descrito no item 3.4.2.5, onde utilizou-se o solvente MIBK grau técnico distribuido pela Casa Americana Artigos para Laboratório Ltda. (CAAL), nos demais experimentos fez-se uso do solvente de grau analítico procedente da empresa Rhodia S.A.. A tabela 11 apresenta algumas de suas propriedades físicas [70].

O MIBK apresenta-se como um líquido incolor, exibindo odor característico das baixas cetonas. É considerado pouco tóxico, porém em altas concentrações é narcótico e em contato prolongado com a pele causa dermatite. Irritante para a vista e mucosas, a concentração máxima permitida no ar equivale a 100 μg/g. É inflamável, formando mistura explosiva com o ar. Por não ser corrosivo, o MIBK puro pode ser armazenado em reservatórios de aço carbono [15, 53, 70].

3.1.3 - Tiocianato de Amônio

Utilizou-se tiocianato de amônio (NH_4SCN) de grau analítico marca REAGEN nos estudos de extração em regime de contactação única e contracorrente descontínua. Nas operações em regime contínuo, o reagente foi de grau técnico, de procedência alemã, comercializado pela CAAL.

3.1.4 - Demais Reagentes

Os demais reagentes utilizados nesse trabalho, como ácido clorídrico (HCl), ácido sulfúrico (H_2SO_4), hidróxido de amônio (NH_4OH), hidróxido de sódio (NaOH) — todos MERCK — , além de oxalato de potássio ($K_2C_2O_4$), de procedência nacional comercializado pela CAAL, e sulfato de cério amoniacal ($Ce(NH_4)_4(SO_4)_4$) marca RIEDEL, foram todos de grau analítico.

Tabela 11 - Algumas propriedades fisicas do solvente MIBK [70]

Massa molar (g/mol)	100,16
Densidade a 20°C (kg/L)	0,800
Ponto de ebulição a 760 mm Hg (°C)	115,9
Pressão de vapor a 20°C (mm Hg)	16
Ponto de fulgor	
- vaso aberto (°C)	24
- vaso fechado (°C)	16
Solubilidade a 20°C	
- MIBK em água (% massa)	1,9
- água em MIBK (% massa)	1,6
Temperatura de auto-ignição (°C)	459

3.2 - Equipamentos e Acessórios

3.2.1 - Estudos de Extração nos Regimes de Contactação Única e Contracorrente Descontínua

Foram utilizados funis de separação de vidro tipo SQUIBB (formato pera), de capacidade de 60 mL, para o contato entre as fases orgânica e aquosa constituintes de cada sistema considerado. A contactação foi promovida mediante a utilização de agitadores orbitais Kahn-Kline marca FANEM, modelo 255-B, de rotação variável de 70 a 210 rpm, com sistema de desligamento por relógio, como fonte de agitação mecânica uniforme.

3.2.2 - Estudos de Extração em Regime de Contactação Contracorrente Contínua

A bateria de misturadores-decantadores de vidro (células de extração) utilizada nos experimentos realizados neste trabalho, em regime de contracorrente contínua, foi desenvolvida no Centro Técnico Aeroespacial (CTA). Descrevem-se, a seguir, as principais características do sistema de operação utilizado [19].

O corpo de cada célula era constituido de dois cilindros concêntricos, sendo o interno correspondente à câmara de mistura (capacidade aproximada de 13 mL) e o externo à câmara de decantação (capacidade aproximada de 70 mL). As fases aquosa e orgânica eram alimentadas pelo fundo do compartimento central (câmara de mistura), transbordando para o decantador externo de onde fluiam separadamente em função das diferenças de densidade. A altura da interface era mantida por meio de uma peça de vidro em forma de "Y" invertido.

O sistema de agitação constituia-se, basicamente, do motor, da tampa da célula e do agitador propriamente dito. Foram utilizados motores de corrente contínua para 13,2 V nominais, marca MATSUSHITA ELECTRIC IND. CO. LTD., modelo MMT 8RF 2A/2200R. A tampa da célula era confeccionada em teflon, e usada diretamente como mancal do agitador, devido seu baixo coeficiente de atrito. O agitador era constituido de uma haste de vidro com um sistema de encaixe acoplado a uma turbina de teflon. Esse

sistema, por sua vez, era acoplado ao eixo do motor por um pequeno tubo de borracha latex, tornando a substituição do agitador, quando necessária, imediata e muito rápida. A montagem do motor na peça de teflon foi feita por meio de uma cantoneira de latão ou aço inoxidável. Para a alimentação dos agitadores utilizou-se um variador de velocidade eletrônico tiristorizado de potência 65 W e tensão de 20 V, marca DIACTI, modelo 510S65.

Cada conjunto de quatro células era acondicionado num suporte de acrílico para a montagem do sistema desejado.

A alimentação das soluções aquosas e orgânicas às células foi realizada por gravidade ou por bombas peristálticas dosadoras. Quando alimentadas por gravidade, utilizaram-se frascos Mariotte de capacidade de 2000 mL, acoplados a torneiras de vidro para o fluxo das soluções.

Em relação à alimentação por bombas peristálticas, destaca-se o uso, para as soluções orgânicas, de uma bomba peristáltica dosadora de precisão com motor magnético DC de 1/15 HP, marca MASTERFLEX, modelo J-7013-20, com velocidade regulável para vazões de 0,06 a 36 mL/min, acompanhada dos seguintes componentes:

i) - cabeçote de policarbonato,

ii)- controlador de velocidade e

iii)- mangueira de Norprene de 0,8 mm de diâmetro interno

Por outro lado, para a alimentação de soluções aquosas, utilizou-se uma bomba peristáltica marca MICRONAL, modelo B-332-II, com carrossel para seis canais independentes, fluxo variável de 0,024 a 5,09 mL/min, motor síncrono com velocidade constante, 65 W, 117 V, 60 Hz. Mangueiras de precisão de Tygon, marca TECHNICON, com diâmetro interno variando entre 0,25 a 2,79 mm, foram utilizadas para o bombeamento das soluções. Ainda nesse sistema, utilizaram-se tubos de polietileno flexíveis POLY-FLO, com diâmetros externos de 1/8" e 3/16", procedentes da Metalúrgica Detroit S.A., para transportar as soluções aquosas bombeadas, das mangueiras, às células do sistema de misturadores-decantadores. As junções mangueiras de Tygon/tubos de polietileno foram realizadas por meio de adaptadores de polipropileno ("nipples"), marca ISMATEC.

3.2.3 - Análise de Tiocianato nas Fases Aquosas e Orgânicas

Destaca-se, nesse caso, a utilização de uma microbureta de BANG, "classe A", capacidade de 10 mL, faixa azul, marca VIDROLABOR.

3.2.4 - Equipamentos de Uso Comum

Além dos recursos mencionados anteriormente, utilizaram-se, na execução de todos os experimentos realizados, equipamentos como agitadores mecânico e magnético, balanças analítica e semi-analítica, bomba a vácuo, cronômetro de adição, estufa, mufla e pHmetro.

3.3 - Metodologia de Extração

Todos os experimentos realizados neste trabalho, os quais envolveram a técnica de extração por solventes, foram conduzidos segundo regimes em batelada, a saber, contactação única e contracorrente descontínua e em regime contínuo, especificamente, contracorrente contínua.

Em linhas gerais, nos regimes de extração por batelada, o soluto de interesse é extraído de uma fase por contato, sob agitação, com uma segunda imiscível, até atingir-se o equilíbrio de distribuição do soluto. As fases são então decantadas e aquela contendo o constituinte desejado é removida [44].

Nas extrações em regime contínuo, as fases aquosa e orgânica são continuamente alimentadas, fluindo em contracorrente ao longo de um sistema multiestágios onde são contactadas, equilibradas e separadas [44, 66].

Apresentam-se, a seguir, algumas considerações a respeito de cada regime utilizado, adotando-se, a título de ilustração, a condição de contactação entre uma solução

COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR/SP IPEN

aquosa, contendo um soluto de interesse, e um solvente orgânico imiscível de densidade menor que 1 mg/ml.

3.3.1 - Regime de Contactação Única

Considerando-se um arranjo típico, as fases aquosa e orgânica são dispostas num funil de separação, o qual é agitado vigorosamente assegurando um íntimo contato entre as fases e o equilíbrio do sistema. Posteriormente, as fases são decantadas e separadas. A figura 5 mostra, esquematicamente, o sistema antes e depois do equilíbrio.

O regime de contactação única é comumente utilizado na determinação de parâmetros básicos da tecnologia de extração por solventes, podendo ser indicado na condução de sistemas de extração, onde uma elevada porcentagem do soluto é transferida para a fase extratante num único estágio de equilíbrio [44].

3.3.2 - Regime de Contactação em Contracorrente Descontínua

A principal característica do regime de contracorrente descontínua (ou pseudo-contracorrente) é o de simular, em condições ótimas de operação, um processo de extração em contracorrente contínua. Essa simulação pode ser conduzida mediante a utilização de funis de separação dispostos em série, de modo que cada funil represente um estágio de extração do sistema considerado. Nesse procedimento, a contactação em contracorrente, isto é, o escoamento em sentidos opostos entre as fases aquosa e orgânica, é obtida por transferência das soluções de um funil para outro.

Diferentemente das limitações impostas pelo arranjo experimental envolvido numa operação de extração em contracorrente contínua (eficiência dos equipamentos, principalmente), o regime de contracorrente descontínua reune condições ideais de operação. Exemplos seriam a relação volumétrica FO/FA plenamente definida pelo controle exato dos volumes das soluções, além do tempo de agitação controlado e separação/decantação ideais.

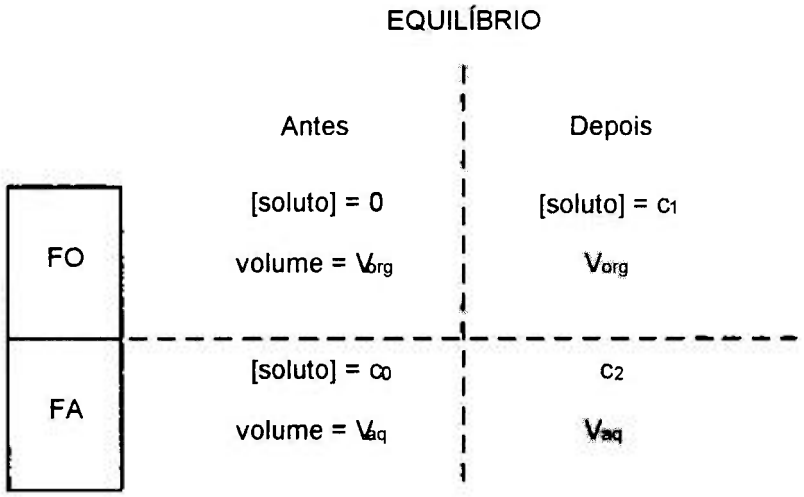


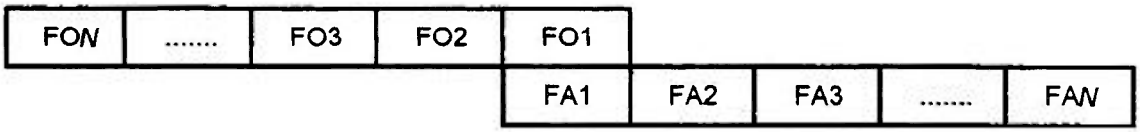
Figura 5 - Concentrações do soluto e volumes das fases antes e depois do equilíbrio segundo o regime de contactação única [66]

A viabilidade de condução da extração segundo uma total eficiência do processo permite a obtenção de importantes informações, como a qualidade de separação das fases (observações quanto à formação de emulsão ou terceira fase durante o processo) e a determinação do número de estágios teóricos de extração. Tais considerações são de grande valor para projeto e operação do sistema em regime de contracorrente contínua, contribuindo para a definição do grau de eficiência do mesmo.

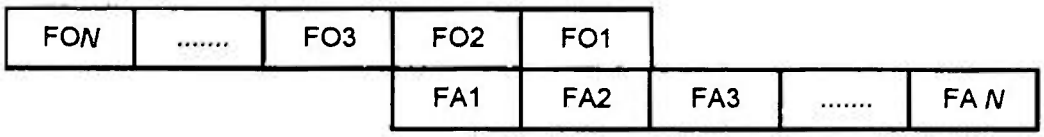
Numa operação de extração conduzida em regime de contracorrente descontínua, múltiplos contatos ocorrem entre pares de fases. O equilíbrio de distribuição inicial do soluto ocorre somente entre um par de fases, mas a sucessão de operações de transferência dá origem a novos pares, sendo todos equilibrados simultaneamente em operações posteriores [66].

Com a finalidade de elucidar o processo de extração segundo esse regime de contactação, apresentam-se, a seguir, considerações esquematizando o procedimento adotado neste trabalho.

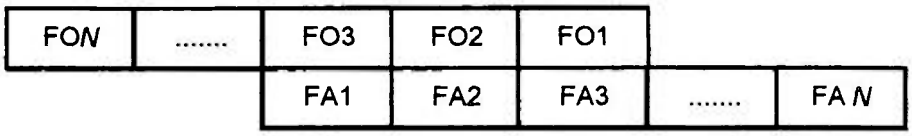
Considere-se uma série de *n* recipientes, contendo inicialmente fases orgânicas puras (FO1, FO2, FO3, ..., FO*N*) e uma segunda série contendo fases aquosas (FA1, FA2, FA3, ..., FA*N*). A fase aquosa FA1 é equilibrada com FO1, como mostrado esquematicamente [44] por:



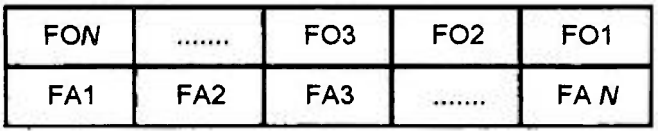
A fase inferior (FA1) é transferida para a esquerda, sendo que o arranjo experimental após essa primeira transferência corresponderá a:



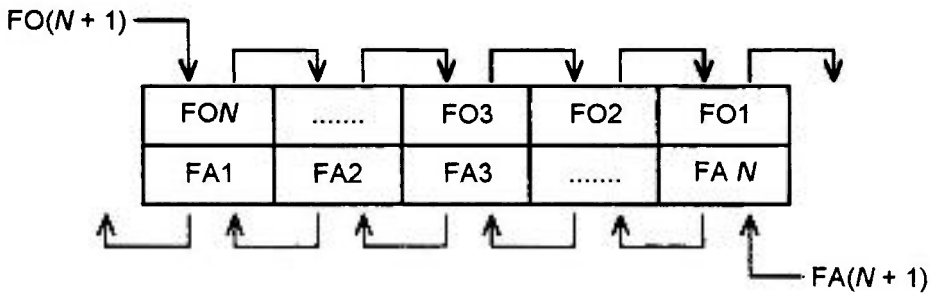
O soluto nos pares de fases FO2/FA1 e FO1/FA2 é então reequilibrado. Após essa operação, as fases inferiores (FAs) são novamente transferidas para a esquerda, dando:



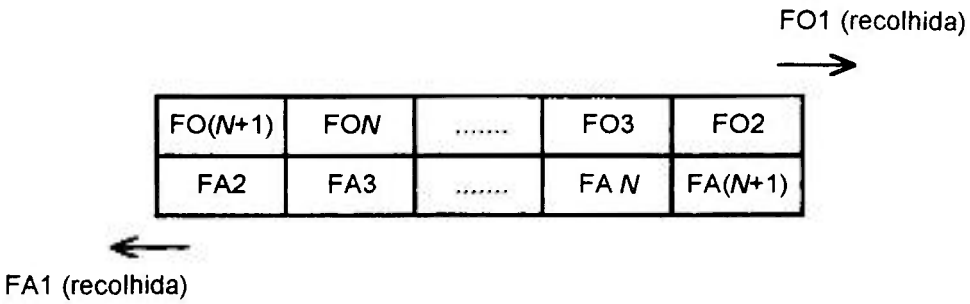
Continuando o processo de transferência, atinge-se o número de estágios *n* segundo o arranjo:



Após o equilíbrio do sistema, a continuidade de alimentação de novas fases aquosa e orgânica implicará agora na transferência simultânea das fases já presentes e consequente recolhimento daquelas já equilibradas:

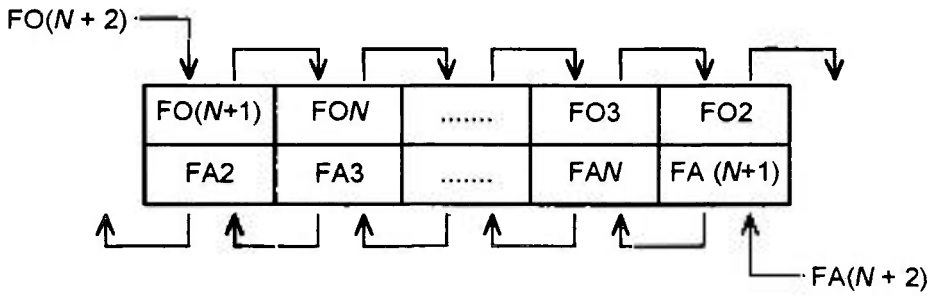


O sistema a ser equilibrado corresponderá ao arranjo mostrado a seguir, também designado por 1ª configuração, destacando-se o recolhimento do par de frações **FO1 e FA1**.

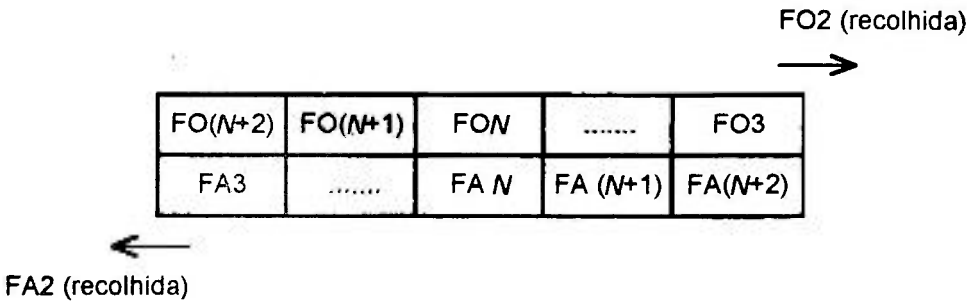


1ª Configuração

Após o equilíbrio do sistema, tem-se que a adição de novas fases aquosa e orgânica promoverá a seguinte transferência:



A segunda configuração do sistema a ser equilibrado corresponderá, então, ao arranjo:



2ª Configuração

COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR/SP IPEN

Prosseguindo a operação segundo esse procedimento, as configurações podem ser divididas em dois segmentos — *i*) as realizadas até o sistema atingir o estado estacionário e *ii*) aquelas subsequentes, onde a concentração do soluto nas frações recolhidas permanece constante em relação ao tempo de operação [71].

Nas operações realizadas neste trabalho via regime de contracorrente descontínua, estipulou-se o número de configurações necessárias ao estado estacionário do sistema, considerando-se a seguinte base empírica de cálculo:

$$n \times 4 = C \qquad (12)$$

onde:

n = número de estágios do sistema de extração considerado

4 $\Rightarrow$ fator de multiplicidade (empírico)

C = número de configurações

Estimou-se, portanto, que as configurações subsequentes à calculada segundo a expressão acima corresponderiam ao sistema em seu estado estacionário. Exemplificando-se tal aplicação, no estudo relacionado à remoção de ferro da solução de $ZrOCl_2$ correspondente à etapa de extração de ferro, teríamos:

número de estágios = 4 $\Rightarrow$ 4 x 4 = 16 Configurações

O estado estacionário estimado para o sistema corresponderia, portanto, às configurações subsequentes à 16ª.

3.3.3 - Regime de Contactação em Contracorrente Contínua

A operação de extração em regime de contracorrente contínua caracteriza-se pela ocorrência de múltiplos contatos entre as fases constituintes do sistema, com operações de transferência e equilíbrios ocorrendo sucessivamente. Essas características agilizam a obtenção de níveis desejados de concentração e/ou separação de espécies em interesse em sistemas de extração, onde as mesmas apresentam baixos coeficientes de distribuição, sendo

uma das fases enriquecida e outra empobrecida continuamente no processo. Além disso, devido a um maior dinamismo no modo de operação, são também agilizados processos em sistemas de extração em que o soluto exibe um coeficiente de distribuição elevado, reduzindo-se o tempo de operação para a obtenção de volumes maiores da fração de interesse [44, 66].

Em relação ao esquema operacional, as soluções de alimentação (aquosa e solvente orgânico) são introduzidas continuamente, em sentidos opostos, ao longo de um sistema multiestágios, como mostra a figura 6.

Comumente, uma operação de extração em regime de contactação em contracorrente contínua em escala laboratorial é conduzida utilizando-se uma pequena bateria de misturadores-decantadores [72].

O escoamento das fases através dos estágios pode ser promovido por diversos artifícios, como diferença de pressão mantida nos estágios, pela ação da gravidade, diferença de densidade, pulsos de ar e bombeamento induzido por pás de agitadores (efeito "Pump Mix"), esse último verificado na bateria de misturadores-decantadores utilizada na condução das operações realizadas neste trabalho [8, 19]. Nesses experimentos, estimou-se o tempo de operação (t_{eq}) para atingir-se o estado estacionário (equilíbrio), considerando-se a seguinte base empírica de cálculo:

$$t_{eq} = \frac{\text{número de estágios} \times \text{volume total da célula}}{\text{vazão total}} \times 5 \qquad (13)$$

ressaltando-se o valor **5** para o fator de multiplicidade empírico.

Exemplificando-se tal aplicação, no estudo relacionado à remoção de ferro da solução de $ZrOCl_2$, correspondente à etapa de extração de ferro, teríamos:

número de estágios = 4

volume total da célula = ~ 90 mL

vazões = FO=FA=5mL/min

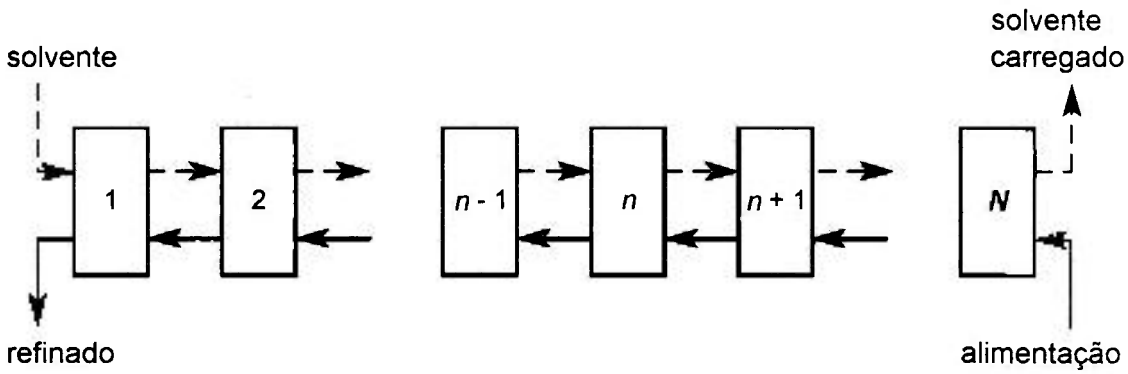


Figura 6 - Fluxograma de uma operação de extração por solventes em regime de contracorrente contínua em sistema multiestágios [73]

Então:

$$t_{eq} = \frac{4 \times 90mL}{10mL/min} \times 5 = 180 \text{ min} = 3 \text{ horas}$$

Estimou-se, portanto, que o equilíbrio do sistema seria atingido após 3 horas de operação.

Como procedimento geral para as operações de extração em contracorrente contínua realizadas nesse trabalho, tem-se:

— preenchimento de metade do volume das células com a fase orgânica,

— adição da fase aquosa, com acerto das vazões das fases,

— ajuste das interfaces,

— controle das vazões no decorrer da operação,

— recolhimento de amostras para análise em intervalos de tempo constantes e

— finalização da operação e recolhimento das soluções contidas nas células (amostras de equilíbrio) para análise.

Com exceção da operação descrita no item 3.4.2.5, onde o controle das vazões deu-se em intervalos de 30 minutos e o recolhimento de amostras em intervalos de 1 hora, nas demais esses dois procedimentos deram-se em intervalos de 30 minutos.

3.4 - Procedimento Experimental

O trabalho realizado foi dividido em dois blocos de experimentos. No primeiro bloco estão incluidos os estudos referentes aos três circuitos de extração observados no diagrama de blocos do processo MIBK (figura 3), a saber:

— Remoção de ferro da solução de $ZrOCl_2$ (extração de ferro / reextração de ferro);

— Separação zircônio / háfnio (extração de háfnio / lavagem do extrato orgânico / reextração de háfnio) e

— Recuperação do tiocianato de amônio (extração do tiocianato / reextração do zircônio co-extraído / reextração do tiocianato).

Os experimentos relacionados a esse bloco compreendem os estudos descritos nos itens 3.4.1 a 3.4.3.

Dificuldades operacionais, em virtude da presença de materiais sólidos no circuito de separação zircônio/háfnio, além da perspectiva de perda de tiocianato e do aumento da toxidade no sistema (fatores consequentes da degradação do HSCN), motivaram a realização de um segundo bloco de atividades experimentais. Nesse, estão incluidos os estudos de dois parâmetros de processo que influem na eficiência da separação zircônio/háfnio e atuam diretamente no grau de decomposição do ácido tiociânico: concentração de tiocianato e acidez do sistema de extração. Foram realizados, então, experimentos variando-se tais parâmetros para proposição de condições experimentais visando, paralelamente à eficiência da separação zircônio/háfnio, a redução do grau de decomposição do HSCN no sistema. Esses experimentos compreendem os estudos descritos nos itens 3.4.4 e 3.4.5.

Adicionalmente, o item 3.4.6 descreve o método de condicionamento da fase orgânica utilizado nos experimentos deste trabalho.

3.4.1 - Estudo da Remoção de Ferro da Solução de $ZrOCl_2$

Para o estudo da remoção de ferro da solução de $ZrOCl_2$ utilizou-se um procedimento clássico da tecnologia de extração por solventes, ou seja, foram realizados experimentos nos regimes de contactação única, contracorrente descontínua e contracorrente contínua. Apresentam-se, a seguir, as condições experimentais adotadas em tais estudos.

3.4.1.1 - Determinação do Coeficiente de Distribuição e Porcentagem de Extração de Ferro

A metodologia seguida nesse estudo, regime de contactação única, está descrita no item 3.3.1; os experimentos foram realizados em paralelo. A tabela 12 apresenta as condições experimentais adotadas.

3.4.1.2 - Extração de Ferro em Regime de Contracorrente Descontínua

A metodologia seguida nesse estudo, regime de contactação em contracorrente descontínua, está descrita no item 3.3.2. A tabela 13 apresenta as condições experimentais adotadas.

3.4.1.3 - Extração de Ferro em Regime de Contracorrente Contínua

A metodologia seguida nesse estudo, regime de contactação em contracorrente contínua, está descrita no item 3.3.3. A figura 7 mostra o fluxograma da operação realizada e a tabela 14 apresenta as condições experimentais adotadas.

Tabela 12 - Condições experimentais adotadas na determinação do coeficiente de distribuição e porcentagem de extração de ferro

fase aquosa	solução de $ZrOCl_2$
fase orgânica	MIBK
relação de fases FO/FA	1
tempo de contactação (min)	10

Tabela 13 - Condições experimentais adotadas no estudo de extração de ferro em regime de contracorrente descontínua

fase aquosa	solução de $ZrOCl_2$
fase orgânica	MIBK
relação de fases FO/FA	1
número de estágios	4
tempo de contactação (min)	10
número de configurações estimadas	16
número de configurações experimentais	39

COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR/SP IPEN

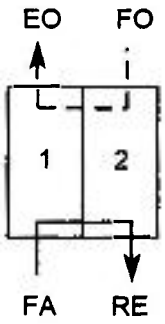


Figura 7 - Fluxograma da operação de extração de ferro da solução de $ZrOCl_2$ em regime de contracorrente contínua (FO = MIBK; FA = $ZrOCl_2$; EO = MIBK - $FeCl_3$; RE = $ZrOCl_2$)

Tabela 14 - Condições experimentais adotadas no estudo de extração de ferro em regime de contracorrente contínua

fase aquosa	solução de $ZrOCl_2$
fase orgânica	MIBK
relação de fases FO/FA	1
número de estágios	2
vazões (mL/min)	FO = FA = 5
tempo de equilíbrio estimado (h)	1,5
tempo de operação (h)	6,5

3.4.1.4 - Determinação do Coeficiente de Reextração e Porcentagem de Reextração de Ferro

A metodologia seguida nesse estudo, regime de contactação única, está descrita no item 3.3.1; os experimentos foram realizados em paralelo. A tabela 15 apresenta as condições experimentais adotadas.

3.4.1.5 - Reextração de Ferro em Regime de Contracorrente Descontínua

A metodologia seguida nesse estudo, regime de contactação em contracorrente descontínua, está descrita no item 3.3.2. A tabela 16 apresenta as condições experimentais adotadas.

3.4.1.6 - Reextração de Ferro em Regime de Contracorrente Contínua

A metodologia seguida nesse estudo, regime de contactação em contracorrente contínua, está descrita no item 3.3.3. A figura 8 mostra o fluxograma da operação realizada e a tabela 17 apresenta as condições experimentais adotadas. Na figura 9 apresenta-se o arranjo experimental utilizado.

3.4.2 - Estudo da Separação Zircônio/Háfnio

A separação zircônio/háfnio foi estudada por meio da realização das etapas de extração de háfnio, lavagem do extrato orgânico e reextração de háfnio, conduzidas separadamente, como também por intermédio de uma operação envolvendo as três etapas citadas.

Na tabela 18 são apresentadas as características da solução de $ZrOCl_2$ utilizada na fase aquosa de alimentação dos estudos de extração de háfnio.

Tabela 15 - Condições experimentais adotadas na determinação do coeficiente de reextração e porcentagem de reextração de ferro

fase aquosa	H_2SO_4 0,37 N
fase orgânica	MIBK-$FeCl_3$ ([Fe] = 835 μg/mL)
relação de fases FO/FA	1/2
tempo de contactação (min)	10

Tabela 16 - Condições experimentais adotadas no estudo de reextração de ferro em regime de contracorrente descontínua

fase aquosa	solução de H_2SO_4 0,37 N
fase orgânica	MIBK-$FeCl_3$ ([Fe]=835 μg/mL)
relação de fases FO/FA	1/2
número de estágios	4
tempo de contactação (min)	10
número de configurações estimadas	16
número de configurações experimentais	23

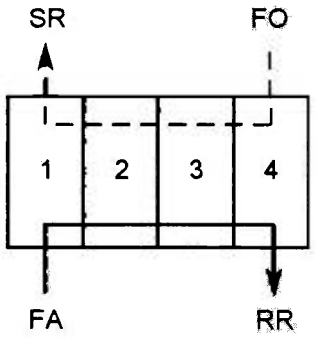


Figura 8 - Fluxograma da operação de reextração de ferro do solvente MIBK em regime de contracorrente contínua (FO = MIBK-$FeCl_3$; FA = H_2SO_4 0,37 N; SR = MIBK; RR = $Fe_2(SO_4)_3$)

Tabela 17 - Condições experimentais adotadas no estudo de reextração de ferro em regime de contracorrente contínua

fase aquosa	H_2SO_4 0,37 N
fase orgânica	MIBK-$FeCl_3$ ([Fe] = 807 μg/mL)
relação de fases FO/FA	1/2
número de estágios	4
vazões (mL/min)	FO = 5 FA = 10
tempo de equilíbrio estimado (h)	2
tempo de operação (h)	10



Figura 9 - Arranjo experimental da operação de reextração de ferro em regime de contracorrente contínua

Tabela 18 - Composição da solução de $ZrOCl_2$ utilizada nos estudos de extração de háfnio

ZrO_2 (g/L)	175,60
HfO_2 (g/L)	2,3
Fe (μg/mL)	< 2,0
acidez livre (N)	- 1,1

Os estudos da extração de háfnio foram conduzidos segundo dois regimes de contactação, a saber, contracorrente descontínua e contracorrente contínua, descritos nos itens 3.4.2.1 e 3.4.2.2, respectivamente. Independentemente do regime de contactação utilizado, as operações relacionadas à etapa de extração de háfnio apresentaram, em comum, a composição da fase aquosa de alimentação — solução de $ZrOCl_2$, NH_4SCN 7,4 M e HCl 6,0 N — em relação volumétrica $ZrOCl_2/NH_4SCN$/ HCl de 1,0 : 1,0 : 1,0 [19].

Dificuldades operacionais, consequentes da presença de produtos de degradação do ácido tiociânico, principalmente na fase orgânica, inviabilizaram a condução das demais etapas desse circuito em regime de contracorrente descontínua. A realização das etapas de lavagem do extrato orgânico e reextração de háfnio deram-se segundo o regime de contracorrente contínua, como descrito nos itens 3.4.2.3 e 3.4.2.4, respectivamente.

Apresentam-se, a seguir, o procedimento e as condições experimentais adotados nas operações relacionadas aos estudos realizados.

COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR/SP IPEN

3.4.2.1 - Extração de Háfnio em Regime de Contracorrente Descontínua

A metodologia seguida nesse estudo, regime de contactação em contracorrente descontínua, está descrita no item 3.3.2. A tabela 19 apresenta as condições experimentais adotadas.

3.4.2.2 - Extração de Háfnio em Regime de Contracorrente Contínua

A metodologia seguida nesse estudo, regime de contactação em contracorrente contínua, está descrita no item 3.3.3. A figura 10 mostra o fluxograma da operação realizada e a tabela 20 apresenta as condições experimentais adotadas. Na figura 11 apresenta-se o arranjo experimental utilizado.

3.4.2.3 - Lavagem do Extrato Orgânico em Regime de Contracorrente Contínua

A metodologia seguida nesse estudo, regime de contactação em contracorrente contínua, está descrita no item 3.3.3. A figura 12 mostra o fluxograma da operação realizada e a tabela 21 apresenta as condições experimentais adotadas.

3.4.2.4 - Reextração de Háfnio em Regime de Contracorrente Contínua

A metodologia seguida nesse estudo, regime de contactação em contracorrente contínua, está descrita no item 3.3.3. A figura 13 mostra o fluxograma da operação realizada. A tabela 22 apresenta as condições experimentais adotadas.

Tabela 19 - Condições experimentais adotadas no estudo de extração de háfnio em regime de contracorrente descontínua

fase aquosa	$ZrOCl_2$ (53,20 g/L ZrO_2 ; 0,70 g/L HfO_2) NH_4SCN 2,2 M ; HCl 3,0 N
fase orgânica	MIBK-HSCN 2,80 M
relação de fases FO/FA	3
acidez livre da fase aquosa (N)	1,11
número de estágios	12
tempo de contactação (min)	10
número de configurações estimadas	48
número de configurações experimentais	41

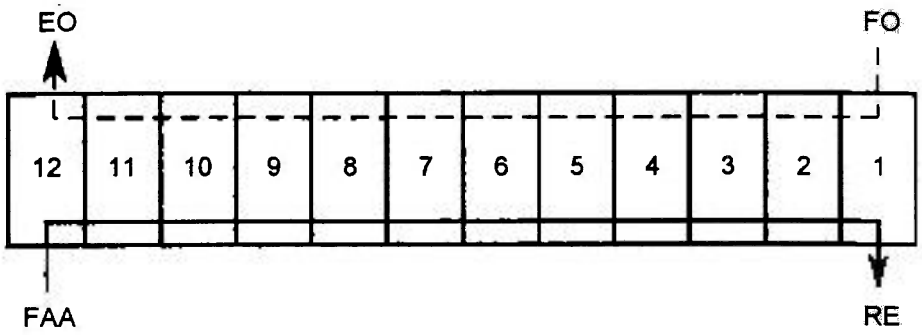


Figura 10 - Fluxograma da operação de extração de háfnio em regime de contracorrente contínua (FO = MIBK-HSCN 3,12 M; FAA = $ZrOCl_2$ + NH_4SCN 7,4 M + HCl 6,0 N; EO = $(Hf,Zr)O(SCN)_2.2MIBK$; RE = $ZrOCl_2$)

Tabela 20 - Condições experimentais adotadas no estudo de extração de háfnio em regime de contracorrente contínua

fase aquosa de alimentação	$ZrOCl_2$ (52,07 g/L ZrO_2 ; 0,69 g/L HfO_2) ; NH_4SCN 2,2 M ; HCl 3,0 N
fase orgânica	MIBK-HSCN 3,12 M
acidez livre FAA (N)	1,14
relação de fases FO/FA	3
vazões (mL/min)	FO = 7,0 FAA = 2,3
número de estágios	12
tempo de equilíbrio estimado (h)	9,7
tempo de operação (h)	23

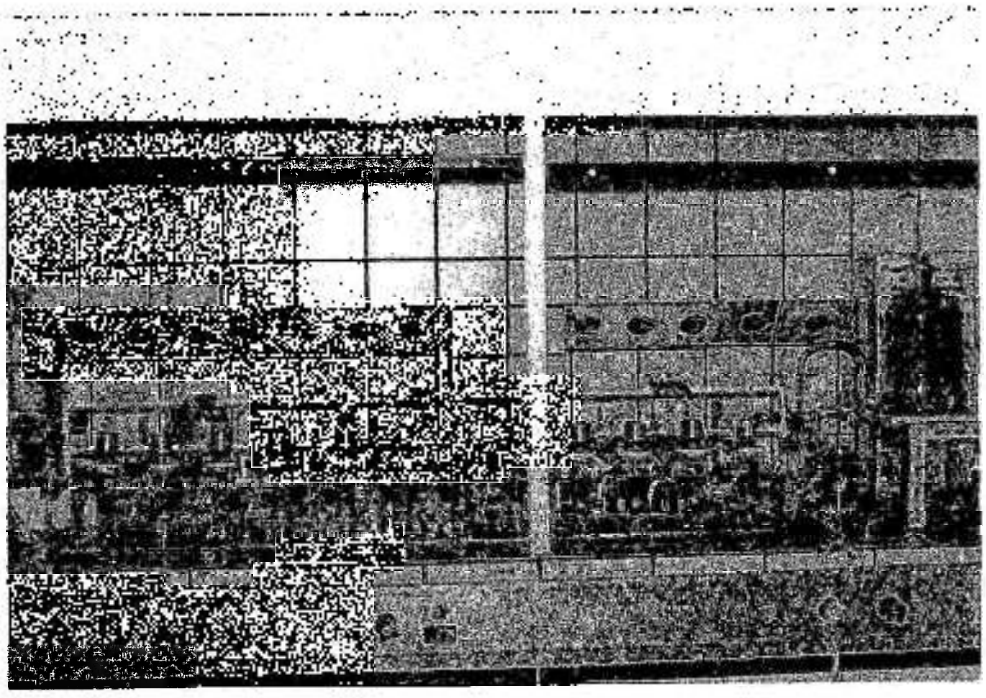


Figura 11 - Arranjo experimental da operação de extração de háfnio em regime de contracorrente contínua

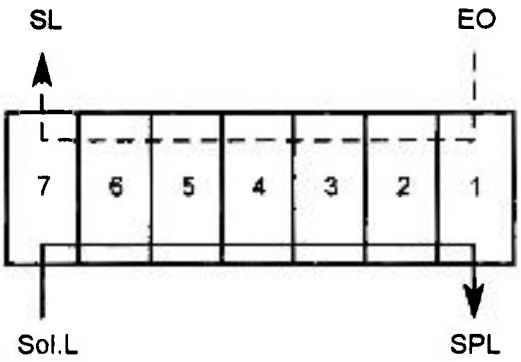


Figura 12 - Fluxograma da operação de lavagem do extrato orgânico em regime de contracorrente contínua (EO = $(Hf,Zr)O(SCN)_2.2MIBK$; Sol.L = HCl 6,0 N; SL = $HfO(SCN)_2.2MIBK$; SPL = $(Zr,Hf)OCl_2$)

Tabela 21 - Condições experimentais adotadas no estudo de lavagem do extrato orgânico em regime de contracorrente contínua

fase aquosa	HCl 6,0 N
fase orgânica	extrato orgânico gerado na etapa anterior (9,2 g/L ZrO_2; 0,33 g/L HfO_2; MIBK-HSCN 3,20 M)
relação de fases FO/FA	10
número de estágios	7
vazões (mL/min)	FA = 0,80 FO = 8,00
tempo de equilíbrio estimado (h)	6
tempo de operação (h)	14

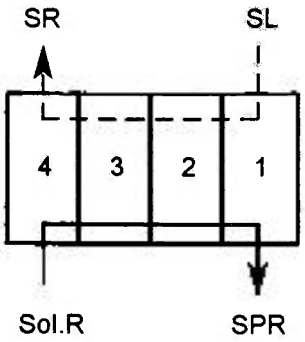


Figura 13 - Fluxograma da operação de reextração de háfnio em regime de contracorrente contínua (SL = $HfO(SCN)_2.2MIBK$; Sol.R = H_2SO_4 5,0 M; SR = MIBK-HSCN 3,30 M; SPR = $HfOSO_4$)

Tabela 22 - Condições experimentais adotadas no estudo de reextração de háfnio em regime de contracorrente contínua

fase aquosa	H_2SO_4 5,0 M
fase orgânica	solvente lavado gerado na etapa anterior (0,15 g/L ZrO_2; 0,091 g/L HfO_2; HSCN 3,30 M)
relação de fases FO/FA	10
número de estágios	4
vazões (mL/min)	FA = 0,80 FO = 8,00
tempo de equilíbrio estimado (h)	3,4
tempo de operação (h)	7

3.4.2.5 - Extração de Háfnio / Lavagem do Extrato Orgânico / Reextração de Háfnio em Regime de Contracorrente Contínua

A separação zircônio/háfnio foi estudada por meio das etapas de extração de háfnio, lavagem do extrato orgânico e reextração de háfnio, utilizando-se a bateria de misturadores-decantadores totalizando 23 estágios de extração. A metodologia envolvida, regime de contactação em contracorrente contínua, está descrita no item 3.3.3. A figura 14 mostra o fluxograma da operação realizada e a tabela 23 apresenta as condições experimentais adotadas. Na figura 15 são apresentadas vistas do arranjo experimental utilizado.

De acordo com o diagrama de blocos do processo MIBK mostrado na figura 3, a solução produto de lavagem (SPL) produzida nessa operação foi reciclada à etapa de extração de háfnio.

No estudo realizado foram avaliados os seguintes fatores:

a) tempo de operação necessário para o equilíbrio, com base na obtenção de ZrO_2 e HfO_2 nuclearmente puros, com avaliação por meio da determinação de zircônio e háfnio nas amostras correspondentes ao refinado de extração (solução de $ZrOCl_2$) e à solução produto de reextração (solução de $HfOSO_4$) ;

b) tempo de operação necessário para o reciclo do solvente MIBK na concentração de HSCN estipulada (3,0 M), iniciando-se a operação com alimentação de MIBK puro;

c) distribuição da concentração de tiocianato no sistema, por meio da determinação de tiocianato nas amostras correspondentes ao refinado de extração (solução de $ZrOCl_2$), ao solvente reextraido (MIBK-HSCN) e à solução produto de reextração (solução de $HfOSO_4$), além das análises das soluções recolhidas das células de extração e

d) acompanhamento da acidez livre no sistema, por meio da análise das amostras correspondentes ao refinado de extração (solução de $ZrOCl_2$) e das soluções aquosas recolhidas das células de extração.

COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR/SP IPEN

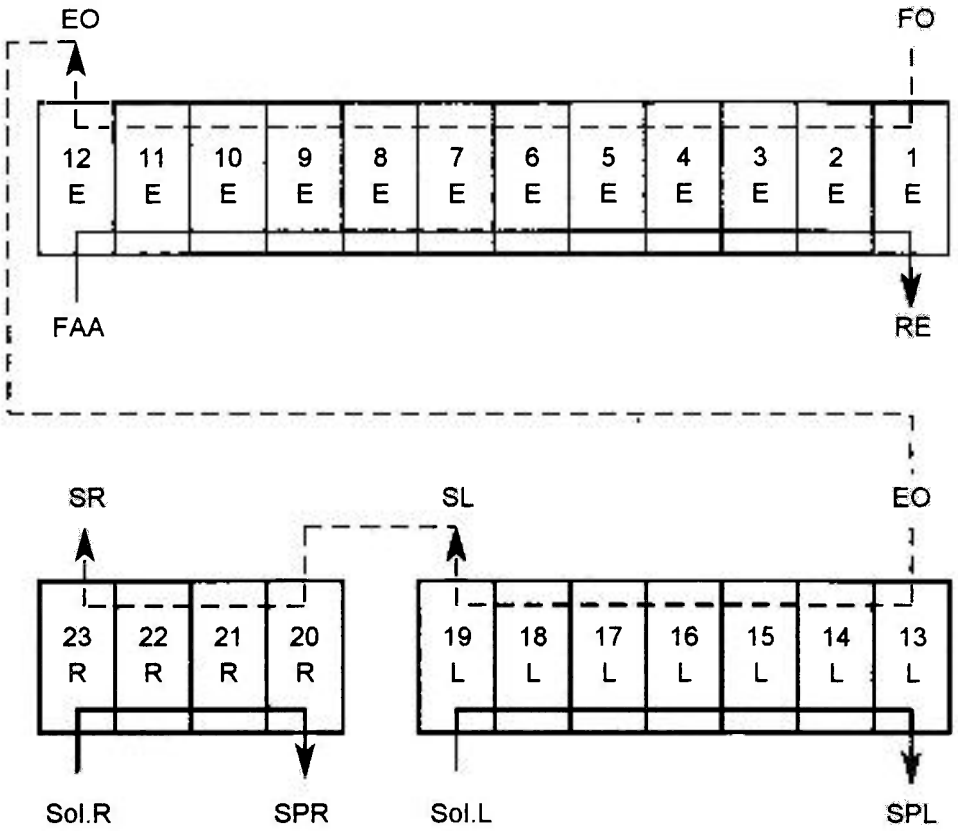


Figura 14 - Fluxograma da operação de separação zircônio/háfnio em regime de contracorrente contínua, onde E = Extração de háfnio, L = Lavagem do extrato orgânico e R = Reextração de háfnio

(FO = MIBK-HSCN 3,25 M; FAA = $ZrOCl_2$ + NH_4SCN 7,4 M + HCl 6,0 N (SPL); EO = (Hf, Zr)$O(SCN)_2$.2MIBK; RE = $ZrOCl_2$; Sol.L = HCl 6,0 N; SL = $HfO(SCN)_2$.2MIBK; SPL = $(Zr,Hf)OCl_2$; Sol.R = H_2SO_4 5,0 M; SPR = $HfOSO_4$; SR = MIBK-HSCN 3,25 M)

Tabela 23- Condições experimentais adotadas no estudo de separação zircônio/háfnio em regime de contracorrente contínua

	ETAPA		
	Extração de Háfnio	Lavagem do Extrato Orgânico	Reextração de Háfnio
fase aquosa	$ZrOCl_2$ (54,73 g/L ZrO_2; 0,72 g/L HfO_2); NH_4SCN 2,2 M; HCl 3,0 N acidez livre = +1,98 N	HCl 6,0 N	H_2SO_4 5,0 M
fase orgânica	MIBK-HSCN 3,25 M	(Hf, Zr)O$(SCN)_2$.2MIBK	HfO$(SCN)_2$.2MIBK
relação de fases FO/FA	3	10	10
vazões (mL/min)	FO = 9 FA = 3	FO = 9 FA = 0,9	FO = 9 FA = 0,9
número de estágios	12	7	4
tempo de equilíbrio estimado (h)	7,5	5,3	3,0
tempo de operação (h)	118		



(a)



(b)

Figura 15 - Arranjo experimental da operação de separação zircônio/háfnio em regime de contracorrente contínua

(a) vista geral

(b) conjunto das células dos misturadores-decantadores componentes do sistema

3.4.3 - Estudo da Recuperação do Tiocianato de Amônio em Regime de Contracorrente Contínua

O estudo da recuperação do tiocianato de amônio foi realizado por meio das três etapas do circuito, ou seja, extração do tiocianato, reextração do zircônio co-extraido e reextração do tiocianato, segundo operação em regime de contracorrente contínua. Apresentam-se, a seguir, o procedimento e condições experimentais adotados.

A matéria-prima utilizada correspondeu à solução de $ZrOCl_2$ nuclearmente pura produzida no estudo de extração de háfnio em regime de contracorrente contínua (item 3.4.2.2). A tabela 24 apresenta a composição dessa solução.

Tabela 24 - Composição da solução de $ZrOCl_2$ utilizada no estudo de recuperação do tiocianato de amônio em regime de contracorrente contínua

ZrO_2 (g/L)	23,9
HfO_2 (g/L)	$2,2 \times 10^{-3}$
$[SCN^-]$ (M)	0,96

A metodologia seguida nesse estudo, regime de contactação em contracorrente contínua, está descrita no item 3.3.3. Na figura 16 tem-se o fluxograma da operação realizada e a tabela 25 apresenta as condições experimentais adotadas. Na figura 17 apresenta-se o arranjo experimental utilizado.

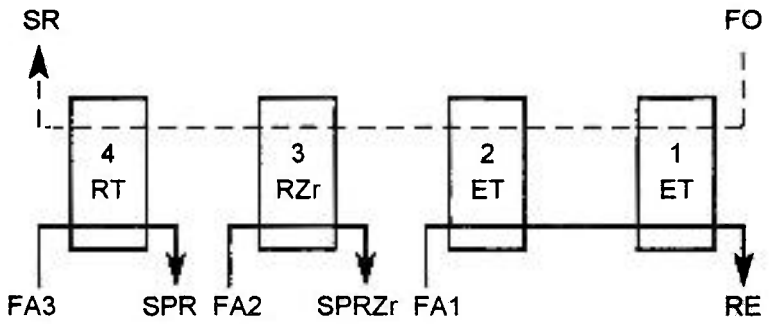


Figura 16 - Fluxograma da operação de recuperação do tiocianato de amônio em regime de contracorrente contínua, onde ET = Extração do tiocianato, RZr = Reextração do zircônio co-extraido e RT = Reextração do tiocianato
(FO = MIBK; FA1 = $ZrOCl_2/ZrO(SCN)_2$ + SPRZr; RE = $ZrOCl_2/ZrOSO_4$; FA2 = H_2SO_4 5,0 M; SPRZr = $ZrOSO_4$; FA3 = NH_4OH 10,4 M; SPR = NH_4SCN; SR = MIBK)

Tabela 25 - Condições experimentais adotadas no estudo de recuperação do tiocianato de amônio em regime de contracorrente contínua

	ETAPA		
	Extração do Tiocianato	Reextração do Zircônio Co-extraido	Reextração do Tiocianato
fase aquosa	$ZrOCl_2/ZrO(SCN)_2/ZrOSO_4$	H_2SO_4 5,0 M	NH_4OH 10,4 M
fase orgânica	MIBK	$ZrO(SCN)_2.2MIBK$	MIBK-HSCN
relação de fases FO/FA	2,3	25	13,5
vazões (mL/min)	FO = 7,2 FA = 3,1	FO = 7,2 FA = 0,29	FO = 7,2 FA = 0,53
número de estágios	2	1	1
tempo de equilíbrio estimado (h)	1,4	1	1
tempo de operação (h)	10		

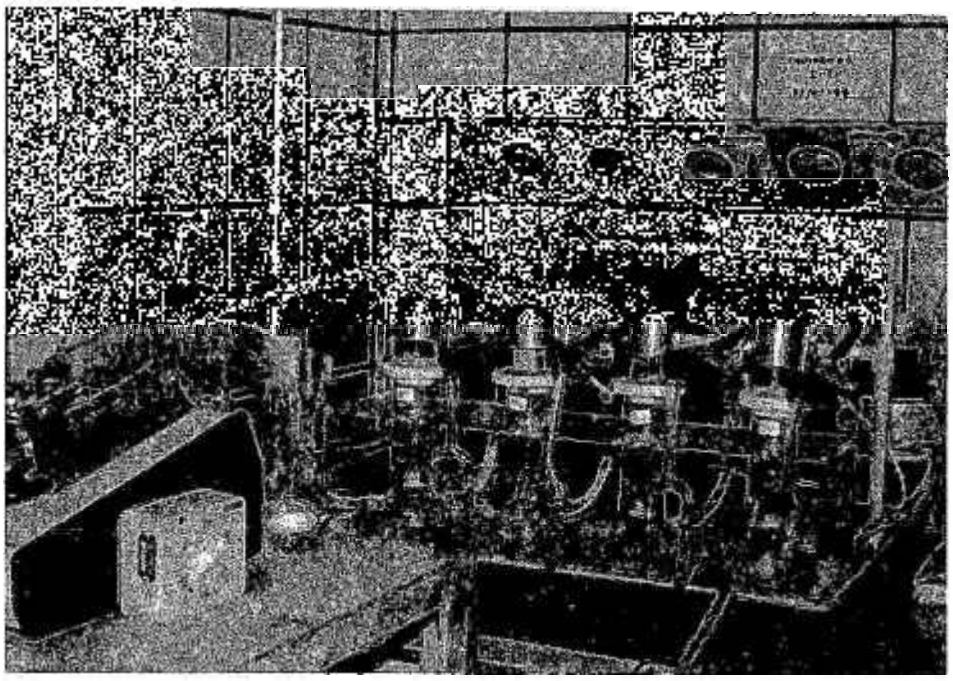


Figura 17 - Arranjo experimental da operação de recuperação do tiocianato de amônio em regime de contracorrente contínua

3.4 4 - Estudo da Influência da Concentração de Tiocianato das Fases Aquosa e Orgânica de Extração

Nesse segmento do trabalho, a separação zircônio/háfnio foi estudada avaliando-se o comportamento dos parâmetros: coeficiente de distribuição (D_{Zr} e D_{Hf}), porcentagem de extração (%E ZrO_2 e %E HfO_2) e coeficiente de separação ($\alpha_{Hf/Zr}$).

A metodologia seguida nesse estudo, regime de contactação única, está descrita no item 3.1.1.

As fases aquosas de extração constituiram-se de $ZrOCl_2$, NH_4SCN e HCl, e as fases orgânicas, de MIBK condicionado com HSCN.

Todos os experimentos foram conduzidos a temperatura ambiente, mantendo-se constantes as condições experimentais apresentadas na tabela 26.

Tabela 26 - Condições experimentais adotadas nos estudos de separação zircônio/háfnio

concentração nas fases aquosas de extração (g/L)	ZrO_2 = 58,40 HfO_2 = 0,77
relação de fases FO/FA	3
tempo de contactação (min)	10

Fixando a acidez livre da fase aquosa em 1,84 N, variou-se a concentração de tiocianato de amônio da fase aquosa em 1,0; 1,5; 2,0 e 2,5 M e de ácido tiociânico da fase orgânica em 1,0; 1,5; 2,0; 2,5 e 3,0 M.

3.4.5 - Estudo da Influência da Acidez Livre da Fase Aquosa de Extração

Os experimentos desse estudo foram conduzidos, similarmente aos realizados anteriormente, em regime de contactação única, mantendo-se constantes as condições experimentais apresentadas na tabela 26. A tabela 27 apresenta as quatro condições (séries 1, 2, 3, e 4) de concentração de tiocianato consideradas neste estudo. Para cada série foram realizados ensaios variando-se a acidez livre da fase aquosa de extração em -0,02; 0,54; 1,08; 1,58; 1,84 e 2,03 N.

Tabela 27 - Condições de concentração de tiocianato adotadas no estudo da influência da acidez livre da fase aquosa de extração

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

3.4.6 - Método de Condicionamento da Fase Orgânica (MIBK-HSCN) [103]

Promoveu-se o condicionamento da fase orgânica, ou seja, o solvente MIBK equilibrado com HSCN, mediante a dissolução de tiocianato de amônio em ácido clorídrico e posterior contactação com MIBK puro. Considerando a condição de 3,0 M de HSCN em MIBK, apresentam-se a seguir as condições e o procedimento adotados.

— relação FA/FO = 1,16;

— dissolução de NH_4SCN em HCl 5,0 N, com agitação mecânica;

— contactação entre o HSCN obtido e o solvente MIBK puro em béquer, com agitação mecânica vigorosa por 10 minutos;

— separação das fases em funil de separação;

— análise da concentração de HSCN no MIBK via titulação oxidimétrica com sulfato cérico amoniacal.

Utilizou-se a fase orgânica condicionada (MIBK-HSCN) em todos os estudos de extração de háfnio, exceto na operação cujo procedimento é descrito no item 3.4.2.5. Nessa, avaliou-se o tempo do equilíbrio MIBK-HSCN 3,0 M, em função da alimentação da fase orgânica constituida inicialmente de MIBK puro.

Para os estudos onde foi variada a concentração de HSCN em MIBK (itens 3.4.4 e 3.4.5), obteve-se a concentração desejada mediante a diluição da fase orgânica preparada segundo o procedimento descrito anteriormente.

3.5 - Métodos Analíticos

3.5.1 - Determinação de Zircônio e Háfnio

As concentrações de zircônio e háfnio foram determinadas segundo duas técnicas analíticas, a saber, fluorescência de raios-X e espectrografia de emissão óptica.

Utilizou-se a técnica de fluorescência de raios-X na maioria dos experimentos realizados, tanto na determinação de zircônio e háfnio nas soluções geradas, como nos produtos obtidos (óxidos de zircônio e de háfnio). A técnica de fluorescência de raios-X baseia-se na medida das intensidades das radiações fluorescentes emitidas por elementos presentes na amostra submetida a um feixe primário de raios-X [25] . O desenvolvimento de metodologia de medidas baseada na deposição da amostra (100 μL) em papel de filtro de superfície lisa (porosidade inferior a 2,0 μm) permitiu sua aplicação para as fases aquosas e orgânicas, conferindo-lhe a versatilidade e sensibilidade desejadas. Para a execução das análises, utilizou-se um espectrômetro de fluorescência de raios-X com dispersão de comprimento de onda Rigaku Denki, modelo semi-automático da série 3063P, com gerador

Geigerflex. O método utilizado apresenta uma faixa de determinação de 2 mg/L a 10 g/L, e um desvio padrão inferior a 6 % [76, 78].

As amostras de óxido de zircônio e de háfnio de pureza nuclear foram analisadas pelo método de pastilha prensada de dupla camada, onde são utilizados 200 mg de material. A faixa de determinação de háfnio é de 20 a 500 μg/g em ZrO_2, sendo o desvio de 20 a 5 %, respectivamente. Com relação ao zircônio, a faixa de determinação desse elemento em HfO_2 é de 200 a 5.000 μg/g [77].

Aplicou-se um método espectrográfico semiquantitativo para a determinação de háfnio a partir de soluções de $ZrOCl_2$ geradas no estudo descrito no item 3.4.2.2.

A determinação da concentração de um elemento por análise espectrográfica quantitativa tem por base a densidade de enegrecimento de suas raias espectrais registradas fotograficamente. O espectro característico de cada elemento é obtido quando a amostra é submetida a métodos poderosos de excitação, como centelha ou arcos elétricos [7]. Para a execução das análises utilizou-se um espectrógrafo de emissão montagem tipo Ebert, de 3,4 m, marca Jarrell-Ash Co, com fonte de excitação de arco de corrente contínua de 15 A. Segundo o método utilizado, a determinação de háfnio apresenta um desvio padrão da ordem de 10 % para uma faixa superior a 100 μg/g de ZrO_2 [40].

3.5.2 - Determinação de Ferro

A determinação de ferro nas soluções geradas foi realizada segundo a técnica de fluorescência de raios-X, utilizando-se as mesmas amostras preparadas para as medidas de zircônio e de háfnio. O intervalo de determinação de ferro no método estabelecido é de 2 a 5.000 μg/mL [78].

3.5.3 - Determinação de Acidez Livre

Como mencionado no item 2.4, o comportamento químico dos íons de zircônio e háfnio em solução é influenciado, entre outros parâmetros, pela acidez imposta.

Especificamente em relação ao processo MIBK, observou-se, conforme as considerações expostas nos itens 2.7.3 e 2.7.4, que tal parâmetro exerce uma influência marcante, tanto na eficiência da extração de háfnio como no grau de estabilidade do ácido tiociânico. Considera-se, portanto, de relevada importância o controle de acidez no processo de separação zircônio/háfnio via sistema MIBK.

No caso de íons hidrolisáveis como zircônio e háfnio, a acidez medida em solução é designada por acidez livre, definida como a concentração de íons hidrogênio não envolvidos no processo de hidrólise presente [11].

A determinação da acidez livre em soluções de íons hidrolisáveis não pode ser conduzida segundo uma reação de neutralização convencional, devido à formação de hidroxicompostos que alteram o equilíbrio ácido-base do sistema [23].

RYAN et alii apresentam uma revisão dos principais métodos de determinação de acidez livre na presença de íons hidrolisáveis [75]. Os principais métodos conhecidos compreendem as técnicas de titulometria condutimétrica [11], titulometria convencional com diluição [69], titulometria em meio de cloreto de lítio concentrado [46], potenciometria associada a agentes mascarantes como oxalato [39, 84] e fluoreto [83].

A partir dessas informações foram realizados ensaios preliminares compreendendo o uso de mascarantes como fluoreto, citrato, tartarato e oxalato, além de tratamento prévio de digestão com ácido sulfúrico a quente [101]. Levando-se em consideração a operacionalidade e a precisão dos métodos testados, optou-se pela utilização da linha de titulação potenciométrica na presença de oxalato [39]. Incluiu-se no procedimento a diluição da amostra [12], conforme descrito a seguir:

— Adiciona-se uma alíquota da solução de cloreto de zirconilo (faz-se a diluição necessária para obtenção de concentração final de 2 g/L de zircônio) à 100 mL de uma solução 80 g/L de $K_2C_2O_4$ de pH 5,55;

— Titula-se potenciometricamente a solução obtida com solução padrão de NaOH 0,1 N (soluções ácidas) ou HCl 0,1 N (soluções básicas), sob forte agitação, até retornar-se ao pH original.

A quantidade de base ou ácido gasta constitui uma medida direta da acidez (ou basicidade) livre da solução.

3.5.4 - Determinação de Tiocianato

Para a determinação da concentração de tiocianato tanto nas soluções aquosas como orgânicas deste trabalho seguiu-se o método de titulação oxidimétrica com sulfato cérico amoniacal usando ferroína como indicador [69, 96].

Uma vez testado, o método mostrou-se aplicável à toda faixa de concentração de tiocianato envolvida no processo (0,01 a 3,0 M), apresentando um desvio padrão relativo entre 0,45 e 1,0 % [96, 102].

O método tem por base a redução de cério (IV) ao estado trivalente, oxidando, em meio ácido, os íons tiocianato a sulfato, segundo a reação:

$$SCN^- + 6Ce^{4+} + 4H_2O \rightleftharpoons 6Ce^{3+} + SO_4^{2-} + HCN + 7H^+ \quad [26]$$

O indicador ferroína apresenta uma viragem nítida, do vermelho (forma reduzida) para o azul (forma oxidada).

Apresenta-se, a seguir, o procedimento experimental adotado [96, 102].

— Tratamento da amostra

Pipeta-se 1 mL da amostra para um balão volumétrico (10 ou 25 mL, conforme a diluição necessária) completando-se o volume com água ou álcool etílico, de acordo com o tipo de amostra, aquosa ou orgânica, respectivamente.

— Titulação

Pipeta-se 1 mL da solução amostra obtida para 50 mL de solução de HCl 2,4 N, titulando-se com solução padronizada de cério amoniacal 0,1 N. Utiliza-se uma gota de ferroína como indicador.

A solução de sulfato de cério amoniacal é padronizada com oxalato de potássio segundo a reação [59]:

$$2Ce^{4+} + H_2C_2O_4 \rightleftharpoons 2Ce^{3+} + 2CO_2 + 2H^+ \qquad [27]$$

A titulação da solução de oxalato é conduzida em presença de HCl, utilizando-se cloreto de iodo como catalisador e ferroína como indicador [59].

4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 - Estudo da Remoção de Ferro da Solução de $ZrOCl_2$

Como já mencionado no item 3.4.1, o estudo da remoção de ferro consistiu em: a) determinar o coeficiente de distribuição de ferro e porcentagem de extração, e avaliar a eficiência da extração de ferro nos regimes de contracorrente descontínua e contracorrente contínua; e b) determinar o coeficiente de reextração de ferro e porcentagem de reextração, e avaliar a eficiência da reextração de ferro (recuperação do solvente MIBK) nos regimes de contracorrente descontínua e contracorrente contínua. A seguir são apresentados os resultados obtidos.

4.1.1 - Determinação do Coeficiente de Distribuição e Porcentagem de Extração de Ferro

De acordo com o procedimento experimental apresentado no item 3.4.1.1, os resultados dos experimentos mostraram que a concentração de ferro na solução de $ZrOCl_2$ decresce, em média, de 300 para 2 μg/mL após a contactação com o solvente MIBK.

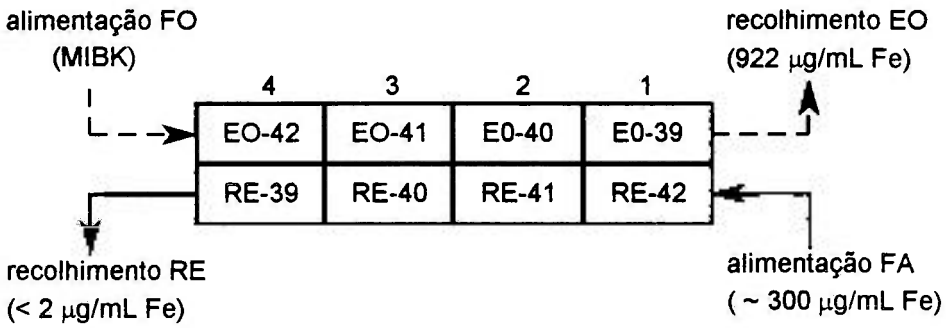
Obteve-se um valor de coeficiente de distribuição D_{Fe} igual a 149, correspondendo a 99,33 % de porcentagem de extração. Tais resultados são indicativos da alta eficiência da extração de ferro pelo solvente MIBK. Adicionalmente, observou-se que a separação das fases é instantânea, sem a constatação de variação significativa de volumes das soluções envolvidas.

4.1.2 - Extração de Ferro em Regime de Contracorrente Descontínua

O estudo da extração de ferro em regime de contactação em contracorrente descontínua foi realizado segundo o procedimento experimental apresentado no item 3.4.1.2.

A análise da primeira amostra de refinado de extração recolhida (RE-1), resultante da 1ª configuração realizada, constatou uma concentração de ferro inferior a 2 μg/mL, mesmo valor verificado nas amostras das configurações subsequentes (RE-2, 3, 4, 5, etc...). Tais resultados indicaram que o estado estacionário do sistema foi atingido prontamente, ou seja, após a 1ª configuração, antecipando-se em relação às 16 configurações estimadas previamente (tabela 13).

Tendo em vista que foram realizadas 39 configurações, a última delas correspondeu ao seguinte arranjo:



Respectivamente, as soluções EO-42 e RE-42 corresponderam às últimas fases orgânica e aquosa alimentadas ao sistema e as EO-39 e RE-39 às amostras de extrato orgânico (MIBK-$FeCl_3$) e refinado de extração ($ZrOCl_2$) recolhidas. A tabela 28 apresenta as concentrações de ferro obtidas nas soluções constituintes do sistema.

Observa-se que do segundo estágio de extração em diante, a concentração de ferro nos refinados de extração manteve-se inferior a 2 μg/mL, demonstrando a eficiência da extração de ferro pelo solvente MIBK já a partir desse estágio. Tais resultados

COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR/SP

constituiram a base da indicação de apenas dois estágios de extração de ferro para o estudo envolvendo o regime de contactação em contracorrente contínua.

Tabela 28 - Concentração de ferro nas soluções de equilíbrio do estudo de extração de ferro em regime de contracorrente descontínua

Solução	[Fe] (μg/mL)	
	EO	RE
39	922	< 2
40	46	< 2
41	15	< 2
42	13	4,5

EO - Extrato Orgânico
RE - Refinado de Extração

Quanto às soluções correspondentes aos extratos orgânicos, verificou-se um aumento da concentração de ferro até o valor de 922 μg/mL, correspondente a EO-39.

Constatou-se que a separação das fases é prontamente atingida, sem a ocorrência de fenômenos como formação de emulsões, terceira fase, etc. As análises das fases aquosas não indicaram alterações significativas nas concentrações de zircônio e háfnio, sem arraste desses metais para a fase orgânica.

4.1.3 - Extração de Ferro em Regime de Contracorrente Contínua

O estudo da extração de ferro em regime de contactação em contracorrente contínua foi conduzido segundo o procedimento experimental apresentado no item 3.4.1.3.

A tabela 29 apresenta as concentrações de ferro nas soluções orgânicas e aquosas de equilíbrio correspondentes ao esquema apresentado a seguir:

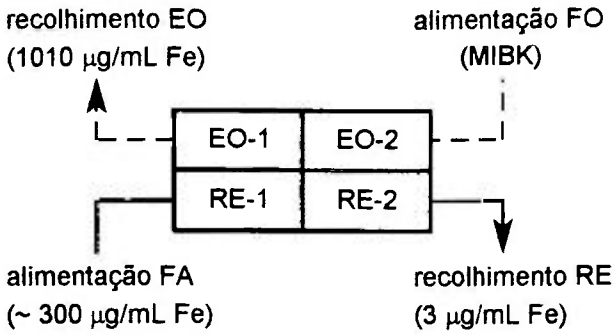


Tabela 29 - Concentração de ferro nas soluções de equilíbrio do estudo de extração de ferro em regime de contracorrente contínua

Solução	[Fe] (μg/mL)	
	EO	RE
1	1010	26
2	60	3

EO - Extrato Orgânico
RE - Refinado de Extração

Considerando-se os resultados apresentados, observa-se que o refinado de extração a ser recolhido (RE-2) apresentou uma concentração de ferro de 3 μg/mL, indicando a eficiência da extração dessa espécie segundo as condições experimentais adotadas.

Em relação à concentração de ferro presente no extrato orgânico a ser recolhido (EO-1), observou-se um valor de 1010 μg/mL, em concordância àquele obtido na operação de extração em regime de contracorrente descontínua.

Analogamente ao experimento anterior, foram determinadas as concentrações de zircônio e háfnio nas soluções de equilíbrio. As variações observadas encontraram-se dentro da faixa de erro estimado de análise, ou seja, não foi constatado arraste dos metais para a fase orgânica.

Tendo em vista a eficiência da operação, optou-se por adotar tal procedimento para a remoção de ferro da solução de $ZrOCl_2$ a ser utilizada como matéria-prima nos estudos subsequentes deste trabalho.

4.1.4 - Determinação do Coeficiente de Reextração e Porcentagem de Reextração de Ferro

Conduzindo-se a operação de reextração de ferro de acordo com o procedimento experimental apresentado no item 3.4.1.4, determinou-se esse elemento no refinado de reextração (solução de $Fe_2(SO_4)_3$) numa concentração de 344 μg/mL. Considerando esse resultado e levando em conta a concentração de ferro inicialmente presente na fase orgânica (835 μg/mL), tem-se que a concentração de ferro remanescente no solvente reextraido correspondeu a 147 μg/mL. A partir desses dados obteve-se um valor de 4,7 para o coeficiente de reextração de ferro (D^R_{Fe}) e de 82,40 % para a porcentagem de reextração ($\%R_{Fe}$). Os resultados obtidos indicaram a viabilidade da recuperação do solvente MIBK mediante a contactação do extrato MIBK-$FeCl_3$ com solução diluida de H_2SO_4.

4.1.5 - Reextração de Ferro em Regime de Contracorrente Descontínua

O estudo de reextração de ferro em regime de contactação de contracorrente descontínua foi conduzido segundo o procedimento experimental apresentado no item 3.4.1.5.

Realizaram-se 23 configurações, sendo que a tabela 30 apresenta a concentração de ferro em algumas das amostras recolhidas durante a operação realizada. Observa-se que, em relação ao MIBK recuperado (solvente reextraído — SR), a análise da primeira amostra resultou numa concentração de ferro de 10 μg/mL, valor esse verificado nas frações subsequentes.

Tabela 30 - Concentração de ferro das amostras correspondentes ao solvente reextraido (SR) e ao refinado de reextração (RR) do estudo de reextração de ferro em regime de contracorrente descontínua

Amostra	[Fe] (μg/mL)	
	SR	RR
1	10	1181
4	10	300
8	10	344
16	10	320
20	10	342

Ao final da operação foram reunidas as soluções correspondentes às amostras de número 16 a 23, proporcionando a obtenção de duas frações: a de solvente reextraido (MIBK) e a de refinado de reextração (solução de $Fe_2(SO_4)_3$), cujas análises resultaram, respectivamente, nos valores de 17 e 323 μg/mL de ferro.

A concentração de ferro remanescente no solvente MIBK correspondeu a 2 % da concentração inicial. Tal resultado pode ser considerado satisfatório, pois na faixa de concentração obtida, o ferro não comprometeu o reciclo do solvente MIBK à etapa de extração de ferro.

4.1.6 - Reextração de Ferro em Regime de Contracorrente Contínua

O estudo da reextração de ferro em regime de contactação de contracorrente contínua foi conduzido segundo o procedimento experimental apresentado no item 3.4.1.6.

Na tabela 31 apresentam-se as concentrações de ferro nas soluções orgânicas e aquosas de equilíbrio.

Tabela 31 - Concentração de ferro nas soluções de equilíbrio do estudo de reextração de ferro em regime de contracorrente contínua

Solução	[Fe] (μg/mL)	
	SR	RR
1	16	11
2	16	69
3	13	77
4	7	365

SR - Solvente Reextraido
RR - Refinado de Reextração

A figura 18 mostra uma representação gráfica dos dados de equilíbrio obtidos, ilustrando a variação da concentração de ferro nos estágios de reextração. Observa-se que a fase orgânica de equilíbrio SR-01, próxima fração de solvente reextraído a ser recolhida, apresentou uma concentração de ferro de 16 μg/mL. O valor obtido para o refinado de reextração correspondente, RR-04, foi de 365 μg/mL de ferro. Esses valores permitiram verificar a reprodutividade dos resultados em comparação ao estudo realizado em regime de contracorrente descontínua. Consequentemente, confirmou-se a eficiência do processo de recuperação do solvente MIBK por meio das condições adotadas em regime contínuo de operação.

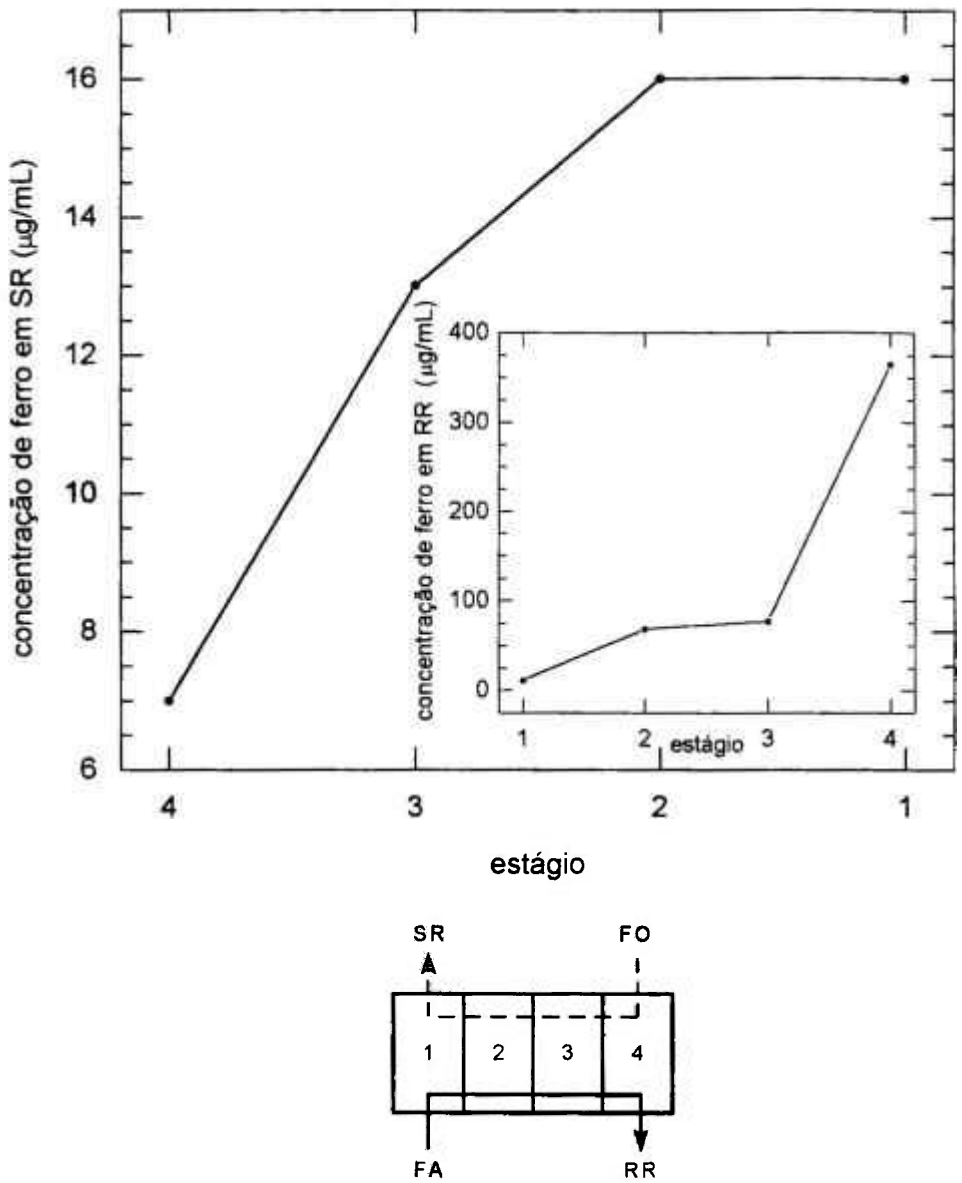


Figura 18 - Concentração de ferro nas soluções de equilíbrio: solvente reextraido (SR) e refinado de reextração (RR) do estudo de reextração de ferro em regime de contracorrente contínua

4.2 - Estudo da Separação Zircônio/Háfnio

4.2.1 - Extração de Háfnio em Regime de Contracorrente Descontínua

O estudo da extração de háfnio em regime de contracorrente descontínua foi conduzido segundo o procedimento experimental apresentado no item 3.4.2.1.

Devido a formação de precipitados (produtos de degradação do ácido tiociânico), principalmente na fase orgânica, foi necessário interromper a operação antes que fosse alcançado o número de configurações estimadas (48) para atingir o estado estacionário. Dessa forma, realizaram-se 41 configurações, sendo então recolhidas e analisadas as soluções presentes nos funis. Apesar dessa restrição, os resultados permitiram verificar tendências quanto ao comportamento de distribuição de zircônio e háfnio. As tabelas 32 e 33 apresentam as composições das fases orgânica e aquosa do sistema correspondente à 41ª configuração, cujos resultados são ilustrados nas figuras 19 e 20, respectivamente.

Em relação à fase orgânica, observa-se um decréscimo na relação ZrO_2/HfO_2 ao longo do processo, ou seja, do 1º para o 12º funil, o que denota o enriquecimento de háfnio nessa fração. Esse fato pode ser confirmado pela tabela 34, que apresenta os coeficientes de distribuição de háfnio (D_{Hf}) e de zircônio (D_{Zr}) e os coeficientes de separação háfnio/zircônio ($\alpha_{Hf/Zr}$). Os valores obtidos para os coeficientes de distribuição indicam a extração preferencial de háfnio para a fase orgânica; o coeficiente D_{Zr} permaneceu sempre inferior à unidade e nessas condições foram obtidos valores para o coeficiente $\alpha_{Hf/Zr}$ de 6 a 14.

As curvas apresentadas na figura 19 ilustram o enriquecimento de háfnio no extrato orgânico. A separação háfnio/zircônio é mais evidenciada nos estágios que antecedem o recolhimento do extrato (estágios 10, 11 e 12), verificando-se valores da ordem de 6 % em HfO_2. Deve-se ressaltar que o processo prevê a remoção do zircônio presente no extrato orgânico em etapa posterior de lavagem, de modo a se obter háfnio nuclearmente puro na fração correspondente ao solvente lavado.

Tabela 32 - Composição da fase orgânica (extrato orgânico — EO) correspondente à 41ª configuração do estudo de extração de háfnio em regime de contracorrente descontínua

Estágio	ZrO_2 (g/L)	HfO_2 (g/L)	ZrO_2 (%)	HfO_2 (%)
1	3,91	0,083	97,92	2,08
2	4,71	0,080	98,33	1,67
3	5,21	0,074	98,60	1,40
4	5,64	0,072	98,74	1,26
5	5,51	0,072	98,71	1,29
6	5,63	0,069	98,79	1,21
7	5,64	0,076	98,67	1,33
8	5,75	0,074	98,73	1,27
9	5,76	0,099	98,31	1,69
10	5,44	0,119	97,86	2,14
11	5,37	0,204	96,34	3,66
12	5,64	0,364	93,94	6,06

Tabela 33 - Composição da fase aquosa (refinado de extração — RE) correspondente à 41ª configuração do estudo de extração de háfnio em regime de contracorrente descontínua

Estágio	ZrO_2 (g/L)	HfO_2 (g/L)	ZrO_2 (%)	HfO_2 (%)
1	46,80	0,075	99,84	0,16
2	47,26	0,071	99,85	0,15
3	47,22	0,052	99,89	0,11
4	49,04	0,054	99,89	0,11
5	48,59	0,073	99,85	0,15
6	48,40	0,063	99,87	0,13
7	47,26	0,071	99,85	0,15
8	46,09	0,097	99,79	0,21
9	49,44	0,109	99,78	0,22
10	48,44	0,175	99,64	0,36
11	47,82	0,279	99,42	0,58
12	47,04	0,456	99,04	0,96

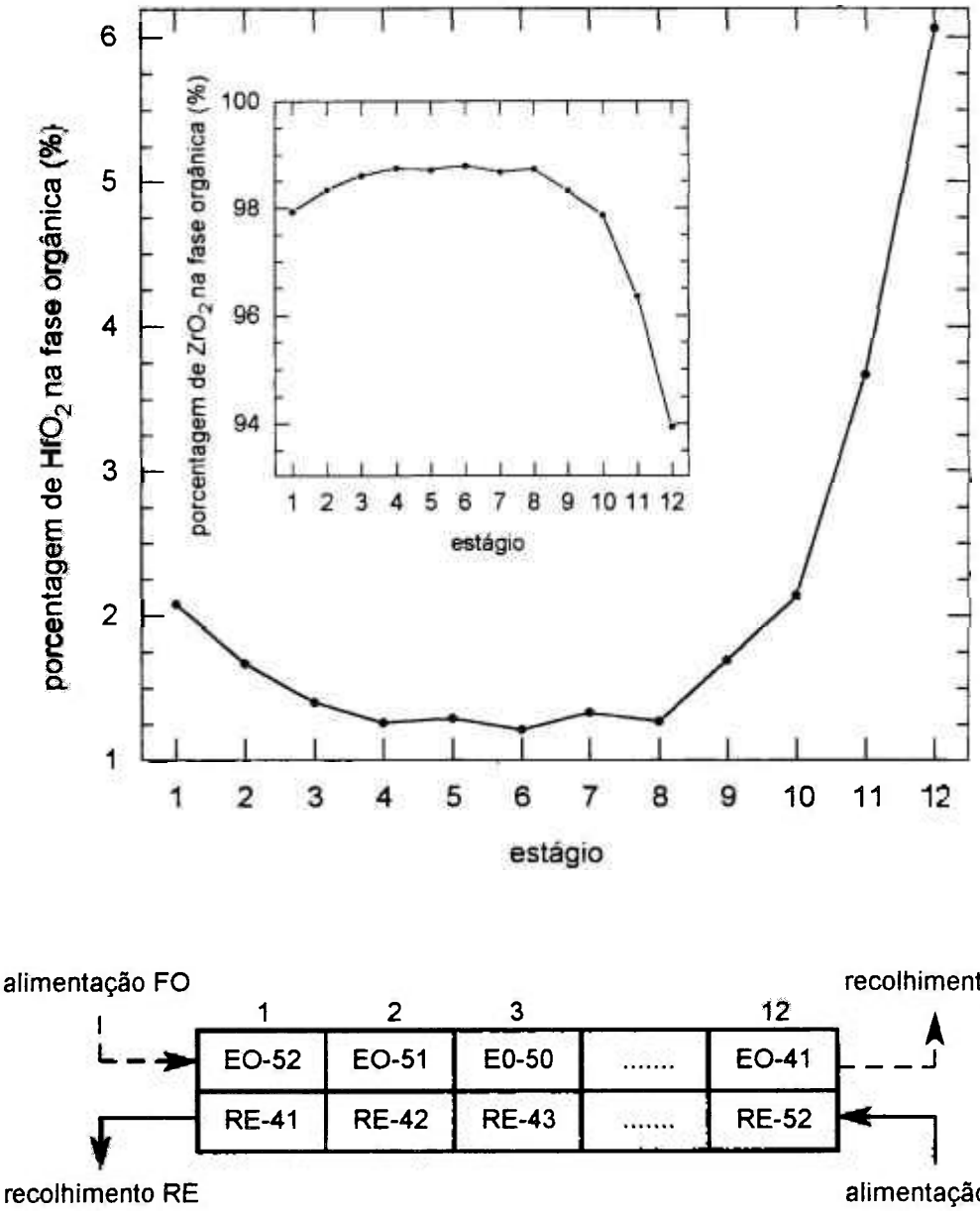


Figura 19 - Porcentagens de HfO_2 e ZrO_2 na fase orgânica correspondente à 41ª configuração do estudo de extração de háfnio em regime de contracorrente descontínua

COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR/SP

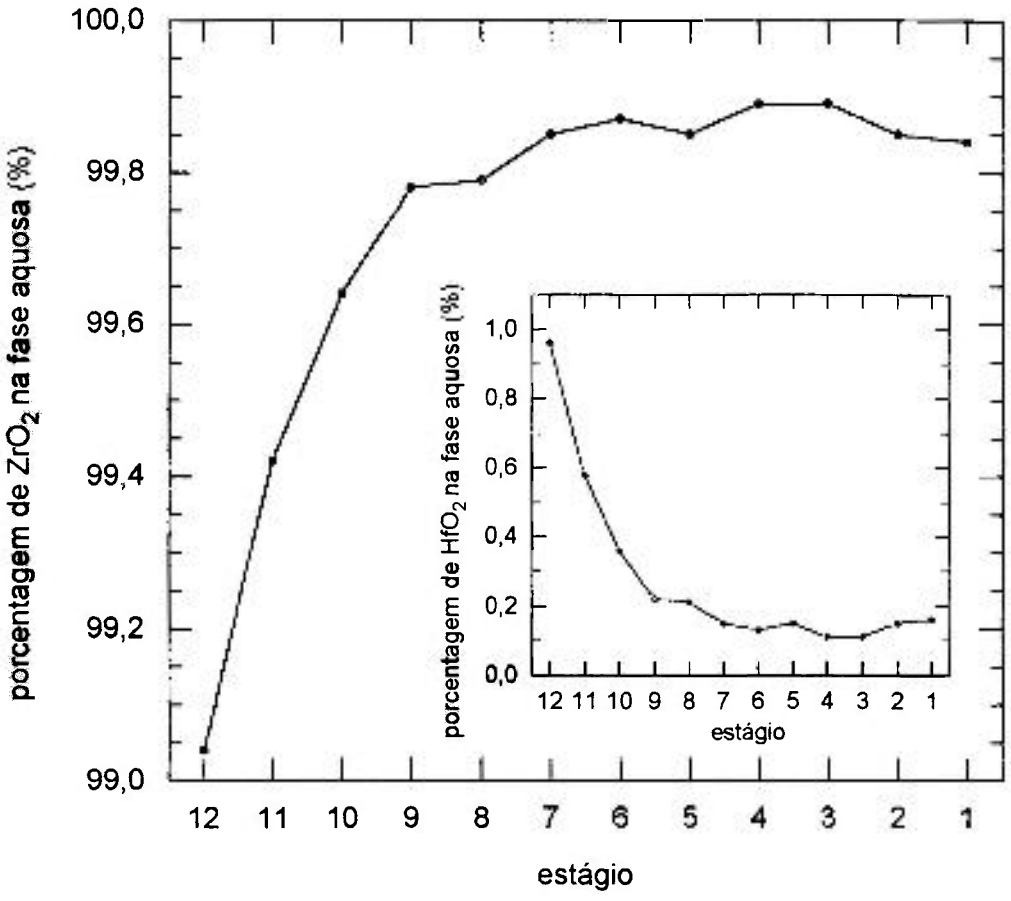


Figura 20 - Porcentagens de ZrO_2 e HfO_2 na fase aquosa correspondente à 41ª configuração do estudo de extração de háfnio em regime de contracorrente descontínua

Tabela 34 - Coeficientes de distribuição de háfnio (D_{Hf}) e de zircônio (D_{Zr}) e coeficiente de separação háfnio/zircônio ($\alpha_{Hf/Zr}$) obtidos no estudo de extração de háfnio em regime de contracorrente descontínua

Estágio	D_{Hf}	D_{Zr}	$\alpha_{Hf/Zr}$
1	3,3	0,3	11
2	3,4	0,3	11
3	4,3	0,3	14
4	4,1	0,4	10
5	3,0	0,3	10
6	3,3	0,4	8
7	3,2	0,4	8
8	2,3	0,4	6
9	2,7	0,4	7
10	2,0	0,3	7
11	2,2	0,3	7
12	2,4	0,4	6

Na figura 20 observa-se uma tendência ao enriquecimento de zircônio na fase aquosa verificada ao longo do processo, ou seja, do 12º para o 1º funil. Os refinados de extração produzidos (solução de $ZrOCl_2$) não atingiram as especificações de pureza nuclear devido às limitações da operação em questão.

4.2.2 - Extração de Háfnio em Regime de Contracorrente Contínua

O estudo da extração de háfnio em regime de contracorrente contínua foi conduzido segundo o procedimento experimental apresentado no item 3.4.2.2.

As tabelas 35 e 36 apresentam, respectivamente, as composições das amostras dos extratos orgânicos (EO) e refinados de extração (RE) recolhidas durante a operação. Cabe ressaltar que o controle das vazões das soluções de entrada foi prejudicado devido ao sistema de alimentação utilizado (gravidade, via frasco Mariotte). Assim, a relação volumétrica de fases (FO/FA) alcançada experimentalmente foi de 3,7, superior à desejada e igual a 3.

Os resultados da tabela 35 mostram que, desde as primeiras amostragens, as frações de extrato orgânico apresentaram elevados teores de HfO_2, os quais permaneceram praticamente constantes ao longo de toda a operação. A eficiência da separação háfnio/zircônio é indicada pelos resultados de análise dos refinados de extração apresentados na tabela 36. Após as três primeiras horas de operação, o grau de pureza de ZrO_2 verificado nas amostras foi superior a 99,92 %. As determinações de háfnio em algumas amostras (RE-05, 07, 09, 13, 18, 21, 27, 30 e 35) pelo método semiquantitativo de espectrografia de emissão óptica indicaram uma concentração de háfnio inferior a 100 μg/g. Esses resultados mostraram que foi obtido um refinado de pureza nuclear, e também que o equilíbrio do sistema foi atingido após aproximadamente 3 horas de operação.

A tabela 37 apresenta as composições das soluções orgânicas de equilíbrio.

Tabela 35 - Composição das amostras de extrato orgânico (EO) recolhidas no estudo de extração de háfnio em regime de contracorrente contínua

tempo de operação (h)	amostras EO	$(Zr+Hf)O_2$ (g/L)	ZrO_2 (%)	HfO_2 (%)
0,5	01	34,62	94,85	5,15
1,0	02	17,68	94,89	5,11
2,0	04	20,77	95,07	4,93
3,0	06	38,59	96,24	3,76
4,0	08	28,68	95,61	4,39
5,0	10	25,83	95,76	4,24
6,0	12	25,96	95,74	4,26
7,0	14	43,04	96,16	3,84
8,0	16	27,81	96,32	3,68
9,0	18	30,73	96,33	3,67
10,0	20	31,51	96,15	3,85
11,5	23	26,92	95,90	4,10
12,5	25	25,80	95,81	4,19
13,5	27	24,64	95,72	4,28
14,5	29	33,19	95,58	4,42
15,5	31	26,36	95,57	4,43
16,5	33	24,75	95,55	4,45
17,5	35	22,02	95,35	4,65

Tabela 36 - Composição das amostras de refinado de extração (RE) recolhidas no estudo de extração de háfnio em regime de contracorrente contínua

tempo de operação (h)	amostras RE	$(Zr+Hf)O_2$ (g/L)	ZrO_2 (%)	HfO_2 (%)
0,5	01	3,09	> 99,61	< 0,39
1,0	02	5,29	> 99,77	< 0,23
2,0	04	10,01	> 99,88	< 0,12
3,0	06	15,51	> 99,92	< 0,08
4,0	08	18,41	> 99,93	< 0,07
5,0	10	18,81	> 99,94	< 0,06
6,0	12	20,01	> 99,94	< 0,06
7,0	14	21,11	> 99,94	< 0,06
8,0	16	22,01	> 99,95	< 0,05
9,0	18	20,81	> 99,94	< 0,06
10,0	20	21,71	> 99,94	< 0,06
11,5	23	20,31	> 99,94	< 0,06
12,5	25	19,21	> 99,94	< 0,06
13,5	27	23,61	> 99,95	< 0,05
14,5	29	23,41	> 99,95	< 0,05
15,5	31	21,21	> 99,94	< 0,06
16,5	33	21,51	> 99,94	< 0,06
17,5	35	25,51	> 99,95	< 0,05

Tabela 37 - Composição do extrato orgânico (EO) de equilíbrio do estudo de extração de háfnio em regime de contracorrente contínua

EO	ZrO_2 (g/L)	HfO_2 (g/L)	$(Zr+Hf)O_2$ (g/L)	ZrO_2 (%)	HfO_2 (%)
01	4,82	< 0,012	4,83	> 99,75	< 0,25
02	6,36	< 0,012	6,37	> 99,81	< 0,19
03	7,88	< 0,012	7,89	> 99,85	< 0,15
04	8,02	< 0,012	8,03	> 99,85	< 0,15
05	8,27	< 0,012	8,28	> 99,86	< 0,14
06	8,51	0,017	8,53	99,80	0,20
07	7,98	0,020	8,00	99,75	0,25
08	8,00	0,024	8,02	99,70	0,30
09	8,24	0,038	8,28	99,54	0,46
10	8,01	0,077	8,09	99,05	0,95
11	8,19	0,159	8,35	98,10	1,90
12	7,06	0,343	7,40	95,36	4,64

A figura 21 ilustra os perfis de concentração dos metais nos extratos orgânicos (EO) em função dos estágios de extração. Observa-se pela tabela 37 e figura 21 que a concentração de háfnio aumenta do 1º ao 12º estágio.

Na tabela 38 tem-se os valores de coeficiente de distribuição de háfnio (D_{Hf}) e de zircônio (D_{Zr}) e os respectivos coeficientes de separação háfnio/zircônio ($\alpha_{Hf/Zr}$) nos estágios componentes do sistema. Observa-se que o coeficiente D_{Zr} permaneceu abaixo da unidade em todos os estágios de extração, indicando a extração preferencial de háfnio para a fase orgânica. Ressalta-se também o valor de 7,5 para o coeficiente $\alpha_{Hf/Zr}$ no 12º estágio, próxima fração de EO a ser recolhida.

A tabela 39 apresenta as composições das soluções aquosas (refinado de extração — RE) de equilíbrio. Observa-se que o teor de háfnio tende a diminuir ao longo do processo, ou seja, do 12º para o 1º estágio indicando a obtenção de zircônio nuclearmente puro (Hf < 0,01 %). Na figura 22 apresentam-se os perfis de concentração de zircônio e háfnio nessas soluções e na figura 23 tem-se as porcentagens de ZrO_2 em cada fração de RE nos 12 estágios de extração. Por meio da figura 22 observa-se um decréscimo na concentração de zircônio ao longo dos estágios e pela figura 23 nota-se que o grau de pureza em ZrO_2 é superior a 99,97 % após os quatro primeiros estágios de extração (estágios 12, 11, 10 e 9).

Com a finalidade de caracterizar quimicamente o refinado de extração (RE) obtido, promoveu-se uma mistura das amostras de solução de $ZrOCl_2$ com teor de háfnio menor que 0,08 % (amostras de RE-06 a RE-35). A partir dessa solução foi possível precipitar uma quantidade suficiente de zircônio para determinação de háfnio em ZrO_2 e o resultado encontrado foi de 78 μg/g, caracterizando uma solução de zircônio nuclearmente pura.

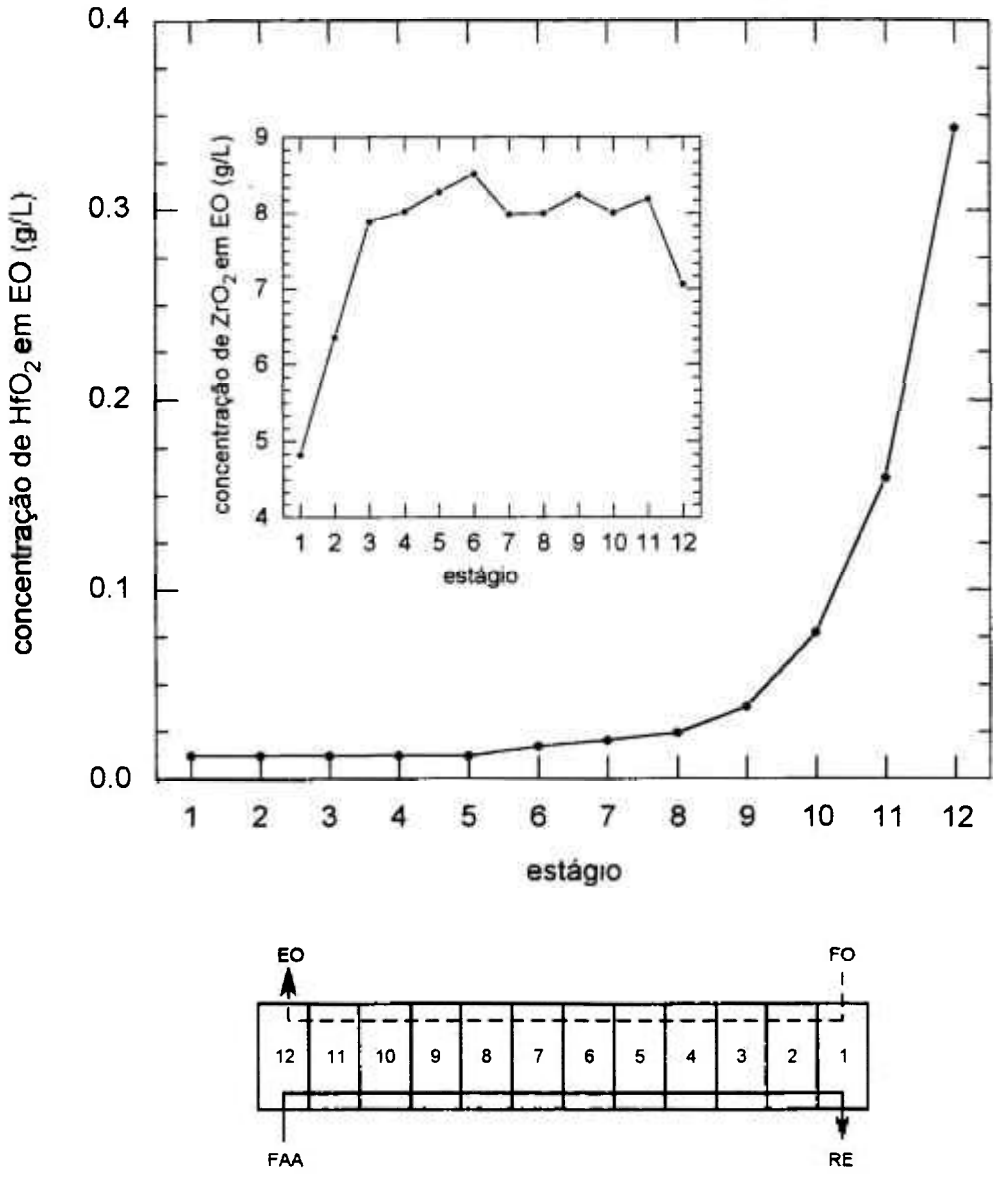


Figura 21 - Concentrações de HfO_2 e ZrO_2 no extrato orgânico (EO) de equilíbrio do estudo de extração de háfnio em regime de contracorrente contínua

Tabela 38 - Coeficientes de distribuição de háfnio (D_{Hf}) e de zircônio (D_{Zr}) e coeficientes de separação háfnio/zircônio ($\alpha_{Hf/Zr}$) obtidos no estudo de extração de háfnio em regime de contracorrente contínua

Estágio	D_{Hf}	D_{Zr}	$\alpha_{(Hf/Zr)}$
01	3,0	0,5	6,0
02	3,0	0,4	7,5
03	3,0	0,5	6,0
04	3,0	0,5	6,0
05	3,0	0,5	6,0
06	4,2	0,5	8,4
07	5,1	0,5	10,2
08	6,0	0,4	15,0
09	6,3	0,4	15,8
10	5,4	0,4	13,5
11	3,2	0,4	8,0
12	3,0	0,4	7,5

Tabela 39 - Composição do refinado de extração (RE) de equilíbrio do estudo de extração de háfnio em regime de contracorrente contínua

Estágio	ZrO_2 (g/L)	HfO_2 (g/L)	$(Zr+Hf)O_2$ (g/L)	ZrO_2 (%)	HfO_2[(a)] (%)	Hf[(b)] (µg/g)
01	31,7	< 0,012	31,81	> 99,96	< 0,04	< 100
02	45,5	< 0,012	45,51	> 99,97	< 0,03	< 100
03	50,9	< 0,012	50,91	> 99,98	< 0,02	< 100
04	51,7	< 0,012	51,81	> 99,98	< 0,02	< 100
05	53,1	< 0,012	53,11	> 99,98	< 0,02	< 100
06	53,8	< 0,012	53,81	> 99,98	< 0,02	< 100
07	52,3	< 0,012	52,31	> 99,98	< 0,02	< 100
08	56,1	< 0,012	56,11	> 99,98	< 0,02	~ 100
09	56,1	0,018	56,12	99,97	0,03	~ 350
10	57,7	0,044	57,74	99,92	0,08	~ 1000
11	58,1	0,136	58,24	99,77	0,23	> 2000
12	57,3	0,328	57,63	99,43	0,57	> 2000

(a) Fluorescência de raios-X
(b) Espetrografia de emissão óptica - método semiquantitativo

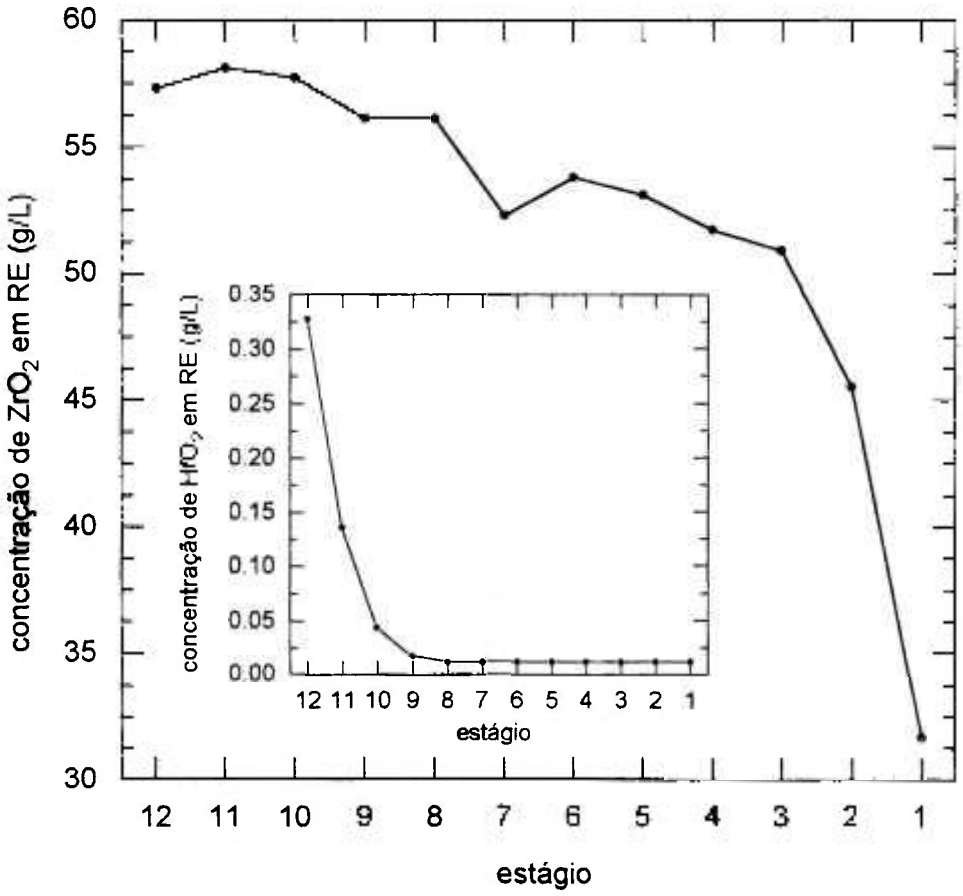


Figura 22 - Concentrações de ZrO_2 e HfO_2 no refinado de extração (RE) de equilíbrio do estudo de extração de háfnio em regime de contracorrente contínua

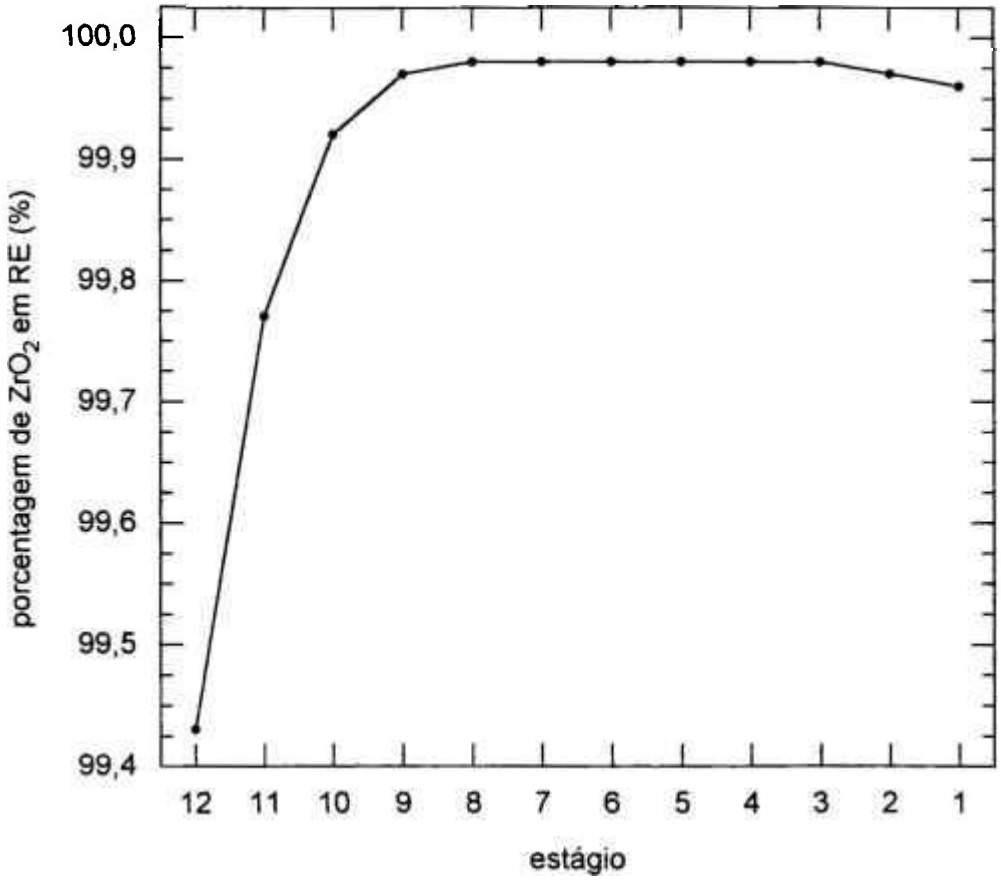


Figura 23 - Porcentagem de ZrO_2 no refinado de extração (RE) de equilíbrio do estudo de extração de háfnio em regime de contracorrrente contínua

4.2.3 - Lavagem do Extrato Orgânico em Regime de Contracorrente Contínua

O estudo de lavagem do extrato orgânico em regime de contracorrente contínua foi conduzido segundo o procedimento experimental apresentado no item 3.4.2.3.

Em consequência da elevada relação ZrO_2/HfO_2 (da ordem de 28), verificada no extrato orgânico para a operação de lavagem, os resultados obtidos nesse estudo indicaram basicamente tendências quanto às relações zircônio-háfnio previstas nos produtos gerados.

É importante ressaltar que, analogamente à operação de extração de háfnio, o sistema de alimentação por gravidade comprometeu o controle das vazões de entrada, contribuindo para as limitações da operação em questão. A relação de fases FO/FA experimental foi 11,5, enquanto que a desejada correspondia a 10.

As frações correspondentes ao solvente lavado (SL) e à solução produto de lavagem (SPL) foram analisadas em amostras recolhidas durante a operação e nas soluções de equilíbrio.

A solução de lavagem (HCl 6,0 N), mostrou-se seletiva quanto à remoção de zircônio da fase orgânica, sendo obtido um rendimento da ordem de 99 %. Reduziu-se a relação ZrO_2/HfO_2 na fase orgânica de 28 para 2, valor ainda insuficiente para a obtenção de uma solução de háfnio de grau nuclear, onde $ZrO_2/HfO_2 \leq 0,02$. Verificou-se também um arraste de háfnio de aproximadamente 28 % para a solução produto de lavagem, quantidade a ser recuperada no reciclo previsto dessa solução à etapa de extração de háfnio. Esse resultado é considerado aceitável uma vez que foram encontradas na literatura indicações de valores da ordem de 50 % [19].

4.2.4 - Reextração de Háfnio em Regime de Contracorrente Contínua

O estudo da reextração de háfnio em regime de contracorrente contínua foi conduzido segundo o procedimento experimental apresentado no item 3.4.2.4.

Ressalta-se que essa operação, tal como a de lavagem do extrato orgânico, foi comprometida devido à elevada concentração de zircônio na fase orgânica de alimentação

como também pelas limitações do sistema de alimentação disponível (gravidade). Similarmente ao ocorrido na operação de lavagem, a manutenção da vazão de entrada no valor pré-estabelecido (FO/FA = 10) foi bastante dificultosa, sendo observada uma variação na relação FO/FA entre 10 e 12.

O solvente lavado utilizado nessa operação apresentou, por sua vez, uma relação ZrO_2/HfO_2 de 2, diferentemente de uma solução nuclearmente pura em háfnio, que, como citado anteriormente, exibe $ZrO_2/HfO_2 \leq 0,02$.

A solução de reextração (H_2SO_4 5,0 M), utilizada nessa etapa apresentou um rendimento de reextração de zircônio de aproximadamente 49 % e de cerca de 63 % para o háfnio, em relação às massas iniciais presentes na fase orgânica de entrada. Os baixos valores observados de rendimento de reextração dos metais podem ser atribuidos às limitações da operação realizada.

Procedeu-se, nessa operação, a um acompanhamento em relação à distribuição da concentração de tiocianato nos produtos obtidos: *i*) solução de $Hf(Zr)OSO_4$ (solução produto de reextração — SPR) e *ii*) solvente MIBK-HSCN (solvente reextraído — SR). As tabelas 40 e 41 mostram, respectivamente, os resultados obtidos em relação à composição em tiocianato das amostras SPR e SR recolhidas ao longo da operação, como também as porcentagens molares dessa espécie por amostra em relação à fase orgânica de alimentação. Pela tabela 40 verifica-se que a porcentagem máxima de tiocianato observada na solução de $Hf(Zr)OSO_4$ correspondeu a 0,3 % do valor inicial presente na fase orgânica de alimentação, equivalendo a uma concentração média de 0,063 M dessa espécie. Observa-se, pela tabela 41, que o solvente MIBK não sofreu perdas consideráveis de tiocianato para a solução produto de reextração, apresentando uma concentração média de 3,26 M, apropriado, portanto, para reciclo ao circuito de extração de háfnio.

Tabela 40 - Concentração de tiocianato das amostras da solução produto de reextração (SPR) recolhidas no estudo de reextração de háfnio em regime de contracorrente contínua

tempo de operação (h)	$[SCN^-]_{SPR}$ (M)	porcentagem molar de SCN^- em relação à FO(*) (%)
0,5	0,061	0,29
1,0	0,062	0,26
1,5	0,066	0,18
2,0	0,064	0,23
2,5	0,069	0,26
3,0	0,067	0,23
3,5	0,069	0,26
4,0	0,059	0,17
4,5	0,059	0,21
5,0	0,059	0,20
5,5	0,059	0,21
6,0	0,059	0,23
6,5	0,063	0,29
7,0	0,067	0,12

(*) FO = MIBK/Hf(Zr)O(SCN_2).2MIBK
$[SCN^-]$ = 3,30 M

Tabela 41 - Concentração de tiocianato das amostras do solvente reextraído (SR) recolhidas no estudo de reextração de háfnio em regime de contracorrente contínua

tempo de operação (h)	$[SCN^-]_{SR}$ (M)	porcentagem molar de SCN^- em relação à FO(*) (%)
0,5	3,23	99,06
1,5	3,30	100
2,5	3,27	100
4,0	3,30	100
5,0	3,28	100
6,0	3,24	99,87
7,0	3,20	99,06

(*) FO = MIBK/Hf(Zr)O(SCN_2).2MIBK
$[SCN^-]$ = 3,30 M

4.2.5 - Extração de Háfnio / Lavagem do Extrato Orgânico / Reextração de Háfnio em Regime de Contracorrente Contínua

O estudo da separação zircônio/háfnio, englobando as etapas de extração, lavagem e reextração de háfnio em regime de contracorrente contínua, foi realizado segundo o procedimento experimental apresentado no item 3.4.2.5.

i) - EQUILÍBRIO DO SISTEMA

As tabelas 42 e 43 apresentam, respectivamente, as composições das amostras referentes às soluções de $ZrOCl_2$ (refinado de extração — RE) e $HfOSO_4$ (solução produto de reextração — SPR) recolhidas ao longo da operação. Ilustrando os resultados obtidos, tem-se, nas figuras 24 e 25, o comportamento em relação à pureza das soluções de $ZrOCl_2$ e $HfOSO_4$ geradas em função do tempo de operação. Para a avaliação do equilíbrio do sistema, considerou-se a variação do grau de pureza, ou seja, as porcentagens relativas de ZrO_2 e HfO_2 presentes por amostra. Pode-se considerar, portanto, que o sistema entrou em equilíbrio após aproximadamente 40 horas de operação (tabela 42), como atestam as indicações quanto ao grau de pureza observado no refinado de extração (< 0,01 % HfO_2). Salvo algumas frações que mostraram resultados discordantes devido, provavelmente, a flutuações nas vazões das fases de alimentação do sistema (alterando a relação de fases orgânico/aquoso), a maioria das amostras recolhidas após o tempo considerado exibiu composição com concentração de zircônio superior a 99,99 %. As amostras do refinado de extração geradas no equilíbrio apresentaram um teor de háfnio de 80 ± 4 μg/g, caracterizando um óxido de zircônio nuclearmente puro.

Por meio dos dados contidos na tabela 43, verificou-se que a indicação da obtenção de solução produto de reextração de grau nuclear (< 2 % ZrO_2) deu-se a partir de aproximadamente 30 horas de operação. Similarmente ao tratamento dado às amostras referentes ao refinado de extração, as amostras SPR geradas no equilíbrio foram reunidas e convertidas em óxido. O produto obtido apresentou um teor de zircônio de 1,39 %, caracterizando um óxido de háfnio nuclearmente puro.

Tabela 42 - Composição das amostras da solução de $ZrOCl_2$ (refinado de extração — RE) recolhidas no estudo de separação zircônio/háfnio em regime de contracorrente contínua

tempo de operação (h)	$(Zr + Hf)O_2$ (g/L)	ZrO_2 (%)	HfO_2 (%)
01	49,5	98,53	1,47
05	53,6	98,41	1,59
09	48,0	99,46	0,54
13	40,0	99,90	0,10
17	33,2	99,92	0,08
21	39,0	99,91	0,09
25	40,5	99,96	0,04
29	43,1	99,96	0,04
33	46,2	99,96	0,04
37	40,5	99,98	0,02
41	44,7	> 99,99	< 0,01
45	47,8	> 99,99	< 0,01
49	45,7	> 99,99	< 0,01
53	50,2	> 99,99	< 0,01
57	50,2	> 99,99	< 0,01
61	50,8	> 99,99	< 0,01
65	40,8	> 99,99	< 0,01
69	48,6	99,98	0,02
73	55,1	99,97	0,03
77	46,3	99,97	0,03
81	46,3	> 99,99	< 0,01
85	48,4	> 99,99	< 0,01
89	47,5	> 99,99	< 0,01
93	46,3	> 99,99	< 0,01
97	48,1	> 99,99	< 0,01
101	53,2	> 99,99	< 0,01
105	54,3	> 99,99	< 0,01
109	54,0	> 99,99	< 0,01
113	53,2	> 99,99	< 0,01
117	54,3	> 99,99	< 0,01

Tabela 43 - Composição das amostras da solução de $HfOSO_4$ (solução produto de reextração — SPR) recolhidas no estudo de separação zircônio/háfnio em regime de contracorrente contínua

tempo de operação (h)	$(Zr + Hf)O_2$ (g/L)	ZrO_2 (%)	HfO_2 (%)
01	0,013	< 53,85	> 46,15
05	0,013	< 53,85	> 46,15
09	0,013	< 53,85	> 46,15
13	0,013	< 53,85	> 46,15
17	0,051	< 13,73	> 86,27
21	0,229	< 3,06	> 96,94
25	0,273	< 2,56	> 97,44
29	0,737	< 0,95	> 99,05
33	0,526	< 1,33	> 98,67
37	0,683	< 1,02	> 98,98
41	1,050	< 0,67	> 99,33
45	1,097	< 0,64	> 99,36
49	1,45	< 0,48	> 99,52
53	1,58	< 0,44	> 99,56
57	1,85	< 0,38	> 99,62
61	1,65	< 0,42	> 99,58
65	2,52	< 0,28	> 99,72
69	2,27	< 0,31	> 99,69
73	2,29	< 0,31	> 99,69
77	1,60	< 0,44	> 99,56
81	1,89	< 0,37	> 99,63
85	2,07	< 0,34	> 99,66
89	2,03	< 0,34	> 99,66
93	1,79	< 0,39	> 99,61
97	1,93	< 0,36	> 99,64
101	1,84	< 0,38	> 99,62
105	2,25	< 0,31	> 99,69
109	1,86	< 0,38	> 99,62
113	1,84	< 0,38	> 99,62
117	2,03	< 0,34	> 99,66

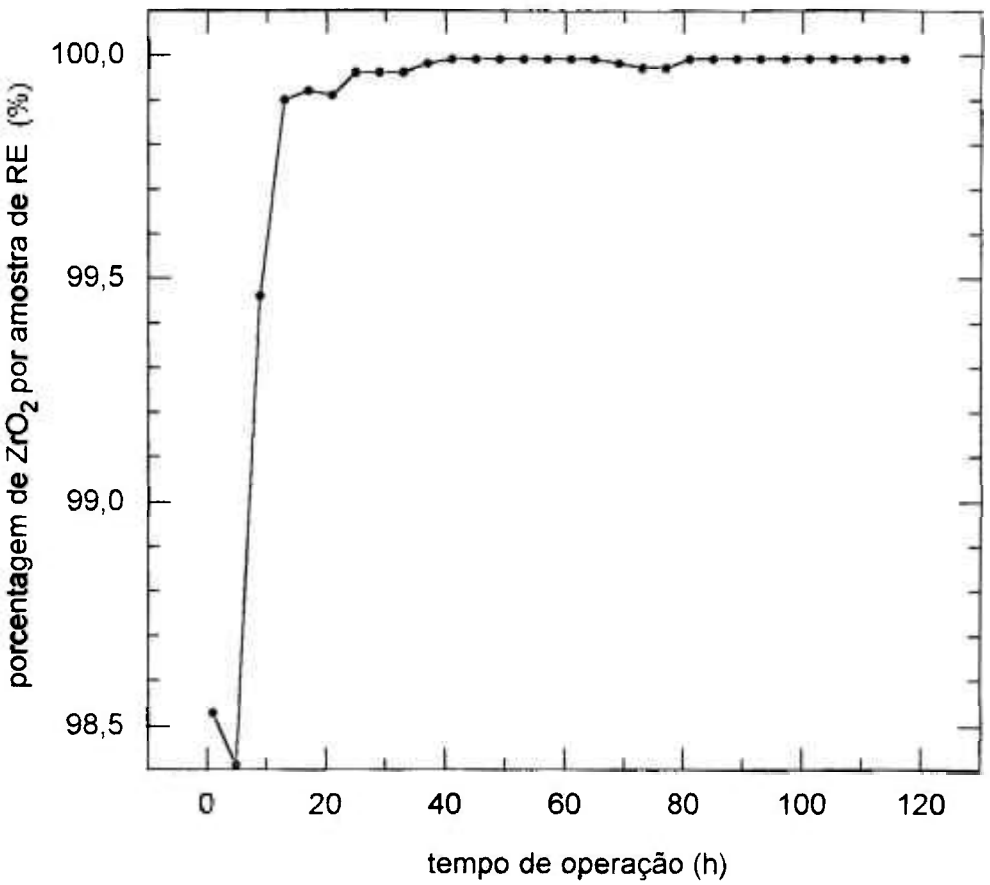


Figura 24 - Porcentagem de ZrO_2 presente por amostra de solução de $ZrOCl_2$ (RE) recolhida no estudo de separação zircônio/háfnio em regime de contracorrente contínua

COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR/SP IPEN

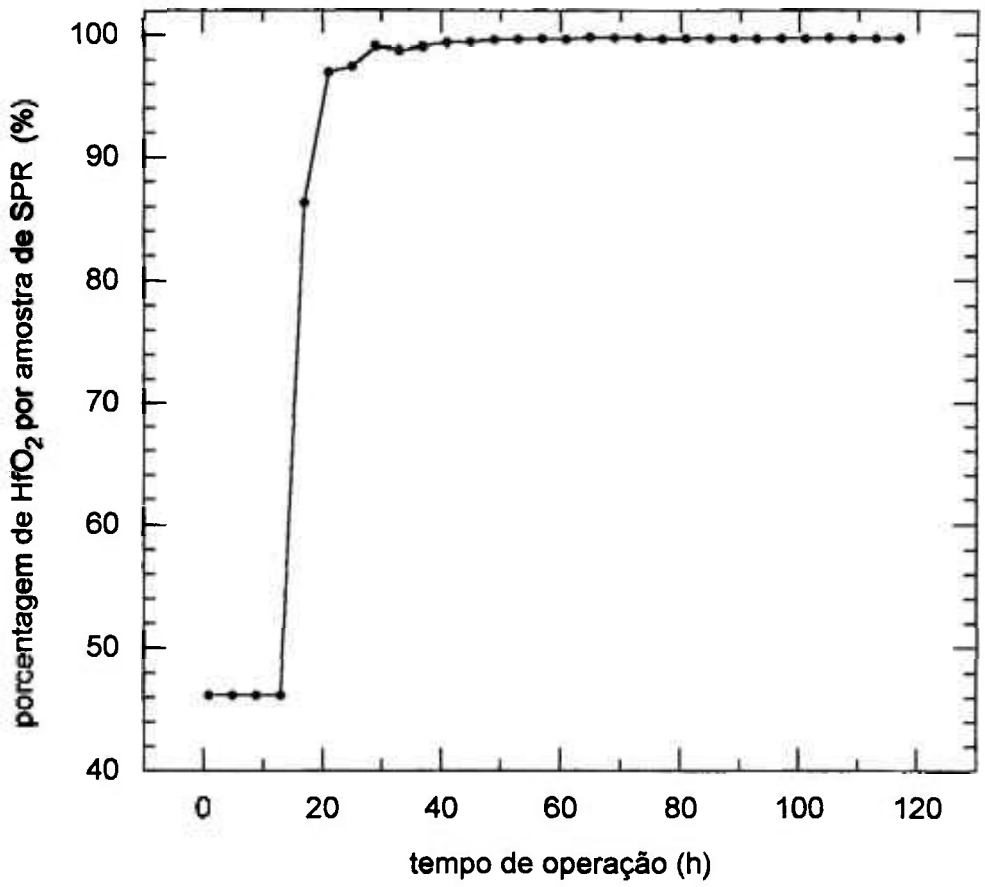


Figura 25 - Porcentagem de HfO_2 presente por amostra de solução de $HfOSO_4$ (SPR) recolhida no estudo de separação zircônio/háfnio em regime de contracorrente contínua

Adicionalmente à pureza, foram analisados os rendimentos de recuperação de zircônio e háfnio nas amostras RE e SPR. Para tal, foram relacionadas as massas de ZrO_2 e HfO_2 presentes por amostra com aquelas inicialmente contidas na fase aquosa de entrada, considerando-se um intervalo de 1 hora de alimentação (mesmo intervalo de recolhimento das amostras). Seguindo tais considerações, apresentam-se nas figuras 26 e 27 os resultados obtidos, onde verifica-se que o rendimento médio de recuperação de zircônio no refinado de extração, em regime de equilíbrio, foi de 98 %, com um arraste de háfnio da ordem de 1 %. Em relação à solução produto de reextração, verificou-se, de acordo com a figura 27, que observadas aproximadamente 70 horas de operação, obteve-se um rendimento médio de recuperação de háfnio da ordem de 90 % e um arraste de 0,01 % de zircônio, em relação à massa inicialmente presente na fase aquosa de alimentação.

Experimentalmente, as relações de fase FO/FA corresponderam a 3,2 na etapa de extração, 10,5 na etapa de lavagem e 9,6 na etapa de reextração, estando, portanto, bastante próximas das relações pré-estabelecidas (extração: FO/FA = 3; lavagem: FO/FA = 10; reextração: FO/FA = 10).

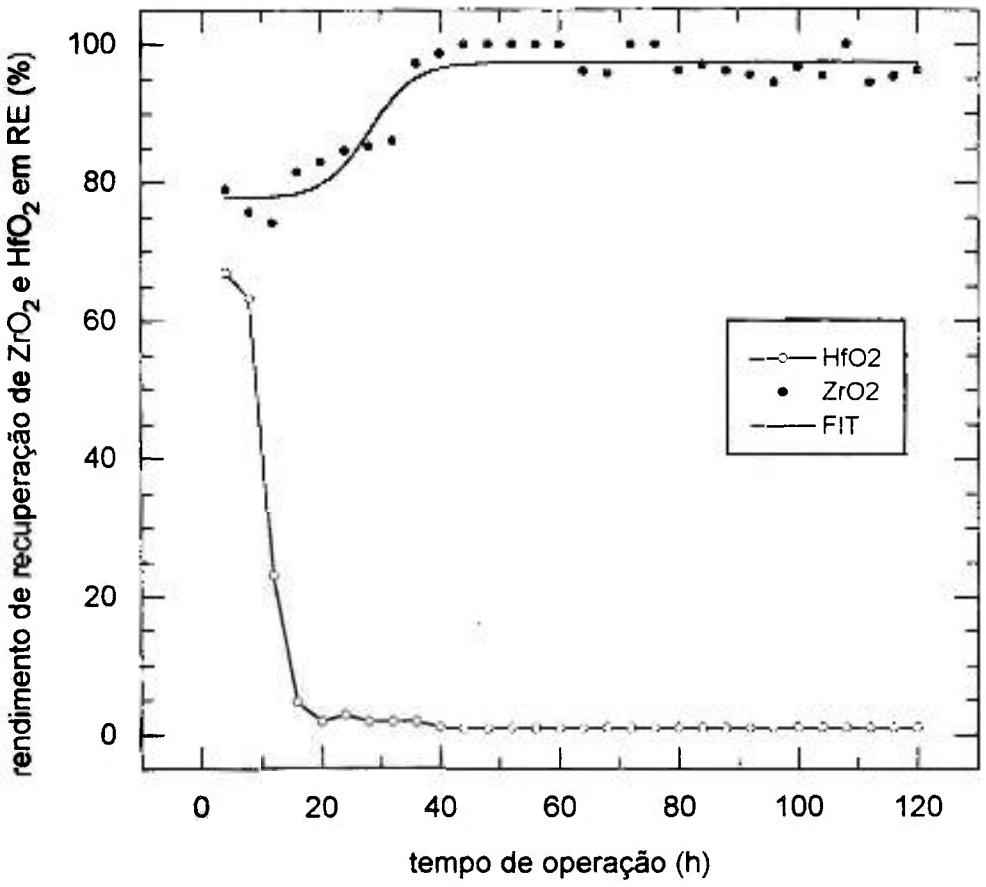


Figura 26 - Rendimento de recuperação de ZrO_2 e HfO_2 nas amostras de solução de $ZrOCl_2$ (RE) recolhidas no estudo de separação zircônio / háfnio em regime de contracorrente contínua

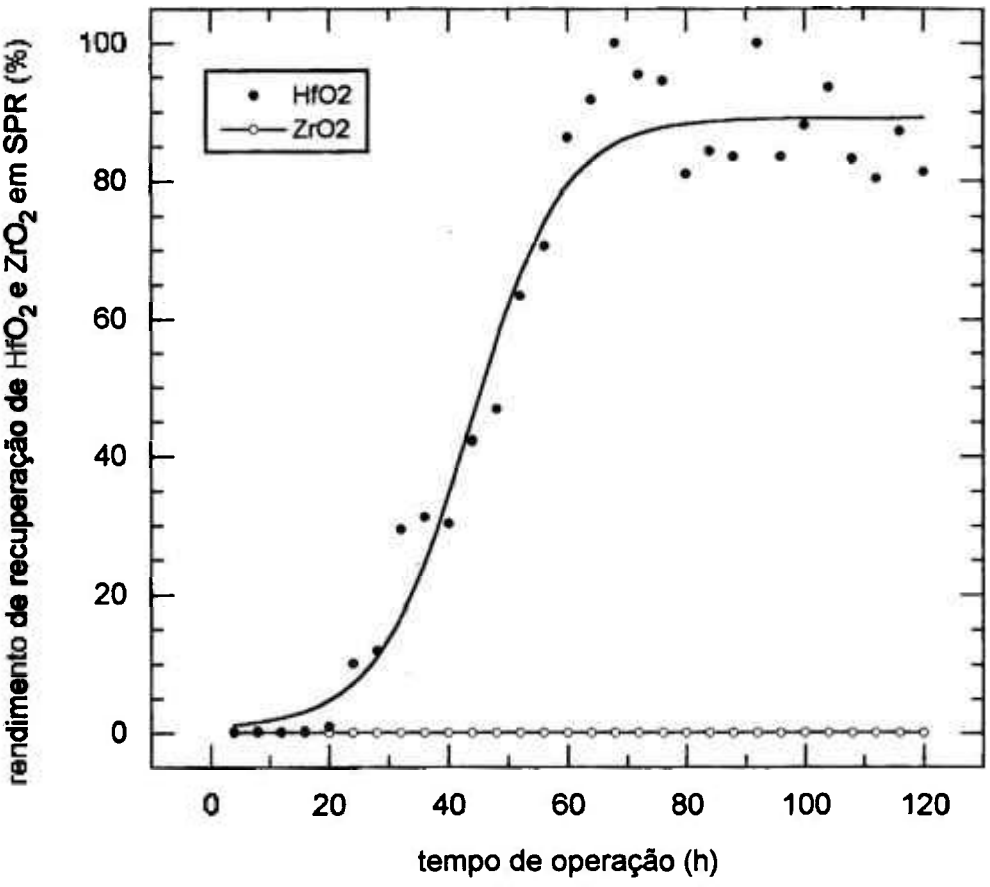


Figura 27 - Rendimento de recuperação de HfO_2 e ZrO_2 nas amostras de solução de $HfOSO_4$ (SPR) recolhidas no estudo de separação zircônio/háfnio em regime de contracorrente contínua

ii) - SOLUÇÕES DE EQUILÍBRIO

Após o término da operação de extração, lavagem e reextração de háfnio (118 horas) foram recolhidas e analisadas as soluções orgânicas e aquosas contidas nos misturadores-decantadores, sendo que os resultados são apresentados nas tabelas 44 e 45, respectivamente. É importante ressaltar a condição de equilíbrio já atingido pelo sistema, após o total de horas operacionalizado.

Os perfis de concentração de ZrO_2 e de HfO_2 nas soluções das etapas de extração, lavagem e reextração de háfnio são ilustrados nas figuras 28 e 29 para as fases orgânicas e aquosas, respectivamente. Um acompanhamento da eficiência de purificação de háfnio pode ser visualizado nas curvas apresentadas nas figuras 30 e 31, para as soluções de equilíbrio das fases orgânicas e aquosas, respectivamente.

ETAPA DE EXTRAÇÃO DE HÁFNIO

Observa-se pela tabela 44 e figura 28 que a concentração de ZrO_2 na fase orgânica aumenta gradativamente do 1º ao 4º estágio, a partir do qual assume um valor praticamente constante, de 10,3 g/L. A concentração de HfO_2, por sua vez, apresenta um crescimento contínuo, atingindo um valor máximo de 1,34 g/L no último estágio de extração (EO-12). Essa fase orgânica, que constitui a alimentação da etapa de lavagem, apresenta um teor de 11,49 % em HfO_2, aproximadamente 9 vezes maior que o verificado na fase aquosa de alimentação (98,70 % ZrO_2 ; 1,30 % HfO_2).

Com relação à fase aquosa de equilíbrio da etapa de extração, verifica-se, pelos dados da tabela 45 e figura 29, que a mesma apresenta-se praticamente isenta de háfnio somente nos últimos três estágios que antecedem o recolhimento do refinado (estágios 3, 2 e 1), indicando a obtenção de zircônio nuclearmente puro. O refinado de saída apresentou concentração de 51,3 g/L de ZrO_2 e abaixo de 0,012 g/L de HfO_2, correspondendo a uma composição em zircônio de aproximadamente 100 %.

Tabela 44 - Composição das soluções orgânicas de equilíbrio do estudo de separação zircônio/háfnio em regime de contracorrente contínua

ETAPA	EO	ZrO_2 (g/L)	HfO_2 (g/L)	ZrO_2 (%)	HfO_2 (%)
EXTRAÇÃO	01	8,90	< 0,006	> 99,89	< 0,11
	02	9,39	0,015	99,84	0,16
	03	9,90	0,058	99,42	0,58
	04	10,59	0,078	99,27	0,73
	05	10,56	0,103	99,03	0,97
	06	10,90	0,144	98,70	1,30
	07	10,62	0,291	97,33	2,67
	08	10,41	0,335	96,88	3,12
	09	10,60	0,452	95,91	4,09
	10	10,23	0,71	93,51	6,49
	11	10,39	0,94	91,70	8,30
	12	10,32	1,34	88,51	11,49
ETAPA	SL	ZrO_2 (g/L)	HfO_2 (g/L)	ZrO_2 (%)	HfO_2 (%)
LAVAGEM	13	2,46	1,10	69,10	30,90
	14	0,55	0,90	37,93	62,07
	15	0,165	0,87	15,87	84,13
	16	< 0,007	0,83	< 0,84	> 99,16
	17	< 0,007	0,65	< 1,08	> 98,92
	18	< 0,007	0,52	< 1,35	> 98,65
	19	< 0,007	0,29	< 2,41	> 97,59
ETAPA	SR	ZrO_2 (g/L)	HfO_2 (g/L)	ZrO_2 (%)	HfO_2 (%)
REEXTRAÇÃO	20	0,008	< 0,006	-	-
	21	< 0,007	< 0,006	-	-
	22	< 0,007	< 0,006	-	-
	23	< 0,007	< 0,006	-	-

EO - Extrato Orgânico
SL - Solvente Lavado
SR - Solvente Reextraído

Tabela 45 - Composição das soluções aquosas de equilíbrio do estudo de separação zircônio/háfnio em regime de contracorrente contínua

ETAPA	RE	ZrO_2 (g/L)	HfO_2 (g/L)	ZrO_2 (%)	HfO_2 (%)
EXTRAÇÃO	01	51,3	< 0,012	> 99,98	< 0,02
	02	59,7	< 0,012	> 99,98	< 0,02
	03	60,2	< 0,012	> 99,98	< 0,02
	04	61,2	0,080	99,87	0,13
	05	61,9	0,109	99,82	0,18
	06	64,7	0,13	99,80	0,20
	07	60,7	0,24	99,61	0,39
	08	63,1	0,29	99,54	0,46
	09	63,1	0,44	99,31	0,69
	10	61,1	0,71	98,85	1,15
	11	64,0	0,91	98,60	1,40
	12	61,9	1,27	97,99	2,01
ETAPA	SPL	ZrO_2 (g/L)	HfO_2 (g/L)	ZrO_2 (%)	HfO_2 (%)
LAVAGEM	13	60,1	4,16	93,53	6,47
	14	27,6	6,29	81,45	18,55
	15	9,27	6,89	57,36	42,64
	16	2,80	6,71	29,44	70,56
	17	1,00	6,17	13,95	86,05
	18	0,211	4,86	4,16	95,84
	19	< 0,007	2,94	< 0,24	> 99,76
ETAPA	SPR	ZrO_2 (g/L)	HfO_2 (g/L)	ZrO_2 (%)	HfO_2 (%)
REEXTRAÇÃO	20	< 0,007	1,95	< 0,36	> 99,64
	21	< 0,007	0,044	< 13,73	> 86,27
	22	< 0,007	< 0,006	53,85	46,15
	23	< 0,007	< 0,006	53,85	46,15

RE - Refinado de Extração
SPL - Solução Produto de Lavagem
SPR - Solução Produto de Reextração

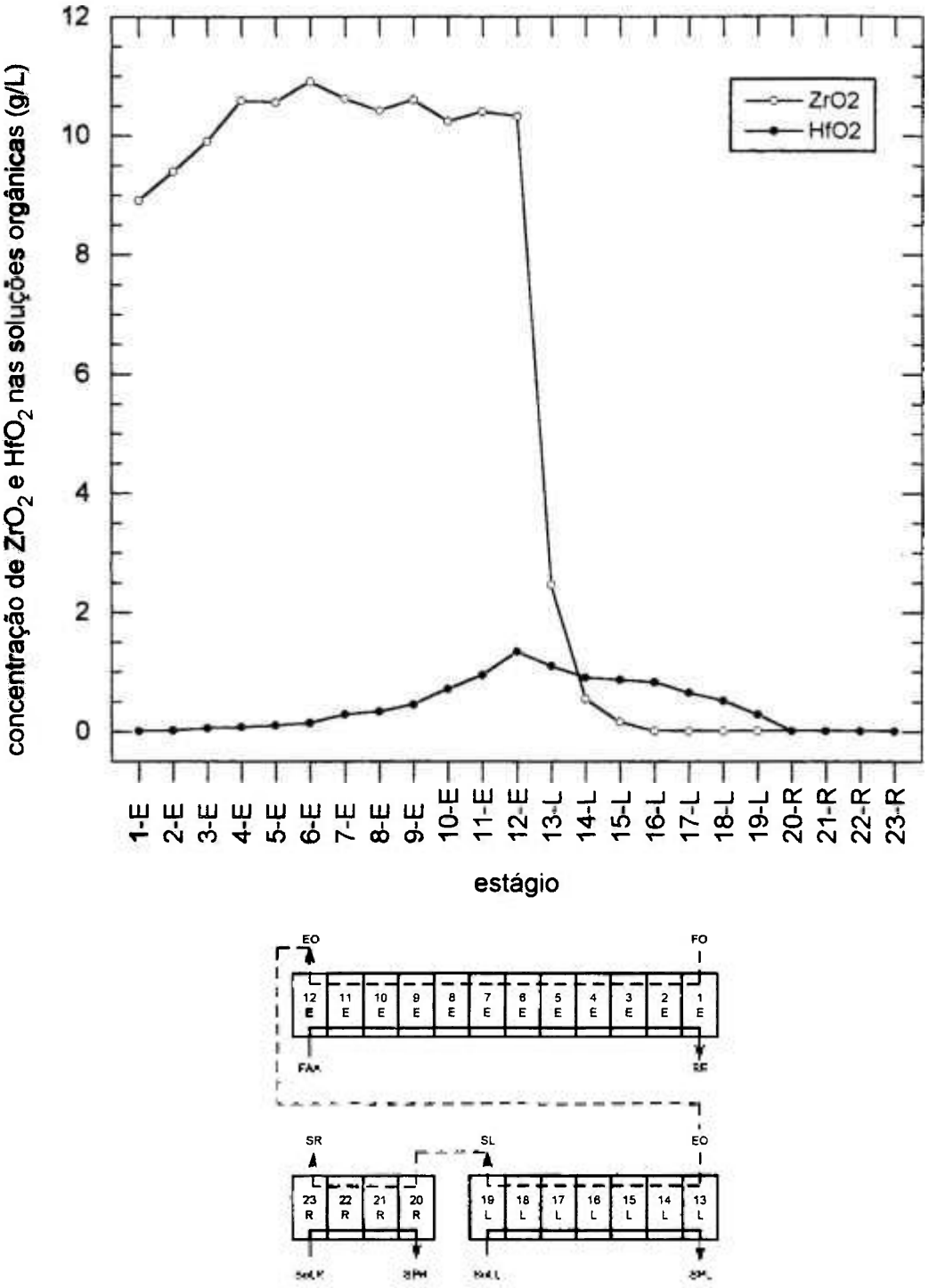


Figura 28 - Concentração de ZrO_2 e HfO_2 nas soluções orgânicas de equilíbrio do estudo de separação zircônio/háfnio em regime de contracorrrente contínua (E = Extração de háfnio; L = Lavagem do extrato orgânico; R = Reextração de háfnio)

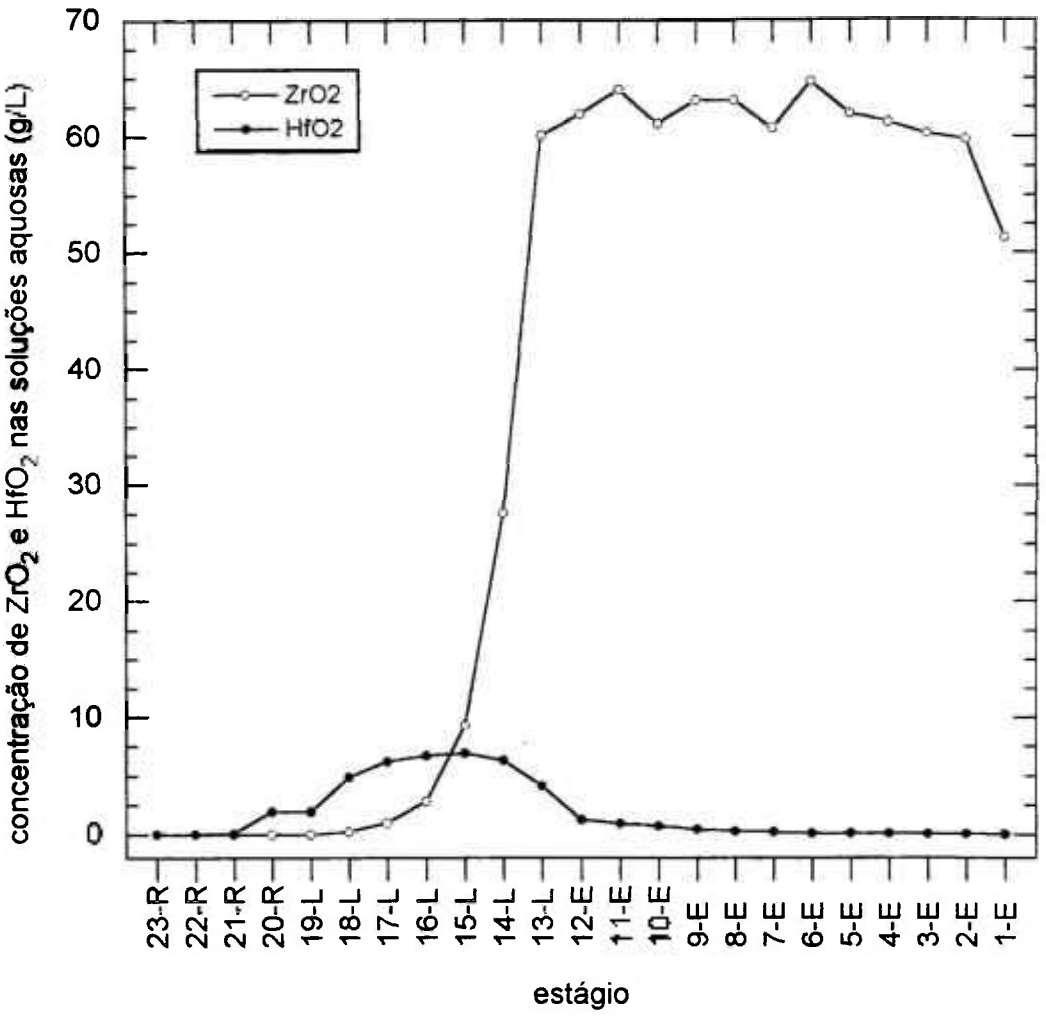


Figura 29 - Concentração de ZrO_2 e HfO_2 nas soluções aquosas de equilíbrio do estudo de separação zircônio/háfnio em regime de contracorrrente contínua (E = Extração de háfnio; L = Lavagem do extrato orgânico; R = Reextração de háfnio)

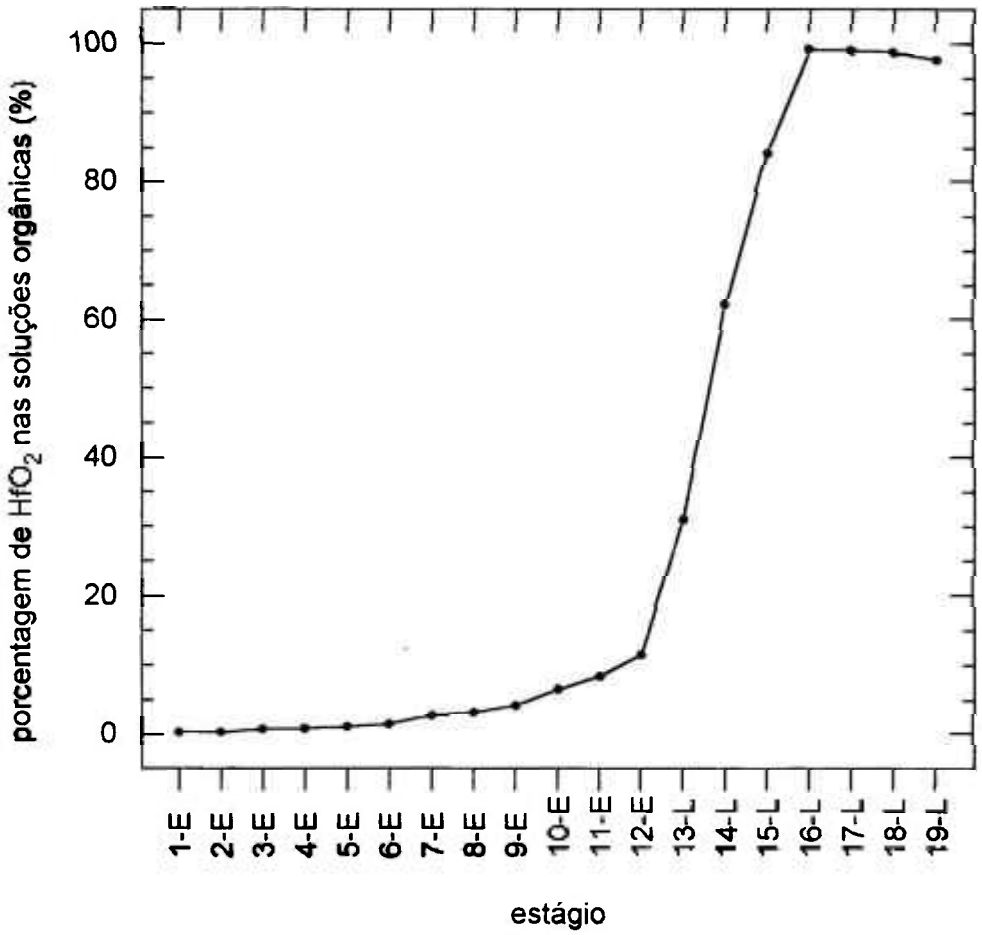


Figura 30 - Porcentagem de HfO_2 nas soluções orgânicas de equilíbrio do estudo de separação zircônio / háfnio em regime de contracorrrente contínua (E = Extração de háfnio; L = Lavagem do extrato orgânico)

COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR/SP IPEN

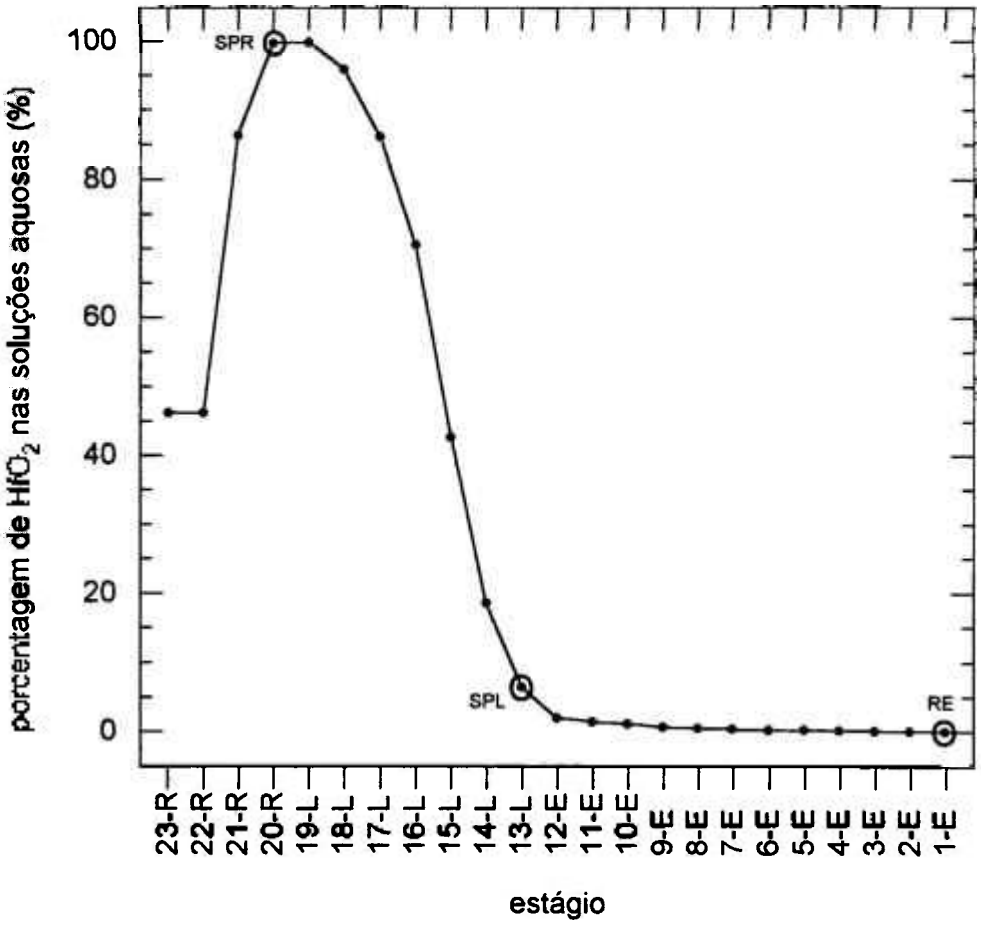


Figura 31 - Porcentagem de HfO_2 nas soluções aquosas de equilíbrio do estudo de separação zircônio / háfnio em regime de contracorrrente contínua (E = Extração de háfnio; L = Lavagem do extrato orgânico; R = Reextração de háfnio)

Na tabela 46 apresentam-se os valores de coeficiente de distribuição de háfnio (D_{Hf}) e de zircônio (D_{Zr}) e os respectivos coeficientes de separação háfnio/zircônio ($\alpha_{Hf/Zr}$) nos estágios correspondentes à etapa de extração de háfnio. Similarmente ao observado nas operações de extração de háfnio em regime de contracorrente descontínua e em regime de contracorrente contínua, o coeficiente D_{Zr} permaneceu abaixo da unidade, exibindo o valor de 0,5. Observa-se que em EO-12 (extrato orgânico de entrada à etapa de lavagem), o coeficiente $\alpha_{Hf/Zr}$ equivale a 6,4.

ETAPA DE LAVAGEM DO EXTRATO ORGÂNICO

A variação da concentração de ZrO_2 na fase orgânica de equilíbrio ao longo dos estágios de lavagem (13º ao 19º estágio), apresentada na tabela 44, ilustra a eficiência da solução de HCl 6,0 N utilizada na purificação de háfnio. A concentração de ZrO_2 é reduzida de 2,46 g/L para valores inferiores a 0,007 g/L. Verifica-se que a remoção de zircônio da fase orgânica é acompanhada também por um arraste da ordem de 78 % de háfnio para a fase aquosa (vide concentração de HfO_2 em EO-12 e em SL-19). Esta característica é considerada no processo, que prevê o reciclo da solução produto de lavagem (SPL) à etapa de extração de háfnio para não comprometer a recuperação desse elemento. Pela tabela 45 observa-se que em SPL-13 (solução a ser reciclada), a concentração de ZrO_2, de 60,1 g/L, corresponde a aproximadamente 94 % do total de óxidos, e a concentração de HfO_2 é de 4,16 g/L.

Pode-se observar ainda, pela figura 30, que após os três primeiros estágios de lavagem (estágios 13, 14 e 15), a fase orgânica apresenta concentração de HfO_2 superior a 98 %, indicando a obtenção de háfnio nuclearmente puro.

Tabela 46 - Coeficientes de distribuição de háfnio (D_{Hf}) e de zircônio (D_{Zr}) e coeficiente de separação háfnio/zircônio ($\alpha_{Hf/Zr}$) nos estágios de extração do estudo de separação zircônio/háfnio em regime de contracorrente contínua

estágio	D_{Hf}	D_{Zr}	$\alpha_{Hf/Zr}$
01	< 0,9	< 4 x 10^{-4}	$\alpha \uparrow$
02	1,2	0,5	2,4
03	4,1	0,5	8,2
04	2,9	0,5	5,8
05	2,8	0,5	5,6
06	3,3	0,5	6,6
07	3,7	0,5	7,4
08	3,4	0,5	6,8
09	3,1	0,5	6,2
10	3,0	0,5	6,0
11	3,1	0,5	6,2
12	3,2	0,5	6,4

ETAPA DE REEXTRAÇÃO DE HÁFNIO

De acordo com a tabela 44 observa-se que o solvente lavado (estágio 19), que é introduzido na etapa de reextração (estágios 20, 21, 22 e 23) apresenta concentração de 0,29 g/L de HfO_2 e de ZrO_2 inferior a 0,007 g/L. Os resultados da referida tabela e figura 28 mostram a eficiência da solução de H_2SO_4 5,0 M na operação de transferência dos metais para a fase aquosa. A concentração de zircônio e háfnio na fase orgânica é reduzida a níveis abaixo dos limites de detecção do método analítico empregado (< 0,007 g/L HfO_2 e < 0,006 g/L ZrO_2), já a partir do 2º estágio de reextração (estágio 21).

Pelos resultados da tabela 45 e figura 29 observa-se que, nesta etapa, a fase aquosa apresenta concentração de ZrO_2 praticamente nula. A concentração de HfO_2, por sua vez, apresentou-se crescente particularmente do 21º para o 20º estágio.

Como pode ser observado pela tabela 45 e figura 31, a solução produto de reextração recolhida do 20º estágio, constituida de $HfOSO_4$, contém 1,95 g/L de HfO_2, com grau de pureza superior a 99 %, indicando a obtenção de háfnio nuclearmente puro.

Na tabela 47 são apresentadas as relações experimentais das soluções de equilíbrio geradas neste estudo de separação zircônio/háfnio, o qual totalizou 23 estágios de extração. Deve-se ressaltar a obtenção de solução de $ZrOCl_2$ (RE-01) e de $HfOSO_4$ (SPR-20) nuclearmente puras.

Os resultados deste estudo, como também os obtidos nos estudos de extração de háfnio relacionados nos itens 4.2.1 e 4.2.2, estão agrupados na tabela 48. Observa-se que foram obtidos valores entre 6,0 e 7,5 para os coeficientes de separação háfnio/zircônio ($\alpha_{Hf/Zr}$), além da obtenção de ZrO_2 e HfO_2 grau nuclear nos estudos conduzidos em regime de contracorrente contínua. Destaca-se, também, a limitação da operação em regime de contracorrente descontínua para esse sistema químico, em vista da extrema dificuldade operacional causada pela presença dos produtos de degradação do ácido tiociânico.

Tabela 47 - Relações experimentais obtidas nas soluções de equilíbrio do estudo de separação zircônio/háfnio (etapas de extração de háfnio, lavagem do extrato e reextração de háfnio) em regime de contracorrente contínua

	FAA	EO-12	RE-01	SL-19	SPL-13	SPR-20
$[ZrO_2]/[HfO_2]$	76,0	7,7	4275	< 0,02	14,4	< 0,004
ZrO_2 (%)	98,70	88,51	> 99,98	< 2,41	93,53	< 0,36
HfO_2 (%)	1,30	11,49	< 0,02	> 97,59	6,47	> 99,64

FAA = Fase Aquosa de Alimentação

EO-12 = Extrato Orgânico - alimentação à etapa de lavagem

RE-01 = Refinado de Extração - solução de $ZrOCl_2$ recolhida

SL-19 = Solvente Lavado - alimentação à etapa de reextração de háfnio

SPL-13 = Solução Produto de Lavagem - retorna à etapa de extração

SPR-20 = Solução Produto de Reextração - solução de $HfOSO_4$ recolhida

Tabela 48 - Resultados dos estudos de extração de háfnio

ESTUDO	ZrO_2 (%)					HfO_2 (%)			
	FAA	EO	RE	SPR	$\alpha_{Hf/Zr}$	FAA	EO	RE	SPR
extração Hf 12 estágios (contracorrente descontínua)	98,70	93,64	99,84	—	6,0	1,30	6,06	0,16	—
extração Hf 12 estágios (contracorrente contínua)	98,70	95,36	> 99,96 **(g.n.)**	—	7,5	1,30	4,64	< 0,04	—
extração Hf 23 estágios (contracorrente contínua)	98,70	88,51	> 99,98 **(g.n.)**	< 0,36	6,4	1,30	11,49	< 0,02	> 99,64 **(g.n.)**

FAA = Fase Aquosa de Alimentação
EO = Extrato Orgânico (12º estágio)
RE = Refinado de Extração (solução de $ZrOCl_2$ recolhida)
SPR = Solução Produto de Reextração (solução de $HfOSO_4$ recolhida)
$\alpha_{Hf/Zr}$ = Coeficiente de separação háfnio/zircônio (12º estágio)
g.n. = grau nuclear

iii) - COMPORTAMENTO - ACIDEZ LIVRE

Previu-se, inicialmente, avaliar o comportamento da acidez livre tanto nas amostras do refinado de extração como nas frações da solução produto de lavagem reciclada à etapa de extração. Contudo, problemas no bombeamento dessa solução (devido basicamente à baixa resistência das mangueiras de Tygon), provocaram descontinuidades em seu reciclo, comprometendo a vazão de retorno e dificultando o recolhimento de alíquotas para análise. Durante todo o estudo optou-se por completar, com solução de HCl 6,0 N, o volume da solução produto de lavagem reciclada à etapa de extração. Efetivamente, o acompanhamento da acidez livre deu-se segundo as análises realizadas no refinado de extração produzido.

A figura 32 ilustra, graficamente, os resultados de análise de acidez livre nas amostras do refinado de extração recolhidas na operação. Observa-se que, durante as primeiras 30 horas de operação, a acidez livre apresenta valores crescentes de 0,14 N para 1,10 N. Os baixos valores iniciais de acidez livre nessas amostras podem ser atribuidos à extração de HSCN para a fase orgânica, inicialmente constituida de MIBK puro. Após esse período, seguiram-se praticamente 60 horas em que o valor médio de acidez correspondeu a 1,03 N. Pode-se considerar, portanto, que a obtenção de zircônio nuclearmente puro, bem como a sua recuperação no refinado de extração, corresponderam a uma acidez livre de equilíbrio de 1,03 N. Nas 28 horas finais de operação, observou-se um novo crescimento de acidez atingindo-se um valor máximo de 2,0 N. Esse comportamento pode ser relacionado às constantes adições de solução de HCl 6,0 N à solução produto de lavagem, que se mostraram necessárias nesse período.

A tabela 49 apresenta os resultados de análise de acidez livre nas soluções aquosas de equilíbrio do sistema, ou seja, refinado de extração (RE), solução produto de lavagem (SPL) e solução produto de reextração (SPR). Na figura 33 tem-se a representação gráfica dos dados contidos na referida tabela. Na etapa de extração verifica-se que a acidez livre da solução aquosa seguiu uma tendência crescente do 12º para o 1º estágio. Esse comportamento pode ser resultante da transferência das espécies hidrogeniônicas da fase orgânica para a fase aquosa, como consequência do consumo dos íons tiocianato provenientes do ácido tiociânico na formação dos complexos extraíveis de zircônio e háfnio.

COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR/SP IPEN

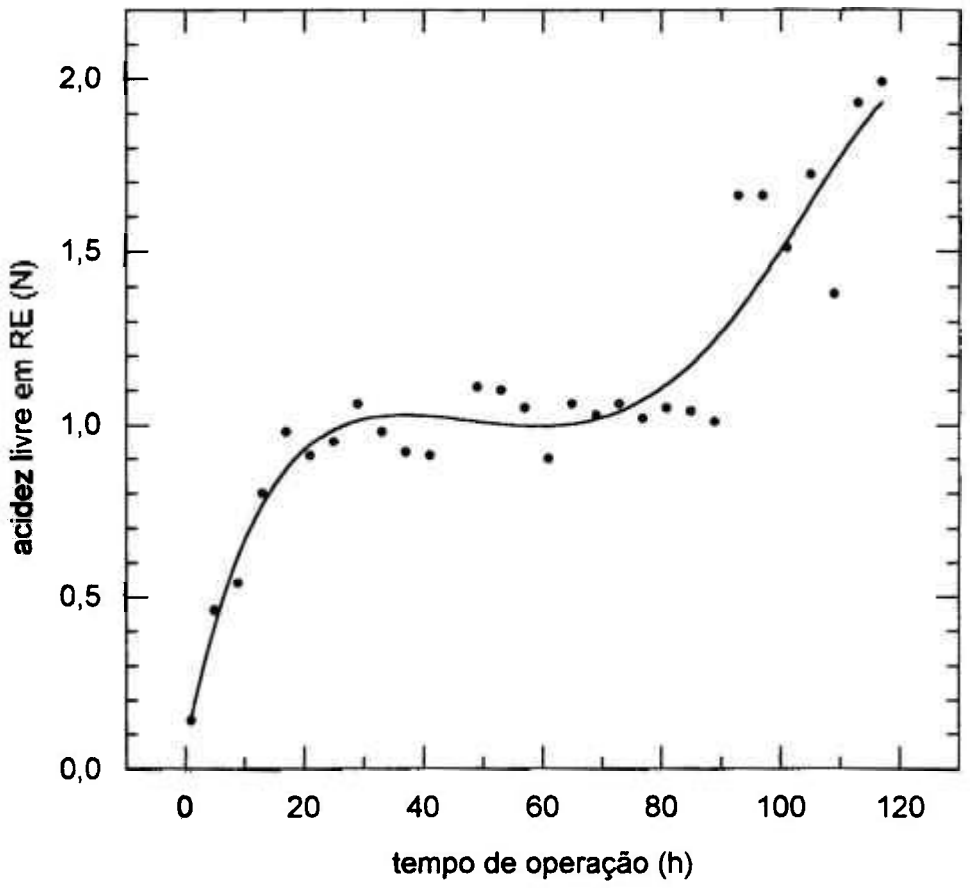


Figura 32 - Acidez livre das amostras da solução de $ZrOCl_2$ (RE) recolhidas no estudo de separação zircônio/háfnio em regime de contracorrente contínua

Tabela 49 - Acidez livre das soluções aquosas de equilíbrio do estudo de separação zircônio/háfnio em regime de contracorrente contínua

ETAPA	Estágio	Acidez Livre (N)
EXTRAÇÃO	01	1,34
	02	0,79
	03	0,62
	04	0,74
	05	0,66
	06	0,62
	07	0,72
	08	0,55
	09	0,56
	10	0,60
	11	0,52
	12	0,51
ETAPA	Estágio	Acidez Livre (N)
LAVAGEM	13	2,17
	14	3,67
	15	4,26
	16	4,57
	17	4,75
	18	5,02
	19	5,92
ETAPA	Estágio	Acidez Livre (N)
REEXTRAÇÃO	20	10,4
	21	11,4
	22	11,4
	23	11,6

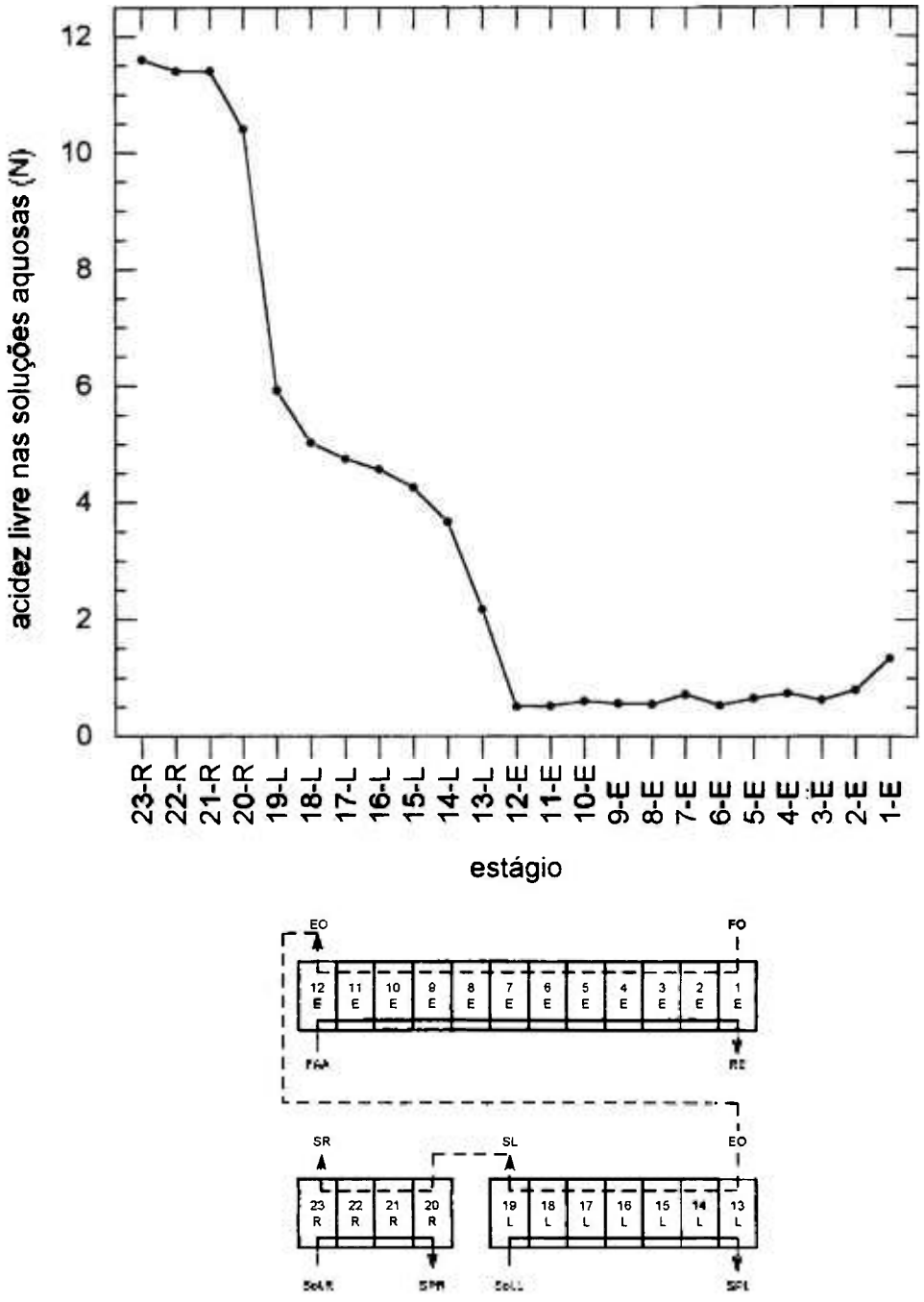


Figura 33 - Acidez livre das soluções aquosas de equilíbrio do estudo de separação zircônio/háfnio em regime de contracorrente contínua (E = Extração de háfnio; L = Lavagem do extrato orgânico; R = Reextração de háfnio)

Na etapa de lavagem observa-se uma diminuição considerável na acidez na fase aquosa ao longo do fluxo da solução de HCl, decrescendo de 5,92 N (19º estágio) para 2,17 N (13º estágio).

Quanto à reextração, observa-se que os valores de acidez livre foram decrescentes do 23º para o 20º estágio, ou seja, no sentido da adição da solução de H_2SO_4 5,0 M para o recolhimento da solução produto dessa etapa.

iv)- COMPORTAMENTO - TIOCIANATO

Detectou-se a formação de sólidos de cor amarelo alaranjada nas células dos misturadores-decantadores da fase aquosa da etapa de extração após aproximadamente 18 horas de operação e, na fase orgânica dessa mesma etapa, após 28 horas. Decorridas 40 horas do início da operação, verificou-se uma grande quantidade de sólidos principalmente na fase orgânica das três etapas do circuito, sendo que a presença de tais produtos na região das interfaces orgânico/aquoso comprometeu a visualização dessas, elevando a dificuldade na condução da operação.

Paralelamente, observou-se a presença de precipitados nas mangueiras de junção entre as células, o que contribuiu para dificultar o fluxo das soluções. Esse problema foi suavizado por meio de compressões manuais nas mangueiras, reestabelecendo o livre acesso das soluções às células vizinhas. A figura 34 mostra, em detalhe, as soluções da etapa de reextração após a formação dos produtos de degradação do ácido tiociânico.

Considerando que o reciclo do solvente MIBK-HSCN na concentração de 3,0 M deu-se experimentalmente após 25 horas de operação, verificou-se que das 118 horas totais realizadas, 93 horas deram-se sob condições operacionais bastante adversas, pois além das dificuldades na manutenção do andamento correto da operação, deparou-se com a toxidade dos produtos gasosos de decomposição do HSCN, principalmente H_2S.

A figura 35 ilustra, graficamente, os resultados da determinação de tiocianato nas amostras das soluções de $ZrOCl_2$ (refinado de extração — RE), MIBK-HSCN (solvente reextraído — SR) e $HfOSO_4$ (solução produto de reextração — SPR) recolhidas na

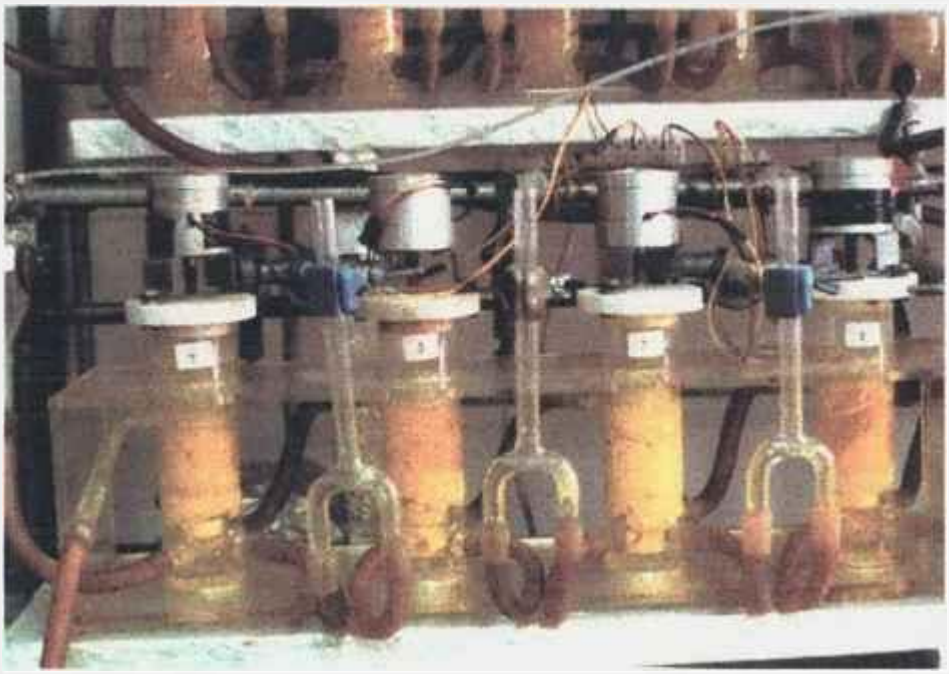


Figura 34 - Produtos de degradação do ácido tiociânico nas soluções da etapa de reextração do estudo de separação zircônio/háfnio em regime de contracorrente contínua

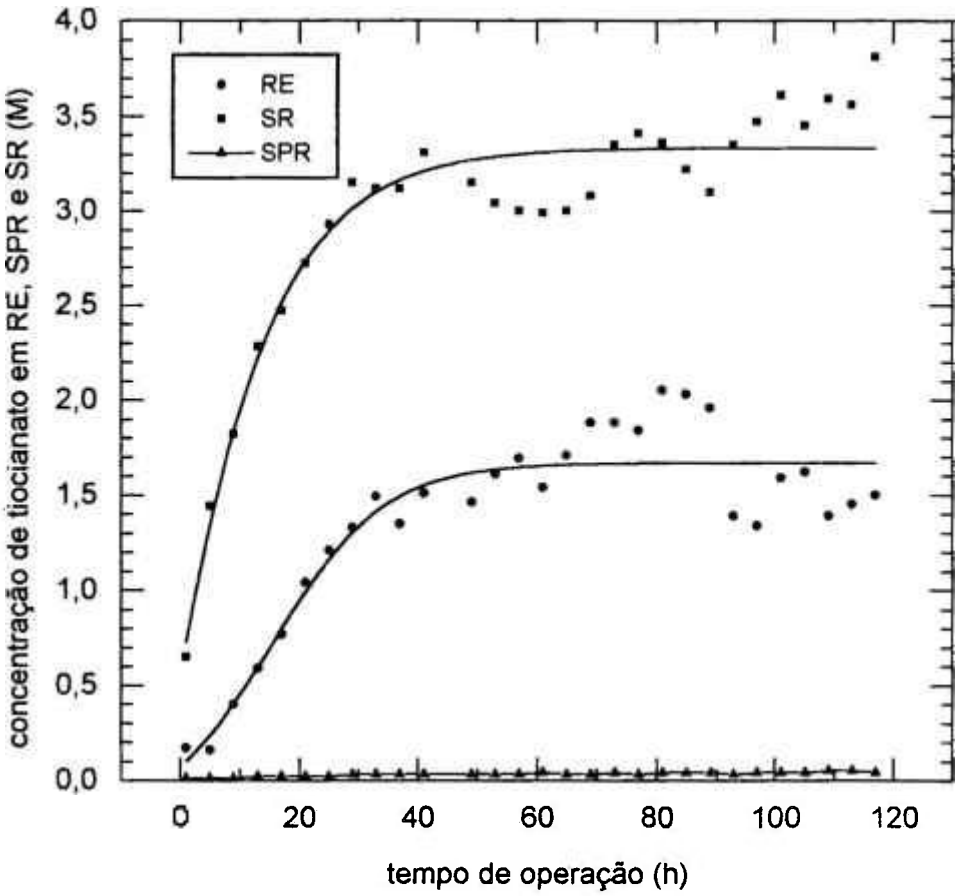


Figura 35 - Concentração de tiocianato das amostras das soluções de $ZrOCl_2$ (RE), $HfOSO_4$ (SPR) e MIBK-HSCN (SR) recolhidas no estudo de separação zircônio/háfnio em regime de contracorrente contínua

operação. Na figura 36 são apresentadas as porcentagens molares de tiocianato das referidas amostras em relação à fase aquosa de alimentação, considerando um intervalo de alimentação de 1 hora.

Em relação à solução de $ZrOCl_2$ (amostras RE), verifica-se um aumento na concentração de tiocianato com o tempo de operação, sendo que os baixos valores iniciais podem ser atribuídos à extração de ácido tiociânico para a fase orgânica, como atesta a crescente concentração de tiocianato no solvente reextraído. Essa constatação pode, por sua vez, ser justificada pelo fato de que a fase orgânica de alimentação do início da operação era constituida de MIBK puro. Após, aproximadamente, 40 horas de operação, verificou-se uma tendência à estabilização na concentração de tiocianato próximo a 1,66 M, correspondendo a aproximadamente 65 % de rendimento de recuperação como observado na figura 36.

Em relação ao solvente MIBK reextraido (amostras SR), pode-se considerar que, após 25 horas de operação, a concentração tiociânica foi superior a 2,90 M, sendo observado um valor médio aproximado de 3,25 M entre os mesmos. Pela figura 36, tem-se um rendimento de recuperação correspondente a 95 %.

Quanto à solução produto de reextração $HfOSO_4$ (amostras SPR), observou-se uma baixa concentração de tiocianato em todas as frações recolhidas, verificando-se uma média de 0,04 M nessa espécie, ou, em porcentagem molar, 0,53 %.

A tabela 50 apresenta o perfil de concentração de tiocianato nas soluções orgânica e aquosa de equilíbrio, cuja representação gráfica é mostrada nas figuras 37 e 38, respectivamente. Na etapa de extração, observou-se, apesar das variações significativas nos valores obtidos, uma tendência de aumento da concentração de tiocianato no extrato orgânico (1º ao 12º estágio), possivelmente em consequência da extração dos complexos tiociânicos de zircônio e háfnio. Nas fases aquosas dessa etapa, constatou-se a correspondente diminuição na concentração de tiocianato ao longo dos estágios (12º ao 1º).

Em relação à etapa de lavagem, verificou-se que a concentração de tiocianato apresentou uma diminuição na fase orgânica do 13º para o 19º estágio. Tal comportamento pode ser atribuido à transferência das espécies tiociânicas de zircônio (com arraste de

COMISSAO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR/SP IPEN

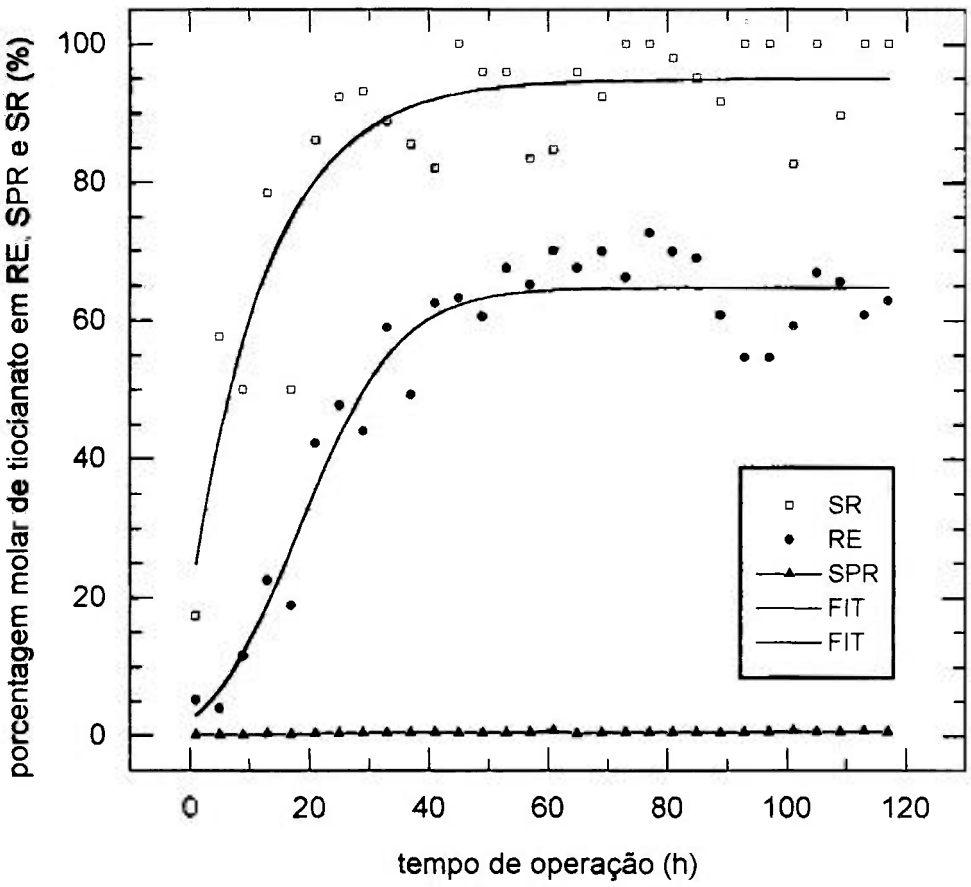


Figura 36 - Porcentagem molar de tiocianato das amostras das soluções de $ZrOCl_2$ (RE), $HfOSO_4$ (SPR) e MIBK-HSCN (SR) recolhidas no estudo de separação zircônio/háfnio em regime de contracorrente contínua

Tabela 50 - Concentração de tiocianato das soluções de equilíbrio do estudo de separação zircônio/háfnio em regime de contracorrente contínua

ETAPA	Estágio	$[SCN^-]_{org}$ (M)	$[SCN^-]_{aq}$ (M)
EXTRAÇÃO	01	2,59	1,41
	02	2,89	2,36
	03	2,93	2,41
	04	2,82	2,41
	05	3,09	2,61
	06	2,42	2,30
	07	2,57	2,52
	08	3,10	2,54
	09	2,52	2,33
	10	3,25	2,24
	11	3,37	2,46
	12	3,37	2,46
ETAPA	Estágio	$[SCN^-]_{org}$ (M)	$[SCN^-]_{aq}$ (M)
LAVAGEM	13	2,98	0,76
	14	2,96	0,41
	15	2,96	0,19
	16	2,97	0,20
	17	2,77	0,14
	18	2,78	0,12
	19	2,74	0,15
ETAPA	Estágio	$[SCN^-]_{org}$ (M)	$[SCN^-]_{aq}$ (M)
REEXTRAÇÃO	20	2,60	0,05
	21	2,55	0,07
	22	2,70	0,09
	23	3,10	0,09

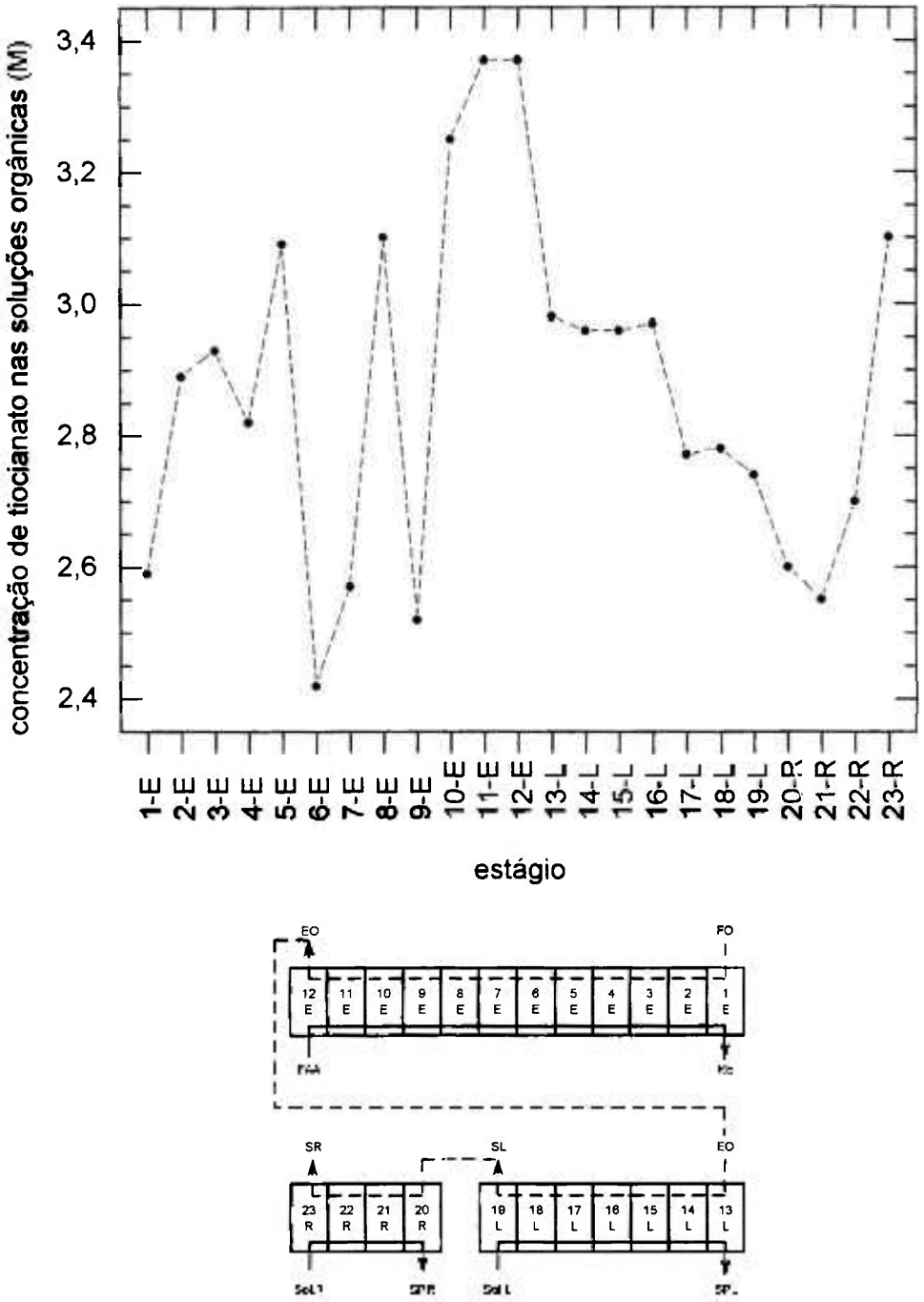


Figura 37 - Concentração de tiocianato das soluções orgânicas de equilíbrio do estudo de separação zircônio/háfnio em regime de contracorrente contínua (E = Extração de háfnio; L = Lavagem do extrato orgânico; R = Reextração de háfnio)

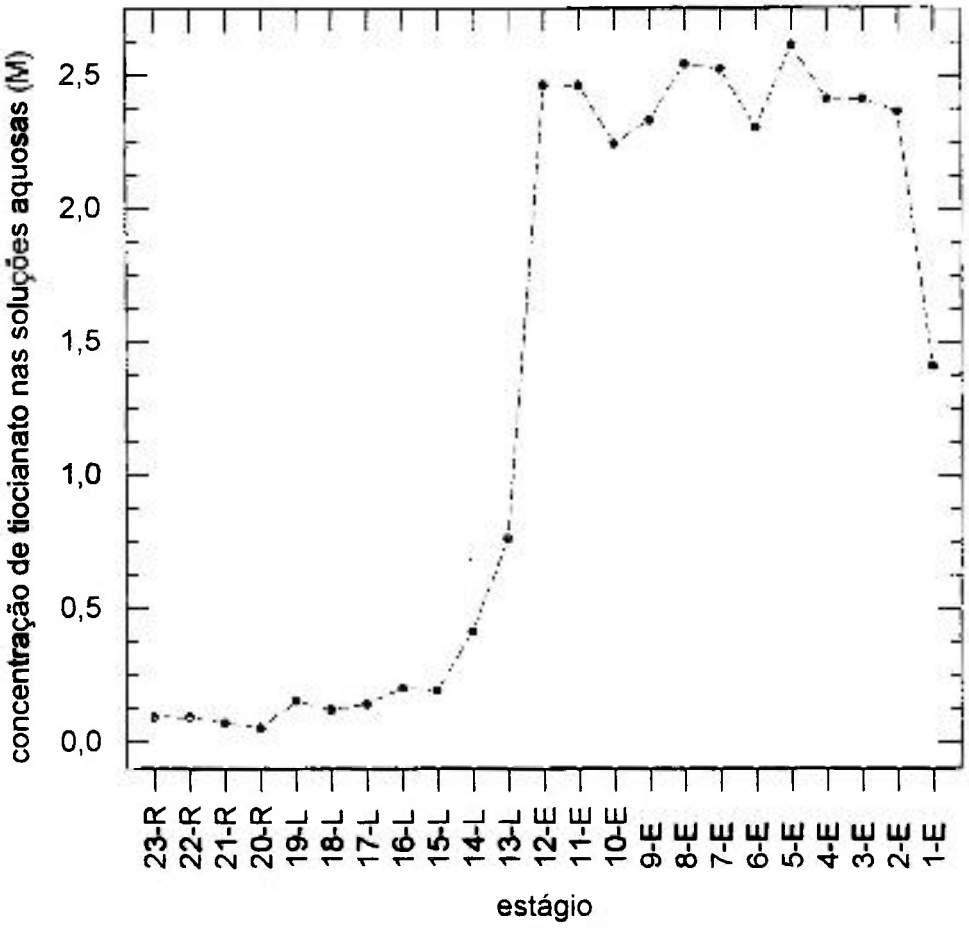


Figura 38 - Concentração de tiocianato das soluções aquosas de equilíbrio do estudo de separação zircônio/háfnio em regime de contracorrente contínua (E = Extração de háfnio; L = Lavagem do extrato orgânico; R = Reextração de háfnio)

háfnio) para a fase aquosa. Nessas, observou-se um aumento gradual da concentração de tiocianato do 19º para o 13º estágio.

Na etapa de reextração, não foi observada variação significativa da concentração de tiocianato na fase aquosa ao longo dos estágios. Foram verificados baixos valores, devido possivelmente às pequenas quantidades envolvidas na transferência do complexo tiociânico de háfnio para a fase aquosa. O comportamento da solução orgânica foi análogo, ressaltando que no estágio 23 verificou-se uma concentração de tiocianato de 3,10 M, próxima ao valor médio observado nas amostras do solvente MIBK reextraido.

4.3 - Estudo da Recuperação do Tiocianato de Amônio em Regime de Contracorrente Contínua

O estudo da recuperação do tiocianato de amônio em regime de contracorrente contínua foi conduzido segundo o procedimento experimental apresentado no item 3.4.3.

Durante a operação realizada, verificou-se a ocorrência de degradação do ácido tiociânico. Tal fenômeno foi evidenciado pela mudança de coloração das soluções orgânicas componentes do sistema com o aumento da concentração de tiocianato, ou seja, do 1º para 4º estágio. Na etapa de reextração do tiocianato (estágio 4), tanto a fase orgânica como a aquosa mostraram-se amareladas, com presença de materiais sólidos, principalmente na região da interface. Esse comportamento pode ser atribuido à maior concentração de tiocianato na fase orgânica dessa etapa, a ser reextraido para a fase aquosa sob forma de NH_4SCN.

A tabela 51 apresenta a composição das amostras da solução de NH_4SCN (solução produto de reextração — SPR) e solvente MIBK (solvente reextraído — SR) recolhidas durante a operação. Na mesma tabela constam as porcentagens molares de tiocianato por amostra em relação à fase aquosa de entrada, considerando-se um intervalo de alimentação de trinta minutos. As figuras 39 e 40 mostram as representações gráficas dos

Tabela 51 - Composição das amostras do solvente MIBK (SR) da solução de NH_4SCN (SPR) recolhidas no estudo de recuperação do tiocianato de amônio em regime de contracorrente contínua

tempo de operação (h)	$[SCN^-]_{SR}$ (M)	$[SCN^-]_{SPR}$ (M)	porcentagem molar $(SCN^-)_{SR}$ (*) (%)	porcentagem molar $(SCN^-)_{SPR}$ (*) (%)
0,5	0,019	0,48	4,30	14,63
1,0	0,019	1,35	4,45	24,39
1,5	0,019	2,05	3,89	63,41
2,0	0,019	2,21	4,45	64,63
2,5	0,019	2,42	4,17	68,29
3,0	0,019	2,52	4,35	71,95
3,5	0,019	2,55	4,45	89,02
4,0	0,019	2,62	4,22	73,17
4,5	0,019	2,66	4,27	74,39
5,0	0,026	2,70	5,59	67,07
5,5	0,030	2,78	6,95	75,61
6,0	0,030	2,85	7,10	82,93
6,5	0,030	3,27	6,88	91,46
7,0	0,030	3,41	6,59	97,56
7,5	0,030	3,43	6,07	96,34
8,0	0,030	3,43	6,88	93,90
8,5	0,030	3,45	7,17	90,24
9,0	0,030	3,45	6,95	82,93
9,5	0,030	3,45	6,88	100,00
10,0	0,030	3,45	6,95	86,83

(*) FAA = solução de $ZrOCl_2$

$[SCN^-]$ = 0,96 M

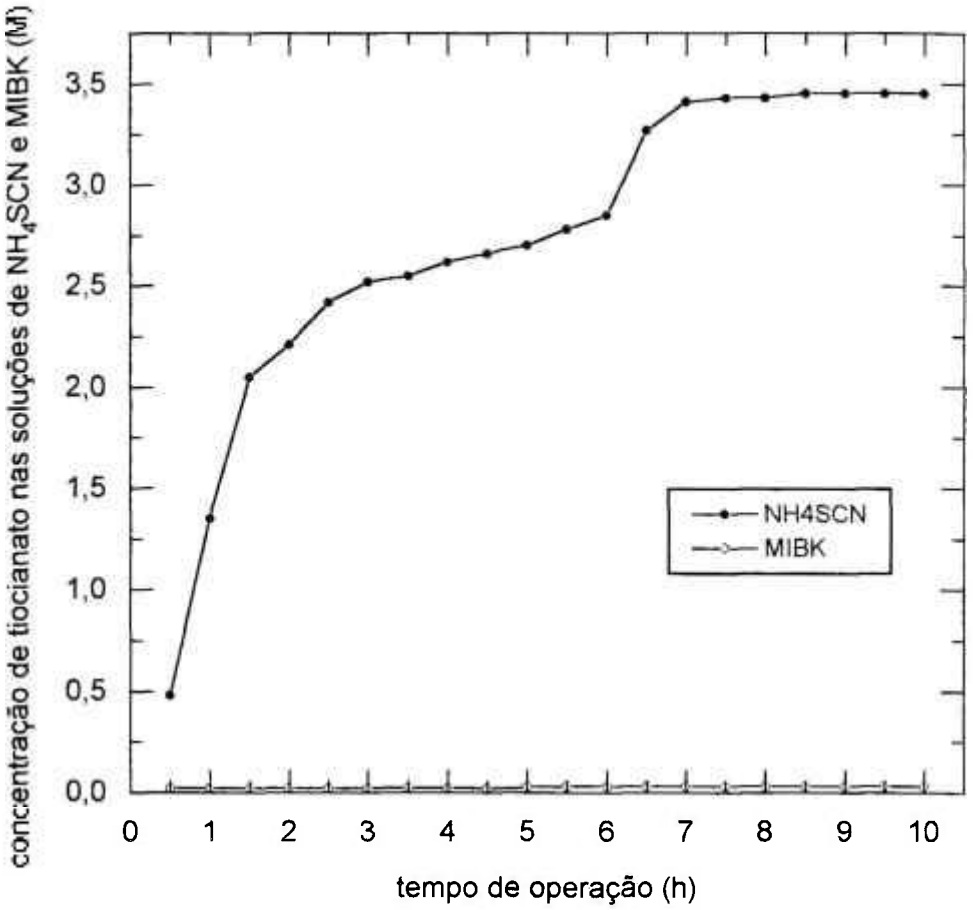


Figura 39 - Concentração de tiocianato das amostras das soluções de NH_4SCN e MIBK recolhidas no estudo de recuperação do tiocianato de amônio em regime de contracorrente contínua

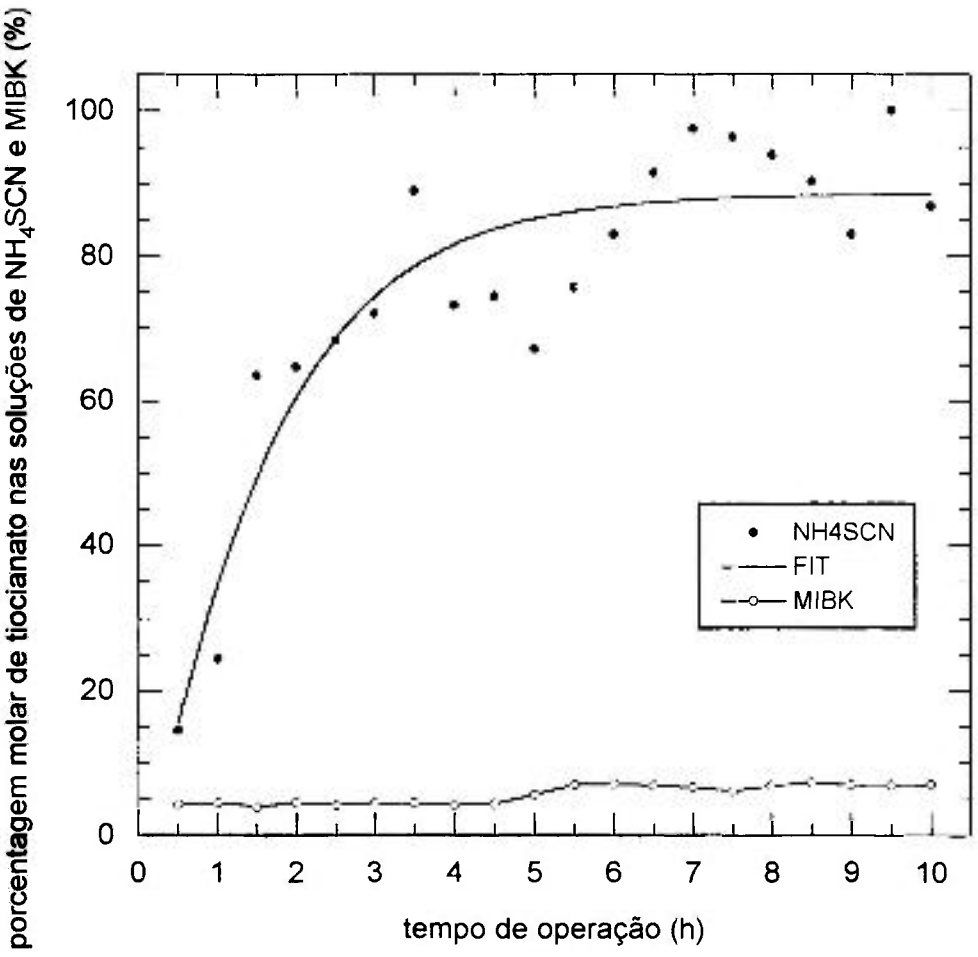


Figura 40 - Porcentagem molar de tiocianato das amostras das soluções de NH_4SCN e MIBK recolhidas no estudo de recuperação do tiocianato de amônio em regime de contracorrente contínua

resultados obtidos. Observa-se que, após 7 horas de operação, a concentração da solução de NH_4SCN mostrou-se constante num valor médio de 3,44 M. Com o auxílio da figura 40 verificou-se um correspondente rendimento de recuperação da ordem de 89 %. Quanto ao solvente MIBK reextraído, após 5 horas e 30 minutos de operação, a concentração de ácido tiociânico manteve-se constante em 0,030 M, equivalente a um arraste, em porcentagem molar, de aproximadamente 7 % de tiocianato em relação ao inicialmente contido na fase aquosa de alimentação.

A tabela 52 apresenta a composição, em tiocianato, das soluções orgânicas e aquosas de equilíbrio, e na figura 41 tem-se a representação gráfica do perfil de distribuição obtido.

Tabela 52 - Concentração de tiocianato das soluções de equilíbrio do estudo de recuperação do tiocianato de amônio em regime de contracorrente contínua

ETAPA	Estágio	$[SCN^-]_{org}$ (M)	$[SCN^-]_{aq}$ (M)
Extração SCN^-	1	0,020	0,010
	2	0,418	0,036
Reextração Zr co-extraido	3	0,402	$1,07 \times 10^{-4}$
Reextração SCN^-	4	0,034	3,50

Observa-se que do 1º para o 2º estágio houve um aumento substancial da concentração de tiocianato na fase orgânica, evidenciando a eficiência da etapa de extração dessa espécie. Nas fases aquosas da referida etapa, a concentração de tiocianato é bastante reduzida, destacando-se que a solução de $ZrOCl_2/ZrOSO_4$ recolhida (RE-01) apresentou uma concentração de tiocianato de 0,010 M, valor equivalente a uma porcentagem molar de 0,5 % em relação à fase aquosa de alimentação.

Na etapa de reextração do zircônio co-extraído (estágio 3), a solução de H_2SO_4 utilizada mostrou-se seletiva em relação a essa espécie. A concentração de tiocianato da

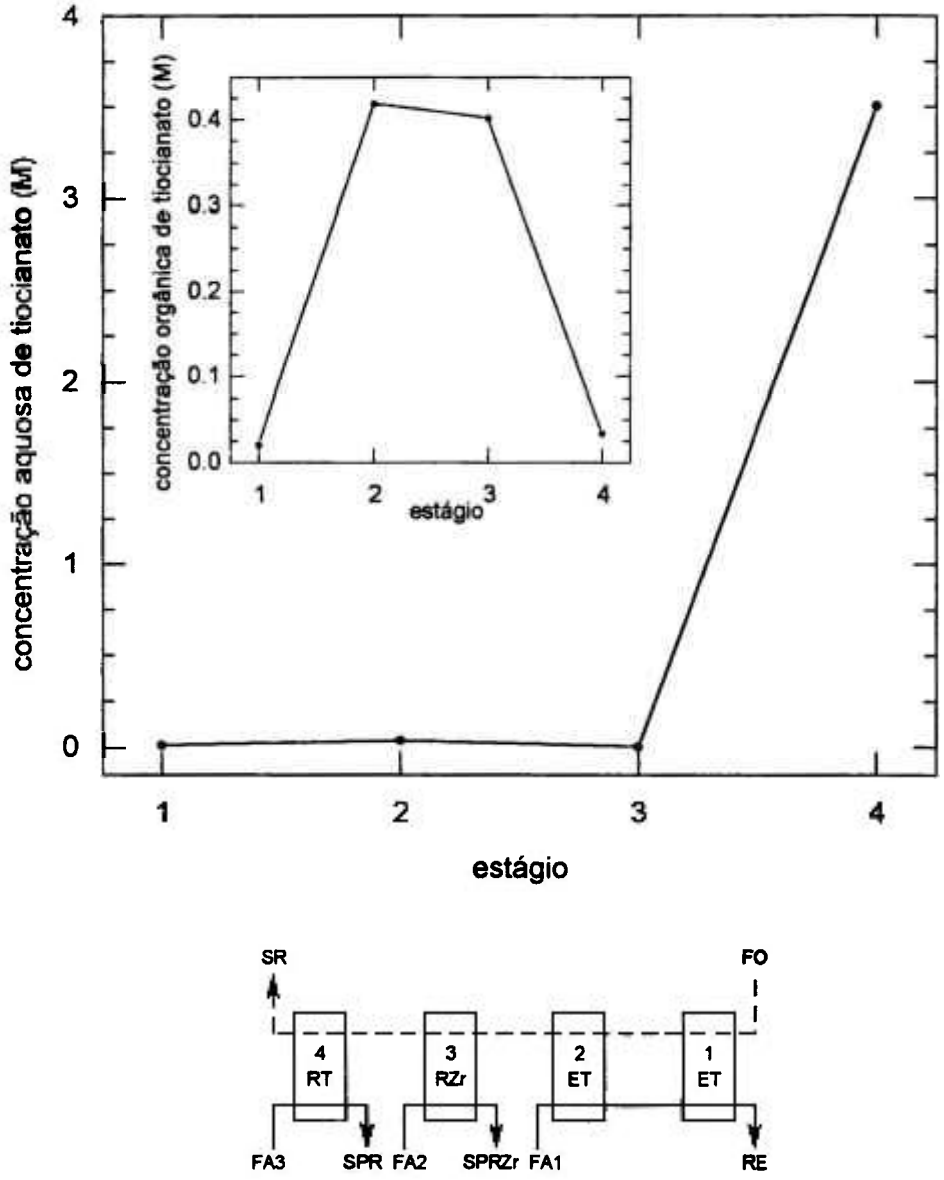


Figura 41 - Concentração de tiocianato das soluções aquosas e orgânicas de equilíbrio do estudo de recuperação do tiocianato de amônio em regime de contracorrente contínua

solução orgânica do 2º estágio para o 3º estágio apresentou pouca variação, enquanto que a obtida na fase aquosa dessa etapa pode ser considerada desprezível.

A partir dos resultados verificados no estágio 4 verificou-se a eficiência da solução de NH_4OH na reextração do tiocianato. A solução de NH_4SCN e o solvente MIBK recuperados exibiram concentrações de tiocianato de 3,50 M e 0,034 M respectivamente, apresentando concordância com os valores obtidos nas amostras recolhidas durante a operação.

No circuito de recuperação do tiocianato de amônio é importante acompanhar a distribuição do zircônio no sistema. A fase aquosa, a partir da qual procede-se a recuperação do tiocianato, é constituida por solução de $ZrOCl_2$ nuclearmente pura. A eficiência de sua recuperação como refinado recolhido do estágio 1 (vide figura 16) é prioritária no circuito considerado.

Verificou-se que, após 4 horas de operação, as amostras RE correspondentes à solução de $ZrOCl_2$ exibiram uma concentração média de ZrO_2 de 20,3 g/L. Esse valor equivale a um rendimento de recuperação de ZrO_2 de aproximadamente 98 %, considerando-se a massa alimentada no intervalo de recolhimento das amostras.

Na tabela 53 tem-se a composição, em ZrO_2, das soluções orgânicas e aquosas de equilíbrio.

Tabela 53 - Concentração de zircônio (ZrO_2) das soluções de equilíbrio do estudo de recuperação do tiocianato de amônio em regime de contracorrente contínua

ETAPA	Estágio	$[ZrO_2]_{org}$ (M)	$[ZrO_2]_{aq}$ (M)
Extração SCN^-	1	< 0,014	20,3
	2	< 0,014	19,9
Reextração Zr co-extraido	3	< 0,014	0,454
Reextração SCN^-	4	< 0,014	< 0,014

Observa-se que as fases orgânicas das três etapas do circuito de recuperação do tiocianato de amônio mostraram-se praticamente isentas em relação à referida espécie. Verificou-se resultado similar na solução de NH_4SCN a ser recolhida do estágio 4.

A concentração de ZrO_2 presente na fase aquosa da etapa de reextração do zircônio (aproximadamente 0,45 g/L) indica que a co-extração do mesmo com tiocianato para a fase orgânica é baixa, correspondendo a 0,18 % da massa de ZrO_2 inicialmente contida na fase aquosa de alimentação do estágio 1.

A solução de $ZrOCl_2/ZrOSO_4$ nuclearmente pura recolhida do estágio 1 (RE-01) apresentou uma concentração de ZrO_2 de 20,3 g/L, confirmando os resultados obtidos nas amostras analisadas durante a operação.

Agrupando-se os resultados obtidos nesta etapa de recuperação da solução de tiocianato de amônio, a tabela 54 apresenta as distribuições de tiocianato e de zircônio nas soluções produto do circuito estudado.

Tabela 54 - Distribuição de tiocianato e zircônio nas soluções produto do estudo de recuperação do tiocianato de amônio em regime de contracorrente contínua

Solução	SCN^- (%)	ZrO_2 (%)
NH_4SCN	89,0	~ 0
$ZrOCl_2$	0,5	98,0
MIBK	7,0	~ 0

4.4 - Estudo da Influência da Concentração de Tiocianato das Fases Aquosa e Orgânica de Extração

Os experimentos relativos ao estudo da influência da concentração de tiocianato das fases aquosa e orgânica de extração foram conduzidos segundo o procedimento experimental apresentado no item 3.4.4.

As figuras 42 e 43 apresentam, respectivamente, o rendimento de extração dos metais e os coeficientes de distribuição de háfnio (D_{Hf}) e de zircônio (D_{Zr}) em função da concentração de tiocianato das fases aquosa e orgânica. As curvas apresentadas na figura 43 evidenciam a extração preferencial dos complexos tiociânicos de háfnio pelo solvente MIBK; os valores de D_{Zr} permaneceram abaixo da unidade em toda a faixa de concentração estudada. Justificando tal comportamento, deve-se considerar que, além de exibir maiores coeficientes de distribuição, as espécies extraíveis de háfnio são, provavelmente, mais estáveis que as correspondentes ao zircônio [29] . Observa-se, pela figura 42, que a uma dada concentração de tiocianato na fase orgânica, a elevação da concentração dessa espécie na fase aquosa provocou um aumento na porcentagem de extração dos dois metais. Verificou-se que a concentração total de tiocianato do sistema exerce influência na extração de háfnio:

— para as séries 2, 3 e 4, respectivamente 1,5, 2,0 e 2,5 M em tiocianato no meio aquoso, os valores mais elevados de extração de háfnio corresponderam à uma concentração total de tiocianato em torno de 2,0 M;

— na série 1, onde a concentração aquosa de tiocianato é menor (1,0 M), o máximo de extração foi deslocado para valores da ordem de 2,6 M de concentração total de tiocianato do sistema.

Considerando o comportamento dos coeficientes de distribuição (figura 43), tem-se que a faixa crescente das curvas pode ser interpretada como consequência do efeito do íon comum (tiocianato) na reação de complexação do háfnio. O decréscimo dos valores dos coeficientes D_{Hf} eD_{Zr} pode ser atribuído à elevação da concentração total de tiocianato

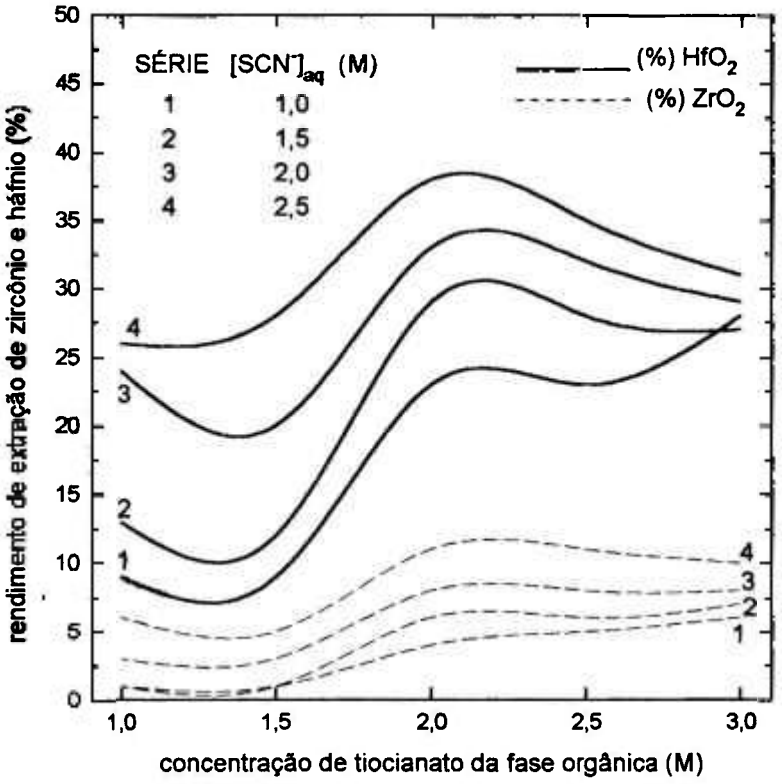


Figura 42 - Porcentagens de extração de ZrO_2 e HfO_2 em função da concentração de tiocianato da fase orgânica

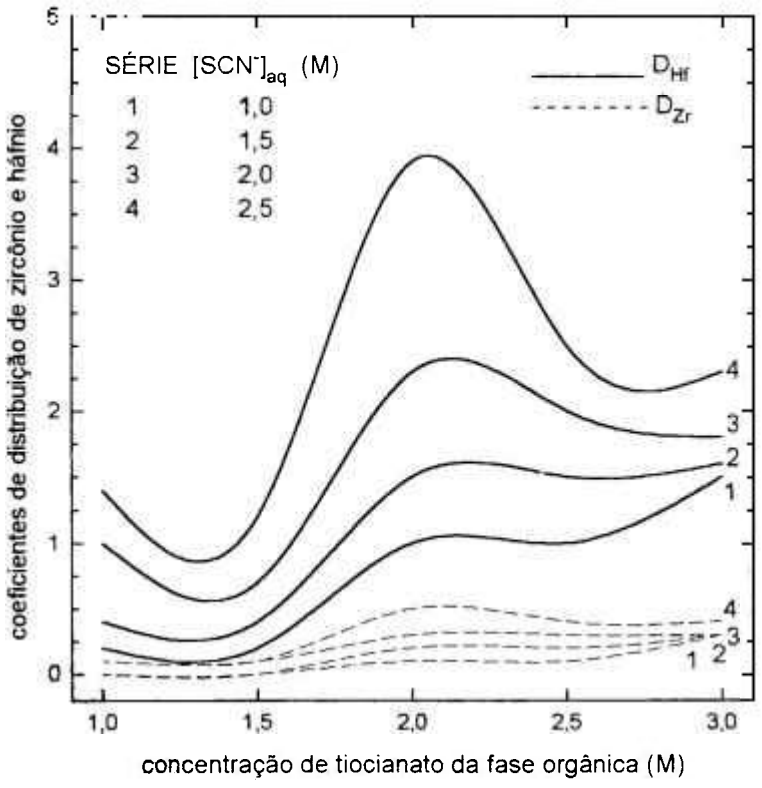


Figura 43 - Coeficientes de distribuição de zircônio (D_{Zr}) e de háfnio (D_{Hf}) em função da concentração de tiocianato da fase orgânica

no sistema, causando a formação de espécies aniônicas não extraíveis, bem como à diminuição da quantidade de solvente livre pela solvatação de maiores concentrações de ácido tiociânico [29, 97].

Na tabela 55 são apresentados os valores dos coeficientes de separação háfnio/zircônio ($\alpha_{Hf/Zr}$) determinados nas condições estudadas. Em concordância ao observado em publicações anteriores [29, 61], os resultados obtidos sugerem que o aumento da concentração de tiocianato no sistema não implica, essencialmente, na elevação do coeficiente de separação háfnio/zircônio.

Tabela 55- Coeficientes de separação háfnio/zircônio ($\alpha_{Hf/Zr}$) em função da concentração de tiocianato das fases aquosa e orgânica

$[SCN^-]_{org}$ (M)	$\alpha_{Hf/Zr}$			
	$[SCN^-]_{aq}$ (M)			
	1,0	1,5	2,0	2,5
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 $D_{Hf} \leq 1$

A análise dos resultados permitiu selecionar determinadas condições de concentração de tiocianato no sistema, para a avaliação da influência da acidez livre da fase aquosa no comportamento de extração dos metais. No critério adotado para tal, consideraram-se as condições que forneceram os maiores valores de porcentagem de transferência de háfnio, dentro de um intervalo aceitável de eficiência de separação

háfnio/zircônio. Na tabela 56 apresentam-se as condições escolhidas, bem como os respectivos valores dos parâmetros considerados.

Tabela 56- Condições selecionadas para o estudo da influência da acidez livre da fase aquosa de extração

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
HfO_2 extraido (%)	28	29	33	38
$\alpha_{Hf/Zr}$	5	8	8	8

4.5 - Estudo da Influência da Acidez Livre da Fase Aquosa de Extração

Os experimentos relativos ao estudo da influência da acidez livre da fase aquosa de extração foram conduzidos segundo o procedimento experimental apresentado no item 3.4.5.

As figuras 44 e 45 apresentam, respectivamente, o rendimento de extração dos metais e os coeficientes de distribuição de háfnio (D_{Hf}) e de zircônio (D_{Zr}) em função da acidez livre da fase aquosa de extração.

Nessa sequência de ensaios evidenciou-se como a transferência dos metais é influenciada pela acidez livre da fase aquosa. Analisando-se o comportamento dos parâmetros relatados nas figuras 44 e 45, pode-se observar que baixos valores de acidez, aliados a concentrações elevadas de tiocianato, favorecem a extração de háfnio e zircônio. Por meio da figura 44 verifica-se que os melhores resultados de rendimento, em relação à transferência de háfnio para a fase orgânica, foram obtidos no intervalo de acidez livre de 0,50 a 1,00 N. Destaca-se a série 4, apresentando aproximadamente 47 % de HfO_2 extraído. Observou-se também que o decréscimo na transferência dos metais com o aumento da

COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR/SP IPEN

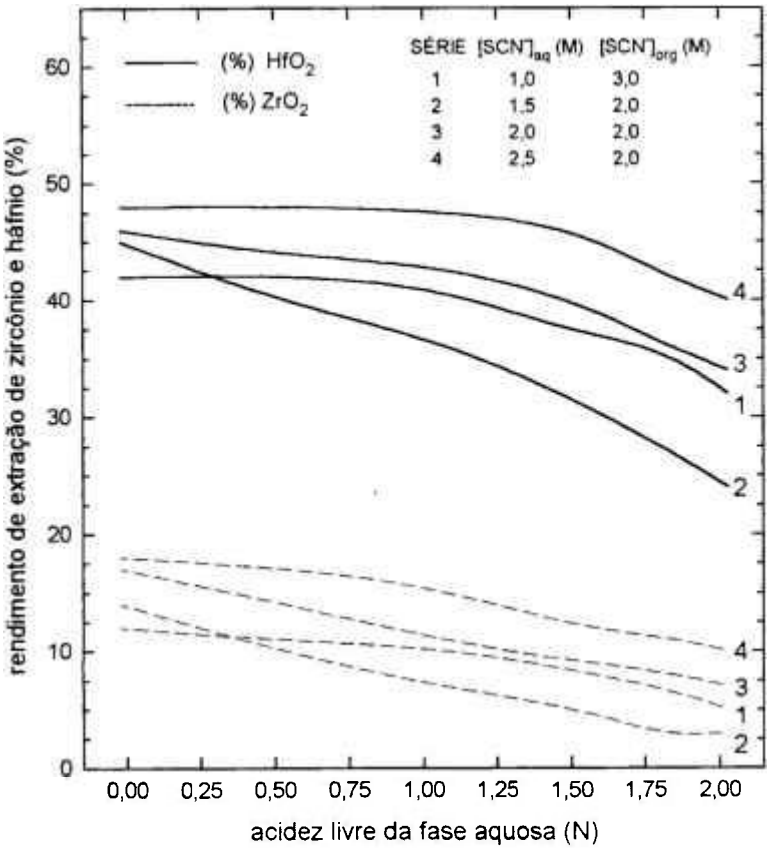


Figura 44 - Porcentagens de extração de ZrO_2 e HfO_2 em função da acidez livre da fase aquosa de extração

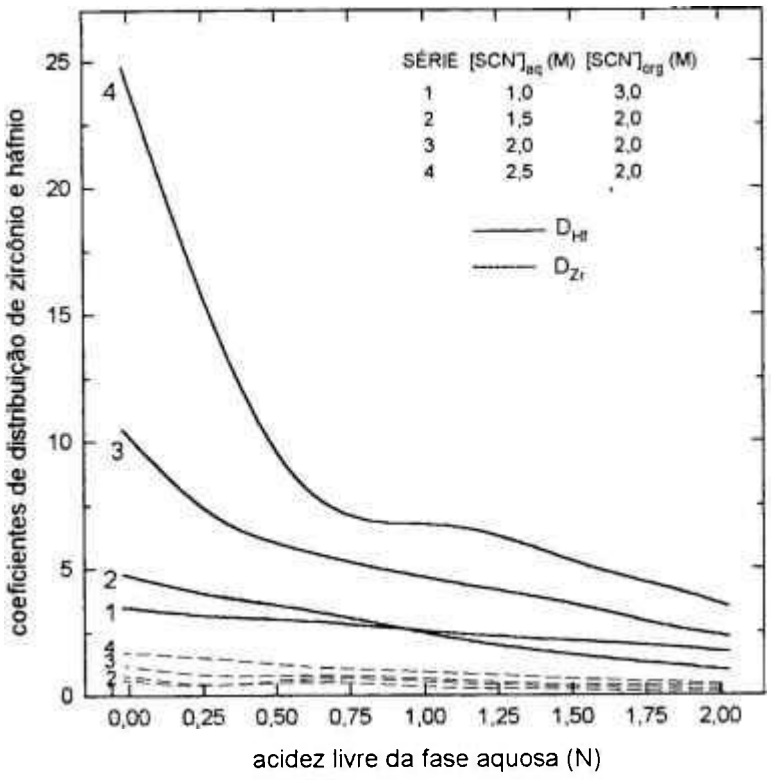


Figura 45 - Coeficientes de distribuição de zircônio (D_{Zr}) e de háfnio (D_{Hf}) em função da acidez livre da fase aquosa de extração

acidez é menos pronunciado nos experimentos referentes à série 1. Atribuiu-se esse comportamento ao menor percentual de transferência de ácido tiociânico para a fase orgânica, devido à maior concentração inicial dessa espécie nas condições testadas.

Por meio da figura 45 observou-se ser bastante acentuado o decréscimo dos valores do coeficiente de distribuição de háfnio em função do aumento da acidez livre da fase aquosa de extração. Tal comportamento deve-se, provavelmente, à ação do excesso de concentração hidrogeniônica, no sentido de favorecer a não dissociação do ácido tiociânico. Além de dificultar a formação de complexos extraíveis, a solvatação do ácido tiociânico pode comprometer a concentração do solvente MIBK livre, provocando uma diminuição na extração de háfnio [29].

Na tabela 57 apresentam-se os coeficientes de separação háfnio/zircônio ($\alpha_{Hf/Zr}$), onde pode-se observar que os valores mais elevados para as séries 1 e 2 correspondem ao intervalo de acidez de 1,84 a 2,00 N. Em relação à série 3, não foi verificada uma variação significativa nos valores dos coeficientes de separação, observando-se a faixa de acidez considerada. Na série 4 obteve-se um elevado valor de coeficiente α (igual a 15), porém numa condição de acidez bastante favorável à hidrólise dos sais de zircônio e háfnio. Nessa mesma série, verificou-se que os valores dos coeficientes de separação correspondentes ao intervalo de 0,50 a 1,00 N constituem uma boa indicação de separação háfnio/zircônio. Ressalta-se que, nessa faixa de acidez livre, foram obtidas porcentagens elevadas de transferência de háfnio para a fase orgânica.

Condições mais brandas de operação do sistema de separação zircônio/háfnio, principalmente no que se refere à concentração total de tiocianato e acidez da fase aquosa, ambas sabidamente relacionadas à degradação do ácido tiociânico, são de fundamental importância para o processo como um todo. Nesse sentido, condições selecionadas a partir dos experimentos realizados podem constituir uma base para avaliações posteriores em operações conduzidas em regime contínuo.

Tabela 57- Coeficientes de separação háfnio/zircônio ($\alpha_{Hf/Zr}$) em função da acidez livre da fase aquosa de extração

acidez livre aquosa (N)	$\alpha_{Hf/Zr}$			
	série 1	série 2	série 3	série 4
-0,02	6	6	9	15
0,54	4	7	7	7
1,08	5	8	8	8
1,58	5	9	9	10
1,84	7	12	7	8
2,03	8	10	8	9

De acordo com os resultados obtidos de porcentagem de extração de háfnio em função das concentrações de tiocianato estudadas, uma indicação de melhor condição de extração é aquela derivada da concentração de tiocianato na fase aquosa de 2,5 M e na fase orgânica de 2,0 M, correspondente à série 4.

Quanto à acidez livre na fase aquosa de extração, os melhores valores encontram-se no intervalo entre 0,50 e 1,00 N. Esses estão associados a eficientes níveis de separação háfnio/zircônio, além de contribuirem para a redução da degradação do ácido tiociânico no sistema.

5 - CONCLUSÕES

Inicialmente podem ser apresentadas as seguintes considerações com relação ao processo de separação zircônio/háfnio via sistema MIBK-HSCN-HCl estudado em laboratório:

a) O processo permitiu a obtenção dos óxidos de zircônio e de háfnio de pureza: ZrO_2 com 80 ± 4 μg/g Hf e HfO_2 com 1,39 % Zr, atendendo, portanto, as especificações de grau nuclear.

b) Os experimentos de extração realizados mostraram um nível bastante elevado de degradação do ácido tiociânico, traduzido pela formação de grande quantidade de materiais orgânicos sólidos, acompanhada pela liberação de gases, particularmente o sulfídrico.

c) Com relação ao pré-tratamento da matéria-prima, a extração de ferro da solução de $ZrOCl_2$ com MIBK mostrou-se efetiva, tendo sido definidos dois estágios para a operação em regime de contracorrente contínua. Ainda nessa fase, foi eficiente a recuperação do solvente MIBK mediante a reextração do ferro com solução diluida de ácido sulfúrico em quatro estágios.

d) Nas condições adotadas na etapa de extração de háfnio, ocorre a extração preferencial do complexo tiociânico desse elemento para a fase orgânica, permanecendo o zircônio na fase aquosa. Os coeficientes de distribuição de háfnio situaram-se entre 1,2 a 6,2, enquanto que o zircônio apresentou valores de coeficientes de distribuição entre 0,3 e

0,5. Os coeficientes de separação háfnio/zircônio mais representativos concentraram-se no intervalo de 6,0 a 7,5.

e) A solução de ácido clorídrico, bem como as demais condições utilizadas para a lavagem do extrato orgânico, mostraram-se eficientes na remoção do zircônio co-extraido, elevando a pureza do háfnio presente na fase orgânica para o grau nuclear.

f) A reextração de háfnio para a fase aquosa, por meio da solução de ácido sulfúrico, foi efetiva segundo as condições utilizadas. O solvente MIBK reciclado para a etapa de extração de háfnio apresentou uma concentração média de ácido tiociânico de 3,25 M.

g) A recuperação de tiocianato de amônio do refinado de extração apresentou um rendimento da ordem de 89 %, com um arraste de aproximadamente 7 % para o solvente MIBK reextraido.

De uma maneira geral, observou-se uma maior flutuação nos resultados de análise de tiocianato e de acidez livre em todas as etapas do processo, acompanhada pela presença significativa de produtos de decomposição do ácido tiociânico. Esses dados permitiram inferir que as condições experimentais do processo estudado são extremamente favoráveis à ocorrência das reações de degradação do ácido tiociânico. Nesse sentido, sugere-se uma reavaliação dos principais parâmetros de processo, visando aumentar a estabilidade química do sistema, e, consequentemente, melhorar a operacionalidade e economicidade do processo em questão.

Os resultados dos estudos relativos à influência da concentração de tiocianato e da acidez livre da fase aquosa de extração permitem apresentar as seguintes considerações:

a) A concentração de tiocianato das fases aquosa e orgânica, e a acidez livre do meio aquoso são fatores determinantes da eficiência de separação zircônio/háfnio no sistema estudado.

b) A medida em que se eleva a concentração total de tiocianato no sistema, o rendimento de extração de háfnio passa por um máximo e então decresce.

c) O efeito da acidez livre na eficiência de extração de háfnio é demonstrado pela diminuição acentuada dos valores de coeficiente de distribuição desse elemento com o aumento da concentração hidrogeniônica da fase aquosa.

d) Baixos valores de acidez aliados à concentrações de tiocianato elevadas favorecem a extração de háfnio e de zircônio.

e) As condições de processo estabelecidas para a execução de experimentos em regime de contracorrente contínua são as seguintes:

. Acidez livre da fase aquosa: 0,5 - 1,0 N

. Concentração de tiocianato da fase aquosa: 2,5 M

. Concentração de tiocianato da fase orgânica: 2,0 M

entendendo-se que as mesmas constituem indicação tanto de boa eficiência de separação zircônio/háfnio, como de maior favorecimento à estabilidade química do sistema.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ADAM, K. Diploma Thesis, Technishe Hochschule, Hanover, 1958 apud FISCHER, W.; DEIERLING, B.; HEITSCH, H.; OTO, G.; POHLMANN, 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.

2. ADAMS, W.T. Zirconium and hafnium. In: U.S. Bureau of Mines. *Mineral facts and problems*. Washington, U.S. Government, 1985. p. 941-56. (Bulletin 675).

3. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. *Manual on zirconium and hafnium*. Philadelphia, PA, Dec. 1977. (Special Technical Publication nº 639).

4. BAILAR, J. *Chemistry of the coordination compounds.* New York, Reinhold, 1956 apud ELISON, S.V. & PETROV, K.I. *Analytical chemistry of zirconium and hafnium.* London, Ann Arbor, 1969.

5. BARBOSA, J.P.; EL-NAGAR, M.M.; VILLAS BÔAS, R.C.; FERREIRA, R.C.H. *Hidrometalurgia.* Rio de Janeiro, Associação Brasileira de Metais, 1982.

6. BARBOSA Fº, O. O uso de soluções de Fe^{III} - tiocianato para lixiviação de ouro. Parte 1 : Processos redox em soluções de Fe^{III} - tiocianato. In: CIMINELLI, V.S. & SALUM, M.J.G. *Extração de ouro: fundamentos, prática e meio ambiente: anais do III Encontro Hemisf. Sul Tec. Min. XV Enc. Nac. Trat. Min. Hidrom. São Lourenço, 13-16 Setembro, 1992.* Minas Gerais, 1992.

7. BASSETT, J.; DENNEY, R.C.; JEFFERY, G.H.; MENDHAM, J. *Vogel's textbook of quantitative chemical analysis.* 4ª ed. Rio de Janeiro, Guanabara, 1981.

8. BENEDICT, M.; PIGFORD, T.H.; LEVI, H. W. Solvent extraction of metals. In: BENEDICT, M.; PIGFORD, T.H.; LEVI, H. W. *Nuclear Chemical Engineering.* 2.ed. New York, N.Y., McGraw Hill, 1981. chapt. 4.

9. BENEDICT, M.; PIGFORD, T.H.; LEVI, H. W. Zirconium and hafnium. In: BENEDICT, M.; PIGFORD, T.H.; LEVI, H. W. *Nuclear Chemical Engineering.* 2.ed. New York, N.Y., McGraw Hill, 1981. chapt. 7.

10. BLUMENTHAL, W.B. *The chemical behaviour of zirconium.* Princenton, D. Van Nostrand, 1958.

11. BOORMAN, G.L.; ELLIOTT, M.C.; KIMBALL, R.B.; CARTAN, F.O.; REIN, J.E. Determination of free acid in the presence of hydrolysable ions. *Anal. Chem.* 30(2): 284-6, 1958.

12. BRAGA, R.S. *Determinação potenciométrica da acidez livre em solução de zircônio pelo método de oxalato de potássio.* São Paulo, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Agosto 1988. (PZ 35003/2).

13. BUDAVARI, S. *The Merck index.* 11.ed. Rahway, N.J., Merck, 1989.

14. BURKOV, K.A.; KOZHEVNIKOVA, G.V.; LILICH, L.S.; MYUND, L.A. The vibrational spectra of the tetrameric hydroxo-complex of zirconium (IV). *Russ. J. Inorg. Chem.*, 27(6): 804-7, 1982.

15. CANADIAN CENTRE FOR OCCUPATIONAL HEALTH AND SAFETY. Methyl isobutyl ketone. In: *CHEMICAL hazard summary*. Hamilton, Ontario, sem data. v.2.

16. CHAUVENET, E. *Ann. Chim. Phys.*, 13(9): 82, 1920 apud ELISON, S.V. & PETROV, K.I. *Analytical chemistry of zirconium and hafnium.* London, Ann Arbor, 1969.

17. CLEARFIELD, A. & VAUGHAN, P.A. The crystal structure of zirconyl chloride octahydrate and zirconyl bromide octahydrate. *Acta Cryst.*, 9 : 555-8, 1956.

18. CONNICK, R.E.; REAS, W.H. The hydrolysis and polymerization of zirconium in perchloric acid solution. *J. Am. Chem. Soc.*, 73: 1171-76, 1951.

19. CUNHA, M.T.C.; BORGES, J.A.L.; CUNHA, O.G.C.; KESSEL, R. *Relatório final do projeto zarcão*. São José dos Campos., Centro Técnico Aeroespacial, 1983.

20. D'ANS, T. & EICK, H. *Z. Electrochem.*, 55:19, 1951 apud ELISON, S.V. & PETROV, K.I. *Analytical chemistry of zirconium and hafnium.* London, Ann Arbor, 1969.

21. DEPARTAMENTO NACIONAL DE PRODUÇÃO MINERAL. *Anuário mineral brasileiro.* Brasília, DNPM, 1990.

22. DEPARTAMENTO NACIONAL DE PRODUÇÃO MINERAL. *Sumário mineral*. Brasília, DNPM, 1992, v.12.

23. ELISON, S. V. & PETROV, K. I. *Analytical chemistry of zirconium and hafnium.* London, Ann Arbor, 1969.

24. ESTADOS UNIDOS. U.S. Patent 4.749.448. *Zirconium and hafnium tetrachloride separation by extractive distillation with molten zinc chloride calcium and/or magnesium chloride solvent.* STOLTZ, R. A.; BORO, M.; Mc LAUGHLIN, D.F. Jun. 7, 1988.

25. EWING, G.W. *Métodos instrumentais de análise química.* São Paulo, Edgard Blücher, 1972. v.1.

26. FARWORTH, F.; JONES, S.L.; McALPINE, I. *The production, properties and uses of zirconium chemicals.* U.K., Magnesium Elektron, sem data. (Special publication nº 40).

27. FISCHER, W. & CHALYBAEUS, W. *Separation of hafnium and zirconium by partition.* Nov. 1944. (PB-L-19595) apud THOMAS, D. E. & HAYES, E. T. *The metallurgy of hafnium.* Washington, DC, USAEC, 1955.

28. FISCHER, W.; CHALYBAEUS, W.; ZUMBUSCH, M. Separation of inorganic mixtures by distribution between two solvents. IV. Preparation of pure hafnium compounds by distribution. *Z. Anorg. U. Allgem. Chem.*, 255: 277, 1947 apud THOMAS, D. E. & HAYES, E. T. *The metallurgy of hafnium.* Washington, DC, USAEC, 1955.

29. FISCHER, W.; DEIERLING, B.; HEITSCH, H.; OTO, 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.

30. FISCHER, W.; POHLMANN, H.P.; ADAM, K. Z. *Anorg. Allg. Chem.*, 328: 252, 1964 apud FISCHER, W.; DEIERLING, B.; HEITSCH, H.; OTO, 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.

31. FOLEY, E. *The production of reactor grade ZrO_2 and HfO_2.* Swinton, U.K., Magnesium Elektron, sem data.

32. FOOS, R.A. & WILHELM, H.A. *Application of liquid-liquid extraction for the separation of zirconium from hafnium.* Tenn., Iowa State College, Jul. 1954. (ISC-693).

33. FULLER, R. H. Zirconium and hafnium. *Mining Annual Review*: 105-7, June 1980.

34. GADSDEN, P. Zirconium and hafnium. *Mining Annual Review*: 112-3, June 1985.

35. GARRET, H.J. *Amer. Ceram. Soc. Bull.*, 42: 201, 1963 apud WANG, J.; LI, H.P.; STEVENS, R. Hafnia and hafnia-toughned ceramics. *J. Mater. Sci.*, 27: 5397-5430, 1992.

36. GRIMES, W.R.; BARTON, Jr., C.J.; OVERHOLSER, L.G.; BLAKELY, J.P.; REDMAN, J.D. *Preparation of pure zirconium oxide : laboratory* studies. Oak Ridge, Tenn., Oak Ridge National Lab., Feb. 7, 1950. (Y-560).

37. HEDRICK, J.B. Zirconium and hafnium. In: U.S. Bureau of Mines. *Minerals yearsbook*, 1987. Washington, DC, U.S. Government, 1989. v.1. p. 957 - 64.

38. HUDSON, M.J. An introduction to some aspects of solvent extraction chemistry in hydrometallurgy. *Hydrometallurgy*, 9: 149-68, 1982.

39. INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES. *Determinação de acidez livre em soluções de nitrato de uranilo.* São Paulo, 1989. (IPEN-QI-048).

40. INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES. *Determinação espectrográfica de háfnio em compostos de zircônio.* São Paulo, 1989. (IPEN-QI-011).

41. JAMRACK, W.D. *Rare metal extraction by chemical engineering techniques.* New York, N.Y., Macmillan, 1963.

42. JOHNSON, J.S.; KRAUS, K.A.. Hydrolytic behavior of metal ions. VI. Ultracentrifugation of zirconium (IV) and hafnium (IV); effect of acidity on the degree of polymerization. *J. Am. Chem. Soc.*, 78 : 3937-43, 1956.

43. JURRIAANSE, A. & KEMP, D.M. Solvent extraction behaviour of thiocyanic acid. *Talanta*, 15 : 1287-93, 1968.

44. KOLTHOFF, I.M. & ELVING, P.J. *Treatise on analytical chemistry. Part 1 - Theory and practice.* New York, N.Y., Interscience, 1961. v.3.

45. KOMISSAROVA, L.N. In: Redkie Metally. Gafnii. Moscow, IL, 1962 apud ELISON, S.V. & PETROV, K.I. *Analytical chemistry of zirconium and hafnium.* London, Ann Arbor, 1969.

46. KUBOTA, H. & CONSTANZO, D.A. Reactions in concentrated lithium chloride solution. Determination of free acid and hydrolyzable cation. *Anal. Chem.*, 36 (13): 2454-6, 1964.

47. LEADERS, W.M. *Status report and plant proposals for zirconium purification.* Oak Ridge, Tenn., Oak Ridge National Lab., Jan. 20, 1950. (Y-553).

48. LEADERS, W.M. *Summary of progress on the separation of zirconium and hafnium.* Tenn., Carbide and Carbon Chem., July 22, 1949. (Y-449).

49. LO, T.C.; BAIRD, M.H.I.; HANSON, C. *Handbook of solvent extraction.* New York, N.Y., John Wiley, 1983.

50. LUSTMAN, B. & KERZE, Jr., F. *The metallurgy of zirconium.* New York, N.Y., McGraw Hill, 1955 (National Nuclear Energy Series, VII-4).

51. MacDONALD, D.J.; HENRY, H.G.; BAUER, D.J. *Purification of zirconyl sulfate by solvent extraction.* Washington, Bureau of Mines Report of Investigations, United States Department of the Interior, 1984. (RI 8849).

52. MARCUS, Y. & KERTES, A.S. *Ion exchange and solvent extraction of metals complexes.* New York, N.Y., John Wiley, 1969.

53. MARSDEN, C. *Solvents and allied substances. Manual with solubility chart.* London, Cleaver-Hume, 1954.

54. MINKLER, W.W. & BAROCH, E.F. The production of titanium, zirconium and hafnium. In: TIEN, J.K. & ELLIOTT, J.F. *Metallurgical treatises : proceedings of USA-China bilateral conference on ... held in Beijing, 13-22 Nov., 1981.* Warrendale, AIME, 1981. p. 171-89. apud MONZANI, D. *Estudo experimental do processo de obtenção de zircônio metálico por magnesiotermia.* São Paulo, 1989. (Dissertação de Mestrado, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo).

55. MORGAN, T.D.B.; STEDMAN, G.; WHINCUP, P.A.E. The ionisation constant of thiocyanic acid. *J. Chem. Soc.*: 4813-22, 1965.

56. MORRISON, G.H. & FREISER, H. *Solvent extraction in analytical chemistry.* New York, John Wiley, 1957.

57. MOULIN, L.; THOUVENIN, P.; BRUN, P. New process for zirconium and hafnium separation. In : FRANKLIN, D.G. & ADAMSON, R.B. *Zirconium in the nuclear industry : 6th international symposium of...held in Vancouver, Jun. 1982.* American Society for Testing and Materials, 1984. p. 37-44. (ASTM STP 824).

58. MUHA, G.M. & VAUGHAN, P.A. Structure of the complex ion in aqueous solutions of zirconyl and hafnyl oxyhalides. *J. Chem. Phys.*, 33: 194-99, 1960.

59. OHLWEILER, O.A. *Química analítica quantitativa.* Rio de Janeiro, Livros Técnicos e Científicos, 1976, v.2.

60. OHLWEILER, O.A. *Química inorgânica.* São Paulo, Edgard Blücher, 1973, v.1.

61. OKADA, A.T. *Estudos de extração de tiocianatos de zircônio e háfnio em meio cloridrico pelo solvente $CH_3COCH_2CH(CH_3)_2$-HSCN.* São Paulo, 1982. (Dissertação de Mestrado, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo).

62. OTSUKA, T. Zirconium and hafnium separation by liquid-liquid extraction with hexone (methyl isobutyl ketone). *Nippon Kogyo Kaishi*, 85 : 993 - 9, 1969.

63. PASCAL, P. *Nouveau traité de chimie minerále.* Paris, Masson, 1963, v.9.

64. PASCHOAL, J.O.A. A posição brasileira no mercado internacional de minérios e produtos de zircônio. In: REVISTA MINÉRIOS E REMETÁLICA. *Minerais e metais estratégicos: proceedings of the 1st international symposium on...held in Rio de Janeiro, 18-19 March, 1987.* Rio de Janeiro, 1987.

65. PASCHOAL, J. O. A.; NOBRE, J.S.M.; SEO, E. S. M.; YAMAGATA, C.; RICCI, D.R.; MONZANI, D.; USSUI, V.; GIARDINO, A.; ZARPELON, L. M.C. *Metalurgia extrativa do zircônio - A experiência do IPEN.* São Paulo, Projeto PADCT - Insumos especiais para novos materiais, Jan. 1991.

66. PETERS, D.G.; HAYES, J.M.; HIEFTJE, G.M. *Chemical separations and measurements. Theory and practice of analytical chemistry.* Philadelphia, Saunders, 1974.

67. POHLMANN, H.P. Dissertation, Technische Hochschule, Hanover, 1961 apud FISCHER, W.; DEIERLING, B.; HEITSCH, H.; OTO, 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.

68. RAMSEY, J.W. & WHITSON, Jr., W.K. *Production of zirconium at Y-12.* Oak Ridge, Tenn., Oak Ridge National Lab., Oct. 1951. (Y-817).

69. RAMSEY, J.W. & WHITSON, Jr., W.K. *Supplementary information on production of zirconium at Y-12.* Oak Ridge, Tenn., Oak Ridge National Lab., Nov. 1951. (Y-824).

70. RHODIA. *Metilisobutilcetona.* (catálogo comercial).

71. RICE, N.M. Recommended nomenclature for solvent extraction (liquid-liquid distribution). *Hydrometallurgy*, 7 : 177 - 99, 1981.

72. RITCEY, G.M. & ASHBROOK, A.W. *Solvent extraction - principles and applications to process metallurgy.* Amsterdam, Elsevier, 1984.

73. ROUYER, H. & DEMARTHE, J.M. *Apport du calcul automatique dans l'étude et le développment des procédés d'extraction liquide-liquide.* B.I.S.T. Comissariat à l'Energie Atomique 184: 49-56, Sept. 1973.

74. ROYSTON, D. & ALFREDSON, P.G. *The separation of zirconium and hafnium by solvent extraction - a literature review.* Australia Atomic Energy Commission, April 1970.

75. RYAN, J.L.; BRYAN, G.H.; BURT, M.C.; CONSTANZO, D.A. Preparation of acid standards for and determination of free acid in concentrated plutonium-uranium solutions. *Anal. Chem.*, 57 : 1423 - 7, 1985.

76. SCAPIN, Jr., W. & SALVADOR, V.L.R. *Determinação de zircônio e háfnio em solução de oxicloreto de zircônio pela técnica de fluorescência de Raios X.* São Paulo, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, 1986. (IPEN RIFX-003/86).

77. SCAPIN, Jr., W. & SALVADOR, V.L.R. *Determinação de zircônio em óxido de háfnio pela técnica de fluorescência de Raios X.* São Paulo, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, 1989. (IPEN RIFX-013/89).

78. SCAPIN Jr., W. & SALVADOR, V.L.R. Determinação de zircônio, háfnio e ferro em soluções aquosas e orgânicas de processos de purificação de zircônio pela técnica de fluorescência de raios X. In: ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE QUÍMICA. *Química: anais do 27º Congresso Brasileiro de... realizado em Niterói, Outubro de 1987.* Rio de Janeiro, 1987.

79. SCHRIVER, L. Étude des équilibres d'extraction des thiocyanates de zirconium et de hafnium par la méthylisobutylcétone. *Ann. Chim.*, 10 : 327-31, 1975.

80. SCHRIVER, L. Thèse, Paris, 1973 apud SCHRIVER, L. Étude des équilibres d'extraction des thiocyanates de zirconium et de hafnium par la méthylisobutylcétone. *Ann. Chim.*, 10 : 327-31, 1975.

81. SCHULTZ, B.G. & LARSEN, E.M. *J. Am. Chem. Soc.*, 72 : 3610, 1950 apud ELISON, S.V. & PETROV, K.I. *Analytical chemistry of zirconium and hafnium.* London, Ann Arbor, 1969.

82. SEFASS, T. et allii. *J. Am. Leather Chem. Assoc.*, 43 : 132, 1948 apud ELISON, S.V. & PETROV, K.I. *Analytical chemistry of zirconium and hafnium.* London, Ann Arbor, 1969.

COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR/SP IPE

83. SHEPHERD, M.J. & REIN, J.E. *The potentiometric determination of free acid in the presence of large amounts of zirconium and aluminum. Manual of the analytical methods used by the control laboratory at the chemical processing plant. Part I and II.* Oak Ridge, Tenn., Jan. 1955.

84. SIKES, J.H. & REIN, J.E. *The potentiometric determination of free acid in the presence of large amounts of zirconium and aluminum. Manual of the analytical methods used by the control laboratory at the chemical processing plant. Part I and II.* Oak Ridge, Tenn., May 1963.

85. SKIDMORE, C. Zirconium and Hafnium. *Metals & Minerals Annual Review*: 81-3, 1992.

86. SKIDMORE, C. Zirconium and hafnium. *Metals & Minerals Annual Review*: 81-3, 1993.

87. SOLOVKIN, A.S. & TSVETKOVA, Z. N. *Uspekhi Khimii,* 31 : 1394, 1962 apud ELISON, S.V. & PETROV, K.I. *Analytical chemistry of zirconium and hafnium.* London, Ann Arbor, 1969.

88. TEMPLETON, D.A. Hafnium. *Mineral Commodity Summaries*: 78-9, January, 1993.

89. TEMPLETON, D.A. Zirconium. *Mineral Commodity Summaries*: 196-7, January, 1993.

90. THOMAS, D. E. & HAYES, E. T. *The metallurgy of hafnium.* Washington, DC, USAEC, 1955.

91. TRIBALAT, S. & CALDERÓ, J.M. Constante de dissociation de l'acide thiocyanique dans l'eau. *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (12): 774-5, 1966.

92. TRIBALAT, S. & SCHRIVER, L. *C.R. Acad. Sci., Paris,* 274c, 849, 1972 apud SCHRIVER, L. Étude des équilibres d'extraction des thiocyanates de zirconium et de hafnium par la méthylisobutylcétone. *Ann. Chim.*, 10 : 327-31, 1975.

93. TRIBALAT, S. & SCHRIVER, L. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 38(1): 145 apud SCHRIVER, L. Étude des équilibres d'extraction des thiocyanates de zirconium et de hafnium par la méthylisobutylcétone. *Ann. Chim.*, 10 : 327-31, 1975.

94. TRICOT, R. The metallurgy and functional properties of hafnium. *J. Nucl. Mat.*, 189: 277-88, 1992.

95. U.S. BUREAU OF MINES. Solvent extraction flowsheet for zirconium-hafnium separation (operated by Wah Chang Corp.). Albany, Ore. *Eng. Min. J.*, 161(1): 78-9, 1960.

96. VÁSQUEZ, C.; BOTBOL, M.; HERNÁNDEZ, M. *Determinacion titrimétrica de tiocianato en soluciones de proceso de dehafniado de circonio.* Buenos Aires, Comision Nacional de Energia Atomica, 1980. (INIS-mf-10020-1985).

97. VOIT, D.O. *Equilibrium distribution behavior of zirconyl-hafnyl thiocyanates between methyl isobutyl ketone and aqueous phases.* Liège, Bélgica, sem data. (ISEC - 1980).

98. WANG, J.; LI, H.P.; STEVENS, R. Hafnia and hafnia-toughned ceramics. *J. Mater. Sci.*, 27: 5397 - 5430, 1992.

99. WOLTEN, G.M. *J. Amer. Ceram. Soc.*, 46 : 418, 1963 apud WANG, J.; LI, H.P.; STEVENS, R. Hafnia and hafnia-toughned ceramics. *J. Mater. Sci.*, 27: 5397-5430, 1992.

100. ZAITSEV, L.M. & BOCHKAREV, G.S. *ZhNkh*, 7 : 795, 1962 apud ELISON, S.V. & PETROV, K.I. *Analytical chemistry of zirconium and hafnium.* London, Ann Arbor , 1969.

101. ZARPELON, L.M.C. *Determinação de acidez livre em soluções de oxicloreto de zircônio.* São Paulo, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, 1988. (PZ 35003/01).

102. ZARPELON, L.M.C. *Determinação titrimétrica de tiocianato em soluções do processo MIBK.* São Paulo, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, 1988. (PZ 35004/01).

103. ZARPELON, L.M.C. *Método de condicionamento da fase orgânica MIBK-HSCN.* São Paulo, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, 1988. (PZ 32002/01).

104. ZARPELON, L.M.C.; NOBRE, J.S.M.; PASCHOAL, J.O.A. Estudos de separação zircônio-háfnio no sistema MIBK-HSCN-HCl. In: ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE METAIS. *Tratamento de minérios e Hidrometalurgia: anais do XIV Encontro Nacional de ... realizado em Salvador. 9-12 Setembro, 1990.* Salvador, 1990. v.2.

105. ZIRCONIUM and hafnium. *Metals & Minerals Annual Review*: 80-1, 1990.

ANEXO

Tabela 58 - Especificação química da esponja de zircônio grau nuclear

Elemento	Máximo permissível (ppm)
Alumínio	75
Boro	0,5
Cádmio	0,5
Carbono	250
Cloro	1300
Crômio	200
Cobalto	20
Cobre	30
Ferro	1500
Háfnio	100
Manganês	50
Níquel	70
Nitrogênio	50
Oxigênio	1400
Silício	120
Titânio	50
Tungstênio	50
Urânio (total)	3,0

Fonte: American Society For Testing And Materials.
Standard specification for zirconium sponge and others forms of virgin metal for nuclear application.
(ASTM B 349 - 73)