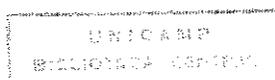


UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
INSTITUTO DE QUÍMICA

**ESTUDO DE SEPARAÇÃO DE ZIRCÔNIO E HÁFNIO ATRAVÉS DE EXTRAÇÃO
LÍQUIDO-LÍQUIDO POR FASE ÚNICA. SISTEMA ÁGUA - ETANOL -
METILISOBUTILCETONA E TENOILTRIFLUOROACETONA**

PATRICIO PERALTA ZAMORA
Tese de Doutorado

Campinas-SP
1995



9512601

Cm.00073349-9

UNIDADE	BC
N.º ORÇAMENTAL	
TUNICAMP	
P41e	
V.	
N.º DE FOLHAS	25141
PREÇO	433/95
C. I.	0 <input checked="" type="checkbox"/>
PREÇO R\$	11,00
DATA	27/07/95
N.º OFI	

**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE QUÍMICA
UNICAMP**

Peralta Zamora, Patrício
P411e Estudo de separação de zircônio e háfnio através de extração líquido-líquido por fase única : sistema água-etanol-metil-sobutilcetona e tenoiltrifluoroacetona / Patrício Peralta Zamora. -- Campinas, [SP : s.n.], 1995.

Orientador: José Walter Martins.

Tese (doutorado) - Universidade Estadual de Campinas.
Instituto de Química.

1. Zircônio. 2. Háfnio. 3. Separação. I. Martins, José Walter. II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Química. III. Título.

*Me declaro culpable de no haber hecho, con estas manos
que me dieron, una escoba.*

Por qué no hice una escoba?

Por qué me dieron manos?

*Para que me sirvieron, si sólo vi el rumor del cereal, si
sólo tuve oídos para el viento y no recogí el hilo de la
escoba, verde aún en la tierra, y no puse a secar los
verdes tallos tiernos y no los pude unir en un haz áureo y
no junté una canã de madera a la falda amarilla, hasta
dar una escoba a los caminos?*

*Así fue: no sé cómo se me pasó la vida, sin aprender, sin
ver, sin recoger y unir los elementos.*

*En esta hora no niego que tube tiempo, tiempo, pero no
tuve manos, y así, como podía aspirar con razón a la
grandeza si nunca fui capaz de hacer una escoba, una
sola, una?*

Pablo Neruda.

*À Cláudia, Lina e Marisol.
companheiras e amigas de
toda uma vida. A vocês dedico
estes anos de trabalho.*

AGRADECIMENTOS

Ao Instituto de Química da UNICAMP, pelas facilidades concedidas durante toda esta jornada de estudos,

Ao CNPq, pela bolsa de estudos concedida,

Aos professores, colegas e funcionários do IQ-UNICAMP, que de muitas maneiras participaram na elaboração deste trabalho, especialmente a Bel, por suas contribuições em fluorescência de raios-x, e Bellato e Célio, por sua inestimável ajuda com espectrografia de emissão.

Aos queridos amigos Billy, Cida, Iraídes, Ivo, Jarbas, Paulo, Sandrinha, Solange, e Tuca, que me brindaram com seu carinho durante a minha estada no Brasil,

À minha querida amiga, quase irmã, Lorena; por todos estes anos de amizade e carinho,

Ao professor Walter Martins, não só pela importante orientação científica, mas principalmente por me mostrar o real significado da amizade e da palavra Humanidade.

ÍNDICE GERAL

RESUMO

ABSTRACT

NOTAÇÃO E DEFINIÇÃO DE TERMOS

I - INTRODUÇÃO E OBJETIVOS	01
II - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	05
II.1 - EXTRAÇÃO LÍQUIDO-LÍQUIDO CONVENCIONAL	05
II.2 - EXTRAÇÃO LÍQUIDO-LÍQUIDO POR SEPARAÇÃO DE FASES	07
II.2.1 - EXTRAÇÃO HOMOGÊNEA	07
II.2.2 - EXTRAÇÃO POR EFEITO SALINO (SALTING-OUT)	07
II.2.3 - EXTRAÇÃO POR FASE ÚNICA	08
II.2.3.1 - SISTEMA ÁGUA-ETANOL-MIC E HTTA	13
II.3 - CARACTERÍSTICAS QUÍMICAS DE ZIRCÔNIO E HÁFNIO EM SOLUÇÕES AQUOSAS	15
II.4 - ANÁLISE DE MISTURAS DE ZIRCÔNIO E HÁFNIO	18
II.5 - SEPARAÇÃO DE MISTURAS DE ZIRCÔNIO E HÁFNIO	20
II.5.1 - AVALIAÇÃO DOS MÉTODOS DE SEPARAÇÃO	28
III - PARTE EXPERIMENTAL	29
III.1 - REAGENTES E SOLUÇÕES PADRÃO	29
III.2 - EQUIPAMENTOS	30

III.3 - MATERIAL DE VIDRO	31
III.4 - PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	31
III.4.1 - MEDIDAS DE pH E pHFU	31
III.4.2 - PADRONIZAÇÃO DE TÉCNICAS DE CONTROLE ANALÍTICO	32
III.4.3 - EXTRAÇÕES EM FASE ÚNICA	32
III.4.4 - AMOSTRA DE TRABALHO	35
IV - RESULTADOS E DISCUSSÃO	36
IV.1 - PADRONIZAÇÃO DE TÉCNICAS DE CONTROLE ANALÍTICO	36
IV.1.1 - MÉTODO COLORIMÉTRICO PARA DETERMINAÇÃO INDIVIDUAL DE ZIRCÔNIO E HÁFNIO	36
IV.1.2 - MÉTODO ANALÍTICO PARA DETERMINAÇÃO DE MISTURAS DE ZIRCÔNIO E HÁFNIO	39
IV.1.2.1 - FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X	40
IV.1.2.2 - ESPECTROGRAFIA DE EMISSÃO	48
IV.2 - ESTUDOS DE EXTRAÇÃO POR FASE ÚNICA UTILIZANDO TENOILTRIFLUOROACETONA	53
IV.2.1 - EFEITO DA ACIDEZ DA FASE ÚNICA	53
IV.2.2 - EFEITO DA ACIDEZ DAS SOLUÇÕES DE SEPARAÇÃO	59
IV.2.3 - EFEITO DA CONCENTRAÇÃO DE HTTA SOBRE A EXTRAÇÃO DE CADA METAL	66
IV.2.4 - ESTUDO DO EFEITO DE VARIÁVEIS ATRAVÉS DE PLANEJAMENTO FATORIAL	68
IV.2.5 - EFEITO DE ADITIVOS EM FASE ÚNICA E EM SOLUÇÃO DE SEPARAÇÃO	70
IV.2.6 - ESTUDOS DE SEPARAÇÃO COM AMOSTRA NATURAL	74

IV.2.6.1 - EFEITO DA VARIAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE HTTA	75
V - CONCLUSÕES	84
ANEXO 1 ESTUDOS DE EXTRAÇÃO COM ÓXIDO DE MESITILA	86
ANEXO 2 POLIMERIZAÇÃO DE Zr E Hf EM SOLUÇÃO. OBSERVAÇÕES EXPERIMENTAIS	91
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	96

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 - Funções e aplicações das cerâmicas avançadas	02
Figura 2 - Diagrama representativo de um procedimento de extração líquido-líquido convencional	06
Figura 3 - Diagrama representativo de um procedimento de extração líquido-líquido por fase única	11
Figura 4 - Diagrama de fases para o sistema água-etanol-MIC	12
Figura 5 - Efeito TEA na extração de európio e lantânio	14
Figura 6 - Efeito do envelhecimento das soluções padrão na complexação de zircônio com alizarina	17
Figura 7 - Separação de zircônio e háfnio com resina catiônica DOWEX-50	22
Figura 8 - Separação de zircônio e háfnio com resina aniônica AG1-X8	23
Figura 9 - Separação de zircônio e háfnio com resina aniônica IRA-400	23
Figura 10 - Separação de zircônio e háfnio com Aliquat-336	24

Figura 11 - Separação de zircônio e háfnio com Alamina-336	24
Figura 12 - Esquema da aparelhagem utilizada nos procedimentos de extração por fase única	33
Figura 13 - Fluxograma do procedimento padrão de extração por fase única	34
Figura 14 - Curva de calibração zircônio-alaranjado de xilenol	38
Figura 15 - Espectro de fluorescência de Raio-X de uma mistura de zircônio e háfnio	40
Figura 16 - Curva de calibração para zircônio e háfnio. Determinação via EDXRF com leitura direta em fase aquosa	42
Figura 17 - Curva de calibração para zircônio e háfnio. Determinação via EDXRF prévia extração em resina modificada	45
Figura 18 - Curva de calibração para zircônio e háfnio. Determinação via EDXRF prévia separação por precipitação na presença de lantânio	47
Figura 19 - Espectro de emissão de segunda ordem de zircônio	50
Figura 20 - Espectro de emissão de segunda ordem de háfnio	51
Figura 21 - Espectro de emissão de segunda ordem de ferro	51
Figura 22 - Extração de zircônio e háfnio com solução de separação de HCl 0,5 molL ⁻¹	60

Figura 23 - Extração de zircônio e háfnio com solução de separação de HCl	
1,0 molL ⁻¹	61
Figura 24 - Extração de zircônio e háfnio com solução de separação de HCl	
2,0 molL ⁻¹	62
Figura 25 - Extração de zircônio e háfnio com solução de separação de HCl	
3,0 molL ⁻¹	63
Figura 26 - Extração de zircônio e háfnio com solução de separação de HCl	
5,0 molL ⁻¹	64

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 - Separação e determinação de háfnio em misturas multicomponentes por extração com Amberlite LA-1	25
Tabela 2 - Recuperação de zircônio, háfnio e titânio a partir de misturas por extração com Aliquat 336	25
Tabela 3 - Separação de misturas multicomponentes por extração com éteres coroa	26
Tabela 4 - Separação de zircônio e háfnio por extração com óxido de mesitila	27
Tabela 5 - Efeito do pH na extração de zircônio e háfnio com resina modificada com alaranjado de xilenol	44
Tabela 6 - Condições instrumentais para análise espectrométrica de emissão	49
Tabela 7 - Equação das curvas de calibração obtidas por espectrografia de emissão	52
Tabela 8 - Determinação de Zr e Hf a partir de misturas, através de espectrometria de emissão	53

Tabela 9 - Efeito da acidez na extração FU de zircônio e háfnio (HCl)	55
Tabela 10 - Efeito da acidez na extração FU de zircônio e háfnio (HNO₃)	56
Tabela 11 - Efeito da acidez na extração FU de zircônio e Háfnio (HClO₄)	57
Tabela 12 - Efeito da acidez, na faixa de pHFU, na extração de zircônio e háfnio	58
Tabela 13 - Estudo de extração FU de mistura zircônio-háfnio	65
Tabela 14 - Efeito da concentração de HTTA na extração FU de zircônio e háfnio	67
Tabela 15 - Planejamento fatorial para as variáveis: acidez da fase única, acidez da solução de separação e concentração de HTTA	69
Tabela 16 - Efeito de aditivos na solução FU, na separação de mistura de zircônio e háfnio	72
Tabela 17 - Efeito do cloreto na separação de misturas de zircônio e háfnio	73
Tabela 18 - Extração de zircônio e háfnio com amostra problema. Determinação por EDXRF em fase aquosa	76
Tabela 19 - Extração de zircônio e háfnio com amostra problema. Determinação por EDXRF em fase sólida	77

Tabela 20 - Extração de zircônio e háfnio a partir de misturas sintéticas, Determinação por EXDRF em fase sólida	78
Tabela 21 - Extração de zircônio e háfnio a partir de amostras sintéticas, Determinação por EDXRF em fase aquosa	79
Tabela 22 - Extração de Zr e Hf a partir de amostra problema, determinação por espectrografia de emissão	81
Tabela 23 - Extração consecutiva de Zr e Hf a partir de amostra problema	82
Tabela 24 - Extração FU de zircônio e háfnio no sistema água-etanol (ou acetona) e óxido de mesitila	89
Tabela 25 - Efeito sinérgico no sinal espectrofotométrico de misturas de complexos de zircônio e háfnio com alaranjado de xilenol	92
Tabela 26 - Efeito do tratamento térmico na complexação de zircônio e háfnio com alaranjado de xilenol	93
Tabela 27 - Extração FU de zircônio, háfnio e suas misturas	94

RESUMO

A separação de misturas de zircônio e háfnio se constitui como um dos maiores desafios da química analítica, em função da estreita semelhança existente entre as propriedades químicas apresentadas por estes elementos.

No presente trabalho, estuda-se a separação dos elementos em questão, através da técnica de extração líquido-líquido por fase única (FU), utilizando-se o sistema FU constituído por água-etanol-metilisobutilcetona e tenoiltrifluoroacetona (HTTA).

Entre os resultados mais significativos destaca-se a extração de ambas espécies em taxas superiores a 95 %, utilizando-se HTTA em concentração $1,7 \times 10^{-2} \text{ molL}^{-1}$. As curvas de extração, no entanto, se localizam na mesma região de acidez. Significativas diferenças foram observadas somente quando a extração é realizada em condições subestequiométricas.

Procedimentos de extração por fase única foram realizados numa amostra problema proveniente de tratamentos físicos e químicos de Zirconita (composição aproximada: 95% de Zr e 5% de Hf), aplicando-se uma metodologia de duas extrações subestequiométricas consecutivas. Através deste procedimento obteve-se 50 % do zircônio original, com teores de háfnio abaixo do limite de detecção da técnica espectrográfica (< 100 ppm).

Aluno: Patricio Peralta Zamora ; **Orientador:** Prof. Dr. José Walter Martins

Instituto de Química - UNICAMP

CP 6154, 13081-970, Campinas-SP.

ABSTRACT

Zirconium-hafnium separation is one of the principal challenges of analytical chemistry, due to the close similarity of their chemical properties.

The present work describes a separation study of zirconium-hafnium mixtures by the use of single-phase liquid-liquid extraction in the water-ethanol-methylisobutylketone and thenoyltrifluoroacetone (HTTA) system. The ions showed extraction yields higher than 95% with an HTTA concentration of 1.7×10^{-2} mol L⁻¹. The extraction curves lie in the same acidity region (pHFU), significant differences being observed only when the chelating agent is used in substequiometric amounts.

Single-phase extractions were performed, under substequiometric conditions, on a treated natural sample of Zr-Hf ore (ca. 95 and 5 %, respectively). The process permits separation of 50 % of the original amount of Zr with Hf amounts below the detection limits of the spectrographic technique (< 100 ppm).

Author: Patricio Peralta Zamora ; **Adviser:** Prof. Dr. José walter Martins

Instituto de Química - UNICAMP

CP 6154, 13081-970, Campinas-SP.

NOTAÇÃO E DEFINIÇÃO DE TERMOS

Solução em fase única, ou simplesmente **solução FU**, corresponde a um sistema líquido ternário homogêneo, composto de água, ou uma solução aquosa, um solvente orgânico de miscibilidade limitada com água e um solvente orgânico miscível em todas as proporções com os dois componentes anteriores.

Consoluto, corresponde a qualquer solvente orgânico que, quando adicionado em excesso, permite total miscibilidade de dois solventes naturalmente imiscíveis.

Solução de separação, corresponde a uma solução aquosa, as vezes simplesmente água, utilizada para romper o equilíbrio das soluções FU, permitindo a separação de fases.

Fase orgânica e fase aquosa, correspondem a cada uma das fases obtidas após o rompimento do equilíbrio das soluções FU. A primeira contém grande parte do solvente extrator, enquanto que a segunda contém água, grande parte do consoluto e, provavelmente, pequenas quantidades do solvente extrator.

Extração líquido-líquido convencional é, por definição neste trabalho, a técnica de extração que envolve participação de um sistema heterogêneo de solventes, implicando, portanto, operações de agitação de fases.

Extração por fase única, ou **extração FU**, são termos utilizados para identificar a técnica de extração efetuada a partir de soluções FU, nas quais a separação de fases é induzida, no final do procedimento, por adição da solução FU à solução de separação.

pH FU é, por definição neste trabalho, uma função de acidez medida diretamente nas soluções FU com eletrodo combinado de vidro e calomelano saturado, prévia calibração do pHmetro com soluções tampão aquosas.

HTTA: Tenoiltrifluoroacetona.

TEA: Trietanolamina.

MIC: Metilisobutilcetona.

Óxido de mesitilo: 3-metil-4-penten-2-ona.

EDXRF: Fluorescência de Raios-X de Energia Dispersiva.

I - INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

Zircônio, elemento que se encontra sempre associado ao **háfnio** em diversos minérios e materiais rochosos de origem silícica, apresenta importantes propriedades físicas, mecânicas e nucleares, o que torna altamente interessante a sua obtenção em elevado estado de pureza / 1, 2 /.

Entre as propriedades mais importantes destacam-se: alta resistência à corrosão, grande resistência mecânica (em altas e baixas temperaturas) e baixíssima propensão à absorção de nêutrons- fatores estes que, junto a outras interessantes propriedades metalúrgicas, fazem do zircônio um elemento de grande utilidade como material de construção de reatores nucleares / 1, 2, 3, 4 /.

Ao contrário do zircônio, háfnio apresenta uma acentuada tendência à absorção de nêutrons, razão pela qual é utilizado como elemento de controle em barras de combustível nuclear / 1, 3 /. Esta mesma propriedade faz com que háfnio constitua uma impureza que deve ser eliminada do zircônio destinado ao uso nuclear.

Outra importante propriedade do háfnio, alta capacidade para absorver e transmitir calor, faz muito promissora a sua utilização como material de construção de turbinas e como material aplicado em tecnologia espacial / 1 /.

Além das propriedades acima citadas, zircônio apresenta, em função da sua adequada compatibilidade com tecidos humanos, características adequadas para substituir ao tântalo como material de fabricação de próteses.

Saliente-se, finalmente, a extrema importância de alguns compostos de zircônio na produção de cerâmicas avançadas, materiais de vasta aplicabilidade

em função das suas importantes propriedades mecânicas, térmicas, nucleares, ópticas, biológicas e químicas (vide figura 1) / 3 /.

O fato de estes elementos encontrarem-se sempre juntos na natureza, faz com que seja necessário dispor de metodologias de separação que permitam a obtenção de cada um deles num estado de pureza compatível com o uso que deles se fará. Deste modo, zircônio destinado a uso nuclear deverá conter teores de háfnio inferiores a 0,0030 % (m/m) / 1, 2 /.

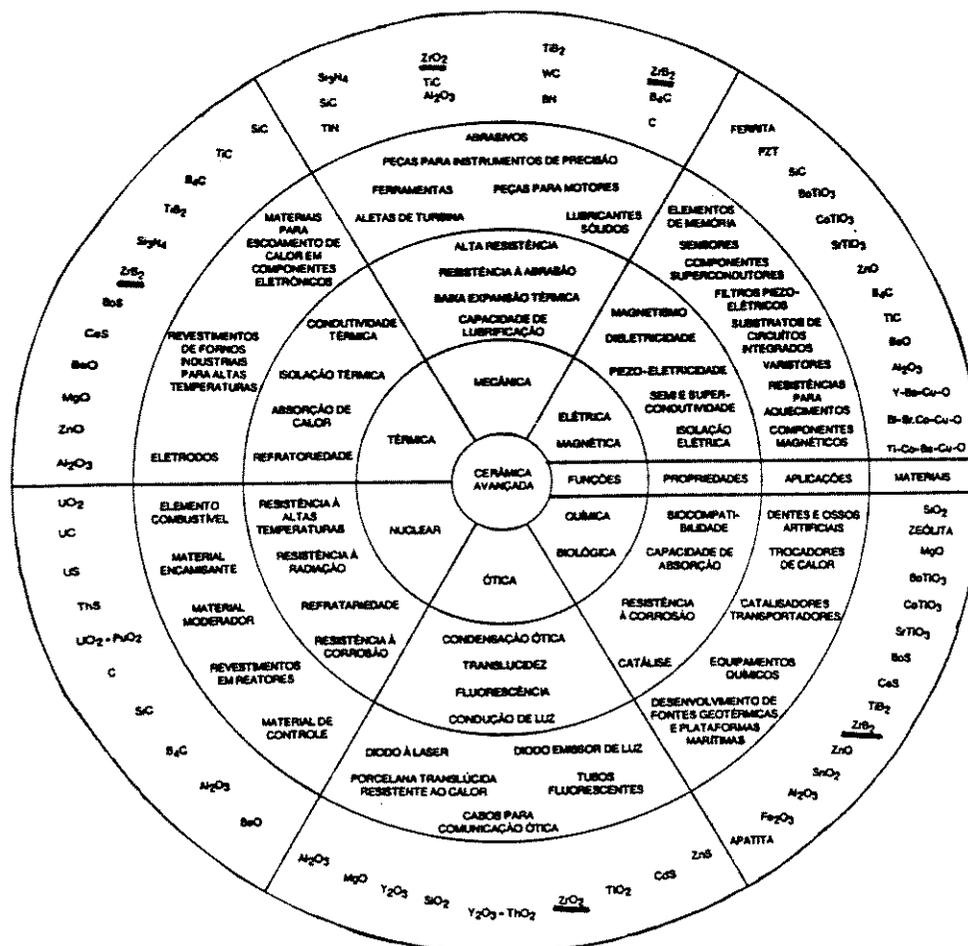


Figura 1 : Funções e aplicações das cerâmicas avançadas / 3 /.

As propriedades químicas de háfnio (Hf) e zircônio (Zr) são extremamente semelhantes. Esta similaridade, maior que para qualquer outro par de elementos, é devida a estreitas semelhanças no raio iônico [Hf(IV) = 0,78 Å, Zr(IV) = 0,79 Å] e à analogia das estruturas eletrônicas ($6s^2 4f^{14} 5d^2$ e $5s^2 4d^2$, respectivamente), fatos estes que fazem com que a separação, e inclusive a determinação de misturas, seja um problema clássico da química analítica e de separação / 1, 2, 4, 5 /.

A técnica de **extração líquido-líquido por Fase Única** / 6 /, por outro lado, tem-se mostrado como uma poderosa ferramenta de separação, permitindo, entre outras coisas, a extração de Cr(III) / 7 /, relativamente inerte frente a processos de extração, e importantes graus de separação de Terras Raras /8, 9 /, elementos de difícil separação em função da semelhança das suas propriedades químicas.

Desde a época em que foi proposta como recurso de separação por **Martins (1974)** / 10 /, esta técnica de extração tem sido intensamente estudada, mostrando características adequadas para formar parte de procedimentos de separação química. Fatores como: fácil implementação, simplicidade operacional, economia de reagentes extratores e grande eficiência de extração, permitem prever a grande potencialidade da técnica em procedimentos de separação em grande escala.

É objetivo deste trabalho de pesquisa, avaliar o comportamento de háfnio e zircônio e propor um procedimento de separação baseado num sistema de fase única constituído por **água - etanol - metilisobutilcetona (MIC) e tenoiltrifluoroacetona (HTTA)**.

Os parâmetros estudados com o objetivo de maximizar a eficiência da separação são:

- Acidez da Fase Única
- Concentração do quelante
- Ácidos ou bases utilizadas no acerto do pH da fase única
- Aditivos na solução de separação (ácidos e mascarantes)
- Extração em vários estágios

Objetiva-se também, estudar a eficiência de separação de outro sistema de extração em fase única, constituído por **água, etanol (ou acetona) e óxido de mesitila.**

A eficiência dos processos de extração será avaliada utilizando-se uma mistura de hidróxidos, proveniente de tratamentos físicos e químicos de areias naturais de zirconita, amostra gentilmente cedida pelo Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN).

A conhecida dificuldade em se analisarem misturas de Zr e Hf, motivada pelas mesmas razões que dificultam a sua separação, tem obrigado à realização de uma extensa etapa preliminar destinada a testar e modificar, quando necessário, as ferramentas analíticas de controle. Convém reiterar que muitas das alternativas analíticas universalmente utilizadas, correspondem a modernas técnicas instrumentais / 4, 5 /, nem sempre disponíveis.

II - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

II.1 - EXTRAÇÃO LÍQUIDO-LÍQUIDO CONVENCIONAL.

Em termos gerais, a extração líquido-líquido corresponde a um processo de transferência de espécies químicas, de uma fase líquida a outra. Na sua forma convencional (vide figura 2), o processo de extração envolve a participação de duas fases imiscíveis: fase aquosa, que contém a espécie de interesse, e fase orgânica, de miscibilidade limitada com a primeira e que contém, quando necessário, um agente extrator, sendo que o processo de transferência é facilitado pela vigorosa agitação destas fases.

A técnica é, segundo Zolotov / 11 /, um processo auxiliar essencial para a separação e pré-concentração de espécies que, por qualquer motivo, não podem ser analisadas diretamente. Sob o ponto de vista da análise química, a técnica apresenta uma vasta aplicabilidade e, dentro deste contexto, a separação de metais é uma das suas acepções mais significativas.

Embora o processo de extração corresponda a um conjunto de complexos equilíbrios físico-químicos, a técnica é universalmente utilizada em função da sua fácil implementação e da sua simplicidade operacional.

Descrições gerais do processo de extração e dos princípios que o fundamentam, podem ser encontrados na literatura especializada / 12-16 /.

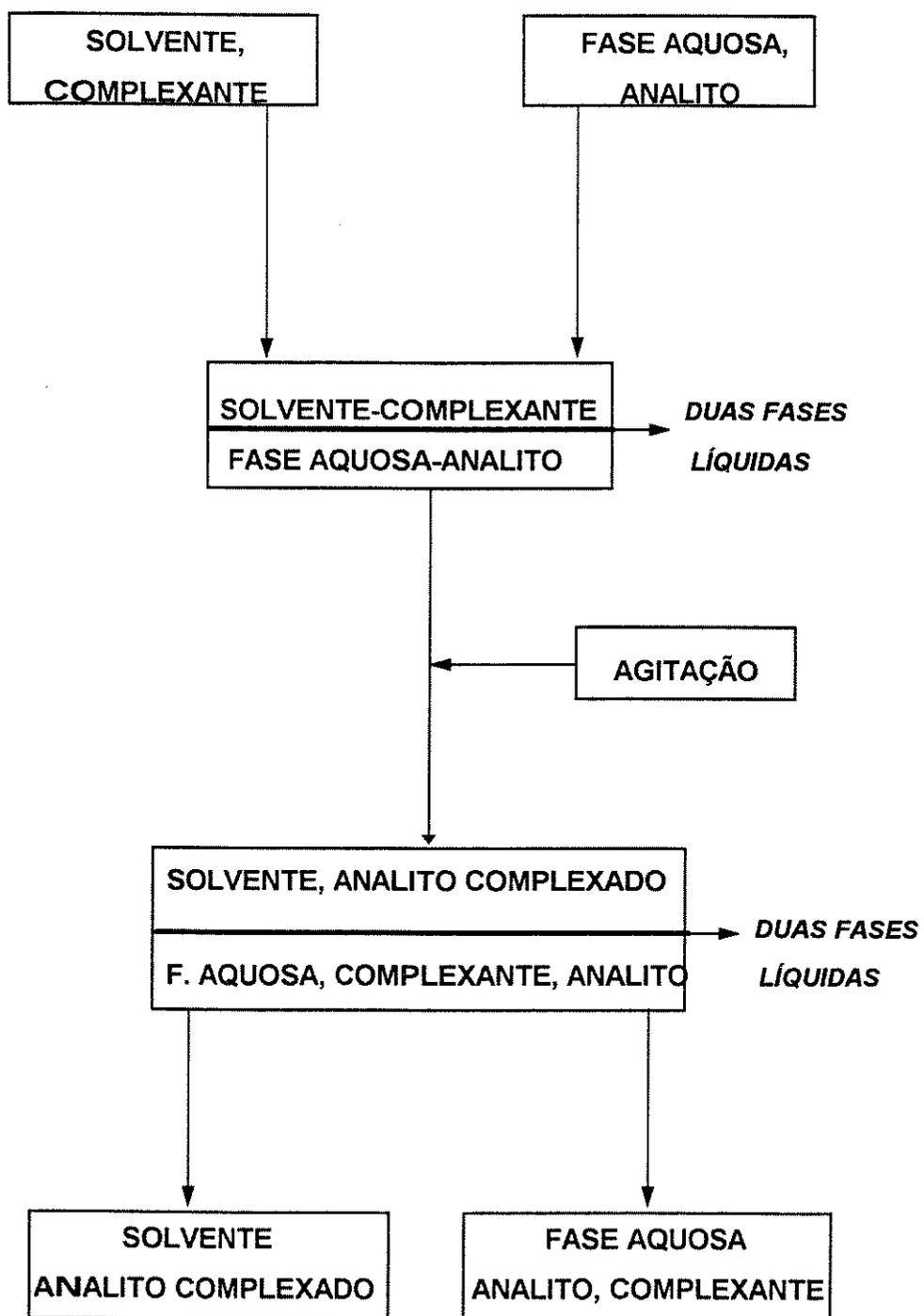


Figura 2 - Diagrama representativo de um procedimento de extração líquido-líquido convencional.

II.2 - EXTRAÇÃO LÍQUIDO-LÍQUIDO POR SEPARAÇÃO DE FASES

Designa-se este nome a todos os processos de extração líquido-líquido, nos quais as reações envolvidas procedem num meio homogêneo, isto é, de apenas uma fase líquida.

II 2.1 - EXTRAÇÃO HOMOGÊNEA

Técnica de extração desenvolvida por Murata et al. / 17 /, baseada na completa miscibilidade de fases aquosa e orgânica, a elevadas temperaturas, e na posterior separação de fases quando o sistema é resfriado até temperatura ambiente. Utilizando carbonato de propileno como solvente extrator e HTTA como agente extrator, os autores reportam extração completa de Fe(III) de soluções aquosas, conseguindo a total miscibilidade de fases a 80° C.

Utilizando o mesmo sistema anterior, Hong et al. / 18 / conseguiram extrações quantitativas de Fe(III) e Cu(II) e extrações parciais de Ni(II) e Zn(II).

II.2.2 - EXTRAÇÃO POR EFEITO SALINO (SALTING-OUT)

Matkovich e Christian / 19 /, estudaram a influência de 69 compostos, muitos deles sais inorgânicos, na separação de acetona de misturas com soluções aquosas diversas. Os autores encontraram que a adição de solução saturada de cloreto de cálcio permite, após duas horas de equilíbrio, a separação de acetona com alto grau de pureza, separação que é acompanhada de extração quantitativa de Co(II), na forma de pirrolidincarbodionato.

Nagaosa / 20, 21, 22 /, conseguiu separação de fases ricas em acetonitrila, a partir de misturas aquosas, utilizando como agentes salificadores:

brometo de sódio, sulfato de amônio e mistura carbonato de sódio-acetato de sódio. Estas separações permitiram extrações quantitativas de In(III), na forma de brometo, Cu(II) e Ni(II), na forma de tiocianatos, e Co(II) e Ni(II) na forma de complexos com 2,2-bipiridina.

Utilizando o mesmo princípio, Fujinaga e Nagaosa / 23 / extraíram Cd(II) em acetonitrila, utilizando iodeto de tetrabutilamônio como extratante e sulfato de amônio como agente salificador.

Hori e Fujinaga / 24 /, tentando encontrar um sistema que permitisse a utilização de solventes completamente miscíveis em água, como solventes extratores, observaram que a adição de um solvente "auxiliar" permite a separação de uma fase orgânica, rica no componente antes solúvel. Através deste efeito, análogo ao efeito salting-out, os autores conseguiram extração quantitativa de Fe(III) utilizando acetonitrila como solvente extrator e HTTA como extratante, induzindo a separação de fases com clorofórmio.

Resultados similares foram conseguidos com a utilização de ciclohexano como solvente auxiliar do sistema 1-propanol-água.

II.2.3 - EXTRAÇÃO POR FASE ÚNICA.

Com este nome identificam-se os processos de extração nos quais a separação de fases é induzida por adição do sistema ternário homogêneo de solventes a um excesso de água.

Belcher e colab. / 25 /, visando apenas a obtenção de quelatos metálicos com betacetoaminas para posterior determinação via cromatografia gasosa, desenvolveu este sistema de extração, utilizando um sistema ternário de solventes constituído por: solução aquosa do íon metálico, etanol e uma solução do ligante em clorofórmio. As proporções em que os componentes formam um sistema homogêneo foram determinadas qualitativamente, para um caso pontual.

A separação de fases, e a consequente extração dos complexos, foi induzida por adição de um excesso de água.

Martins / 10 / deu início a um amplo campo de trabalho, propondo a utilização deste sistema de extração como recurso analítico de separação de íons metálicos. No decorrer dos últimos anos muitos trabalhos foram realizados, através dos quais foi possível desenvolver vários sistemas de extração FU, sistemas que foram aplicados com sucesso na extração e separação de muitos íons metálicos.

Trabalhando com o sistema FU constituído por água-acetona-benzeno (ou cicloexano), nas proporções em volume 10:100:25, Martins / 10 / estudou a extração de Fe(III), Cu(II) e Co(II) com HTTA, demonstrando que a técnica, aplicada de acordo com esquema apresentado na figura 3, constitui um recurso que com extrema simplicidade permite a extração rápida e eficiente das espécies metálicas em questão.

Trabalhos posteriores de Silva e Martins / 6 / permitiram padronizar muitos parâmetros associados ao processo de extração FU, estabelecendo-se, deste modo, a metodologia de trabalho que é seguida até o presente momento. A este respeito, podem-se ressaltar os resultados descritos a seguir:

1 - A composição do sistema FU de trabalho, assim como a quantidade de água necessária para a ruptura do equilíbrio de fases, podem ser convenientemente determinadas a partir do diagrama ternário de fases (figura 4), elaborado com os dados provenientes da aplicação da técnica de titulação de fases.

2 - A separação de fases, que em princípio poderia ser induzida por adição de um excesso de qualquer um dos componentes imiscíveis, é convenientemente realizada por adição da solução FU a um excesso de água a 40°C, isto último, para se evitar a formação de emulsões.

3 - A necessidade de dispor de uma função de acidez, levou ao estabelecimento de um parâmetro arbitrário denominado "**pHFU**", que consiste, simplesmente, na leitura de pH obtida diretamente nas soluções FU utilizando

eletrodo combinado de vidro e calomelano saturado, após calibração com soluções tampão aquosas. Os resultados mostraram que esta escala arbitrária é coerente e válida para uso estritamente analítico.

4 - Acompanhando-se a complexação dos íons metálicos através de curvas de complexação (Absorbância vs. pHFU), verificou-se que o pHFU é um importante parâmetro de controle, podendo permitir complexações quantitativas ou inibir completamente a reação de complexação.

5 - O sistema de extração por fase única permite a execução de extrações sucessivas, numa mesma fase orgânica, o que se mostra de grande utilidade quanto ao enriquecimento ou mesmo à separação de espécies metálicas relacionadas.

6 - A possibilidade de se adicionar diversos compostos químicos na solução aquosa utilizada para promover a separação de fases (ex.: ácidos, agentes salificadores, mascarantes bloqueadores, etc.) é um fator que aumenta significativamente a capacidade da técnica com respeito à separação de espécies químicas.

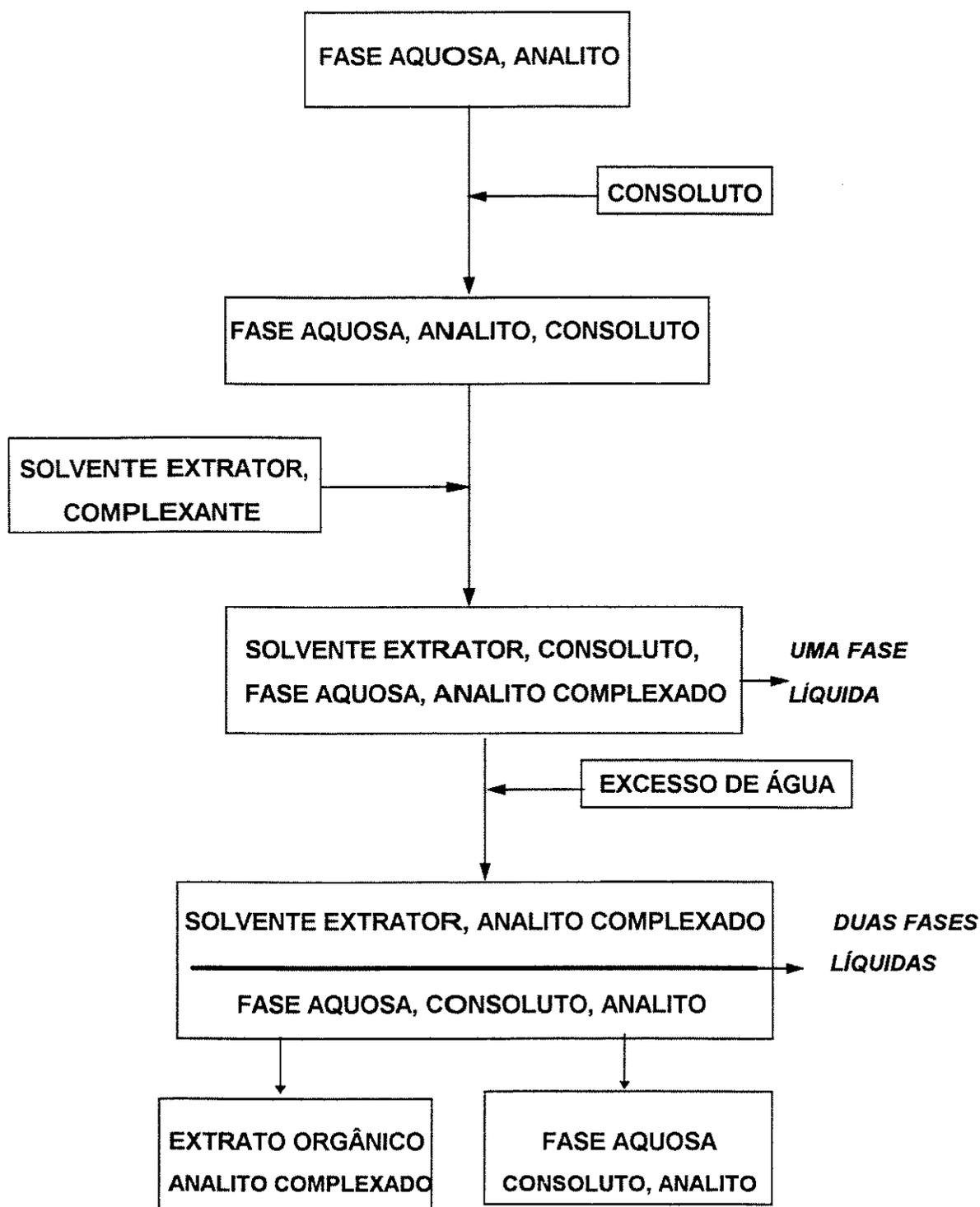


Figura 3 - Diagrama representativo de um procedimento de extração líquido-líquido por fase única.

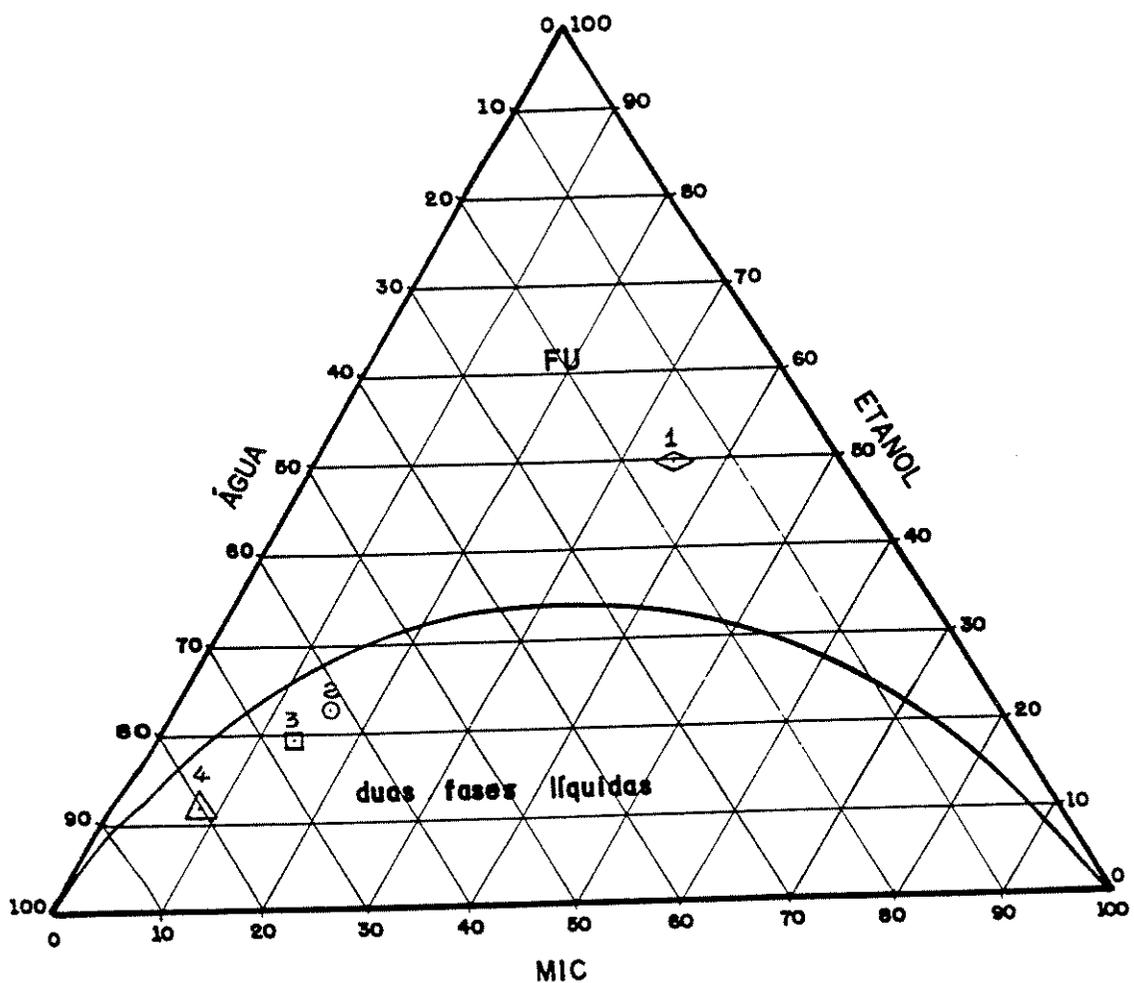


Figura 4 - Diagrama de fases para o sistema água-etanol-metilisobutilcetona. (Composição em peso)

- 1 - FU: 2 mL água; 7,5 mL etanol; 5 mL MIC.
- 2 - Separação de fases com 30 mL de água
- 3 - Separação de fases com 40 mL de água
- 4 - Separação de fases com 80 mL de água

II.2.3.1 - SISTEMA ÁGUA -ETANOL-MIC E HTTA.

Dos diversos sistemas de extração FU desenvolvidos até o momento, cabe ao sistema água-etanol-MIC e HTTA um lugar de destaque, principalmente devido a características como: grande estabilidade, isto é, o sistema mantém a sua condição de fase única mesmo depois de muito tempo de estocagem; eficiente separação de fases com a adição de pequenos volumes de solução de separação, tipicamente 40, 30 ou 20 mL; não formação de emulsões; e características adequadas da fase orgânica resultante para determinações via espectrometria de absorção atômica com chama, etc.

Silva, J.F / 26 / estudou a complexação e extração de Fe(III), Co(II), Ni(II), Cu(II) e Pb(II), utilizando o sistema antes comentado. Empregando HTTA em concentração próxima a $0,02 \text{ molL}^{-1}$ em FU, o autor reporta extração quantitativa de todos os íons estudados em valores de pHFU superiores a 6. Em meio moderadamente ácido (pHFU 2,0), apenas Fe(III) é extraído quantitativamente.

Santos / 27 /, estudando o efeito da composição da solução de separação na extração de Fe(III), Co(II), Ni(II) e Cu(II), comprovou que tanto o pH como a presença de ânions influem significativamente na recuperação dos íons estudados.

Eiras / 7 / realizou estudos de complexação e extração FU para os íons Cr(III), Mn(II), Cu(II) e Pb(II). Dentre os resultados mais importantes conta-se a completa extração de Cr(III), espécie química bastante inerte frente a procedimentos de extração convencional. Eiras verificou, também, que a utilização de TEA, como base de acerto de pHFU, modifica sensivelmente o comportamento da extração. Tal efeito, denominado "**efeito TEA**", motivou estudos espectrais mais detalhados que levaram Martins e Capri / 28 / a propor a existência de uma reação paralela, entre a base nitrogenada e o ligante na forma de hidrato, que tem como consequência a formação de quantidades adicionais de agente quelante na sua forma ativa (enólica) .

Reis / 8 / conseguiu extrações quantitativas para Y(III), La(III), Pr(III), Gd(III) e Eu(III) e enriquecimento substancial de Eu nos pares **Eu-La** e **Eu-Pr**, aplicando um procedimento de duas extrações sucessivas e valendo-se do efeito TEA (vide figura 5).

Milagres / 29/ demonstrou a viabilidade do processo de reextração ("back extraction"), nas fases orgânicas provenientes de uma extração FU. O autor mostra que combinando-se ambas as técnicas é possível conseguir eficiente separação de alguns elementos de interesse (ex.: Fe/Cu).

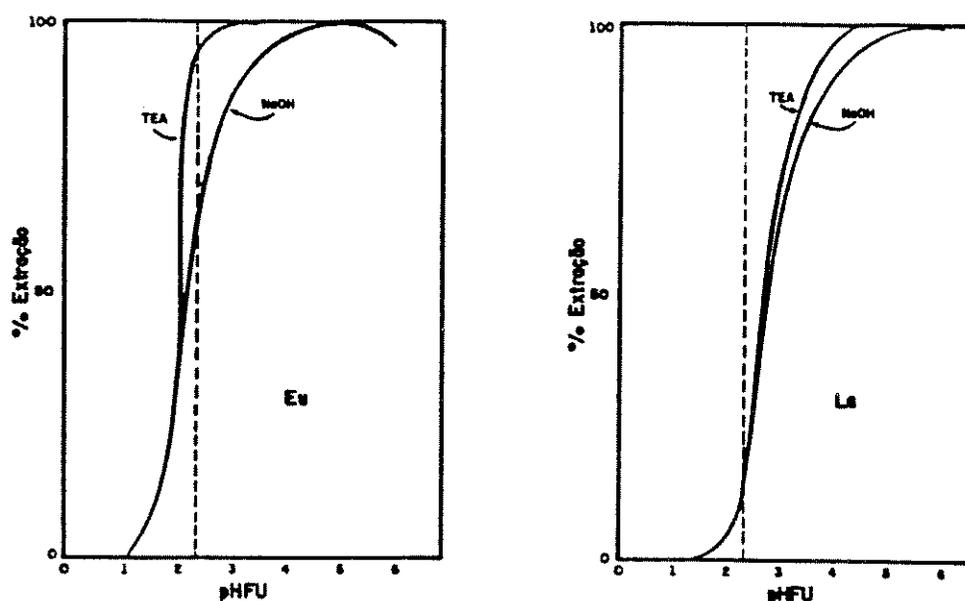


Figura 5 - Efeito TEA na extração de európio e lantânio (Reis / 8 /).

Cornejo / 30 / mostrou que este sistema FU constitui um meio apropriado para precipitação de íons metálicos e implementou uma metodologia de separação baseada em operações consecutivas de precipitação e extração FU .

Peralta / 9 / estudou a extração de Ce(III), Nd(III), Sm(III), Gd(III) e Dy(III), conseguindo extração quantitativa de todos estes íons metálicos. Complementando-se com os resultados obtidos por Reis / 8 /, Peralta estudou a separação das terras raras presentes em monazita brasileira, conseguindo resultados satisfatórios para pares de elementos que se encontram em extremos opostos da série lantanídica.

II.3 - CARACTERÍSTICAS QUÍMICAS DE Zr E Hf EM SOLUÇÕES AQUOSAS.

As características e propriedades químicas de Zr e Hf estão intimamente relacionadas com a capacidade que estas espécies apresentam para formar diversas formas poliméricas. Estudos realizados através de difração de raio-X / 1, 2 /, têm dado provas diretas da existência de muitas formas poliméricas em solução, todas envolvendo a espécie ZrO^{+2} (íon zirconilo).

O grau de polimerização apresentado por estas espécies depende de fatores tais como: acidez do meio, presença de ânions inorgânicos, temperatura, tempo (envelhecimento) e concentração das soluções. Usualmente resulta muito difícil prever ou estimar o grau de polimerização apresentado por uma solução, devido a que todos os fatores agem em forma paralela, uns induzindo outros inibindo as reações de polimerização.

De maneira geral, estima-se que soluções de Zr e Hf de concentrações menores que 10^{-4} mol L⁻¹ mantem-se numa forma monomérica em meio 1 a 2 molL⁻¹ em ácido perclórico. Aumentando-se a concentração das espécies metálicas, diminuindo-se a acidez do meio, aumentando-se a temperatura ou permitindo-se o envelhecimento da solução, favorecem-se as reações de polimerização dando-se origem a uma série de formas poliméricas que modificam a reatividade das espécies em questão. Para ilustrar este efeito, cite-se as observações reportadas por Dragulescu et al. / 31 /, que, estudando a extração de

Zr com alizarina em butanol, verificaram que o sinal espectrofotométrico do respectivo complexo sofre uma diminuição de 50 %, após poucos dias de estocagem da solução padrão (vide figura 6). Fato devido, obviamente, à formação de espécies poliméricas inertes frente ao complexante.

Do mesmo modo, o simples fato de ferver durante uma hora uma solução $0,25 \text{ molL}^{-1}$ de cloreto de zirconilo (ZrO_2Cl_2) e posteriormente diluir cinco vezes, provoca uma polimerização que atinge 30 a 40 % da concentração total do reagente / 1 /.

A presença de ânions também revela-se importante frente ao processo de polimerização. Cloreto, nitrato e perclorato são ânions que apresentam um fraco poder complexante com respeito a Zr e Hf, por tal motivo apresentam pouca capacidade para inibir as reações de polimerização. Sulfato, no entanto, dado seu maior poder complexante, apresenta a capacidade de deslocar os grupos hidroxila das espécies hidrolisadas de Zr e Hf, inibindo a polimerização / 1 /.

Nas reações envolvendo complexação com quelantes do tipo HTTA, as reações de polimerização também apresentam uma significativa importância. Mc. Vey / 32 /, trabalhando na identificação de espécies hidrolisadas de Zr em complexos com HTTA, verificou que as reações de hidrólise sempre são acompanhadas por diversos graus de polimerização. O autor reporta que numa solução $0,0625 \text{ molL}^{-1}$ de Zr, em HClO_4 2 molL^{-1} , apenas 14,7% de Zr encontra-se na forma monomérica. Tais observações foram completamente confirmadas nos estudos realizados por Connick e Mc.Vey / 33 /.

Moore / 34 /, realizando estudos de separação de Zr utilizando HTTA em xileno, verificou que teores de Zr próximos a 2 mgL^{-1} em soluções aquosas de acidez menor que 2 molL^{-1} de HNO_3 , dão lugar a reações de polimerização que levam à formação de espécies não disponíveis para quelação. Recomenda-se, por este motivo, a utilização de fases aquosas com acidez próxima a 6 molL^{-1} de HCl ou HNO_3 .

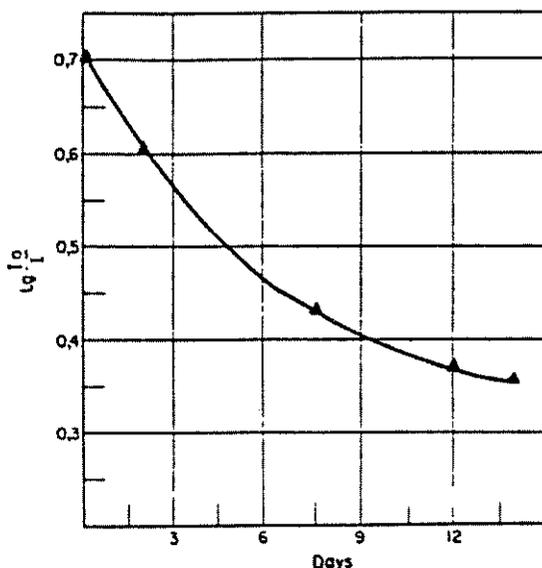


Figura 6 - Efeito do envelhecimento das soluções padrão na complexação de zircônio com alizarina (Dragulescu et al. / 31 /).

É necessário salientar, mais uma vez, a grande importância do fenômeno de polimerização, observado nas espécies em estudo. Resulta fundamental compreender que "pequenos detalhes experimentais", que passam despercebidos em muitos relatórios científicos, adquirem grande relevância quando as espécies em estudo modificam seu comportamento químico em função deles. Para perceber a magnitude desta observação, basta dizer que, mesmo utilizando rotinas analíticas idênticas, resultados significativamente diferentes poderão ser conseguidos se não existe a preocupação de trabalhar com soluções padrão de concentração, acidez e envelhecimento similares.

II.4 - ANÁLISE DE MISTURAS DE Zr E Hf

Existem muitos reagentes utilizados para a determinação gravimétrica de Hf e Zr. Contudo, somente alguns podem ser empregados com o objetivo de determinar as razões de Hf e Zr, quando misturados. Esses métodos, que geralmente envolvem precipitação na forma de selenatos ou tetramandelatos, são de muita utilidade na determinação de quantidades relativamente grandes de mistura (tipicamente 10 a 50 mg.) / 1, 35, 36 /.

Métodos volumétricos baseados em reações de precipitação, oxidação-redução e complexação, não oferecem boas condições para a determinação de cada uma destas espécies, quando misturadas , principalmente porque não há a disposição de indicadores suficientemente específicos / 1, 2, 4, 5 /.

Existe um grande número de reagentes que formam, com ambas as espécies, compostos coloridos que podem ser utilizados em métodos analíticos baseados em absorção de radiação UV-VIS. Entre os mais utilizados tem-se : Alizarina / 37, 38, 39 /, Quinalizarina / 37, 38, 40 /, Purpurina / 37, 38 /, Arsenazos / 1, 2, 4, 5 /, Alaranjado de xilenol / 41, 42, 43 /, Picramina / 44 /, PAN / 45 /,etc. Infelizmente, a maioria dos compostos formados por Zr, apresentam coeficientes de absorvidade molar (E) e comprimentos de onda de máxima absorção muito similares aos compostos análogos formados por Hf. Este fato impede a utilização de tais reagentes em metodologias que pretendem quantificar ambas espécies formando misturas.

Existem, no entanto, alguns métodos colorimétricos chamados "diferenciais" / 1, 2, 4, 5, 46, 47 /, que se baseiam na destruição de um dos complexos por adição de algum reagente auxiliar ou no comportamento diferencial dos complexos em diferentes condições de acidez. Dentro do primeiro grupo destaca-se a técnica proposta por Cheng / 46 /, baseada no efeito mascarante do peróxido de hidrogênio na reação de Zr com alaranjado de xilenol. No segundo grupo destacam-se duas metodologias: a proposta por Elinson e

Mirzoyan (in Servinovich e colab. / 4 / e Brookes e Townshend / 5 /), baseada na significativa redução na absorção do complexo de Hf e arsenazo III em meio ácido 4 molL^{-1} , condição em que o complexo de Zr permanece praticamente inalterado, e a de Challis / 47 /, baseada nas significativas diferenças de absorção dos complexos com alaranjado de xilenol, em meios de diferente acidez.

Maior seletividade nas determinações espectrofotométricas tem sido conseguida recorrendo-se a técnicas de espectrofotometria derivativa e em fase sólida. No primeiro caso destaca-se o trabalho de Kuaratskeli et al. / 48 /, que reporta a possibilidade de determinar Zr na presença de Hf utilizando picramina-E, com medição através da primeira derivada da absorbância. No segundo caso, destacam-se os trabalhos de Brykina et al. / 49 /, Capitan Vallvey et al. / 50 / e Shtokalo et al. / 51 /, nos quais realizam-se determinações diretas em fases sólidas, constituídas por resinas de troca aniônica modificadas com alaranjado de xilenol e negro de eriocromo T.

Métodos fluorimétricos de análise não costumam ser muito populares, também em função da pouca seletividade dos reagentes complexantes. Entre os mais utilizados tem-se os da Quercetina e da Morina / 52, 53, 54, 55 /. Brookes e Townshend / 53 /, desenvolveram um método que permite a determinação de Hf na presença de Zr. O método fundamenta-se no fato do complexo Zr-quercetina não fluorescer em meio perclórico 57,5% (v/v), condição em que o complexo de Hf fluoresce intensamente.

Métodos instrumentais baseados em absorção ou emissão atômica de chama, apresentam baixíssima sensibilidade, principalmente devido às características refratárias de ambos elementos / 1, 2, 4, 5 /. A utilização de métodos baseados em emissão fica ainda mais dificultada em virtude da complexidade do espectro de emissão das espécies em questão. Melhor sensibilidade tem sido conseguida com a utilização de métodos de excitação mais energéticos, tipicamente descarga condensada de alta voltagem, arco elétrico, etc. / 4 /.

Singular sucesso tem sido conseguido através de técnicas instrumentais mais sofisticadas. Entre outras contam-se: espectrografia de raio-x / 4, 56 /, espectroscopia de emissão com plasma (ICP-AES) / 4, 5 /, ativação neutrônica / 4, 5 / e espectrografia de massas / 4, 5, 57 /.

Na opinião de Serbinovich et al. / 4 /, as técnicas de maior sucesso para a determinação desta mistura de espécies metálicas são: ativação neutrônica > emissão atômica > fluorescência de raio-X.

II.5 - SEPARAÇÃO DE MISTURAS DE Zr E Hf.

Dada a importância estratégica destes elementos, a sua separação tem sido objeto de muitas pesquisas. Infelizmente, a maior parte das técnicas experimentadas não oferecem bons resultados ou não são comercialmente interessantes. Dentro deste grupo de técnicas encontram-se : precipitação e cristalização fracionada, destilação e eletrólise / 1, 2 /. Técnicas que, além de não oferecer adequados coeficientes de separação, constituem processos muito demorados.

As técnicas aplicadas com maior sucesso, tanto por mostrar maior eficiência como por constituir métodos de mais fácil implementação em grande escala, estão constituídas por processos de adsorção, troca iônica e extração líquido-líquido / 1, 2 /.

Os métodos de adsorção, usualmente utilizam fases estacionárias de sílica gel e fases móveis constituídas por soluções aquosas de diversos ácidos inorgânicos. Através desta técnica é comum a recuperação de Zr contendo não mais que 0,01% de Hf / 1, 2, 58, 59 /.

Háfnio e Zircônio, no estado tetravalente, apresentam grande tendência a polimerizar em soluções aquosas. Dependendo das condições do meio (pH, presença de ânions inorgânicos, etc.), da concentração das espécies e ainda do

tempo das soluções (envelhecimento), a polimerização pode levar à formação de espécies catiônicas, aniônicas ou neutras / 1 /. Esta característica tem sido bastante explorada em estudos de separação baseados em troca iônica.

Street e Seaborg / 60 /, por exemplo, estudaram a separação de Hf e Zr, na forma de HfO^{2+} e ZrO^{2+} , utilizando resina catiônica DOWEX-50 (figura 7). Strelow e Bothma / 61 / e Huffman e Lilly / 62, 63 /, por outro lado, estudaram a separação de Hf e Zr na forma de complexos aniônicos de sulfato e fluoreto, utilizando resina aniônica AG1-X8 e IRA-400, respectivamente. Todos estes procedimentos mostraram excelentes resultados, permitindo eficientes separações das espécies em questão (figuras 8 e 9).

Recentes avanços no contexto das técnicas de separação que utilizam fases sólidas, estão constituídos pela utilização de sorbentes modificados. Ranjan e Chattopadhyay / 64 /, por exemplo, utilizaram terra diatomácea (kieselguhr) impregnada com o trocador aniônico líquido aliquat 336, conseguindo eficiente separação de Zr, Hf e Nb (figura 10). Khalifa et al. / 65 /, reportaram resultados similares com a utilização de celite-360 impregnada com alamina-336 (figura 11).

A técnica de extração líquido-líquido tem sido bastante estudada, principalmente devido aos vantajosos fatores de separação obtidos com alguns sistemas de extração e devido às possibilidades que a técnica oferece de processar grandes quantidades de material / 1 /.

Clássicos são os estudos de extração-separação de Hf e Zr, na forma de nitratos, cloretos ou tiocianatos, utilizando tributilfosfato em querosene ou xileno. Através deste sistema obtém-se fatores de separação (Zr/Hf) da ordem de 3 a 30, numa única etapa de extração / 1 /.

Grande sucesso tem sido conseguido nos últimos anos utilizando-se procedimentos de extração líquido-líquido com trocadores iônicos líquidos / 66, 67 /. Combinando-se processos de extração e reextração com ácidos minerais, foi possível separar com grande eficiência o par Zr-Hf, utilizando-se Amberlite LA-1 / 68, 69 / e Aliquat 336 / 67, 70 / (tabelas 1 e 2). El-Yamani e colab. / 71, 72 / estudaram a separação destas espécies através de um sistema de extração

análogo. Recorrendo à extração com haletos de amônio quaternário (Hyamina 1622, e Primeno JMT) em dicloroetano ou querosene, e posterior reextração com HNO_3 , os autores reportaram a obtenção de Zr de pureza nuclear (< 100 ppm de Hf), a partir de misturas constituídas por 20% de Hf.

A utilização de éteres corôa, também tem propiciado a separação destes elementos através de procedimentos de extração relativamente simples. Deorkar e Khopkar / 73 /, por exemplo, reportaram separação completa utilizando Dicicloexil-18-Corôa-6 em Diclorometano e utilizando diversos agentes de reextração (tabela 3).

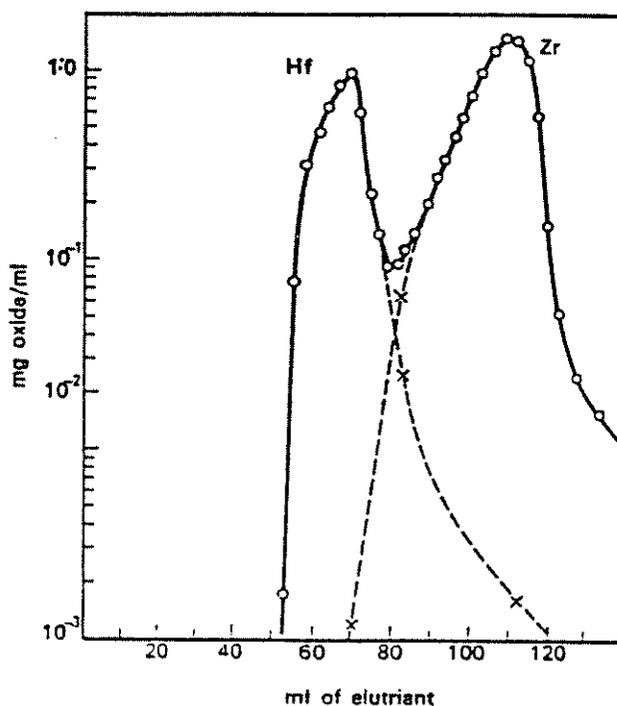


Figura 7 - Separação de Zr e Hf com resina catiônica Dowex-50 (Street and Seaborg / 60 /).

Eluição de Zr e Hf com $\text{HCl } 6,0 \text{ molL}^{-1}$

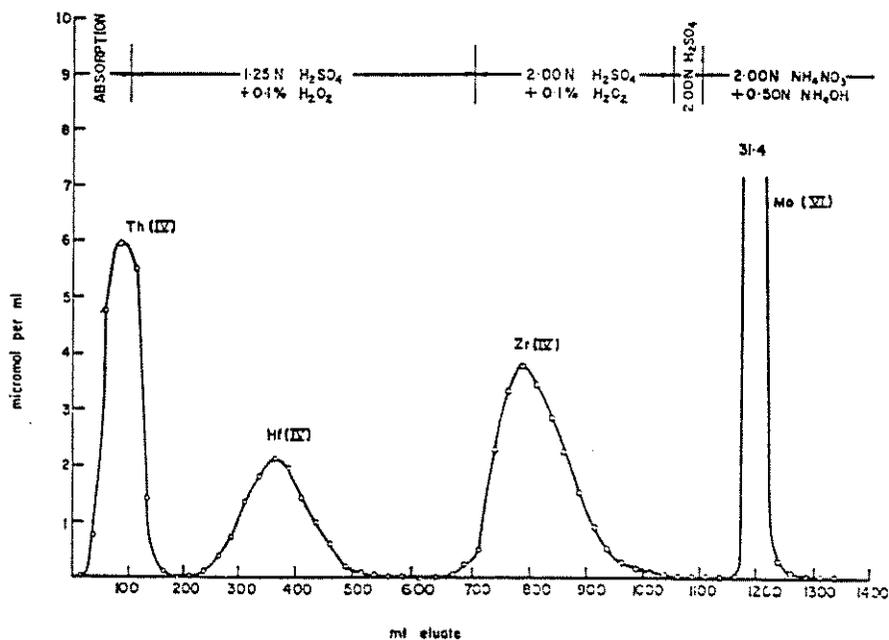


Figura 8 - Separação de Zr e Hf com resina aniônica AG1-X8 (Strelow and Bothma / 61 /).

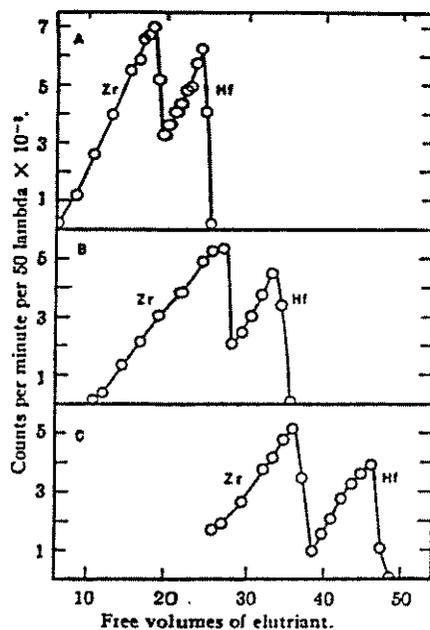


Figura 9 - Separação de Zr e Hf com resina aniônica IRA-400 (Huffman and Lilly / 63 /).

Eluição de fluorzirconato e fluorhafniato com: a - HF $0,009 \text{ mol L}^{-1}$; b - HCl $0,23 \text{ mol L}^{-1}$; c - HCl $0,17 \text{ mol L}^{-1}$.

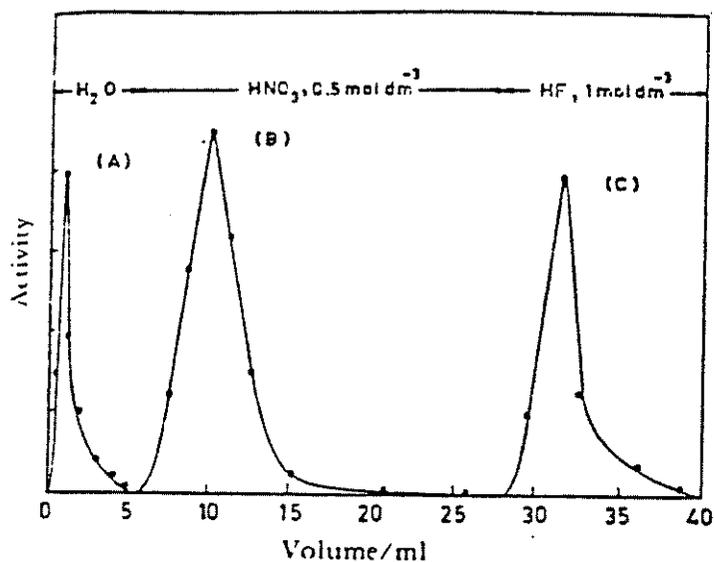


Figura 10 - Separação de Zr e Hf com Aliquat-336 (Ranjan and Chattopadhyay / 64 /).

a - háfnio; b - zircônio; c - nióbio

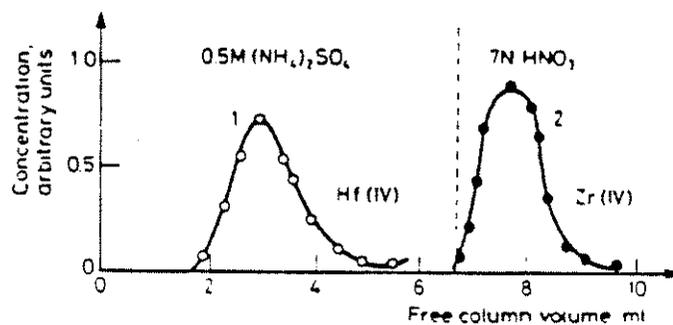


Figura 11 - Separação de Zr e Hf com Alamina-336 (Khalifa et al. / 65 /).

Tabela 1 - Separação e determinação de Hf em misturas multicomponentes por extração com Amberlite LA-1 (Vibhute and Khopkar / 69 /).

Separation and determination of hafnium in multicomponent mixtures

Sample	Species	Taken (μg)	Found (μg)	Recovery (%)	Stripping agent
1	Co or Cu	475	475	100	H ₂ O
	Hf	50	50	100	4 M HCl
	Fe(III)	540	540	100	0.5 M H ₂ SO ₄
2	Ni(II)	320	320	100	H ₂ O
	Hf	490	490	100	4 M HCl
	Ga	190	190	100	0.5 M HCl
3	Ti(IV)	1070	1070	100	0.1 M H ₂ SO ₄
	Hf(IV)	50	50	100	9 M HCl
	Zr(IV)	780	779	99.8	2 M HCl
4	Al	450	450	100	H ₂ O
	Fe(III)	50	50	100	0.5 M H ₂ SO ₄
	Hf	100	100	100	0.5 M HClO ₄
5	Fe(III)	520	519	99.8	0.5 M H ₂ SO ₄
	Hf(IV)	410	409	99.7	9 M HCl
	Zr(IV)	385	385	100	2 M HCl
6	Ti(IV)	290	290	100	0.1 M H ₂ SO ₄
	Th(IV)	320	320	100	0.5 M H ₂ SO ₄
	Hf(IV)	50	50	100	9 M HCl
	Zr(IV)	340	340	100	2 M HCl
7	Cr(III)	570	569	99.8	H ₂ O
	Ti(IV)	160	159	99.4	0.1 M H ₂ SO ₄
	Hf(IV)	130	130	100	9 M HCl
	Zr(IV)	230	230	100	2 M HCl

Tabela 2 - Recuperação de Zr, Hf e Ti a partir de misturas por extração com Aliquat-336 (Sundaramurthi and Shinde / 70 /).

Data for the mutual separation of Ti - Zr, Ti - Hf and Zr - Hf

Sample No.	Mixture*	Amount found†/ μg	Recovery, %	Standard deviation	Coefficient of variation, %
1	Ti ^{IV} (450) - Zr ^{IV} (150)	Ti, 450; Zr, 149	Ti, 100.0; Zr, 99.3	Ti, 1.41; Zr, 1.41	Ti, 0.31; Zr, 0.95
2	Ti ^{IV} (200) - Zr ^{IV} (200)	Ti, 200; Zr, 198	Ti, 100.0; Zr, 99.0	Ti, 1.55; Zr, 0.89	Ti, 0.78; Zr, 0.45
3	Ti ^{IV} (450) - Hf ^{IV} (50)	Ti, 450; Hf, 50	Ti, 100.0; Hf, 100.0	Ti, 1.67; Hf, 0.47	Ti, 0.37; Hf, 0.94
4	Ti ^{IV} (450) - Hf ^{IV} (25)	Ti, 450; Hf, 25	Ti, 100.0; Hf, 100.0	Ti, 0.89; Hf, 0.14	Ti, 0.20; Hf, 0.56
5	Zr ^{IV} (200) - Hf ^{IV} (50)	Zr, 198; Hf, 50	Zr, 99.0; Hf, 100.0	Zr, 1.41; Hf, 0.77	Zr, 0.71; Hf, 1.54
6	Zr ^{IV} (200) - Hf ^{IV} (25)	Zr, 198; Hf, 25	Zr, 99.0; Hf, 100.0	Zr, 1.67; Hf, 0.45	Zr, 0.84; Hf, 1.81

* Values in parentheses are masses quoted in μg .

† Average of six determinations.

Tabela 3 - Separação de misturas multicomponentes por extração com éteres coroa (Deorkar and khopkar / 73 /).

Sample no.	Mixture	Amount taken (µg)	Crown ether	Concentration of crown ether (10^{-3} M)	Concentration of counter ion (M)	Stripping agent	Reagent for determination *	λ_{max} (nm)
1	Ti(IV)	50	18C6	6.5	0.04	0.5 M HNO ₃	Arsenazo III	650
	Zr(IV)	25	DC18C6	2.5	8.5	0.5 M HCl	Arsenazo III	660
	Hf(IV)	25	DC18C6	7.0	9.0	0.1 M HClO ₄	Xylenol orange	540
	Ti(IV)	50	Unextracted	-	-	Aq. phase	Tirom	390
2	Zr(IV)	25	DC18C6	2.5	8.5	6.0 M HCl	Arsenazo III	660
	UO ₂ (II)	50	DC18C6	2.5	8.5	0.5 M HCl	Arsenazo III	665
	Hf(IV)	25	DC18C6	7.0	9.0	0.1 M HClO ₄	Xylenol orange	540
	Sr(II)	50	Unextracted	-	-	Aq. phase	Arsenazo III	655
3	Zr(IV)	25	DC18C6	2.5	8.5	6.0 M HCl	Arsenazo III	660
	UO ₂ (II)	50	DC18C6	2.5	8.5	3.5 M HCl	Arsenazo III	665
	Sr(IV)	50	DC18C6	2.5	8.5	0.05 M HNO ₃	Pyrocatechol violet	510
	Al(III)	50	Unextracted	-	-	Aq. phase	PAR	560
4	Hf(IV)	25	DC18C6	7.0	9.0	6.0 M HCl	Xylenol orange	540
	UO ₂ (II)	50	DC18C6	7.0	9.0	1 M HCl + 0.2 M KSCN	Arsenazo III	665
	MoO ₄ (II)	50	DC18C6	7.0	9.0	1 M NH ₃	Phenylfluorone	520
	Y(III)	50	Unextracted	-	-	Aq. phase	Arsenazo III	660
5	Fe(III)	50	DB18C6	1.0	8.0	0.05 M H ₂ SO ₄	1,10-Phenanthroline	510
	Hf(IV)	25	DC18C6	7.0	9.0	7 M HCl	Xylenol orange	540
	Nb(V)	50	DC18C6	7.0	9.0	0.5 M H ₂ SO ₄	TAR	560
	V(II)	50	Unextracted	-	-	Aq. phase	PAR	560

* PAR = pyridylazoresorcinol. TAR = 4-(2-thiaryl)-resorcinol.

Na nossa opinião, um dos maiores avanços verificados nos últimos tempos no campo da extração líquido-líquido, está representado pelos procedimentos de extração com membranas líquidas. Chaudry e Ahmed / 74 /, mostraram a potencialidade desta técnica, com respeito à separação de Zr e Hf, utilizando uma fase orgânica constituída de fosfato de tri-n-butila em xileno, suportada numa membrana de polipropileno hidrofóbico. Com este sistema obtem-se razões de fluxo (Zr/Hf) maiores que 125 para amostras com baixo teor de Hf (aproximadamente: 2,5 %).

Larsen e Terry / 75 / estudaram a extração de Zr e Hf, utilizando varios agentes extratores da família das β -dicetonas, verificando que as melhores condições de separação são alcançadas com a utilização de HTTA. Estudos similares realizados por Huffman e colab. / 76 / permitiram confirmar estas observações. Em meio 4 mol L^{-1} de HClO₄ obtiveram-se fatores de separação (Zr/Hf) de 25, para HTTA em benzeno, e 16, para HTTA em o-diclorobenzeno. Outras β -dicetonas fluorinadas mostraram resultados menos expressivos

Utilizando o quelante **tenoiltrifluoroacetona** (HTTA) em benzeno, Huffman Beaufait / 77 / estudaram a separação de Hf e Zr de soluções de HClO_4 2 molL^{-1} . A partir de HfO_2 comercial, constituído por 95% de Hf e 5% de Zr, conseguiu-se a recuperação de 50% de Hf com teores de Zr próximos de 0,4%, após um procedimento de extração em três etapas.

Utilizando Óxido de Mesitila (4-metil-3-penteno-2-ona), Kalyanaraman e Khopkar / 78 / estudaram a separação de Zr e Hf, encontrando que a separação é possível, numa única etapa de extração, em meio 4M em HNO_3 e em NaNO_3 (tabela 4).

O estudo envolvendo tenoiltrifluoroacetona / 77 / é considerado um dos mais clássicos, dentro do contexto dos estudos de separação de Zr e Hf através de extração líquido-líquido, enquanto que o último, envolvendo a utilização de óxido de mesitilo / 78 /, é um estudo relativamente recente que mostrou resultados muito favoráveis.

Resulta importante salientar, finalmente, que as dificuldades encontradas na separação de Hf e Zr têm servido de inspiração para um grande número de investigações, as quais nem sempre foram recompensadas com grande sucesso. Para dimensionar essas dificuldades, basta dizer que na atualidade há disponibilidade comercial limitada de sais de Zr ou Hf que apresentem teores menores que 2% do seu respectivo congêneres.

Tabela 4 - Separação de Zr e Hf por extração com óxido de mesitila (Kalyanaraman and Khopkar / 78 /).

Separation of hafnium from zirconium (100% mesityl oxide)				
Ratio: Hf:Zr	Taken		Found	
	Hafnium, μg	Zirconium, mg	Hafnium, μg	Zirconium, mg
1:20	100	2.00	98.0	2.02
1:30	100	3.00	98.2	3.02
1:40	50	2.00	48.8	2.00
1:50	20	1.00	19.1	1.00
1:80	50	4.00	47.8	4.00
1:100	20	2.00	19.5	1.99
1:150	20	3.00	19.5	3.01
1:200	20	4.00	20.0	4.01

II.5.1 - AVALIAÇÃO DOS MÉTODOS DE SEPARAÇÃO

O primeiro parâmetro que deve ser considerado na avaliação dos processos de separação, está constituído pelo fator de separação. Dentro deste contexto, os processos de troca iônica e extração líquido-líquido são os mais favoráveis, apresentando, tipicamente, valores da ordem de 4 a 5.

Do ponto de vista econômico, o parâmetro que adquire maior importância corresponde ao rendimento do processo ("throughput"), usualmente expresso em função da massa de produto obtida por unidade de tempo e área de equipamento. Processos cromatográficos e de troca iônica, que envolvem etapas de lenta difusão através de substratos sólidos, costumam apresentar valores próximos a $0,05 \text{ g hr}^{-1} \text{ cm}^{-2} / \text{l}$. Processos de extração líquido-líquido, preferidos para uso industrial, apresentam valores significativamente maiores, tipicamente $10 \text{ g hr}^{-1} \text{ cm}^{-2} / \text{l}$.

III - PARTE EXPERIMENTAL

III.1 - REAGENTES E SOLUÇÕES PADRÃO

Solução padrão de Zr foi preparada por dissolução direta do sal ($\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ PA., 99,5%, Riedel-de Haën) em HCl . Precipitaram-se os hidróxidos com NH_4OH , recuperou-se o precipitado por filtração e dissolveu-se em HCl conc. (conc. final de HCl, aprox. 2 molL^{-1}).

Solução padrão de Hf foi preparada a partir de HfO_2 " specpure " (Johnson, Mathey & Co., limited) ou háfnio metálico em esponjas (Aldrich Chem. Co.). O reagente foi dissolvido com mistura HF- H_2SO_4 (1:1 v/v) e levado a secar repetidas vezes com H_2SO_4 conc. O resíduo foi dissolvido em H_2SO_4 , os hidróxidos precipitados com NH_4OH e finalmente dissolvidos com HCl conc. (conc. final de HCl, aprox. 2 molL^{-1}). Devido a que háfnio metálico em esponja pode reagir espontaneamente com o oxigênio do ar, sua manipulação foi realizada numa atmosfera de nitrogênio, medida suficiente para evitar ocorrência de reações de combustão ou eventuais explosões.

Ambas as soluções foram padronizadas utilizando método gravimétrico consistindo em precipitação dos respectivos tetramandelatos / 35, 36 /.

Solução de lantânio (40 gL^{-1}) foi preparada a partir de La_2O_3 (Carlo Erba, 99% de pureza). O óxido foi dissolvido em HCl 1:1 (v/v) com aquecimento em banho de água e levado a volume com água deionizada.

Resina aniônica Amberlite IRA-400 (Koch-Light Laboratories Ltd., 100-200 mesh) foi utilizada após ativação em NaOH 1 molL^{-1} .

Solução padrão de ferro foi preparada a partir de fio metálico (Baker, 99,90% de pureza). A fina camada de óxido depositada na superfície do fio foi retirada com uma lixa fina, posteriormente o fio foi lavado com solução diluída de HNO_3 e repetidas vezes com água deionizada. Finalmente, o fio foi seco com acetona e, uma quantidade conveniente, dissolvida em HNO_3 1:5 (v/v) com aquecimento em banho de água.

Tenoiltrifluoroacetona (Aldrich Chem. Co.), óxido de mesitila (Rhodia) e alaranjado de xilenol (Fluka A. G., Bucks S. G.), foram utilizados sem purificação prévia.

Etanol, utilizado para preparação das soluções FU, foi Merck absoluto. Para lavagens de material empregou-se etanol comercial.

Solventes, ácidos, bases e sais utilizados foram de grau analítico PA.

III.2 - EQUIPAMENTOS

Medidas de pH foram realizadas em pHmetro Metrohm, modelo E-512, equipado com eletrodo combinado de vidro e calomelano saturado.

Medidas espectrofotométricas foram realizadas num espectrofotômetro U.V.-VIS. Intralab, modelo DMS100.

Medidas de fluorescência foram realizadas num espectrofluorímetro SLM-Aminco, modelo SPF-500C.

Medidas de absorção atômica foram realizadas num espectrógrafo de absorção atômica Perkin-Elmer, modelo 5000.

Medidas de fluorescência de raio-X foram realizadas num espectrofluorímetro de raio-X de energia dispersiva Spectrace, modelo Tracor 5000.

Medidas de emissão foram realizadas num espectrógrafo de emissão de rede plana Carl Zeiss PGS-2, com detecção baseada num arranjo linear de fotodiodos.

Volumes de soluções padrão foram tomados através de uma microbureta Metrohm, utilizando-se ponteiras de 0,5000 mL.

III.3 - MATERIAL DE VIDRO

Balões volumétricos e pipetas de transferência foram aferidos em temperatura entre 20 e 25 °C. Outros materiais volumétricos foram utilizados sem aferimento prévio.

Extrações por fase única foram realizadas em funis de separação de 250 mL, com torneira de teflon. Para adicionar as soluções FU às soluções de separação, utilizaram-se funis de filtração de haste longa e ponta estreitada, de modo a permitir o escoamento de um pequeno fluxo de /solução FU. Os funis utilizados apresentaram um tempo de escoamento livre de 30 s, para um volume de 50 mL de água.

III.4 - PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

III.4.1 - MEDIDAS DE pH e pHFU

Para garantir a reprodutibilidade das medidas, o pHmetro foi periodicamente calibrado com soluções tampão aquosas de hidrógeno ftalato de potássio (pH 4,00 a 25° C) e metaborato de sódio decahidratado (pH 9,18 a 25° C).

Para evitar possíveis contaminações do eletrólito interno do eletrodo (KCl saturado) com solução FU, tomou-se a precaução de trocá-la periodicamente.

III.4.2 - PADRONIZAÇÃO DE TÉCNICAS DE CONTROLE ANALÍTICO.

As técnicas colorimétricas estudadas com o propósito de quantificar separadamente as espécies em estudo, foram avaliadas em função dos seguintes parâmetros :

- efeito do pH na complexação,
- efeito da concentração de complexante,
- linearidade das curvas de calibração, e
- repetibilidade

Todas estas técnicas foram avaliadas utilizando Zr como padrão de calibração.

As metodologias analíticas estudadas com o propósito de quantificar misturas das espécies de interesse, foram aplicadas de acordo com as condições relatadas nos artigos originais, introduzindo-se modificações quando necessário. Parâmetros como exatidão e repetibilidade de resultados foram avaliados com misturas sintéticas de Hf e Zr.

III.4.3 - EXTRAÇÕES EM FASE ÚNICA

As extrações em fase única foram realizadas de acordo com procedimentos padronizados e descritos em trabalhos anteriores / 6 /, utilizando-se a aparelhagem mostrada na figura 12. Um fluxograma do procedimento padrão de extração FU é apresentado na figura 13.

Soluções FU envolvendo o sistema água-etanol-MIC foram preparadas de acordo com metodologia descrita a seguir :

- X mL de solução padrão do metal,
- Y mL de água (sendo que $X+Y = 2\text{mL}$),
- 7,5 mL de etanol,
- 5 mL de solução de HTTA em MIC

A preparação dos sistemas FU foi realizada, sempre, seguindo-se a ordem de adição mostrada acima.

As fases obtidas após extração FU foram tratadas separadamente, a fim de destruir matéria orgânica e aplicar técnica colorimétrica de controle. Com este intuito, duas alternativas foram estudadas : utilização de misturas $\text{HClO}_4\text{-HNO}_3$ e $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}_2$, concentrados.

A quantificação das espécies, em cada uma das fases, foi realizada através de técnica colorimétrica, previamente padronizada.

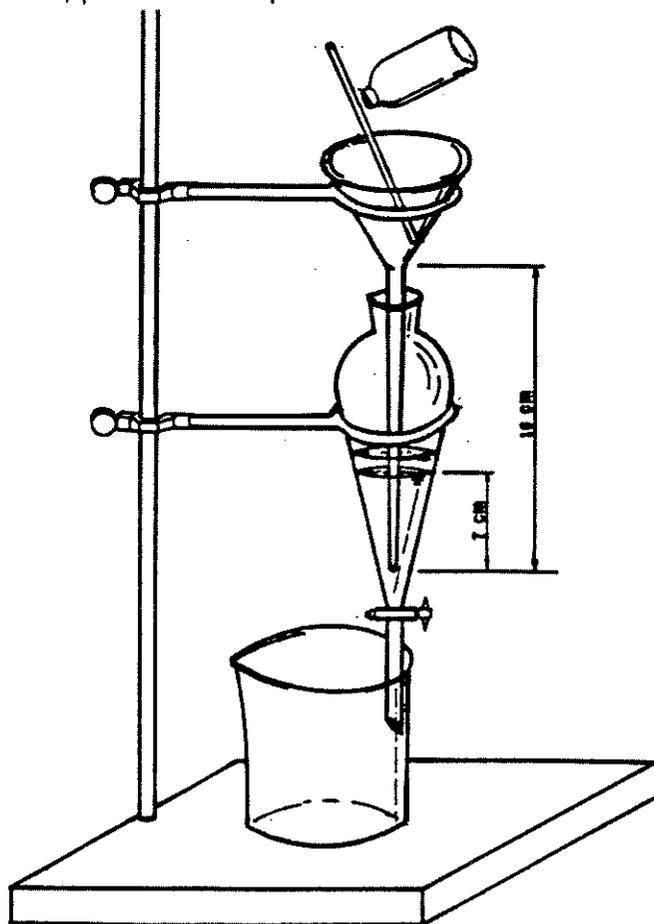


Figura 12 - Esquema da aparelhagem utilizada nos procedimentos de extração por fase única.

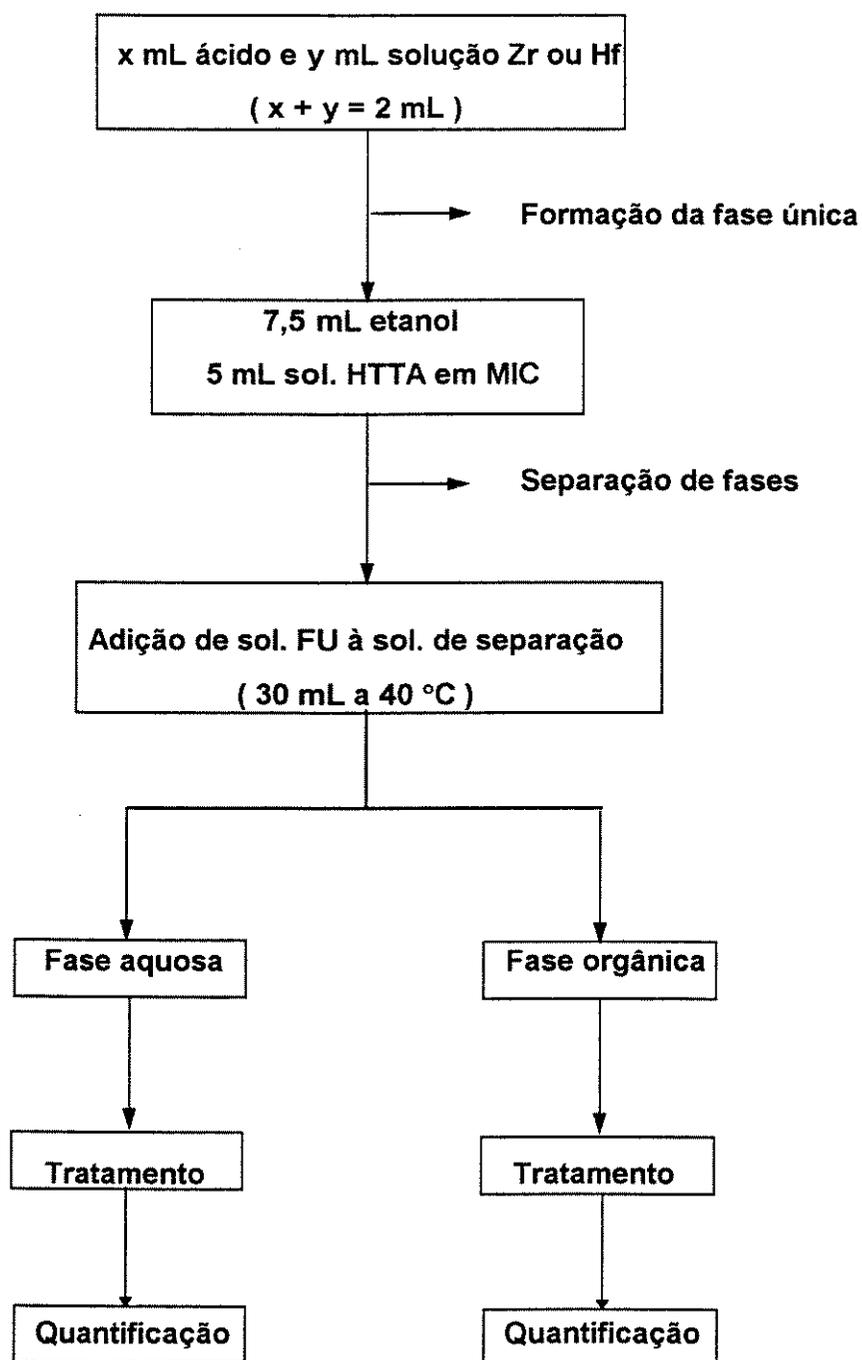


Figura 13 - Fluxograma do procedimento padrão de extração por fase única.

III.4.4 - AMOSTRA DE TRABALHO.

A amostra de trabalho, gentilmente cedida pelo Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN), corresponde a uma mistura de hidróxidos de Zr e Hf, obtida por tratamentos físicos e químicos de Zirconita. A amostra apresenta-se na forma de um pó branco superhidratado, com composição aproximada de 95 % de Zr e 5 % de Hf (segundo informação dos fornecedores).

Para estudos de extração, a amostra foi dissolvida com mistura HF-H₂SO₄ (1:1 v/v) e levada a secar repetidas vezes com H₂SO₄. O resíduo foi submetido ao mesmo tratamento aplicado na preparação das soluções padrão de Zr e Hf (item IV.1). O teor de cada um dos elementos foi determinado por fluorescência de raio-X de energia dispersiva, nas condições que serão descritas no capítulo correspondente a resultados.

IV - RESULTADOS E DISCUSSÃO

IV.1 - PADRONIZAÇÃO DE TÉCNICAS DE CONTROLE ANALÍTICO

IV.1.1 - MÉTODO COLORIMÉTRICO PARA DETERMINAÇÃO INDIVIDUAL DE Zr E Hf.

Vários reagentes cromogênicos têm sido universal e amplamente utilizados para a determinação destas espécies / 1, 2, 4, 5 /. Em etapas preliminares testou-se metodologias baseadas na reação de Zr e Hf com alizarina, quinalizarina / 37, 38 / e 1-(2-piridilazo)-2-naftol (PAN), verificando-se pouca repetibilidade dos resultados, o que se manifestava na forma de pouca linearidade das curvas de calibração. Em primeira instância, supôs-se que tais efeitos poderiam ser devidos à significativa dependência do sinal de fatores como a discreta variação de pH observada entre padrões de diferentes concentrações. É necessário lembrar a este respeito, que as soluções estoque de Zr e Hf foram preparadas em meio ácido (aprox. 2 molL^{-1} em HCl) e que o fato de se tomar volumes diferentes, para preparação de soluções de diferentes concentrações, resulta em pequenas diferenças de pH, tipicamente décimos de unidade.

Para resolver tal inconveniente, utilizou-se solução tampão, de pH idêntico ao pH de máxima complexação de Zr (tampão HCl-NaAc, pH 2,0), sem conseguir melhoras no problema apresentado.

Consultando-se a literatura especializada / 1, 2 /, chegou-se à conclusão de que se trata de um fenômeno bastante conhecido, atribuído a reações irreversíveis de hidrólise ou a reações de polimerização que levam à formação de

" isopolioxicâtions ". Reações estas que, obviamente, são sensíveis a pequenas diferenças de pH. Como a técnica deve ser utilizada na determinação de Zr e Hf em frações que provém de uma etapa de destruição de matéria orgânica, efetuada com ácidos concentrados, decidiu-se procurar outros reagentes cromogênicos, menos susceptíveis a diferenças de pH. Assim sendo, testou-se o método colorimétrico proposto por Cheng / 41, 42, 43 /, que se baseia na reação de Zr (ou Hf) com alaranjado de xilenol.

Ambos elementos formam com este reagente, complexos coloridos que apresentam máximo de absorção em aproximadamente 550 nm. Aplicando-se o procedimento de acordo com as condições descritas na literatura, obtém-se curvas de calibração como a apresentada na figura 14. Como pode ser observado, a curva mostra uma excelente linearidade ($r = 0,999$), não sendo alterada pelas discretas diferenças de pH apresentadas pelos padrões de diferente concentração. Por esta razão, e pela sua simplicidade operacional, a técnica foi adotada como controle analítico nas ocasiões em que foi necessário quantificar individualmente os elementos de interesse.

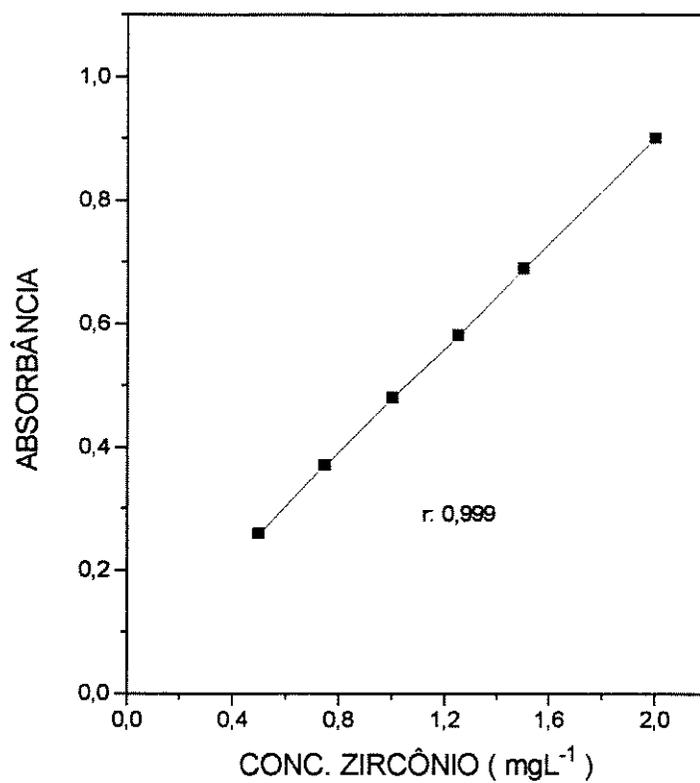


Figura 14 - Curva de calibração Zr-alaranjado de xilenol

Alaranjado de xilenol: 3mL sol. 0,05%

meio: HCl 0,3 molL⁻¹

λ : 550 nm

IV.1.2 - MÉTODO ANALÍTICO PARA DETERMINAÇÃO DE MISTURAS DE Zr e Hf.

Para avaliar o grau de separação conseguido após aplicação de cada metodologia de separação, é necessário dispor de uma técnica que ofereça condições adequadas para a determinação de cada um destes elementos quando misturados, condição que, como explicado anteriormente, constitui um problema de difícil solução através de técnicas clássicas.

Muitas técnicas têm sido propostas para satisfazer esta necessidade, contudo, a aplicação delas nem sempre é possível, em função dos efeitos provocados pelo processo de polimerização, fenômeno que depende de fatores que muitas vezes não são considerados significativos e que, portanto, não são incluídos ou comentados nas publicações científicas respectivas (uma discussão mais detalhada sobre este tópico, é apresentada no anexo 2).

No decorrer deste trabalho, várias destas técnicas foram estudadas. Entre outras menos significativas, destacam-se:

-Método indireto, proposto por Chakraborty e Arabinda / 79 /, baseado na determinação do teor de Zn (proporcional ao teor de Zr) contido no complexo hexafluorzirconato de zinco ($Zn[ZrF_6]$), através de espectrometria de absorção atômica. Segundo os autores, o complexo pode ser extraído em clorofórmio e revertido para HCl com grande seletividade.

-Método espectrofluorimétrico, proposto por Brookes e Townshend / 53 /, baseado nas significativas diferenças de emissão dos complexos de Zr e Hf com quercetina, em meio perclórico 57,5 % (p/p) ou clorídrico 8 molL⁻¹.

-Método espectrofotométrico, proposto por Yagodin et al. / 80 /, baseado nas significativas diferenças de absorção observadas para Zr e Hf em meio sulfúrico 1 a 2 molL⁻¹, na região compreendida entre 200 e 220 nm.

-Método espectrofotométrico diferencial, proposto por Cheng / 46 /, baseado no efeito mascarante do peróxido de hidrogênio na reação de Zr com alaranjado de xilenol.

Todos estes métodos de análise foram aplicados de acordo com as condições descritas nos artigos originais, sem sucesso. Significativas modificações foram realizadas, no entanto, provavelmente devido ao fenômeno de polimerização acima comentado, as técnicas não foram aplicáveis nas nossas condições de trabalho.

IV.1.2.1 - FLUOERESCÊNCIA DE RAIOS-X

De todas as técnicas experimentadas, a **Espectrofluorescência de Ráio-X de Energia Dispersiva (EDXRF)** é a que mostra melhores condições para a análise de misturas de Zr e Hf. A grande resolução espectral proporcionada pelo aparelho, permite a determinação simultânea das espécies em estudo, sem significativos problemas de interferência. Na figura 15 apresenta-se um espectro típico destas misturas, no qual é possível observar a não interferência das linhas de emissão de Zr ($K\alpha_1$, 15,8 KeV) e Hf ($L\alpha_1$, 8 KeV).

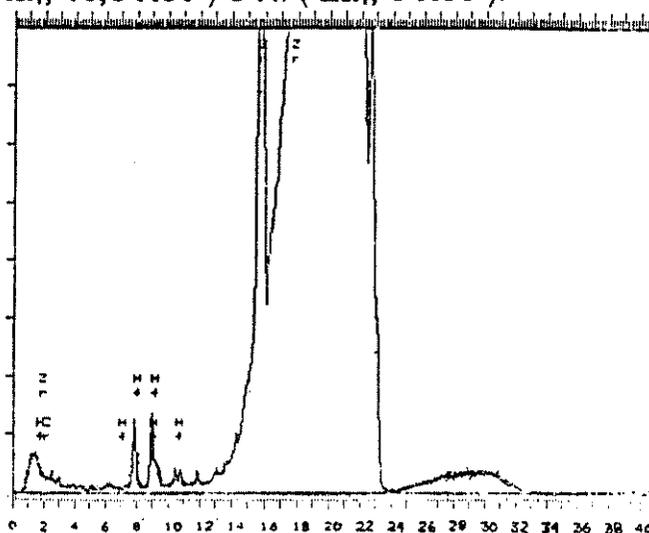


Figura 15 - Espectro de fluorescência de raio-x de uma mistura de Zr e Hf.

Apesar da grande vantagem que a técnica apresenta do ponto de vista da especificidade, existem limitações importantes derivadas da sua baixa sensibilidade na análise de amostras aquosas / 81, 82 /. Para Zr constatou-se uma sensibilidade de $0,50 \text{ cps}/\mu\text{gmL}^{-1}$, enquanto que para Hf o valor é ainda menor, $0,024 \text{ cps}/\mu\text{gmL}^{-1}$.

Considerando-se aceitáveis sinais superiores a 5 cps para Zr e 3 cps para Hf, num volume final mínimo de 10 mL, pode-se estimar que a técnica permite a determinação confiável de misturas constituídas por, no mínimo, 100 μg de Zr e 1250 μg de Hf. Trabalhando-se um pouco acima destas quantidades, obtem-se curvas de calibração perfeitamente lineares, com índices de correlação superiores a 0,999 (figura 16).

As análises foram realizadas diretamente nas soluções aquosas obtidas após tratamento de fases, nas condições instrumentais descritas a seguir:

- Voltagem do tubo : 30 Kv
- Corrente do tubo : 0,05 mA
- Tempo de irradiação: 50 s
- Atmosfera : ar

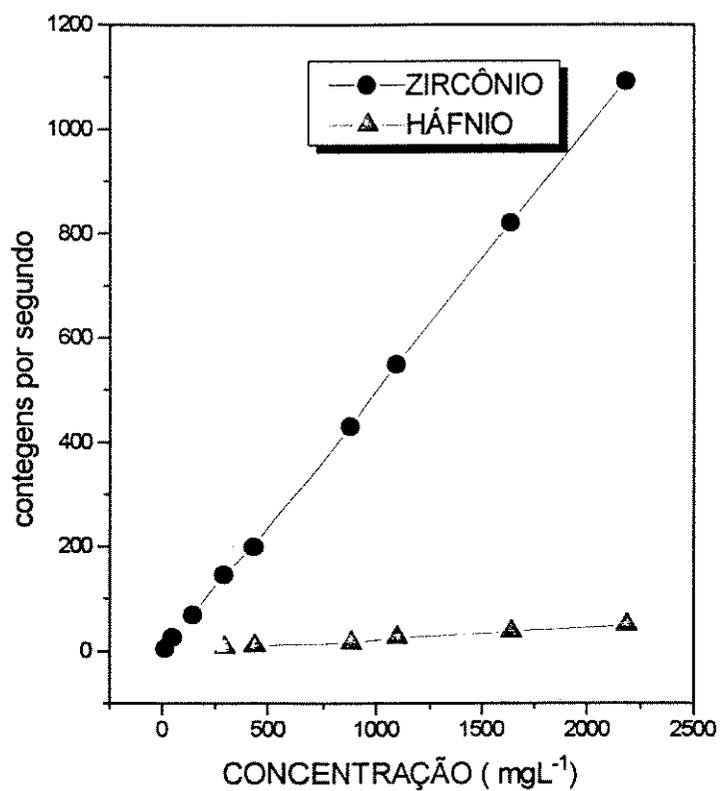


Figura 16 - Curvas de calibração para Zr e Hf. Determinação via EDXRF com medição direta em fase aquosa.

Volume final: 10 mL

Zr: $\text{cps} = (0,50 \times \mu\text{g mL}^{-1}) - 3,46$

$r = 0,999$

Hf: $\text{cps} = (0,024 \times \mu\text{g mL}^{-1}) - 0,13$

$r = 0,999$

Para resolver os sérios problemas de baixa sensibilidade, e aproveitando-se o fato da técnica operar adequadamente com amostras sólidas / 81-86 /, estudaram-se duas metodologias de pré-concentração envolvendo fases sólidas.

A primeira envolve processos de extração líquido-sólido e utiliza uma fase sorbente constituída de resina de troca aniônica modificada com alaranjado de xilenol, enquanto que a segunda envolve processos de hidrólise e co-precipitação.

Adsorção com resina modificada.

Para a realização deste estudo utilizou-se resina aniônica forte (IRA-400, 100-200 mesh), modificada com alaranjado de xilenol / 87 /. Para tal efeito, deixou-se em contato, sob forte agitação e durante 6 h, 20 g de resina e 200 mL de solução $0,00428 \text{ molL}^{-1}$ do reagente (aproximadamente 0,86 milimoles). Transcorrido este período de impregnação a mistura foi filtrada, lavada repetidas vezes com água deionizada, seca ao ar e guardada em frasco de vidro cor âmbar. Para verificar a eficiência do processo de impregnação, determinou-se através de espectrofotometria UV-Vis, a concentração de alaranjado de xilenol remanescente na solução aquosa, encontrando-se valores pouco significativos que levam a considerar uma eficiência de impregnação próxima a 100%.

Visando estabelecer as melhores condições de extração, realizou-se um estudo para verificar o efeito do pH da fase aquosa na eficiência do processo. Para isso prepararam-se misturas de Zr (109 μg) e Hf (105 μg) , num volume final de 50 mL, às quais foram adicionadas 0,5 g de mistura extratora e submetidas a forte agitação durante 20 min. Após filtração, determinou-se a concentração de cada metal na fase aquosa resultante, através de espectrofotometria UV-Vis com alaranjado de xilenol, encontrando-os resultados apresentados na tabela 5.

Tabela 5 - Efeito do pH na extração de Zr e Hf com resina modificada com alaranjado de xilenol.

Zr: 109 μg

Hf: 105 μg

Volume fase aquosa: 50 mL

Tempo de agitação: 20 min

Quantificação: colorimétrica no resíduo aquoso

pH	EXTRAÇÃO Zr (%)	EXTRAÇÃO Hf (%)
1,0	35	36
2,0	84	84
3,0	98	99
4,0	>99	99
5,0	>99	>99
6,0	>99	>99
7,0	>99	>99
8,0	>99	>99

Como pode ser observado, a extração de ambas espécies de interesse é completa praticamente na mesma faixa de pH (pH 4 a 8), verificando-se, além disso, um comportamento similar em toda a faixa de pH estudada.

Para determinações subsequentes, realizadas por fluorescência de raios-x diretamente na fase sólida, escolheu-se o valor 7 como pH de trabalho. Curvas de calibração realizadas na faixa de 27 a 872 μg para Zr e 42 a 630 μg para Hf, apresentam-se perfeitamente lineares, mostrando coeficientes de correlação superiores a 0,999 e sensibilidades de 1,25 $\text{cps}\mu\text{g}^{-1}$ e 0,095 $\text{cps}\mu\text{g}^{-1}$, para Zr e Hf respectivamente (vide figura 17). Estes valores de sensibilidade

representam ganhos de 25 vezes para Zr e 40 vezes para Hf, em relação aos sinais obtidos por medição direta em fase aquosa.

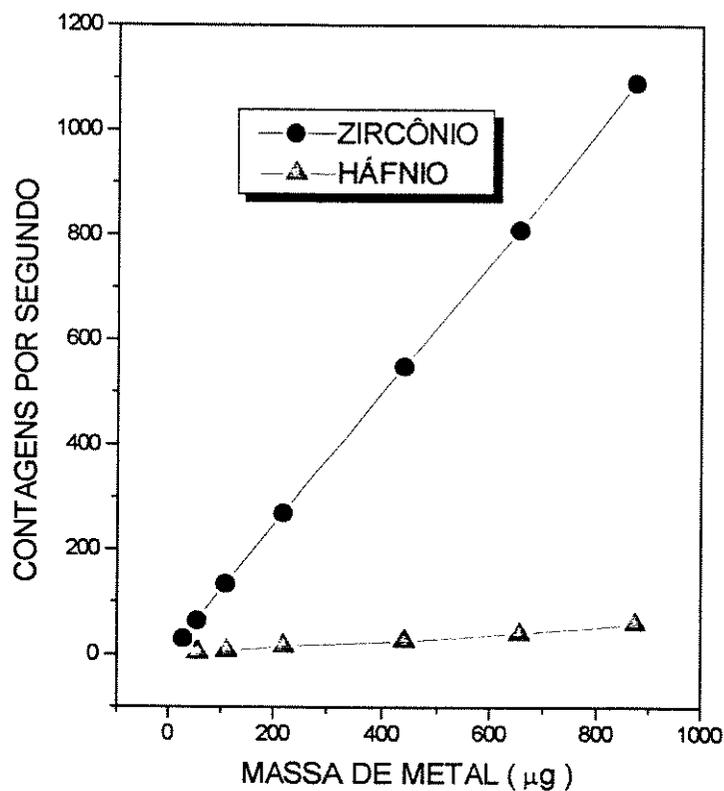


Figura 17 - Curvas de calibração para Zr e Hf. Determinação via EDXRF após extração em resina modificada.

Volume aquoso: 50 mL

Resina: 0,5 g

Agitação: 20 min

pH : 7,0

Zr: cps = (1,25 x µg) - 2,09; r = 0,999

Hf: cps = (0,095 x µg) - 0,14; r = 0,999

Interessados em verificar a eficiência deste processo de adsorção, quando diretamente aplicado nas fases provenientes da extração por fase única, realizou-se uma determinação em triplicata adicionando-se uma mistura constituída de 1000 μg de Zr e 1500 μg de Hf a cada uma das fases obtidas no procedimento de extração FU realizado da maneira usual. Posteriormente, aplicou-se a metodologia de extração em cada uma destas fases, utilizando-se 1g de resina modificada, encontrando-se resultados perfeitamente coerentes com as quantidades adicionadas e com desvios padrão relativos não superiores a 3 % para Zr e 4% para Hf.

Tal como descrita, a metodologia de extração em fase sólida permite significativos aumentos na sensibilidade da determinação através de EDXRF, contudo, a sua utilização implica uma importante limitação das quantidades de Zr e Hf utilizadas. Isto é, utilizando-se quantidades de até 1 g de resina modificada (equivalente a 0,043 milimoles de alaranjado de xilenol) , é possível trabalhar com misturas constituídas por, no máximo, 2000 μg de Zr ou 3500 μg de Hf. Estas quantidades correspondem aproximadamente à metade da quantidade estequiométrica (3900 μg de Zr ou 7500 μg de Hf) e mostram-se muito inferiores às quantidades que serão utilizadas neste trabalho.

Precipitação de hidróxidos na presença de hidróxido de lantânio.

Para resolver o problema de capacidade apresentado pelo sistema de adsorção em resina, estudou-se uma metodologia de separação em fase sólida que consiste na precipitação dos elementos de interesse na forma de hidróxidos, utilizando-se Lantânio como coletor / 88 /. A metodologia, testada em soluções aquosas e aplicada diretamente nas fases provenientes da extração FU, é convenientemente realizada por simples adição de 10 mL de uma solução de 40 gL^{-1} de lantânio e posterior precipitação da mistura de hidróxidos com soluções aquosas de hidróxido de amônio. A massa de precipitado é filtrada, seca a 100 °C e diretamente medida por EDXRF.

Em estudos preliminares, avaliou-se a concentração de Zr e Hf remanescente em fase aquosa após precipitação, verificando-se uma completa recuperação das espécies metálicas na fase sólida.

Aplicando-se a metodologia diretamente nas fases provenientes do processo de extração FU, obtiveram-se resultados satisfatórios. Curvas de calibração realizadas entre 54 e 2180 μg de Zr e 210 e 2100 μg de Hf, apresentaram coeficientes de correlação superiores a 0,999 e mostraram uma sensibilidade de $0,16 \text{ cps}\mu\text{g}^{-1}$ e $0,009 \text{ cps}\mu\text{g}^{-1}$, respectivamente (figura 18).

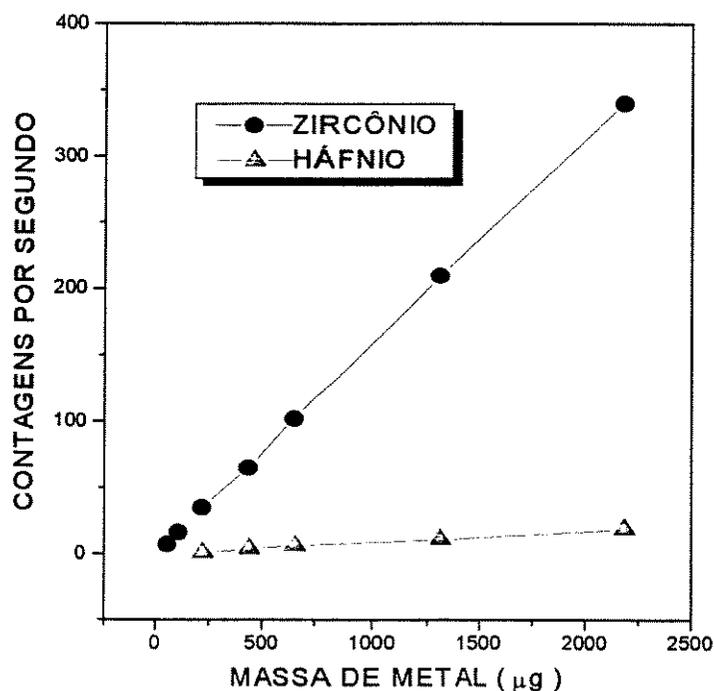


Figura 18 - Curva de calibração para Zr e Hf. Determinação via EDXRF após separação por precipitação na presença de lantânio.

Volume fase aquosa: 60 mL

Volume fase orgânica: 25 mL

Lantânio: 400 mg

Zr: $\text{cps} = (0,16 \times \mu\text{g}) - 0,83$; $r = 0,999$

Hf: $\text{cps} = (0,009 \times \mu\text{g}) - 0,28$; $r = 0,999$

Estes valores de sensibilidade representam a possibilidade de se determinar misturas constituídas por, no mínimo, 32 μg de Zr e 333 μg de Hf, quantidades três vezes menor, no caso de Zr, e quatro, no caso de Hf, em relação às quantidades mínimas determináveis diretamente em solução aquosa.

IV.1.2.2. - ESPECTROGRAFIA DE EMISSÃO

Procurando-se uma técnica analítica mais sensível, que permitisse a determinação de misturas Zr-Hf em etapas finais do trabalho, quando seria absolutamente imprescindível contar com um recurso capaz de verificar o real grau de separação alcançado nas condições de separação otimizadas, testou-se a viabilidade de utilizar espectrografia de emissão.

Uma pesquisa bibliográfica preliminar mostrou que a técnica, em operação desde começos do século, tem sido utilizada somente na forma clássica, isto é, utilizando amostras sólidas e operando com filmes fotográficos, permitindo, geralmente, a determinação da razão de concentração dos elementos em questão, e não os seus valores absolutos de concentração / 1, 2, 4, 5, 89 /.

Bellato e colab. / 90, 91 /, implementaram um sistema de detecção baseado num arranjo linear de fotodiodos e um sistema de introdução de amostra através de fluxo monossegmentado. Com estas modificações a determinação de espécies a nível de traço ve-se favorecida, em função da maior sensibilidade oferecida pelo arranjo de fotodiodos, da maior velocidade de análise permitida pelo sistema de fluxo e da grande facilidade que implica o tratamento de dados através de microcomputador. Saliente-se que, enquanto o método convencional requer a utilização de um eletrodo de grafite por amostra, o sistema em fluxo permite a determinação de até 80 amostras com apenas um eletrodo.

Estudos preliminares mostraram a viabilidade de efetuar as determinações utilizando-se as linhas de emissão correspondentes a 339,198 nm (para Zr) e 339,980 nm (para Hf), empregando-se ferro como padrão de calibração interno

(344,061 nm). Cabe ressaltar que o monitoramento da emissão foi realizado na região de dispersão de segunda ordem da rede de difração (Zr: 678,396 nm ; Hf: 679,960 nm ; Fe: 688,122 nm). Nesta região, a rede de difração opera com maior eficiência, o que permite a obtenção de linhas mais intensas em relação às análogas de primeira ordem, o que implica significativos ganhos adicionais de sensibilidade. Nas figuras 19, 20 e 21 apresentam-se as linhas de emissão de Zr, Hf e Fe, correspondentes ao espectro de segunda ordem. As condições instrumentais em que tais espectros foram conseguidos, que correspondem às condições otimizadas e utilizadas para todas as medições subsequentes, são resumidamente apresentadas na tabela 6.

Tabela 6 - Condições instrumentais para análise espectrométrico de emissão

APARELHO	CARL ZEISS PGS-2
INTRODUÇÃO DE AMOSTRA	FLUXO MONOSEGMENTADO
EXCITAÇÃO	CENTELHA D.C.
CAPACITÂNCIA	25 μ F
RESISTÊNCIA	6 Ω
INDUTÂNCIA	500 μ H
FREQUÊNCIA DE DESCARGA	100 Hz
TEMPO DE INTEGRAÇÃO	15 S
DETECÇÃO	ARRANJO LINEAR DE FOTODIODOS

É possível observar nos espectros de segunda ordem apresentados nas figuras 19, 20 e 21, conseguidos com reagentes puros em estado sólido, uma leve interferência de zircônio na região em que se localiza a linha de emissão de háfnio. Esta interferência, que tenderia a ser menos importante nas medições em solução, devido a que nesta condição as linhas menos intensas praticamente não são percebidas, poderia, mesmo assim, alterar significativamente os resultados da extração, toda vez que nas fases que apresentem alto teor de zircônio,

observaria-se um sinal de háfnio que corresponderia , não a háfnio remanescente do processo de extração, mas sim á interferência do zircônio. Para resolver o citado problema, decidiu-se trabalhar com três curvas de calibração, duas para a determinação de Zr e Hf nas suas próprias linhas de emissão e uma para avaliar o efeito de Zr na linha de emissão de Hf. Conhecendo previamente o valor de concentração de Zr, determinação não interferida pela presença de Hf, é possível estimar o valor de emissão associado à linha de Hf, quantidade que descontada do sinal obtido para a mistura, também na linha do Hf, fornece o valor de emissão de Hf não interferido. As três curvas de calibração mostram-se perfeitamente lineares, com coeficientes de correlação superiores a 0,999. As equações destas curvas são apresentadas na tabela 7.

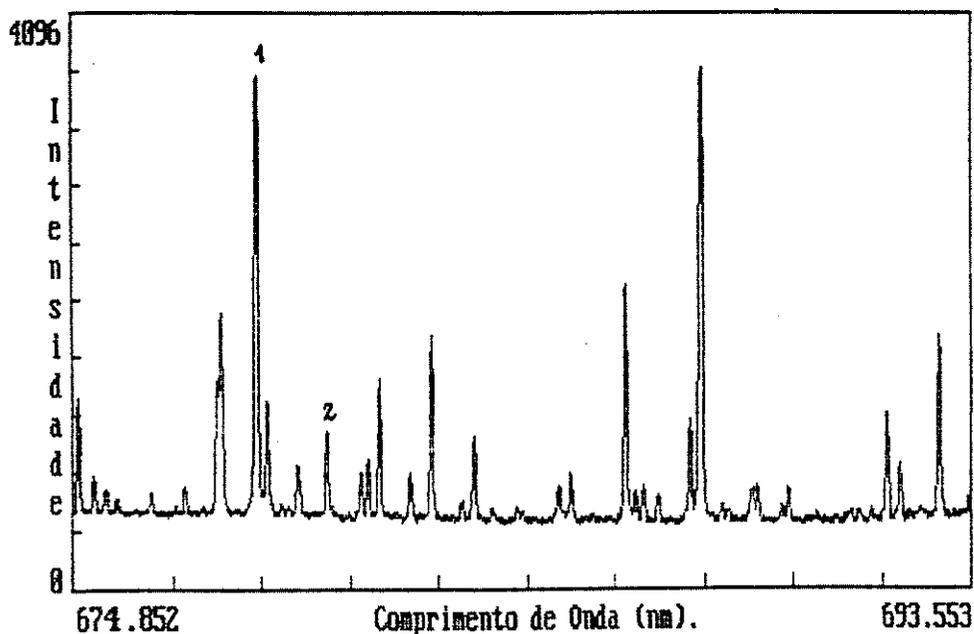


Figura 19 - Espectro de emissão de segunda ordem de zircônio
(cloreto de zirconila sólido)

1: linha em 678,396 nm ; 2: linha em 679,980 nm

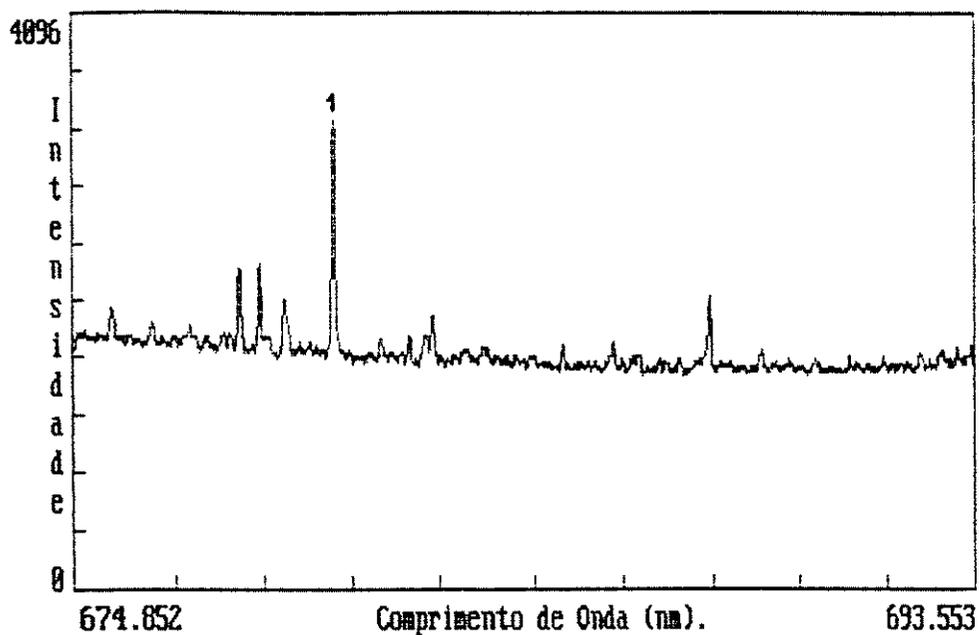


Figura 20 - Espectro de emissão de segunda ordem de Háfrio
(Háfrio metálico)

1: linha em 679,980 nm

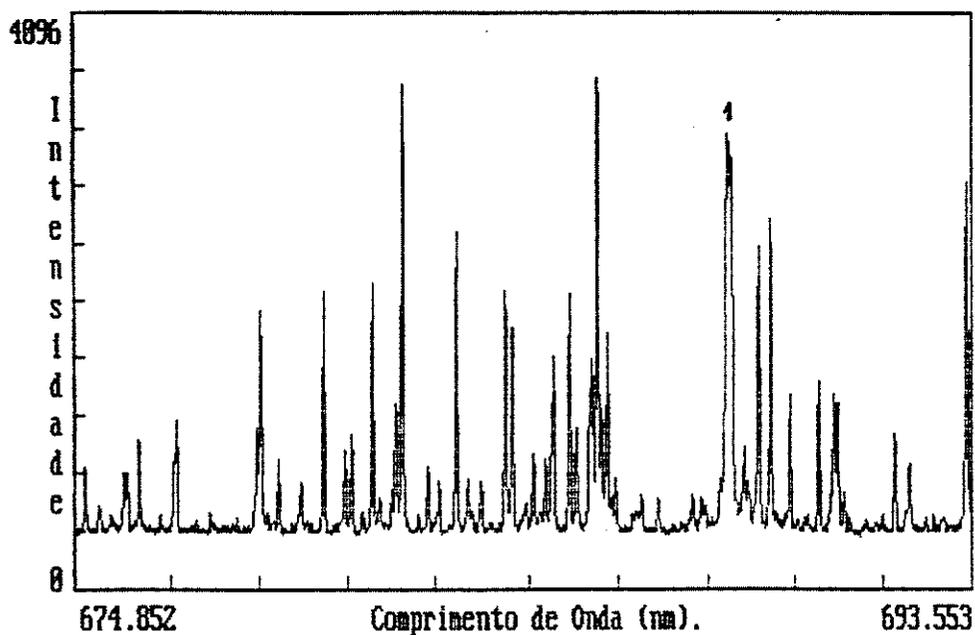


Figura 21 - Espectro de emissão de segunda ordem de ferro.
(Ferro metálico)

1: linha em 688,122 nm

Tabela 7 - Equação das curvas de calibração obtidas por espectrometria de emissão.

ELEMENTO	LINHA DE EMISSÃO (nm)	FAIXA DE CONCENTRAÇÃO ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	EQUAÇÃO DA RETA
ZIRCÔNIO	678,396 (Zr)	10-70	Y= 0,0135 x conc. + 0,0052 r = 0,9996
HÁFNIO	679,980 (Hf)	55-125	Y= 0,0041 x conc. + 0,0781 r = 0,9999
ZIRCÔNIO	679,980 (Hf)	262-1745	Y= 0,0004 x conc. + 0,0987 r = 0,9996

Obs. O valor y, corresponde à razão de áreas entre a linha de interesse e a linha do padrão de calibração interna (ferro, 1000 $\mu\text{g mL}^{-1}$)

A eficiência deste método de correção foi verificada através da análise de misturas sintéticas. Os resultados mais significativos são apresentados na tabela 8.

A concordância obtida entre quantidades adicionadas e determinadas, utilizando o método de correção proposto, nos levou a estabelecer para todas as determinações subsequentes, o método padrão descrito a seguir:

- Extração FU, da maneira usual,
- Tratamento de fases, da maneira usual
- Medição direta de Hf em cada uma das fases e na sua própria linha de emissão,
- Medição direta de Zr em cada uma das fases e na linha de emissão de Hf,

- Diluição de cerca de 30 vezes de cada uma das fases e medição de Zr, na sua própria linha de emissão.

Tabela 8 - Determinação de Zr e Hf a partir de misturas, através de espectrometria de emissão.

CONCENTRAÇÃO REAL ($\mu\text{g mL}^{-1}$)		CONC. ENCONTRADA ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	
ZIRCÔNIO	HÁFNIO	ZIRCÔNIO	HÁFNIO
611	67	620	145
785	67	776	165
873	126	870	229
1309	126	1295	273
611	67	618	65
785	67	781	70
873	126	879	124
1309	126	1301	129

Obs. A região mais escura representa resultados obtidos sem aplicação do método de correção.

A região mais clara, os obtidos através do tratamento de correção proposto.

IV.2 - ESTUDOS DE EXTRAÇÃO POR FASE ÚNICA UTILIZANDO TENOILTRIFLUOROACETONA

IV.2.1 - EFEITO DA ACIDEZ DA FASE ÚNICA

O primeiro parâmetro estudado em qualquer rotina de separação é o efeito da acidez na extração das espécies de interesse. Conhecendo-se o fato de que

os ânions presentes na solução podem ter um papel fundamental nas reações de polimerização destas espécies / 1, 2 /, reações que podem alterar significativamente o processo de extração, decidiu-se estudar este parâmetro utilizando-se HNO_3 , HCl e HClO_4 . Os resultados obtidos nesta avaliação preliminar, apresentados nas tabelas 9, 10 e 11, mostram importantes taxas de extração para ambos elementos, em toda a faixa de acidez estudada e na presença dos três ácidos utilizados. Significativas diferenças no comportamento dos elementos, no entanto, não são observadas, fato que mostra-se concordante com resultados obtidos através de extração líquido-líquido convencional / 75, 76, 77 /.

Como foi comentado anteriormente, utilizando-se TEA como base de acerto do pHFU verificam-se certas mudanças nas curvas de extração de algumas espécies metálicas, mudanças favoráveis que foram convenientemente exploradas por Reis / 8 / na separação de alguns pares de lantanídeos. Dado o interesse em verificar o comportamento de Zr e Hf em relação a este fenômeno, realizou-se uma curva de extração na região de pH, utilizando-se soluções aquosas de HNO_3 e TEA para ajuste do pHFU. Os resultados apresentados na tabela 12 indicam que, mesmo utilizando-se este recurso, as curvas de extração de ambas espécies são extremamente semelhantes, o que confirma, uma vez mais, as dificuldades de separação reportadas em inúmeros trabalhos efetuados através da extração líquido-líquido convencional.

Tabela 9 - Efeito da acidez (HCl) na extração FU de Zr e Hf

HTTA : 0,017 molL⁻¹ em FU

Zr : 125 µg

Hf : 130 µg

Quantificação: Colorimétrica

Ácido : HCl

CONC. HCl EM FU (molL ⁻¹)	EXTRAÇÃO Zr (%)	EXTRAÇÃO Hf (%)
1.65	89	73
1.60	88	72
1.30	89	72
1.05	89	74
0.80	90	74
0.55	90	73
0.35	91	74
0.15	90	75
0.09	89	74

Tabela 10 - Efeito da acidez (HNO_3) na extração FU de Zr e HfHTTA : 0,017 molL⁻¹ em FUZr : 125 μg Hf : 130 μg

Quantificação: Colorimétrica

Ácido : HNO_3

CONC. HNO_3 EM FU (molL ⁻¹)	EXTRAÇÃO Zr (%)	EXTRAÇÃO Hf (%)
1.99	87	73
1.49	87	74
1.20	88	76
1.00	89	78
0.80	89	80
0.60	90	82
0.40	94	84
0.20	95	87
0.10	93	86

Tabela 11 - Efeito da acidez (HClO_4) na extração FU de Zr e HfHTTA : 0,017 molL⁻¹ em FUZr : 125 μg Hf : 130 μg

Quantificação: Colorimétrica

Ácido : HClO_4

CONC. HClO_4 EM FU (molL ⁻¹)	EXTRAÇÃO Zr (%)	EXTRAÇÃO Hf (%)
1.65	90	73
1.60	91	73
1.35	91	72
1.05	91	73
0.80	93	75
0.55	92	75
0.35	95	74
0.15	96	74
0.09	96	76

Tabela 12 - Efeito da acidez, na faixa de pHFU, na extração de Zr e Hf

HTTA : 0,017 molL⁻¹ em FU

Zr : 125 µg

Hf : 130 µg

Quantificação: Colorimétrica

Ácido : HCl

Base : TEA

pHFU	EXTRAÇÃO Zr (%)	EXTRAÇÃO Hf (%)
1	91	88
2	93	88
3	93	90
4	95	91
5	97	92
6	97	93
7	95	90
8	93	89
9	92	88

Como pode ser observado nos resultados apresentados, a extrema semelhança das curvas de extração para ambos elementos faz com que seja

praticamente impossível a obtenção de importantes graus de separação, utilizando-se apenas a acidez da fase única como variável de diferenciação.

O tratamento de destruição de matéria orgânica a que ambas as fases são submetidas após o procedimento de extração FU, imprescindível para evitar interferências nas posteriores etapas de quantificação, foi inicialmente realizado com mistura $\text{HNO}_3\text{-HClO}_4$ concentrados. Embora bastante eficiente, o procedimento mostra-se inseguro, devido ao acontecimento de pequenos estouros nas etapas finais do tratamento, especialmente nos casos em que utilizam-se elevadas concentrações de HTTA ou TEA, esta última como base de acerto do pHFU. Este fato, que pode provocar significativas perdas de material, foi contornado realizando-se o procedimento de acordo com recomendações de Gorsuch / 92 /, utilizando-se mistura $\text{H}_2\text{O}_2\text{-H}_2\text{SO}_4$. Com estes reagentes o processo procede mais lentamente, mas sem riscos de estouros e consequentes perdas de material.

IV.2.2 - EFEITO DA ACIDEZ DAS SOLUÇÕES DE SEPARAÇÃO

Dentre as várias vantagens apresentadas pelo sistema de extração por fase única, destaca-se, no sentido de permitir aumentos na seletividade da extração, a possibilidade de se utilizar aditivos na solução de separação. Em primeira instância estudou-se o efeito provocado por soluções ácidas em diversas concentrações. Os resultados, apresentados nas figuras 22 a 26, mostram que a extração de ambas espécies se vê significativamente diferenciada utilizando-se soluções de separação de HCl, em concentrações entre 0,5 e 5,0 molL^{-1} . Abaixo desta faixa de concentração a diferenciação se faz menos evidente, enquanto que acima, o processo de extração torna-se inviável, em função da grande solubilidade do solvente orgânico em soluções aquosas de tão elevada acidez.

Estes resultados sugerem que importantes graus de separação poderiam ser conseguidos utilizando-se HCl 2,0 molL^{-1} , como solução de separação, e

realizando-se o processo de extração na faixa de acidez FU compreendida entre 0,7 e 1,0 molL⁻¹.

Para confirmar esta observação, realizou-se um estudo de extração, nas condições acima descritas, com uma mistura de Zr e Hf. Os resultados, apresentados na tabela 13, mostram-se discrepantes com a observação anterior, já que Hf passa a ser significativamente extraído na mistura, enquanto que a sua extração é nula quando separado. Esta nova observação é concordante com outras realizadas durante o decorrer deste trabalho, e será convenientemente abordada no anexo 2.

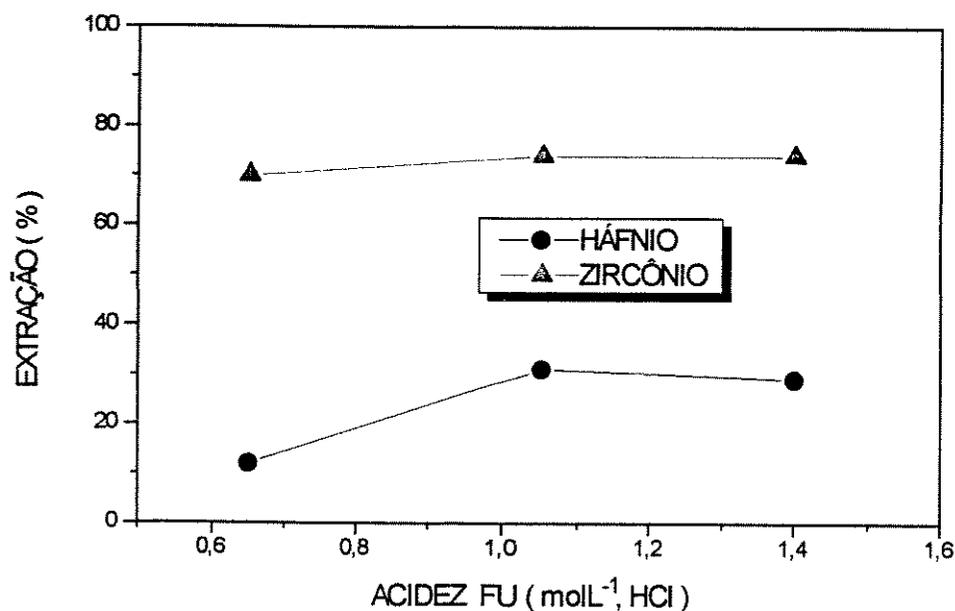


Figura 22 - Extração de Zr e Hf com solução de separação de HCl

0,5 molL⁻¹

Zr: 100 µg

Hf: 109 µg

HTTA: 0,017 molL⁻¹ em FU

Quantificação: colorimétrica

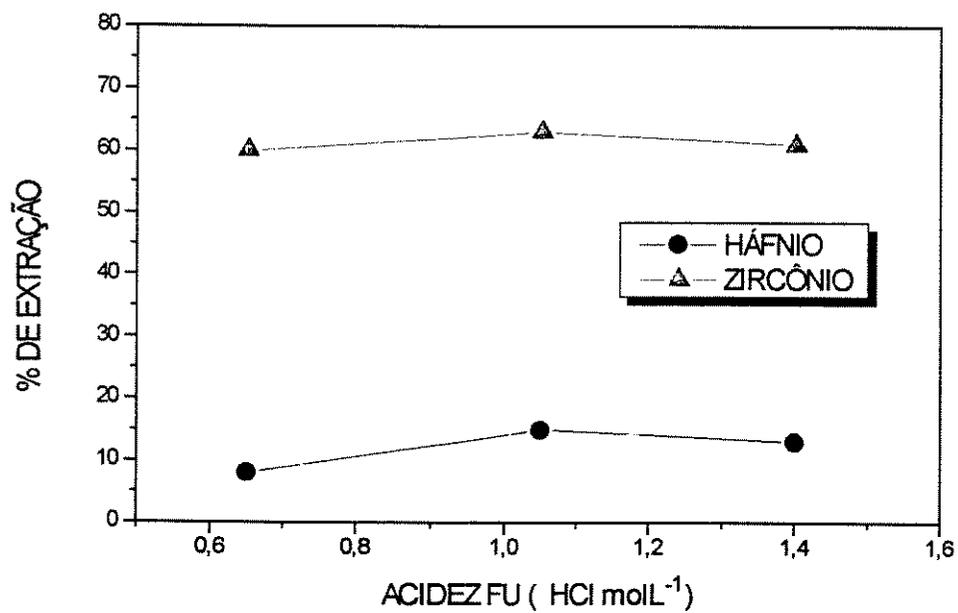


Figura 23 - Extração de Zr e Hf com solução de separação de HCl

1,0 molL⁻¹

Zr: 100 µg

Hf: 109 µg

HTTA: 0,017 molL⁻¹ em FU

Quantificação: colorimétrica

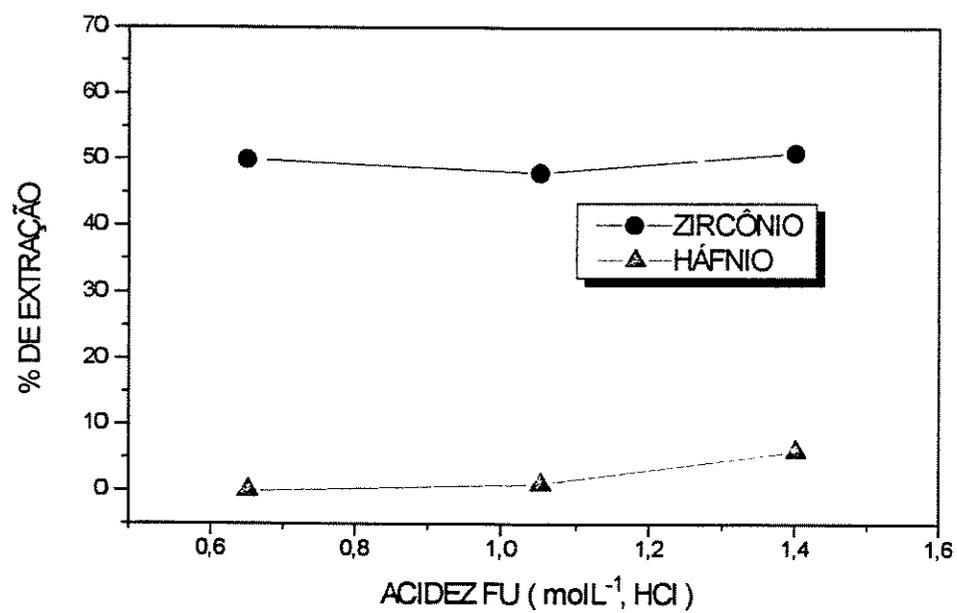


Figura 24 - Extração de Zr e Hf com solução de separação de HCl

2,0 molL⁻¹

Zr: 100 µg

Hf: 109 µg

HTTA: 0,017 molL⁻¹

Quantificação: colorimétrica

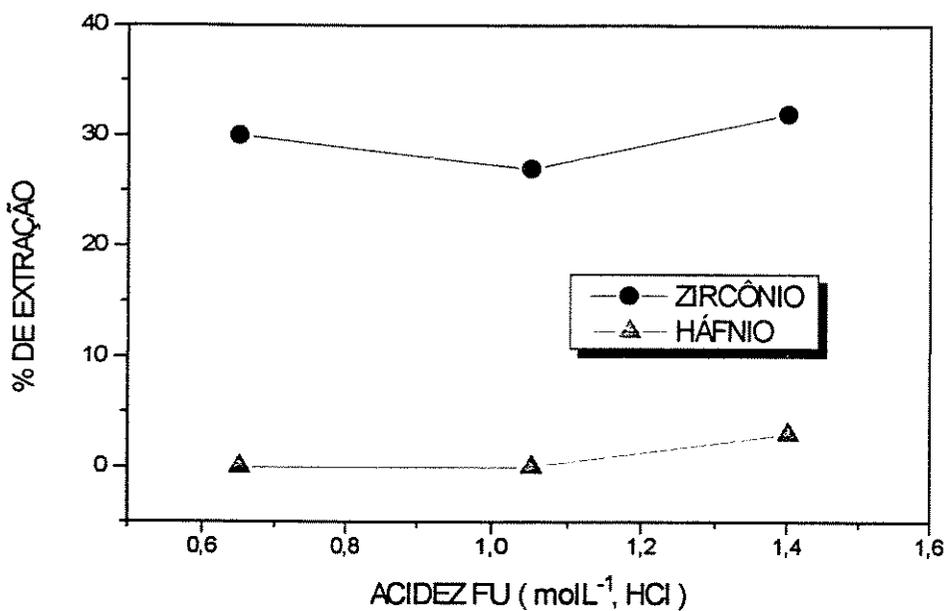


Figura 25 - Extração de Zr e Hf com solução de separação de HCl

3,0 molL⁻¹

Zr: 100 µg

Hf: 109 µg

HTTA: 0,017 molL⁻¹

Quantificação: colorimétrica

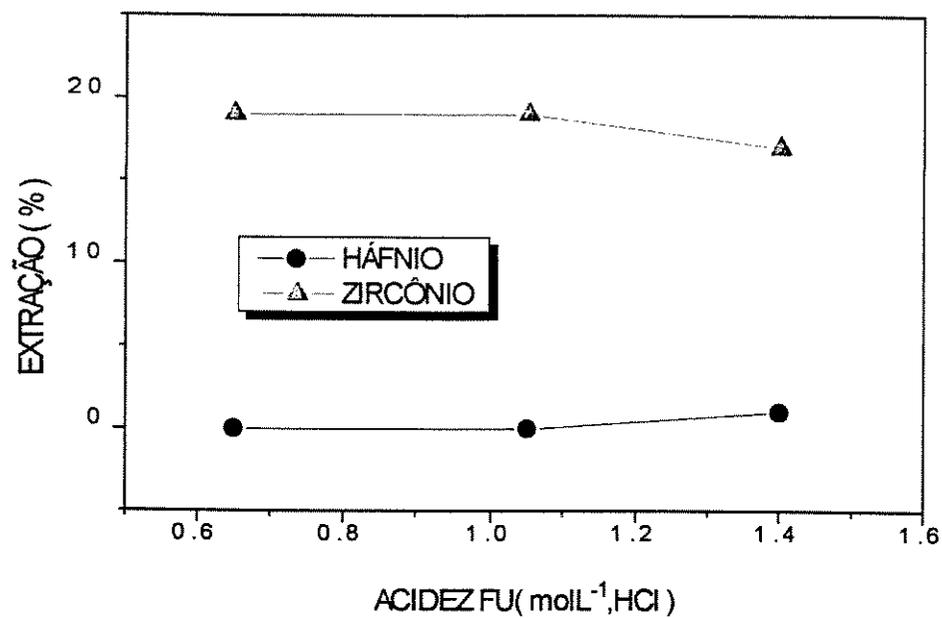


Figura 26 - Extração de Zr e Hf com solução de separação de HCl

5,0 molL⁻¹

Zr: 100 µg

Hf: 109 µg

HTTA: 0,017 molL⁻¹

Quantificação: colorimétrica

Tabela 13 - Estudo de extração FU de mistura Zr-Hf

HTTA : 0,017 molL⁻¹ em FU

Zr : 2180 µg

Hf : 2100 µg

Quantificação: EDXRF

Sol. de Sep. : HCl 2,0 molL⁻¹

CONC. HCl EM FU (molL ⁻¹)	EXTRAÇÃO Zr (%)	EXTRAÇÃO Hf (%)
0.69	49	29
0.69	51	31
0.69	52	31
0.85	50	34
0.85	52	31
0.85	51	33
1.03	53	34
1.03	54	29
1.03	53	33

IV.2.3 - EFEITO DA CONCENTRAÇÃO DE HTTA SOBRE A EXTRAÇÃO DE CADA METAL

A concentração do agente extrator (HTTA), também constitui uma variável que pode ser explorada com o intuito de melhorar a eficiência de um processo de separação. Teoricamente , quando a concentração do extrator diminui, tendendo a quantidades subestequiométricas, o processo de extração torna-se mais seletivo, sendo apenas uma função das constantes de extração / 12, 15, 93 /.

Como pode ser observado nos resultados apresentados na tabela 14, diminuindo-se a concentração de HTTA até quantidades próximas a da razão estequiométrica, o fator de separação (Zr/Hf) torna-se mais significativo. Estes resultados indicam que no estabelecimento de uma metodologia de separação deve-se considerar, pelo menos em principio, as vantagens proporcionadas por extrações com baixa concentração de extrator, incluindo-se extrações subestequiométricas. Embora nestas condições sacrifique-se o rendimento do processo, a eficiência da separação, ou pelo menos do enriquecimento, costuma aumentar significativamente.

Tabela 14 - Efeito da concentração de HTTA na extração FU de Zr e Hf

Zr : 125 μg ($1,4 \times 10^{-6}$ moles)Hf : 130 μg ($7,3 \times 10^{-7}$ moles)

Volume FU : 14,5 mL

Quantificação: Colorimétrica

CONC.HCl FU (molL ⁻¹)	CONC.HTTA FU (molL ⁻¹)	RAZÃO MOLAR (HTTA/4Zr)	EXTRAÇÃO Zr(%)	EXTRAÇÃO Hf (%)	Zr/Hf ⁽¹⁾
0.83	0.001	1.7	35	15	2.3
0.83	0.001	1.7	33	16	2.1
1.40	0.001	1.7	37	16	2.3
1.40	0.001	1.7	37	17	2.2
0.83	0.005	8.6	42	22	1.9
1.40	0.005	8.6	42	23	1.8
0.83	0.014	24	51	28	1.8
1.40	0.014	24	60	34	1.8
0.83	0.028	48	50	54	0.9
1.40	0.028	48	57	60	0.9
0.83	0.055	95	57	63	0.9
1.40	0.055	95	82	70	1.2
0.83	0.069	119	82	83	1.0
1.40	0.069	119	85	83	1.0
0.83	0.083	143	90	87	1.0
0.83	0.083	143	91	87	1.0
1.40	0.083	143	95	88	1.1
1.40	0.083	143	96	90	1.1

(1): FATOR DE SEPARAÇÃO: %EX. Zr/%EX. Hf

IV.2.4 - ESTUDO DO EFEITO DE VARIÁVEIS ATRAVÉS DE PLANEJAMENTO FATORIAL.

Para complementar os resultados mostrados até o presente momento, e para verificar a real influência das variáveis estudadas, procedeu-se a um estudo via planejamento fatorial. Esta técnica de otimização permite, além de selecionar as variáveis que realmente apresentam influência na resposta analítica de interesse, conhecer o tipo de efeito provocado na resposta (positivo ou negativo) quando a variável passa de um nível para outro, assim como o grau de interação entre variáveis / 94 /.

Neste caso particular, sab-se de antemão que a separação das espécies em estudo, avaliada através do fator de separação (% Ex.Zr/% ex.Hf), é pouco alterada por mudanças no pHFU, enquanto que uma diminuição na concentração de agente extrator ou mesmo um aumento na acidez da solução de separação, provoca significativas melhoras. Com o intuito de estudar o real efeito destes parâmetros, realizou-se o planejamento fatorial apresentado na tabela 15, escolhendo para cada variável uma faixa de estudo que, de acordo com os resultados provenientes do estudo univariado preliminar, compreende valores que podem mudar a eficiência da separação.

Tabela 15 - Planejamento fatorial para as variáveis Acidez da Solução FU, acidez da Solução de Separação e concentração de HTTA.

Zr : 2180 μg

Hf : 2100 μg

Quantificação: EDXRF em fase aquosa

VARIÁVEIS		NÍVEL BAIXO (-)	NÍVEL ALTO (+)
CONC. HCl EM FU (molL^{-1}) → A		0,40	1,60
CONC. HCl SOL. DE SEP. (molL^{-1}) → B		0,10	1,00
CONC. HTTA EM FU (molL^{-1}) → C		0,001	0,01

INTERAÇÕES							FATOR DE SEPARAÇÃO (Zr/Hf) *
A	B	C	A*B	A*C	B*C	A*B*C	
-	-	-	+	+	+	-	2,3
+	-	-	-	-	+	+	2,3
-	+	-	-	+	-	+	2,2
+	+	-	+	-	-	-	2,4
-	-	+	+	-	-	+	1,6
+	-	+	-	+	-	-	1,6
-	+	+	-	-	+	-	1,6
+	+	+	+	+	+	+	1,5

(*)- Fator de separação, média de três determinações realizada numa mistura de Zr e Hf.

O cálculo dos efeitos, definidos como mudanças ocorridas na resposta quando as condições mudam do nível baixo para o nível alto, foi realizado de

acordo com o procedimento apresentado por Eiras / 94 /, encontrando-se os valores indicados a seguir:

- [H ⁺]FU→(A)	: +0,025 +/- 0,08
- [H ⁺] Sol. Sep.→(B)	: -0,025 +/- 0,08
- [HTTA]FU→(C)	: -0,725 +/- 0,08
- A*B	: +0,025 +/- 0,08
- A*C	: -0,075 +/- 0,08
- B*C	: -0,025 +/- 0,08
- A*B*C	: -0,075 +/- 0,08

Estes valores indicam que a única variável que afeta significativamente a separação das espécies em questão, está representada pela concentração de agente extrator. De acordo com o valor obtido para seu efeito, podemos calcular que ao passar do nível alto (0,010 molL⁻¹) para o nível baixo (0,001 molL⁻¹), o fator de separação aumenta 1,4 vezes.

As variáveis restantes, assim como os efeitos combinados, carecem de significado, toda vez que o valor calculado para o efeito respectivo apresenta-se abaixo do valor calculado como desvio padrão da determinação.

IV.2.5 - EFEITO DE ADITIVOS EM FASE ÚNICA E EM SOLUÇÃO DE SEPARAÇÃO.

Algumas características apresentadas pelo sistema de extração por fase única, favorecem a utilização de certos procedimentos capazes de aumentar a eficiência de separação. As soluções em fase única, por exemplo, apresentam um caráter solvente bastante particular, devido a sua constituição aquo-orgânica. Esta característica permite a adição de sais inorgânicos, os quais podem exercer um efeito mascarante que poderia permitir extrações mais seletivas. Por outro

lado, o fato da separação de fases se dar por adição das soluções FU a um excesso de solução de separação, permite mais uma alternativa de mascaramento, adicionando-se os reagentes auxiliares diretamente em ditas soluções / 27 /.

Os reagentes escolhidos para a realização deste estudo, correspondem a aqueles que, de acordo com antecedentes bibliográficos / 1, 2 /, poderiam exercer um efeito favorável na separação das espécies de interesse.

Os resultados, resumidamente apresentados na tabela 16, mostram que a adição destes aditivos realmente provoca efeitos significativos na extração de ambos elementos. Contudo, tais efeitos não são suficientemente diferenciados como para permitir extrações significativamente seletivas.

A maior expressividade dos resultados conseguidos na presença de cloreto, motivou a realização de alguns estudos complementares, através dos quais obtiveram-se os resultados apresentados na tabela 17.

Tabela 16 - Efeito de aditivos na solução FU, na separação de misturas de Zr e Hf.

Zr : 2496 μg
 Hf : 2424 μg
 [HTTA]FU : 0,017 molL^{-1}
 Sol. Sep. : água
 Quantificação: EDXRF

ACIDEZ FASE ÚNICA molL^{-1} de HCl	MASCARANTE (1)	EXTRAÇÃO Zr (%)	EXTRAÇÃO Hf (%)	EX. Zr / EX. Hf
0,69	-	55	31	1.8
0,69	H ₂ O ₂ (5 %)	1	2	0.5
0,69	NaCl (5 %)	45	19	2.4
0,69	Ac. Mandélico (15%)	20	10	2.0
1,03	Al. Xilenol (0,05%)	34	28	1.2
0,52	Al. Xilenol (0,05%)	33	28	1.2
1,03	Al. Xilenol-H ₂ O ₂ (0,05 e 15%)	7	9	0.8
0,52	Al. Xilenol-H ₂ O ₂ (0,05 e 15%)	5	8	0.6
0,83	EDTA (0,1 molL^{-1})	1	6	0.2
0,83	KI (0,1 molL^{-1})	55	30	1.8
0,83	Fe (100 $\mu\text{g mL}^{-1}$)	40	20	2.0

(1) - Adição de 1 mL na etapa de formação das soluções FU.

Tabela 17 - Efeito do cloreto na separação de misturas de Zr e Hf.

Zr : 2496 μg
 Hf : 2424 μg
 [HTTA] FU : 0,017 molL⁻¹
 [HCl] FU : 0,69 molL⁻¹

Quantificação: EDXRF em fase aquosa

FASE ÚNICA	SOLUÇÃO DE SEPARAÇÃO	EXTRAÇÃO Zr (%)	EXTRAÇÃO Hf (%)	EX. Zr / EX Hf
-	-	56	30	1.9
NaCl (0,5%)	-	50	27	1.9
NaCl (5%)	-	44	18	2.4
NaCl (5%)	NaCl (5%)	70	65	1.1
NaCl (5%)	NaCl (5%)-HCl 1M	80	72	1.1
NaCl (5%)	NaCl (5%)-HCl 2M	86	76	1.1
NaCl (5%)	NaCl (5%)-HCl 3M	82	70	1.2
-	NaCl (5%)	69	63	1.1
-	NaCl (5%)-HCl 1M	81	71	1.1
-	NaCl (5%)-HCl 2M	87	74	1.2
-	NaCl (5%)-HCl 3M	80	66	1.2
-	HCl 1M	69	63	1.1
-	HCl 2M	51	45	1.1

Pode-se observar nos resultados anteriores que a adição de NaCl na solução FU, provoca um significativo aumento do fator de separação. Adicionando-se o agente salificador em ambos componentes, a eficiência da extração aumenta, no entanto, o fator de separação diminui significativamente. Um efeito similar é observado quando adiciona-se cloreto na forma de HCl ou de misturas de NaCl-HCl. Com base nestes antecedentes, pode-se supor que a presença do sal provoca um aumento na eficiência da extração devido, não a os fatores que se relacionam com a polimerização das espécies, mas sim ao conhecido efeito " **salting-out** ", efeito que se manifesta em virtude da capacidade que o sal apresenta para diminuir o poder solvatador da água, o que facilita as reações de complexação e os processos de separação de fases.

O fato do fator de separação mostrar um valor elevado com a adição de NaCl 5% (m/v) na solução FU, não é coerente com os resultados posteriores. Para verificar o efeito de menores concentrações de cloreto nas soluções em fase única, utilizou-se NaCl 0,5% (m/v). Verifica-se que nestas condições o fator de separação diminui, tendendo aos valores normais. Em função deste novo resultado pode-se supor que a melhora do fator de separação para este caso pontual, seja devida a alguma situação de polimerização, também pontual. Para verificar a validade de uma hipótese deste tipo, no entanto, seria necessário estudar problemas específicos de polimerização, estudos demorados que não fazem parte dos objetivos deste trabalho.

IV.2.6 - ESTUDOS DE SEPARAÇÃO COM AMOSTRA NATURAL

Como mencionado anteriormente, o teor de Zr e Hf na amostra líquida, preparada a partir da mistura de hidróxidos, foi determinado através de EDXRF, com medição direta da emissão na solução aquosa. O resultado encontrado, 37489 µg de Zr e 1865 µg de Hf, equivale a uma composição muito próxima da informada pelos fornecedores da amostra (95,3 % de Zr e 4,7 % de Hf).

Com respeito aos estudos de extração, e a modo de resumo, pode-se dizer que todas as variáveis estudadas provocam efeitos significativos na eficiência de extração das espécies em estudo. Aumentando-se a acidez da fase única, observa-se um aumento da extração. Aumentando-se a acidez das soluções de separação, a eficiência do processo tende a diminuir, em função da significativa solubilidade da fase orgânica em soluções ácidas. Recorrendo-se à utilização de agentes complexantes diversos, apreciam-se efeitos também diversos. O manejo deste conjunto de variáveis, que costuma ser suficiente para encontrar condições de separação de muitas espécies químicas, mostra-se inadequado para as espécies em questão, já que o fator de separação obtido em cada caso, apresenta valores incompatíveis com os objetivos deste trabalho.

IV.2.6.1 - EFEITO DA VARIAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE HTTA

A alternativa mais promissora, com respeito à separação destes elementos, está representada pelas extrações com pequenas quantidades de agente extrator, (isto é, baixos valores da relação HTTA/metais), incluindo extrações subestequio-métricas. Este tipo de extração, mesmo implicando uma perda de rendimento, pode viabilizar o procedimento de separação, em função da sua maior seletividade.

Estudou-se, em primeiro lugar, a separação de Zr e Hf utilizando-se 1 mL de amostra problema (37489 μg de Zr para 1865 μg de Hf) e pequenas quantidades de agente extrator, quantidades estas, bastante menores aos excessos de até 200 vezes que costumam ser utilizados em processos de extração líquido-líquido convencional. Observou-se inicialmente que, embora as soluções FU apresentem acentuado poder solvente, tais quantidades de Zr e Hf mostraram-se excessivas, não conseguindo manter-se em solução nos 14,5 mL de solução em fase única (turbidez). Para contornar este inconveniente, adicionou-se uma quantidade a mais de solução FU pura (5 mL).

Os resultados, apresentados na tabela 18, indicam que nestas condições o Zr é parcialmente extraído, enquanto que para Hf a distribuição não pode ser calculada, em função dos teores em cada fase se apresentarem abaixo do limite da determinação (EDXRF em fase aquosa).

Tabela 18 - Extração de Zr e Hf com amostra problema (determinação por EDXRF em fase aquosa)

Zr: 37489 μg ($4,1 \times 10^{-4}$ moles)

Hf: 1865 μg

Acidez FU: $0,5 \text{ molL}^{-1}$ de HCl

Separação: água

Volume final: 10 mL

MOLES HTTA	RAZÃO MOLAR (HTTA/4Zr)	% EXTRAÇÃO Zr	% EXTRAÇÃO Hf
$2,0 \times 10^{-3}$	1.22	16	ND
$1,6 \times 10^{-3}$	0.98	14	ND
$1,2 \times 10^{-3}$	0.73	13	ND
$8,0 \times 10^{-4}$	0.49	9	ND
$4,0 \times 10^{-4}$	0.24	1	ND

ND: concentração abaixo do limite da determinação em ambas as fases.

Para contornar os problemas de insolubilidade na fase única, reduziram-se as quantidades de Zr e Hf para 18744 μg e 932,5 μg , respectivamente. Como quantidades desta magnitude não são susceptíveis de determinação por EDXRF em fase aquosa, aplicou-se o procedimento de precipitação dos respectivos hidróxidos, utilizando lantânio como coletor e medindo-se o teor das espécies de interesse diretamente na fase sólida. Os resultados, apresentados na tabela 19,

mostram significativos graus de extração de Zr e, novamente, extração não detectável de Hf.

Tabela 19 - Extração de Zr e Hf com amostra problema (determinação por EDXRF em fase sólida)

Zr: 18744 μg ($2,0 \times 10^{-4}$ moles)

Hf: 932,5 μg

Acidez FU: $0,5 \text{ molL}^{-1}$

Separação: água

Fase sólida: aprox. 500 mg de $\text{La}(\text{OH})_3$

MOLES HTTA	RAZÃO MOLAR (HTTA/4Zr)	% EXTRAÇÃO Zr	% EXTRAÇÃO Hf
$2,6 \times 10^{-3}$	2.4	58	ND(23)
$1,6 \times 10^{-3}$	2.0	50	ND(15)
$1,2 \times 10^{-3}$	1.5	42	ND(5)
$8,0 \times 10^{-4}$	1.0	30	ND(1)
$4,0 \times 10^{-4}$	0.5	14	ND(0)

ND: concentração abaixo do limite da determinação na fase orgânica. O valor entre parentesis indica % de extração calculada em função do teor de Hf determinado na fase aquosa.

Se consideramos que a mínima quantidade de Hf susceptível à medição pelo método utilizado corresponde a 333 μg , poderemos estimar que na extração correspondente à razão molar de 2,4, equivalente a uma extração de 58% de Zr (10872 μg), obtém-se uma fase orgânica que deve apresentar um teor de Hf de, no máximo, 3%.

Chega-se, infelizmente, a um problema de difícil solução. Trabalhando-se com grandes quantidades das espécies de interesse verifica-se precipitação das mesmas, em função do limitado poder solvente das soluções FU. Diminuindo-se

esta quantidade resolve-se o problema de insolubilidade, mas a determinação de Hf se faz impraticável, em função da sua baixa concentração relativa na amostra problema e em função da baixa sensibilidade dos procedimentos analíticos disponíveis.

Ante tal situação, decidiu-se continuar os estudos de separação recorrendo à utilização de misturas sintéticas com quantidades equivalentes de ambas as espécies.

Os resultados conseguidos com uma mistura constituída por 872 μg de Zr e 630 μg de Hf, quantidades perfeitamente determináveis através de EDXRF, com prévia aplicação do procedimento de extração com resina modificada, são apresentados na tabela 20 e indicam, novamente, que existe uma significativa tendência de aumento do fator de separação com a diminuição da razão molar HTTA/Zr.

Tabela 20 - Extração de Zr e Hf a partir de misturas sintéticas

(determinação por EDXRF em fase sólida).

Zr: 872 μg ($9,5 \times 10^{-6}$ moles)

Hf: 630 μg ($3,5 \times 10^{-6}$ moles)

Acidez FU: $0,5 \text{ molL}^{-1}$ de HCl

Separação: água

Quantificação: EDXRF em fase sólida (resina modificada)

MOLES HTTA	RAZÃO MOLAR (HTTA/4Zr)	% EXTRAÇÃO Zr	% EXTRAÇÃO Hf
$4,0 \times 10^{-4}$	9.5	75	75
$2,0 \times 10^{-4}$	3.8	73	62
$1,5 \times 10^{-4}$	2.9	45	25
$5,0 \times 10^{-5}$	0.95	9	1

Para explorar este significativo aumento do fator de separação, verificado utilizando-se razões molares (HTTA/Zr) inferiores a 3, realizou-se um estudo de separação com uma mistura constituída por 4360 μg de Zr e 4200 μg de Hf, utilizando razões molares compreendidas entre 3,4 e 0,7. Os resultados são apresentados na tabela 21.

Tabela 21 - Extração de Zr e Hf a partir de misturas sintéticas

(Determinação por EDXRF em fase aquosa)

Zr: 4360 μg ($4,8 \times 10^{-5}$ moles)

Hf: 4200 μg ($2,4 \times 10^{-5}$ moles)

Acidez FU: $0,5 \text{ molL}^{-1}$

Separação: água

Quantificação: EDXRF em fase aquosa

MOLES HTTA	RAZÃO MOLAR (HTTA/4Zr)	% EXTRAÇÃO Zr	% EXTRAÇÃO Hf
$1,0 \times 10^{-3}$	3.4	68	61
$8,0 \times 10^{-4}$	2.8	66	60
$6,0 \times 10^{-4}$	2.1	58	40
$4,0 \times 10^{-4}$	1.4	46	21
$2,0 \times 10^{-4}$	0.7	20	1

Estes resultados indicam que um eficiente fator de separação foi alcançado utilizando-se uma razão molar igual a 0,7. Embora o rendimento do processo mostre-se baixo (20 % para Zr, equivalente a 872 μg), obtem-se uma fase rica em zircônio, com teores de háfnio inferiores a 5% (extração de 1%, equivalente a 42 μg). Este resultado mostra-se altamente interessante, devido a que a aplicação do procedimento de extração numa única etapa permite que, a partir de

uma mistura de zircônio e háfnio em quantidades equivalentes, obtenha-se uma fração em que o zircônio encontra-se num estado de pureza pouco acima dos reagentes analíticos.

Nos resultados apresentados nas tabelas 20 e 21, que foram obtidos trabalhando-se com quantidades equivalentes de ambos elementos, observam-se fatores de separação máximos de 9 e 20, respectivamente. Nos resultados apresentados na tabela 19, obtidos nos estudos de separação com amostra natural, de baixos teores de háfnio, observam-se fatores de separação ainda mais favoráveis (ex. fator de separação igual a 30, para uma razão molar de 1,0). Este fato indica que nos procedimentos de extração nos quais se limita a concentração de quelante, favorece-se a extração , não só da espécie mais estável, mas também da mais concentrada. Esta observação nos leva a pensar que um enriquecimento muito mais substancial pode ser conseguido aplicando-se o procedimento de extração na amostra natural, devido a que a grande desigualdade na concentração dos elementos de interesse se constitui como mais um fator que favorece a sua separação.

Para resolver os problemas originados pela insolubilidade de grandes quantidades de Zr e Hf nas soluções FU, condição *sine qua non* para retomar os estudos de separação com amostra natural, dispõe-se da alternativa de aumentar a quantidade das soluções FU. Triplicando-se o volume de cada componente, isto é, utilizando-se 6 mL de solução aquosa, 22,5 mL de etanol e 15 mL de metilisobutilcetona, consegue-se solubilização total de 0,7 mL de amostra problema, o que corresponde a 26242,3 μg de Zr e 1305,5 μg de Hf. Recorrendo-se a espectrografia de emissão avaliou-se a eficiência da separação, utilizando-se razões molares que, de acordo com observações realizadas nos estudos anteriores, poderiam promover um significativo aumento na eficiência do processo de extração. Os resultados, apresentados na tabela 22, mostram que no intervalo de razões molares compreendido entre 0,96 e 0,41 a extração de Zr é parcial, enquanto que a extração de Hf é nula.

Tabela 22 - Extração de Zr e Hf a partir de amostra problema (determinação por espectrografia de emissão)

Zr: 26242,3 μg

Hf: 1305,5 μg

Volume FU: 43,5 mL

Determinação: Espectrografia de emissão (padrão interno: Fe)

RAZÃO MOLAR (HTTA/4(Zr+Hf))	EXTRAÇÃO Zr (%)	EXTRAÇÃO Hf (%)	FATOR DE SEPARAÇÃO (Zr/Hf)
2,10	61,1	10,6	5,8
2,10	60,9	10,7	6,2
2,10	61,3	10,7	6,2
1,40	48,6	2,6	18,7
0,96	35,2	0,0	∞
0,70	16,4	0,0	∞
0,41	14,9	0,0	∞
0,41	14,6	0,0	∞
0,41	15,1	0,0	∞

* Hf remanescente na fase orgânica, em relação à quantidade de Zr extraída, após o processo de extração FU.

Estes resultados indicam que, nestas condições sub-estequiométricas, o processo de extração FU, realizado na forma de um estágio simples, permite a obtenção de zircônio espectrograficamente puro, com um rendimento entre 15 e 35 %. Comparando-se os fatores de separação obtidos neste estudo, com os valores apresentados na literatura / 75, 76, 77 /, podemos observar que utilizando-se uma razão molar de 1,4 o fator de separação alcança valores bastante próximos ao valor máximo alcançado através de extração líquido-líquido

convencional (tipicamente 23 a25). Diminuindo-se a quantidade de agente extrator, de maneira a atingir razões molares inferiores a 1, o coeficiente de separação aumenta significativamente, ultrapassando largamente os valores obtidos através de extração convencional.

Interessados em verificar o comportamento do sistema na forma de um processo de múltiplas extrações, realizaram-se duas extrações consecutivas numa mesma fase aquosa. Para isto, a fase aquosa, proveniente da primeira extração, foi levada até secura e adicionada dos diversos componentes que formam o sistema FU. O procedimento posterior foi exatamente igual ao adotado como procedimento padrão de extração. Os resultados, apresentados na tabela 23, mostram percentuais de extração comparáveis em ambos estágios e um rendimento final que se eleva até aproximadamente 54 %.

Tabela 23 - Extração consecutiva de Zr e Hf a partir da amostra problema.

Zr: 26242,3 µg

Hf: 1305,5 µg

Razão molar ($HTTA/4(Zr+Hf)$): 0,96 em ambas as extrações

Volume Fu: 43,5 mL em ambas extrações

Determinação: Espectrografia de emissão (padrão interno: Fe)

PRIMEIRA EXTRAÇÃO		SEGUNDA EXTRAÇÃO ¹		EXTRAÇÃO TOTAL	
ZIRCÔNIO	HÁFNIO	ZIRCÔNIO	HÁFNIO	ZIRCÔNIO	HÁFNIO
34,6	0,0	29,5	0,0	53,9	0,0
34,8	0,0	29,3	0,0	53,9	0,0

(1) Extração referente às quantidades remanescentes após o primeiro processo de extração.

Considerando que os resultados do processo de extração estão sujeitos a um desvio médio da ordem de 0,1% e supondo que o teor máximo de Hf nas frações orgânicas pode corresponder a este valor, podemos calcular o valor de concentração máxima de Hf nestes extratos orgânicos. No primeiro processo de extração, 0,1 % de Hf equivale a $1,30\mu\text{g}$, quantidade que, correlacionada com $9070,8\mu\text{g}$ de Zr (extração de 34,6 %), corresponde a uma concentração final de $143\mu\text{g g}^{-1}$ (ppm). Utilizando-se o mesmo critério no processo de extração total, obtém-se uma concentração máxima de 92 ppm. Cabe salientar que ambas concentrações máximas calculadas estão dentro dos limites permitidos para o zircônio destinado a uso nuclear.

A modo de resumo é possível destacar que a separação de Zr e Hf, através de procedimentos de extração líquido-líquido, apresenta um caráter eminentemente fracional. A não disponibilidade de agentes extratores mais específicos, imensamente dificultada pela grande semelhança nas propriedades químicas destas espécies, impede a realização de separações absolutas.

Dentro do contexto da extração líquido-líquido por fase única, importantes graus de separação são atingidos, somente quando se trabalha com quantidades sub-estequiométricas de agente extrator. Neste caso, embora o rendimento do processo seja inferior a 35 % para um estágio de extração, alcançam-se fatores de separação muito superiores aos reportados na literatura especializada. Esta vantagem soma-se a outras características intrínsecas da técnica estudada (ex. utilização de pequenas quantidades de agente extrator, simplicidade operacional, rapidez e minimização das possibilidades de formação de emulsões, estas duas últimas características favorecidas pelo fato de não existir a necessidade de agitação mecânica), o que faz com que o procedimento proposto se apresente como uma alternativa de grande potencial para o enriquecimento de zircônio a partir de misturas com háfnio.

V - CONCLUSÕES

Em função dos resultados obtidos no decorrer deste trabalho de pesquisa, pode-se concluir que:

O comportamento de Zr e Hf frente a extração líquido-líquido por fase única mostra-se análogo ao observado nos procedimentos de extração convencional. Fatores como: acidez e natureza da solução aquosa e das soluções de separação e presença de mascarantes, não modificam significativamente o processo de separação, e, portanto, não constituem parâmetros que possam ser explorados com fins separativos.

A concentração de agente extrator (HTTA) apresenta uma grande influência no comportamento das espécies em questão. Limitando-se esta concentração, o processo mostra-se altamente dependente das constantes de extração, favorecendo a extração do elemento que forma, com o agente extrator, espécies mais estáveis. Comprovou-se que, utilizando-se quantidades subestequiométricas do agente extrator, o processo também favorece à espécie que se encontra em maior concentração. Estes dois fatores fazem com que a separação de Zr e Hf, a partir de misturas constituídas majoritariamente por Zr, seja favorecida nas condições subestequiométricas.

Quando aplicado na forma de um sistema de duas extrações consecutivas, o processo permite a obtenção de Zr espectrograficamente puro (Hf < 100 ppm), com rendimentos próximos a 50 %.

A grande tendência que estes elementos apresentam para polimerizar e o fato destas reações de polimerização serem uma função de muitas variáveis operacionais, fazem com que a determinação de suas misturas, além de

apresentar complicações derivadas da estreita semelhança de propriedades químicas, seja um problema difícil que encontra solução, apenas, quando se utilizam técnicas analíticas instrumentais modernas.

ANEXO 1

ESTUDOS DE EXTRAÇÃO COM ÓXIDO DE MESITILA

Como mencionado anteriormente, o óxido de mesitila (3-metil-4-penten-2-ona) foi utilizado com grande sucesso, segundo os autores, num procedimento de separação, através de extração líquido-líquido convencional / 78 /. Em virtude deste sucesso, conseguido com apenas um estágio de extração, se fez interessante verificar a eficiência do sistema na forma de um procedimento de extração por fase única. Para tal efeito procedeu-se, em primeiro lugar, a estabelecer a composição do sistema de trabalho, verificando-se as proporções necessárias para formar um sistema de solventes em fase única. Este estudo foi realizado recorrendo-se à técnica de titulação de fases / 95 /, que consiste em fixar volumes convenientes dos dois componentes imiscíveis (água e óxido de mesitilo) e titular até o desaparecimento da turbidez (quebra da emulsão) com o terceiro componente, o consoluto (etanol ou acetona), miscível em todas as proporções com os componentes anteriores. O volume encontrado, que corresponde ao volume necessário de consoluto para levar o sistema a um estado homogêneo, é acrescido arbitrariamente em 10 ou 20 %, para garantir a estabilidade do sistema FU nas situações em que seja necessária a adição de soluções aquosas (ácidos ou bases utilizados no ajuste de acidez).

Realizando-se esta determinação, encontraram-se as proporções em volume:

Água: 5 mL

Etanol: 5 mL

Oxido de mesitilo: 5 mL

Ensaio preliminares mostraram adequada estabilidade deste sistema FU, assim como eficiente separação de fases utilizando-se 40, 30 e 20 mL de solução de separação.

Os antecedentes bibliográficos mostram que a extração de Zr é completa, utilizando-se fases aquosas que contêm HNO_3 e NaNO_3 em concentração 4 molL^{-1} . Como não é possível fazer uma analogia entre concentração em fase aquosa (na extração convencional) e concentração em fase única (na extração FU), fez-se necessário realizar um estudo do efeito destas variáveis na extração FU de Zr.

Os autores do trabalho antes mencionado / 78 /, comentaram que a utilização de tão alta concentração salina na fase aquosa, atende à necessidade de evitar uma maior interação entre a água e o óxido de mesitilo, o que aumentaria a concentração disponível do extrator, parâmetro que parece bastante crítico. Uma das vantagens apresentadas pelo sistema de extração FU, consiste no favorecimento do processo de extração, em função da diminuição do poder solvatador da água, na presença do consoluto. Por este motivo pensou-se, inicialmente, que nas condições de extração FU não seria necessária a utilização de concentrações tão elevadas de agente salificador. Os resultados deste estudo mostram, no entanto, extrações não satisfatórias, mesmo na presença de altas concentrações de sal nas soluções FU.

Com o objetivo de melhorar a eficiência da extração, estudou-se o efeito de diversas concentrações de HNO_3 e NaNO_3 nas soluções de separação, não se conseguindo efeitos significativos.

Dado que a concentração de óxido de mesitilo é um fator crítico na extração líquido-líquido convencional, decidiu-se aumentar a sua proporção no sistema FU e, paralelamente, estudar o efeito do HNO_3 e NaNO_3 nas soluções de separação. Utilizando-se a proporção em volume 3:4:7 (para água, etanol e óxido de mesitilo), obtiveram-se extrações não superiores a 20 %.

Utilizando-se acetona como consoluto e o sistema FU nas proporções 3:3:9, obteve-se recuperação superior a 90 % de Zr, empregando-se 0,2 g de

NaNO_3 na fase única e soluções de separação 3 molL^{-1} em HNO_3 e saturadas em NaNO_3 .

Encontradas as condições de extração máxima para Zr, avaliou-se a recuperação de Hf, observando-se que, diferentemente do esperado, a sua recuperação é também próxima de 90 %. Um quadro que resume os resultados comentados acima é apresentado na tabela 24.

Tabela 24 - Extração FU de Zr e Hf com o sistema água - etanol (ou acetona) - óxido de mesitila.

Zr: 125 µg

Hf: 130 µg

Quantificação: Colorimétrica

ESPÉCIE	COMPOSIÇÃO FU	CONSOLUTO	ACIDEZ FU (molL ⁻¹ , HNO ₃)	NaNO ₃ FU (molL ⁻¹)	SOLUÇÃO DE SEPARAÇÃO	% DE EXTRAÇÃO
Zr	5:5:5	etanol	0.90	-	água	10
Zr	5:5:5	etanol	1.80	-	água	11
Zr	5:5:5	etanol	2.80	-	água	11
Zr	5:5:5	etanol	2.80	0.04	água	10
Zr	5:5:5	etanol	2.80	0.20	água	11
Zr	5:5:5	etanol	2.80	0.20	HNO ₃ 2M	14
Zr	5:5:5	etanol	2.80	0.20	HNO ₃ 3M	15
Zr	5:5:5	etanol	2.80	0.20	HNO ₃ 3M + NaNO ₃ 1M	16
Zr	3:4:7	etanol	2.80	0.20	HNO ₃ 3M + NaNO ₃ 1M	20
Zr	3:3:9	acetona	2.80	0.20	HNO ₃ 3M + NaNO ₃ sat.	95
Hf	3:3:9	acetona	2.80	0.20	HNO ₃ 3M + NaNO ₃ sat.	91

Com estes resultados pode-se confirmar que, embora o procedimento de extração FU mostre com frequência resultados comparáveis com os obtidos através do seu análogo convencional, existem casos em que a aplicação se faz inviável. Talvez devido aos efeitos provocados pela presença do consoluto ou, neste caso particular, devido às características próprias das espécies em estudo. A este respeito convém salientar, novamente, que o comportamento químico de Zr e Hf depende significativamente do seu grau de polimerização, fenômeno que é função de muitas variáveis usualmente não reportadas nos trabalhos científicos.

ANEXO 2

POLIMERIZAÇÃO DE Zr E Hf EM SOLUÇÃO. OBSERVAÇÕES EXPERIMENTAIS.

Estudos preliminares realizados para o estabelecimento de metodologias analíticas destinadas à determinação de misturas de Zr e Hf, geraram resultados anômalos, dentro do contexto analítico destas espécies, toda vez que se trata de resultados e observações nunca citadas nas muitas publicações científicas que tratam sobre este tópico.

Observou-se, em primeiro lugar, um certo efeito “**sinérgico**” na reação de complexação com alaranjado de xilenol, que faz com que o sinal espectrofotométrico correspondente a uma mistura de Zr e Hf seja significativamente maior que a somatória dos valores individuais de absorbância. Este acréscimo, que corresponde a valores que se distribuem aleatoriamente entre 10 e 15 %, pode ser claramente visualizado nos resultados apresentados na tabela 25.

Por outro lado, observou-se que soluções aquosas de Hf não desenvolvem cor com a adição de alaranjado de xilenol, quando submetidas a um tratamento térmico prévio (*secura*), enquanto que a complexação procede de maneira aparentemente normal quando em misturas com Zr (vide tabela 26).

Finalmente, um comportamento similar ao descrito anteriormente foi verificado nos estudos envolvendo extração líquido-líquido por fase única. Neste caso, soluções de Hf que não são extraídas em certas condições experimentais, passam a ser parcialmente extraídas na presença de Zr (vide tabela 27).

Tabela 25 - Efeito "sinérgico" no sinal espectrofotométrico de misturas de complexos de Zr e Hf com alaranjado de xilenol.

Al. de xilenol: 3 mL (sol. 0,05 % m/v)

Meio: HClO_4 0,3 molL⁻¹

celas: 1 cm

λ : 545 nm

CONC. Zr ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	ABSORBÂNCIA Zr	CONC. Hf ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	ABSORBÂNCIA Hf	ABSORBÂNCIA TEÓRICA	ABSORBÂNCIA EXPERIMENTAL	DIF. (%)
1.0	0.165	0.82	0.043	0.208	0.238	+14.4
1.0	0.165	0.82	0.042	0.207	0.238	+15.0
2.0	0.389	1.24	0.081	0.470	0.531	+13.0
3.5	0.753	2.47	0.186	0.939	1.033	+10.0
3.5	0.752	2.47	0.184	0.936	1.031	+10.1

Tabela 26 - Efeito do tratamento térmico na complexação de Zr e Hf com alaranjado de xilenol.

Al. de xilenol: 3 mL (sol. 0,05 %)

Celas: 1 cm

λ : 545 nm

Tratamento: Padrões, em meio HCl 2 molL⁻¹, levados até secura em banho de água antes da adição do complexante.

CONC. Zr ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	ABSORBÂNCIA Zr	CONC. Hf ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	ABSORBÂNCIA Hf	ABSORBÂNCIA MISTURA
1.0	0.330	-	-	-
1.5	0.620	-	-	-
2.5	1.190	-	-	-
-	-	0.82	NDC	-
-	-	1.24	NDC	-
-	-	2.06	NDC	-
1.0	-	2.06	-	0.645
1.5	-	1.24	-	0.809
2.5	-	0.82	-	1.290

NDC: Não desenvolve cor com a adição do complexante.

Tabela 27 - Extração FU de Zr, Hf e suas misturas

Zr: 1230 μg Hf: 1545 μg [HTTA]: 0,017 molL^{-1} Separação: HCl 2 molL^{-1}

Quantificação: EDXRF em fase aquosa

METAL	ACIDEZ FU (molL^{-1} , HCl)	% EXTRAÇÃO Zr	% EXTRAÇÃO Hf
Hf	0.69	-	não extrai
Hf	1.03	-	não extrai
Zr	0.69	46	-
Zr	1.03	48	-
Hf/Zr	0.69	47	33
Hf/Zr	1.03	51	36

Como foi reiterado em várias oportunidades, Zr e Hf são espécies metálicas que apresentam grande tendência a polimerizar, podendo dar lugar a formas poliméricas não susceptíveis a complexação. Existe farta informação bibliográfica que confirma este fenômeno, no entanto, não existem antecedentes que permitam estabelecer um padrão de comportamento, devido ao grande número de variáveis envolvidas. Os resultados antes expostos demonstram que se trata de um fenômeno complexo, que pode alterar significativamente o curso

normal de muitos procedimentos analíticos que envolvem a participação destes metais.

O efeito “sinérgico” faz supor que uma das espécies (Zr ou Hf) apresentaria uma maior tendência para polimerizar, dando origem a outras espécies que dificultam a reação de complexação com alaranjado de xilenol. A presença do congênere, de alguma forma permitiria um mecanismo de despolimerização, favorecendo as reações de complexação quando as espécies metálicas encontram-se formando parte de misturas.

O fato de Hf não complexar quando submetido a tratamento térmico, mas sim quando na presença de Zr, e ainda o fato de Hf passar a ser parcialmente extraído na presença de Zr, enquanto que mostra extração nula quando não misturado, leva à suposição de que Hf apresenta uma maior propensão a reações de polimerização, tendência esta que de alguma forma é inibida pela presença de Zr.

Resulta importante salientar que este tipo de comportamento compromete o sucesso das determinações que se valem de métodos espectrofotométricos como critério de diferenciação entre Zr e Hf. Do mesmo modo, este fenômeno pode alterar significativamente os resultados obtidos através de técnicas de extração-separação, toda vez que a otimização das condições de extração costuma ser realizada a partir de soluções padrão puras, que não necessariamente correspondem ao comportamento das respectivas misturas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 - Mukherji, A. K. "Analytical Chemistry of Zirconium and Hafnium". Pergamon Press, Oxford, 1970.
- 2 - Clark, R. J. H.; Bradley, D. C. e Thornton, P. "The Chemistry of Titanium, Zirconium and Hafnium". Pergamon Press, Oxford, 1975.
- 3 - Zirconia made in Brazil . *Meios e Métodos*, 67, 1991.
- 4 - Serbinovich, V. V.; Antonovich, V. P. e Pshetakovskaya, N. A. Determination of zirconium and hafnium in the presence of one other. *J. Anal. Chem. USSR*, 41, 1986, 867-881.
- 5 - Brookes, A. e Townshend, A. Studies on the analytical chemistry of hafnium and zirconium. *Analyst*, 95, 1970, 529 - 534.
- 6 - Silva, J. F. e Martins, J. W. Extraction of Fe, Cu, Co, Ni and Pb with thenoyltrifluoroacetone using the ternary solvent system water - ethanol - methylisobutylketone. *Talanta*, 39, 1992, 1307-1312.
- 7 - Eiras, S. P. "Extração líquido-líquido por fase única de Cr e Mn e influência de trietanolamina na extração. Sistema água - etanol - metilisobutilcetona". Campinas, UNICAMP, 1982 (Tese de Mestrado).

8 - Reis, E. L. "Extração líquido-líquido por fase única. Estudo do comportamento de Y, La, Pr, Eu e Gd no sistema água - etanol - metilisobutilcetona". Campinas, UNICAMP, 1983 (Tese de Mestrado).

9 - Peralta, Z. P. G. "Extração líquido-líquido por fase única de Ce, Nd, Sm e Dy e estudo de separação de Terras Raras da Monazita Brasileira". Campinas, UNICAMP, 1990 (Tese de Mestrado).

10 - Martins, J. W. "Extração líquido-líquido por fase única. Estudo de separação no sistema Fe-Cu-Co com tenoiltrifluoroacetona e água - acetona - cicloexano (ou benzeno)". Campinas, UNICAMP, 1974 (Tese de Doutorado).

11 - Zolotov, Y. A.; Kuz'min, N. M. Petrukhin, O. M. e Spivakov, B. Y. Liquid-liquid extraction inorganic analysis: current status and prospects. *Anal. Chim. Acta*, 180, 1986, 137-161.

12 - De, A. K.; Khopkar, S. M. e Chalmers, R. A. "Solvent extraction of metals". Van Nostrand Reinold, London, 1970.

13 - Minczewski, J.; Chwastowska, J. E. e Dybczynski, R. "Separation and preconcentration methods in inorganic trace analysis". John Wiley & Sons, New York, 1982.

14 - Morrison, G. H. e Freiser, H. "Solvent extraction in analytical chemistry". John Wiley & Sons, New York, 1957.

15 - Stary, J. "The solvent extraction of metal chelates". Pergamon Press, London, 1964.

- 16 - Zolotov Y. a. "Extraction of chelate compounds". Ann Arbor-Humphrey Science Publishers, London, 1970.
- 17 - Murata, K.; Yokoyama, Y. e Ikeda, S. Homogeneous liquid-liquid extraction method. Extraction of iron-thenoyltriflouroacetone by propilene carbonate. *Anal. Chem.*, 44, 1972, 805-810.
- 18 - Hong, G. S.; Finston, H. C.; Williams. E. T. e Kertes, A. S. Homogeneous liquid-liquid extraction of metal-thenoyltrifluoroacetone. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 41, 1979, 420-421.
- 19 - Matkovich, C. E. e Christian, G. D. Salting-out of acetone from water. Basis of a new solvent extraction system. *Anal. Chem.*, 45, 1973, 1915.
- 20 - Nagaosa, Y. Extraction-polarographic determination of cobalt and nickel as 2,2'-bipyridine complexes in acetonitrile. *Anal. Chim. Acta*, 115, 1980, 81-88.
- 21 - Nagaosa, Y. Polarographic determination of copper after salting-out extraction as thiocyanate in acetonitrile. *Mikrochimica Acta*, 1979, 495-502.
- 22 - Nagaosa, Y. Polarographic determination of indium after salting-out extraction of the bromide complex into acetonitrile. *Talanta*, 26, 1979, 987-990.
- 23 - Fujinaga, T. e Nagaosa, Y. Polarographic trace analysis of cadmium after solvent extraction using the salting-out method. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 53, 1980, 416-420.
- 24 - Hori, T e Fujinaga, T. Analytical use of solvent extraction with acetonitrile-water-chloroform and 1-propanol-water-cyclohexane mixtures. *Talanta*, 32, 1985, 735-743.

25 - Belcher, R.; Martin, R. J.; Stephen, I.; Henderson, D. E.; Kamalizad, A. e Uden, P. C. Gas chromatography of divalent transition metal chelates. *Anal. Chem.*, 45, 1973, 1197-1203.

26 - Silva, J. F. "Extração líquido-líquido por fase única. Sistema água - etanol - metilisobutilcetona no estudo de separação de Fe, Co, Ni, Cu e Pb". Campinas, UNICAMP, 1978 (Tese de Mestrado).

27 - Santos Filha, M. M. "Extração líquido-líquido por fase única. Estudo do comportamento de Fe, Co, Ni e Cu com soluções de separação de diferentes composições. Sistema água - etanol - metilisobutilcetona com tenoiltrifluoroacetona". Campinas, UNICAMP, 1987 (Tese de mestrado).

28 - Martins, J. W. e Capri Neto, A. "Influence of NaOH or TEA on the enolization of thenoiltrifluoroacetone (TTA) in single-phase extraction". Anais, International Solvent Extraction Conference, Moscou, URSS, 1988, 233-236.

29 - Milagres, G. B. "Reextração líquido-líquido convencional de Fe, Co, Ni, Cu, Zn e Pb do extrato orgânico de uma extração por fase única". Campinas, UNICAMP, 1990 (Tese de Mestrado).

30 - Cornejo, P. L. D. P. "Extração líquido-líquido por fase única. Estudo do efeito de solventes com bases diversas na extração de Fe-Cu-Co-Ni-Zn e Pb e viabilidade de precipitação/extração em fase única". Campinas, UNICAMP, 1990 (Tese de Mestrado).

31 - Dragulescu, C.; Simonescu, T. e Policec, S. Extraction of the zirconium-alizarin S complex with butanol. *Talanta*, 11, 1964, 747-755.

- 32 -Mc.Vey, W. H. "Zirconium Chemistry. The nitrate and thenoyltrifluoroacetone complexes and the hydrolytic species". Unclassified Report, USA Atomic Energy Commission, s.d.
- 33 - Connick, R. E. e Mc.Vey W. The aqueous chemistry of zirconium. *J. Am. Chem. Soc.*, 71, 1949, 3182-3191.
- 34 - Moore, F. L. Separation of zirconium from other elements by liquid-liquid extraction. *Anal. Chem.*, 28, 1956, 997-1001.
- 35 - Laslo, E. "Gravimetric analysis", part II, cap. 27, Pergamon Press, 1965.
- 36 - Barbiéri, R. S.; Rocha, J. C; Terra, V. R e Marques Netto, A. Método simplificado para determinação gravimétrica de Zr e Hf com ácidos alfa - hidróxicarboxílicos . *Eclét. quím.*, 14, 1989, 101- 106.
- 37 - Herman, A; Liebafsky, A. e Winslow, E. H. The hydroxyantraquinones as analytical reagents. The colorimetric determination of zirconium or hafnium. *J. Am. Chem. Soc.*, 60, 1938, 1776-1781.
- 38 - Flagg, J. F.; Herman, A.; Liebafsky, A. e Winslow, E. H. A spectrophotometric study of three zirconium lakes. *J. Am. Chem. Soc.*, 71, 1949, 3630-3632.
- 39 -López, N. R.; Callejón M. M. e Guiraúm, P. A. Spectrophotometric study of a ternary zirconium-fluoride-alizarin complex with application to the determination of zirconium. *Anal. Chim. Acta.* 192, 1987, 119-124.
- 40 - Culkin, F. e Riley, J. P. The determination of trace amounts of Zr, Hf, Th and Ce in silicate rocks . *Anal. Chim. Acta.*, 32, 1965, 197 - 210.

- 41 - Cheng, K. L. Determination of zirconium in high temperature alloys. *Talanta*, 2, 1959, 186-187.
- 42 - Cheng, K. L. Analytical applications of xilenol orange-II. Spectrophotometric study on the zirconium-xilenol orange complex. *Talanta*, 2, 1959, 266-269.
- 43 - Cheng, K. L. Analytical applications of xilenol orange-I. Determination of traces of zirconium. *Talanta*, 2, 1959, 61-66.
- 44 - Dedkov, Y. M.; Ermakov, A. N e Korsakova, N. V. New reagent for the photometric determination of zirconium and hafnium. *J. Anal. Chem. USSR*, 25, 1970, 1642-1646.
- 45 - Shigetomi, Y. e Kojima, T. The Spectrophotometric determination of zirconium by solvent extraction with trioctylphosphine oxide and benzophenone. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 54, 1981, 1887-1888.
- 46 - Cheng, K. L. Analytical application of xilenol orange-III. Spectrophotometric study on the hafnium-xilenol orange complex. *Talanta*, 3, 1959, 81-90.
- 47 - Challis, H. J. G. Separate and simultaneous determination of zirconium and hafnium in nickel base alloys with xilenol orange. *Analyst*, 94, 1969, 94-104.
- 48 - Kavaratskheli, Y. K.; Demim, Y. V.; Pchelkin, V. A.; Kukushkin, G. R. e Melçhakova, N. V. Determination of zirconium in the presence of hafnium by picramine E, by using first-derivative technique. *J. Anal. Chem. USSR*, 38, 1983, 1091-1094.

49 - Brykina, G. D.; Lebedeva, G. G. e Agapova, G. F. Determination of zirconium in rocks by solid-phase spectrophotometry. *J. Anal. Chem. USSR*, 45, 1990, 1322-1325.

50 - Capitán Valley, L. F; Bosque Sendra, J. M e Valencia, M. C. The zirconium-xilenol orange- fluoride system and the determination of zirconium by solid-phase spectrophotometry. *Analisis*, 17, 1989, 601-604.

51 - Shtokalo, M. I.; Kostenko, E. E. e Zhuk, I. Z. Determination of trace amounts of zirconium by derivative solid-phase spectrophotometry. *J. Anal. Chem. USSR*, 46, 1991, 786-790.

52 - Hercules, D. M. Fluorimetric determination of zirconium with quercetin. *Talanta*, 8, 1961, 485-491.

53 - Brookes, A. e Townshend, A. Studies on the analytical chemistry of hafnium and zirconium. Fluorimetric determination of hafnium in the presence of zirconium by using quercetin. *Analyst*, 95, 1970, 781-785.

54 - Kouimtzis, T. e Townshend, A. Studies on the analytical chemistry of Hf and Zr . *Analyst*, 98, 1973, 40 - 41.

55 - Pilipenko, A. T.; Kukibaev, T. U. e Volkova, A. I. Fluorescent complexes of hafnium and quercetin in sulfuric and hydrochloric acid solutions. *J. Anal. Chem. USSR*, 28, 1973, 450-454.

56 - Senin, U. G.; Asavin, A. M.; Lazutkina, L. N. e Korsakova, N.V. Determination of Zr and Hf in geological samples by x-ray microanalysis. *J. Anal. Chem. USSR.*, 44, 1989, 1348-1352.

- 57 - Hall, G. E. M.; Pelchat, J.C. e Loop, J. Determination of Zr, Nb, Hf and Ta at low levels in geological materials by ICP - MS. *J. Anal. At. Spectrom*, 5, 1990,339 - 349.
- 58 - Ishida, K.; Ninimiya, S.; Uchida, Y. e Osawa, M. Thin layer chromatographic behaviour and separation of zirconium and hafnium on silica gel in mineral acid-hydrogen peroxide media. *J. Chrom.*, 539, 1991, 169-175.
- 59 - Milonjic, S. K.; Boskovic, M. R. e Ceranic, T. S. Adsorption of uranium and zirconium from acid solutions on silica gel. *Sep. Sci. Technol.*, 27, 1992, 1643-1653.
- 60 - Street, K. e Seaborg, G. T. The ion-exchange separation of zirconium and hafnium. *J. Am. Chem. Soc.*,70, 1948, 4268-4269.
- 61 - Strelow, F. W. E. e Bothma, C. J. C. Anion exchange and a selectivity scale for elements in sulfuric acid media with a strongly basic resin . *Anal. Chem.*, 39, 1967, 595 - 599.
- 62 - Huffman, E. H. e Lilly, R. C. The anion-exchange separation of zirconium and hafnium. *J. Am. Chem. Soc.*, 71, 1949, 4147.
- 63 - Huffman, E. H. e Lilly, R. C. Anion exchange of complex ions of hafnium and zirconium in HCl-HF mixtures. *J. Am. Chem. Soc.*, 73, 1951, 2902-2905.
- 64 - Ranjan, N. e Chattopadhyay, P. Solvent and reversed-phase extraction chromatographic separation of niobium, zirconium and hafnium with aliquat 336. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 61, 1988, 4423-4426.

- 65 - Khalifa, S. M.; El-Alfy, M. S. e Zakareia, N. Z. Separation and determination of zirconium and hafnium in uranium matrix. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 125, 1988, 11-17.
- 66 - Das, N. R. e Lahiri, S. Liquid ion exchanger and their uses in the separation of zirconium, niobium, molibdenium, hafnium, tantalum and thugsten. *Solv. Extract. and Ion Exch.*, 9, 1991, 327-381.
- 67 - Karve, M. A. e Khopkar, S. M. Applications of liquid anion exchangers for the separation of zirconium and hafnium. *Anal. Sci.*, 8, 1992, 237-241.
- 68 - Vibhute, C. P. e Khopkar, S. M. Solvent extraction separation of zirconium with amberlite LA-1 from citrate solutions. *Anal. Lett.*, 16, 1983, 1037-1051.
- 69 - Vibhute, C. P. e Khopkar, S. M. Liquid-liquid extraction separation of hafnium with amberlite LA-1 from zirconium and other elements in citric acid solutions. *Anal. Chim. Acta*, 193, 1987, 387-392.
- 70 - Sundaramurthi, N. M. e Shinde, V. M. Solvent extraction of titanium, zirconium and hafnium salicilates using liquid ion exchangers. *Analyst*, 114, 1989, 201-205.
- 71 - El-Yamani, I. S.; Farah, M. Y. e Abd El-Aleim, F. A. Co-extraction and separation of zirconium and hafnium by long-chain amines from sulfate media. *Talanta*, 25, 1978, 523-525.
- 72 - El-Yamani, I. S.; Farah, M. Y. e Abd El-Aleim, F. A. Studies on extraction of zirconium by quaternary ammonium halides from hydrochloric acid media and its separation from hafnium. *Talanta*, 25, 1978, 714-716.

- 73 - Deorkar, N. V. e Khopkar, S. M. Liquid-liquid extraction of zirconium from hafnium and other elements with dicyclohexyl-18-crown-6. *Anal. Chim. Acta*, 245, 1991, 27-33.
- 74 - Chaudry, M. A. e Ahmed, B. Transport study of hafnium and zirconium ions. Mutual separation by using tri-n-butylphosphate-xylene-based supported liquid membranes. *Sep. Sci. Technol.*, 27 (2), 1992, 199-212.
- 75 - Larsen, E. M. e Terry, G. Extraction of zirconium and hafnium with various β -diketones. *J. Am. Chem. Soc.*, 75, 1953, 1560-1562.
- 76 - Huffman, E. H.; Iddings, G. M.; Osborne, R. N. e Shalimov, G. V. Extraction of zirconium and hafnium with various fluorinated β -diketones. *J. Am. Chem. Soc.*, 77, 1953, 881-883.
- 77 - Huffman, E. H e Beaufait, L. J. The fractional separation of Zr and Hf by extration with HTTA. *J. Am. Chem. Soc.*, 71, 1949, 3179-3182.
- 78 - Kalyanaraman, S. e Khopkar, S. M. Solvent extraction of hafnium with 4-methyl-3-pentene-2-one. *Talanta*, 25, 1978, 395-397.
- 79 - Chakraborty, D. e Arabinda, K. D. Indirect determination of Zr in microgranite samples by AAS . *Analyst*, 114, 1989, 809-811.
- 80 - Yagodin, G. A.; Chekmarev, A. M. e Vladimirova, L. M. A spectrophotometric study of sulphate solutions of zirconium and hafnium. *Russ. J. Inorg. Chem.*, 11, 1966, 167-171.

- 81 - Ellis, A. T.; Leyden, D. E.; Wegscheider, W.; Jablonski, B. B. e Bodnar, W. B. Preconcentration methods for the determination of trace elements in water by X-ray fluorescence spectrometry I. *Anal. Chim. Acta*, 142, 1982, 73-87.
- 82 - Ellis, A. T.; Leyden, D. E.; Wegscheider, W.; Jablonski, B. B. e Bodnar, W. B. Preconcentration methods for the determination of trace elements in water by X-ray fluorescence spectrometry II. *Anal. Chim. Acta*, 142, 1982, 89-100.
- 83 - Seregina, I. F.; Tsizin, G. T.; Shil'nikov, A. M.; Formanovski, A. A. a Zolotov, Y. A. Sorption-X-ray fluorescence determination of metals in water. *J. Anal. Chem. USSR*, 48, 1993, 122-128.
- 84 - Masi, A. N. e Olsina, R. A. Preconcentration and determination of Ce, La and Pr by X-ray fluorescence analysis, using amberlite XAD resins loaded with 8-quinolinol and 2-(2-(5-chloropyridylazo)-5-dimethylamino)-phenol. *Talanta*, 40, 1993, 931-934.
- 85 - Oi-Wah, L. e Sing-Yiu, H. Simultaneous determination of traces of iron, cobalt, nickel, copper, mercury and lead in water by energy dispersive X-ray fluorescence spectrometry after preconcentration as their piperazino-1,4-bis(dithiocarbamate) complexes. *Anal. Chim. Acta*, 280, 1993, 269-277.
- 86 - Bhagavathy, V.; Reddy, L. P.; Prasada, R. e Damodaram, A. D. Energy dispersive X-ray fluorescence determination of lanthanides after preconcentration on 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol modified naphthalene. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 49, 1991, 35-40.
- 87 - Petit, D. M^a. D.; Sevilla, E. M^a. T.; Pinilla, M. J. M^a e Hernandez, H. L. Preparación y evaluación de la utilidad analítica de una resina quelante de naranja de xilenol. *Anal. Quím. Real Soc. Española*, 87, 1991, 95-99.

- 88 - Kujira, O.; Yamada, K.; Kohri, M. e Okochi, H. Simultaneous determination of traces of impurities in high-purity molybdenum and molybdenum trioxide by coprecipitation and inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. *Fresenius J. Anal. Chem.* 339, 1991, 133-136.
- 89 - Feldman, C. Direct spectrochemical analysis of solutions. *Anal. Chem.*, 21, 1949, 1041-1045.
- 90 - Bellato, C. R.; Rohweder, J. J. R.; Raimundo Jr., I. M. e Pasquini, C. Automation of a plane grating spectrograph. Submetido para publicação, 1995.
- 91 - Bellato, C. R.; Pasquini, C.; Rohweder, J. J. R. e Raimundo Jr., I. M. Aplicação da análise em fluxo monossegmentado em espectrografia. SBQ, 1995.
- 92 - Gorsuch, T. "The destruction of organic matter". Pergamon Press, Oxford, 1970.
- 93 - Ruzicka, J. e Stary, J. A new principle of activation analysis separations-I. *Talanta*, 10, 1963, 287-293.
- 94 - Eiras, S. P. "Determinação catalítica de molibdênio em plantas, usando análise em fluxo contínuo monossegmentado com detecção espectrofotométrica". Campinas, UNICAMP, 1991 (Tese de Doutorado).
- 95 -Siggia, S. e Hanna, J. G. Analysis of three components system containing two mutually inmiscible components. *Anal. Chem.* 21, 1949, 1086-1089.