

BC

Oscar Bergström Lourenço

CONTRIBUIÇÃO À QUÍMICA DO ZIRCÔNIO

ESTUDOS SOBRE O

CLORÊTO DE ZIRCONILO

Tese de concurso à cadeira de
"Complementos de Química Inorgânica"
da Escola Politécnica da Universidade
de São Paulo.

São Paulo
1955



FT 123

FT-69

I N D I C E

| | |
|--------------------|---|
| PREFACIO | 1 |
|--------------------|---|

CAPÍTULO I

I N T R O D U Ç Ã O

| | |
|---|----|
| 1 - O zircônio. Resumo histórico | 5 |
| 2 - Minerais de zircônio | 7 |
| 3 - Minérios de zircônio | 9 |
| 4 - Minérios brasileiros | 10 |
| 5 - Reações gerais do zircônio | 12 |
| 6 - Obtenção do metal | 17 |
| 7 - Propriedades e principais empregos do metal e compostos | 20 |

CAPÍTULO II

O CLORETO DE ZIRCONILO E SUA PREPARAÇÃO

| | |
|--|----|
| 1 - Formação e propriedades | 22 |
| 2 - Hidratos do cloreto de zirconilo | 24 |
| 3 - Preparação do cloreto de zirconilo - Técnica utilizada | 27 |

CAPÍTULO III

OBTENÇÃO DE COMPOSTOS DE ZIRCÔNIO ISENTOS DE HÁFNIO

| | |
|--|----|
| 1 - Separação do háfnio | 32 |
| Cristalização fracionada | 34 |
| Precipitação fracionada | 36 |
| Partilha entre solventes | 36 |
| Diálise | 37 |
| Adsorção | 37 |
| Troca iônica | 37 |
| 2 - Dosagem do háfnio | 38 |
| 3 - Processo utilizado na obtenção de compostos de zircônio com teor reduzido de háfnio | 39 |
| 4 - Dosagem espectrográfica do háfnio nas frações de separação e nos cloretos preparados | 44 |

CAPÍTULO IV

TENSÃO DE VAPOR D'ÁGUA DOS SISTEMAS DE HIDRATOS DO CLORETO DE ZIRCONILO

| | |
|--|----|
| 1 - Sistemas de hidratos em presença de vapor d'água | 52 |
| 2 - Determinação das pressões de vapor d'água sob as quais hidratos de cloreto de zirconilo permanecem com a composição invariável | 53 |
| 3 - Resultados obtidos na determinação das pressões de vapor | 55 |

CAPÍTULO V

TERMODECOMPOSIÇÃO DO CLORETO DE ZIRCONILO

| | |
|--|----|
| 1 - Influência do calor | 62 |
| 2 - Perda de peso a diversas temperaturas | 63 |
| 3 - Perda contínua de peso durante o aquecimento progressivo do cloreto de zirconilo octohidrato | 68 |
| 4 - Análise termodiferencial do cloreto de zirconilo octohidrato | 71 |
| 5 - Resultados obtidos na análise termodiferencial | 73 |
| | |
| CONCLUSÕES | 79 |
| REFERÊNCIAS | 81 |

P R E F Á C I O

O zircônio é um elemento de sistemática ainda insuficientemente conhecida, apesar de descoberto há 166 anos e de ser relativamente abundante na crosta terrestre.

Muitos dados se têm acumulado sobre a preparação, a análise e o comportamento dos compostos de zircônio. É forçoso admitir, porém, que a complexidade e as peculiaridades desse comportamento, em parte já esclarecidas, graças aos progressos teóricos e práticos destas últimas décadas, são as principais dificuldades que se têm oposto à fixação de uma sistemática geral desse elemento.

Na história do zircônio podem ser assinalados, pelo menos, três grandes marcos, que definem rumos novos em seu estudo. Em 1923, mais de um século, portanto, após a sua descoberta por Klaproth, a descoberta do háfnio, um verdadeiro irmão gêmeo do zircônio, tal a semelhança de propriedades químicas de ambos, demonstrou que toda a química do zircônio, conhecida até então, referia-se, mais exatamente, a uma mistura de zircônio + háfnio, em que este último elemento participava em proporção variável, segundo o minério utilizado nas preparações.

Os resultados erráticos obtidos até então nas determinações da massa atômica do zircônio, ficaram em parte explicados. Essa descoberta, felizmente, não chegou a invalidar completamente os resultados dos trabalhos feitos sobre a mistura, e atribuídos só ao zircônio. A semelhança de comportamento químico dos dois elementos é tal que, ainda hoje, as dificuldades de separação levam os químicos a realizar estudos sobre a mistura e admitir seus resultados como sendo do zircônio puro, fazendo apenas as correções de massa atômica devidas à presença do háfnio. Os poucos estudos referentes aos compostos do háfnio têm demonstrado que, realmente, as reações deste elemento são paralelas e quase idênticas às do zircônio.

Outro marco interessante, assinalado em 1944, deve-se à preparação do zircônio metálico, de pureza bastante elevada (embora ainda contaminado de háfnio), suficiente para fins técnicos. Tentativas diversas já haviam sido feitas, por vários químicos, começando por Berzelius, para a obtenção do metal, afim de conhecer suas propriedades. O que obtinham, porém, vinha sempre impurificado com elementos utilizados na redução, ou com produtos formados na reação.

A verificação das propriedades altamente interessantes desse metal abriu novo campo na tecnologia e incentivou o aperfeiçoamento da técnica de sua obtenção.

O terceiro marco, ainda mais recente, pois data de 1947, fez nascer um interesse desmesurado nos estudos desse elemento, e na procura de métodos que possam ser aplicados economicamente na obtenção de zircônio isento de háfnio. Possuindo alta refratáriedade ao calor, boa resistência à corrosão, e uma seção de choque altamente favorável à passagem dos neutrons térmicos, o zircônio mostrou-se insubstituível na construção da pilha atômica, com que se intenta utilizar a energia nuclear. Mas a influência perturbadora do háfnio nesta aplicação, que possui por sua vez uma seção de choque muito elevada, cerca de quinhentas vezes maior, mostrou a necessidade de conhecimento mais amplo e mais profundo das propriedades físicas e químicas de ambos, e de melhores e mais econômicos processos de sua separação. Em consequência, pesquisas básicas muito numerosas foram empreendidas no estrangeiro, muitas das quais, embora concluídas, ainda se acham sob custódia, consideradas, como são, de importância estratégica.

O Brasil é um país privilegiado com referência ao zircônio. Encontram-se em seu solo as maiores concentrações de minérios zirconíferos do mundo. As jazidas conhecidas da região de Poços de Caldas são estimadas em quase dois milhões de toneladas de minério do mais alto teor, correspondendo a quase um milhão de toneladas de zircônio metálico.

A presença, nesse minério, de teores variáveis de urânio, em média 0,4%, mas podendo atingir em alguns casos até 2%, e a baixa porcentagem de háfnio são outros fatores que tornam interessante o minério brasileiro, do ponto

de vista de sua aplicação no aproveitamento da energia nuclear.

Ao ressaltar este fato, queremos significar que qualquer estudo, que se empreenda no Brasil, no sentido de contribuir para um melhor conhecimento da química do zircônio, não é apenas justificável, mas necessário, pois conduzirá a utilização mais proveitosa de riquezas que jazem no solo brasileiro, até agora, pouco e mal exploradas.

Encaradas pelo aspecto científico, pesquisas que se realizem sobre o zircônio auxiliam a esclarecer muitos pontos ainda obscuros de sua sistemática, contribuindo para conhecimento mais geral e mais profundo de tão promissor elemento.

A contribuição desta tese, neste campo, é diminuta, quando se considere o vasto panorama que se desdobra diante do químico, e as longas estradas ainda a percorrer. Contudo, parece-nos oportuna, e condiz com a finalidade da Cadeira em concurso, que se relaciona justamente com os estudos de química preparativa e a sistemática dos elementos classificados na química inorgânica.

O principal objetivo desta tese consiste no estudo da preparação do clorêto de zirconilo puro e de hidratação definida, e na verificação das condições de existência dos varios hidratos desse composto, mencionados na literatura.

Por causas diversas, algumas das quais insuperáveis nas condições em que realizámos este trabalho, não foi possível examinar o assunto mais profundamente, em alguns pontos. Os resultados obtidos, porém, autorizam a duvidar de algumas informações encontradas em literatura antiga e recente, relativamente a alguns hidratos do clorêto de zirconilo e à decomposição térmica do octohidrato.

O clorêto de zirconilo utilizado neste estudo foi preparado a partir dos minérios brasileiros. As análises desses minérios, aqui apresentadas, parecem-nos de utilidade, uma vez que pouco encontrámos na literatura consultada, sobre dados analíticos de nossos minérios. Nelas vão incluídos os teores de háfnio.

Para reduzir as incertezas dos resultados das dosagens de háfnio e poder efetuar a sua avaliação espectrográfica, tivemos necessidade de obter um composto de zircônio livre de háfnio, para referência. Isto exigiu o estudo dos diversos processos de separação daquele elemento e a adoção de um deles, para atingir o fim desejado. O processo que utilizamos é também apresentado, com os resultados conseguidos.

No desenvolvimento da parte experimental desta tese pudemos contar com o apoio irrestrito da Direção da Escola Politécnica e do Instituto de Pesquisas Tecnológicas, na pessoa do Prof. Dr. F. J. Maffei, o mestre operoso e ilustre que utiliza com perícia inexcelável a mais eficaz das armas pedagógicas - o exemplo de uma atividade incançável - e que silenciosamente, mas persistentemente, tem prestado os maiores serviços ao desenvolvimento da Química no Brasil, por todos os meios e modos, em especial pelo apoio e incentivo que costuma oferecer aos que se dedicam a esta Ciência.

Graças aos recursos que tivemos à nossa disposição é que foi possível a realização deste trabalho, em tempo relativamente curto. Ao Prof. Dr. Maffei consignamos aqui a nossa mais expressiva gratidão.

São Paulo, agosto de 1955.

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

1 - O zircônio. Resumo histórico

A descoberta do zircônio se deve a M.H.KLAPROTH, em 1779. Analisando o "zircão", mineral proveniente do Ceylão, obteve Klaproth 68% de um óxido que diferia essencialmente de outros óxidos conhecidos, ao qual denominou "terra zirconia". KLAPROTH verificou mais tarde a presença de óxido idêntico no "jacinto" da França, estabelecendo a identidade deste mineral com o "zircão" e com a "zirconita", ou silicato de zircônio $ZrSiO_4$ (33).

Os resultados obtidos por KLAPROTH foram posteriormente confirmados por GUYTON DE MORVEAU (1797), VAUQUELIN (1797) e BERZELIUS (1825) (37). Este último julgara inicialmente ser o zircônio um elemento trivalente, pela semelhança de seu óxido com a alumina, atribuindo-lhe a fórmula Zr_2O_3 (31). Em 1826 determinou o equivalente e a massa atômica do zircônio, encontrando o valor 89,46, pela relação $Zr(SO_4)_2 \cdot ZrO_2$ (47). Isolou também o metal, provavelmente bastante impurificado. A tetravalência do zircônio foi mais tarde confirmada por DEVILLE e TROOST (1857) por meio da densidade de vapor do $ZrCl_4$, e por ROSE (1859), pela verificação do isomorfismo dos dióxidos de titânio, de silício e de zircônio (31).

Vários químicos se dedicaram a estudos do zircônio e de seus compostos, sentindo-se através dos resultados, então publicados, as dificuldades inerentes ao comportamento físico e químico dos compostos deste elemento. Os minerais que contêm zircônio são em geral complexos, isto é, possuem

em sua constituição numerosos outros elementos, tais como estanho, chumbo, bismuto, alumínio, titânio, cálcio, háfnio, cobalto, lítio, sódio, potássio, nióbio, tântalo e metais da série dos lantanídeos (33). Os óxidos obtidos se apresentavam, por isso, sempre contaminados com alguns desses elementos, o que de certo modo tornava difícil a interpretação das análises.

Este fato levou vários químicos a falsas interpretações, chegando alguns a mencionar as misturas obtidas como se fossem originárias de novos elementos. BREITHAUPT referiu-se a um novo elemento, o ostrânio, obtido do mineral "ostranita" (33). SVANBERG mencionou o nório, proveniente de uma terra, a "nória", extraída do "zircao" e da "eudialita" (33); SORDY, em 1869, já se havia referido à "jargônia", como uma nova terra, proveniente do "zircao" do Ceilão e CHURCH observara no espectrôscópio a presença de certas raías que atribuiu ao elemento a que denominou "nigro" (33) (37). HOFFMANN e PRANDTL afirmaram que a metade do zircônio obtido a partir da "euxenita" era realmente constituído de uma nova terra, a "euxenia", que por sua vez deveria provir de novo elemento de massa atômica superior à do zircônio, o euxênio. Outros elementos foram ainda sugeridos, como o niponio e o oceânio (37). Todos esses supostos elementos, no entanto, não tiveram confirmação.

URBAIN, em 1911, anunciou a descoberta de um novo elemento, o célsio, que se concentrava em resíduos de fracionamento do lutécio e itérbio (33). Observações posteriores não confirmaram o novo elemento anunciado por URBAIN. Em 1922, DAUVILLIER verificou no espectro de raios X dos resíduos de fracionamento feito por URBAIN, a presença de raías novas, que deveriam corresponder ao elemento 72, e ao qual URBAIN aplicou o mesmo nome célsio (33). Esses dois químicos não conseguiram, porém, obter o célsio em quantidades suficientes e bastante purificado para estabelecer inequivocamente as suas propriedades. O célsio correspondia, de fato, ao háfnio, descoberto e isolado um ano depois por HEVESY e COSTER (21).

São dignos de menção, no estudo do comportamento do zircônio e de seus compostos, os trabalhos de MARIGNAC, sobre fluozirconatos (1860), WEDEKIND (1903-1908), VENABLE

(1891-1923) (37) (47), e CHAUVENET (1911-1918) (8), (9), (37).

A preparação do metal, antes tentada por BERZELIUS, foi objeto de estudos por parte de TROOST (1865), pela redução do tetracloreto com magnésio ou sódio, e por eletrólise; por WEDEKIND (1913) pela redução com cálcio; LELY e HAMBURGER (1914), VAN ARKEL, DE BOER e FAST (1925), baseada na redução do tetraiodeto, conseguindo estes autores o metal dúctil (34), (37); KROLL (1946) que colocou em base industrial a preparação do metal pela redução do tetracloreto com magnésio (27), (34).

Após a descoberta do háfnio e a verificação da enorme similaridade de comportamento deste com o zircônio, muitos estudos se fizeram visando estabelecer métodos de separação destes dois metais e purificação dos respectivos compostos. HEVESY e COSTER (1926) estudaram vários métodos de separação e determinaram, com HOENIGSCHMIDT, as massas atômicas exatas desses dois elementos (21).

Os estudos sobre o zircônio têm-se encaminhado no sentido de verificar e melhor conhecer o comportamento físico químico e químico deste elemento, à luz da estrutura atômica.

Em 1947, a retificação das medidas da seção de choque nuclear do zircônio situou este elemento entre os mais favoráveis à passagem dos neutrons térmicos. Esta propriedade, aliada à sua elevada temperatura de fusão e às excelentes características mecânicas, indicam o zircônio como um material inestimável na construção de reatores atômicos (26). Como consequência, as pesquisas sobre este elemento receberam ultimamente grande incremento.

2 - Minerais de zircônio

O zircônio, elemento bastante difundido na crosta terrestre, apresenta-se principalmente na forma de silicatos e óxido. Embora não se situe entre os dez elementos mais abundantes da natureza, que por si sós perfazem 99,17%

em peso, dos elementos da crosta, ele se coloca no 20º lugar, com uma abundância estimada em 0,022% (14). Entre os metais, ocupa o 12º lugar em abundância, o que indica existir em maior quantidade do que muitos metais usuais e conhecidos desde a antiguidade, como o cobre, o estanho, a prata.

Partencendo ao grupo do titânio e apresentando muitas propriedades químicas semelhantes às deste elemento, seria natural admitir similaridade entre os minerais do titânio e do zircônio. A diferença acentuada dos raios iônicos desses dois elementos, 0,87 para Zr^{+4} e 0,64 para o Ti^{+4} estabelece diferenças nos respectivos índices de coordenação dos cristais, relativos ao oxigênio, o que conduz, naturalmente, a compostos de tipo cristalino diferentes.

O zircônio se encontra nos minerais exclusivamente na forma de íon Zr^{+4} , e forma o ortossilicato simples, $ZrSiO_4$. O índice de coordenação oito, um tanto inadequado no ortossilicato, a zirconita, acarreta certa fragilidade da estrutura dos cristais deste composto, o que pode conduzir à formação de silicatos de menor densidade, aos quais RANKAMA designa por zirconóides (39).

Os principais minerais do zircônio são a zirconita, ortossilicato, $ZrSiO_4$, contendo teoricamente 49,77% de zircônio, ou 67,14% de ZrO_2 , e a baddeleyita, dióxido de zircônio, ZrO_2 , que contém teoricamente 74,4% de zircônio.

Tal como o titânio, o zircônio forma, porém, em rochas alcalinas, em especial nos pegmatitos, diversos tipos de silicatos complexos.

Alguns desses minerais vão adiante relacionados, na ordem decrescente de seu conteúdo em ZrO_2 .

Guarinita, metasilicato de zircônio, contendo cálcio ou sódio, com cerca de 40% de ZrO_2 ; lavenita, silicato de manganês, cálcio e zircônio, e catapleita, metasilicato de cálcio, sódio e zircônio, contendo água, ambos com cerca de 30% de ZrO_2 ; rosenbuschita, silicato de sódio, cálcio e zircônio, e woehlerita, silicato e niobato de sódio, cálcio e zircônio, ambos com cerca de 20% de ZrO_2 ;

elpidita, metasilicato hidratado de sódio e zircônio, com 15% de ZrO_2 e eudialita, metasilicato de sódio, cálcio, ferro, zircônio, contendo às vezes cloro, com apenas 9% de ZrO_2 (10).

Entre os minerais que não contêm silício em sua composição podem ser citados, além da baddeleyita: zirkelita, titanato-zirconato de cálcio e ferro, contendo também tório, ítrio e urânio, com cerca de 52% de ZrO_2 e oliveiraita, titanato de zircônio, com 65% de ZrO_2 (10).

Todos esses minerais encerram também háfnio, com panheiro constante do zircônio, em uma proporção que pode atingir conforme o caso, de 0,4 a 20% de HfO_2 em relação ao teor de ZrO_2 .

Os minerais de zircônio são, em geral, incolores ou de cor amarela ou parda, e, em alguns casos, cinzenta ou negra. Formam aglomerações de microcristais compactas ou de textura terrosa. A baddeleyita é encontrada também na forma botrioidal constituindo seixos rolados de cor cinza ou negra.

Em certos veios de pegmatito encontram-se cristais transparentes de zirconita, de porte regular que, talha dos convenientemente, são utilizados em joalheria. Graças ao índice de refração elevado, produzem pedras de brilho comparável ao do diamante lapidado. Esses cristais, quando de cor alaranjada ou avermelhada, recebem o nome de jacinto. Ocorrem principalmente no Ceilão, em Madagascar e na França (37).

3 - Minérios de zircônio

A zirconita e a baddeleyita são os minerais mais importantes do zirconio. Podem formar depósitos de grandes dimensões, sendo explorados como minérios. Os mais importantes produtores de minérios de zircônio são a Austrália, a Índia e o Brasil. Recentemente, os Estados Unidos, os maiores consumidores de zircônio, têm explorado também grandes quantidades de minério, partindo de certas areias da costa,

no estado da Florida; dessa origem conseguem uma produção comparável à Australiana. Segundo MILLER (34), a produção desses dois países, em 1950, foi avaliada em 22 mil e 17 mil toneladas, respectivamente. O minério de zircônio é ainda explorado comercialmente em outras regiões como Madagascar, Maláia, Egito e África Ocidental Francesa.

4 - Minérios brasileiros

Os grandes depósitos brasileiros de minério de zircônio estão situados no planalto de Poços de Caldas, em extensa área, que abrange os Estados de Minas Gerais e São Paulo.

Os minérios dessa região são constituídos essencialmente de zirconita e baddeleyita, tendo sido este último mineral ali descoberto por Eugenio Hussak, em 1899, ao mesmo tempo que Fletcher descobria mineral idêntico no Ceilão (45).

Diversas denominações têm sido dadas aos minérios procedentes dessa região, tais como caldasita, composto de zirconita e baddeleyita; brasilita, descrita como sinônimo de baddeleyita, e, zircita, uma designação comercial para o tipo de minério em favas.

Os minérios de zircônio costumam ser classificados pela aparência, em quatro tipos, a saber:

- a) - o de favas,
- b) - o compacto, de brilho submetálico,
- c) - o friável, geralmente cinzento claro, de baixo teor, e
- d) - o misto, constituído de óxido e silicato.

O tipo de favas é encontrado no leito dos córregos em depressões e, às vezes, em camadas, nas encostas de vales. É de cor cinza ou negra, em forma de seixo rolado. É o mais rico, com teores que podem atingir 95% de ZrO_2 . O compacto de brilho submetálico na fratura, com riscas de óxido de ferro, apresenta um teor ao redor de 90% de ZrO_2 .

O terceiro tipo, o friável, é o mais comum em todo o planalto, de cor variável de cinza claro ao pardo, de aspecto terroso, e o quarto tipo, o misto, que constitui a maior parte dos afloramentos, é compacto e bastante denso, (45).

TABELA I

Análise dos minérios utilizados na preparação de clorêto de zirconilo

| | A M O S T R A S | | | |
|---|-----------------|------|------|------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 |
| | % | % | % | % |
| Pêrda a 900°C | 3,1 | 2,4 | 3,3 | 2,3 |
| Dióxido de silício, SiO ₂ | 6,60 | 16,7 | 23,7 | 11,6 |
| Óxido de alumínio, Al ₂ O ₃ | 0,68 | 0,64 | 1,2 | 0,82 |
| Óxidos de ferro, em Fe ₂ O ₃ | 5,1 | 2,9 | 4,6 | 5,2 |
| Dióxido de titânio, TiO ₂ | 0,64 | 7,2 | 1,6 | 0,91 |
| Óxidos de manganês, em MnO | 0,18 | 0,34 | 0,18 | 0,06 |
| Pentóxido de fósforo, P ₂ O ₅ | 0,44 | 0,76 | 0,39 | 0,44 |
| Óxidos de urânio, em U ₃ O ₈ | 0,73 | 1,45 | 0,33 | 0,70 |
| Dióxidos de zircônio e de háfnio (ZrO ₂ + HfO ₂) | 82,6 | 68,3 | 65,0 | 77,8 |
| Dióxido de háfnio, HfO ₂ | 0,5 | 0,3 | 0,5 | 0,3 |

As reservas foram estimadas por TEIXEIRA (45) em 1.790.000 toneladas, constituindo as maiores concentrações de minério de zircônio conhecidas de todo o mundo. Com o interesse despertado pela existência de urânio no minério de Poços de Caldas, os trabalhos de prospecção foram retomados, há cerca de dois anos, por iniciativa do Conselho Nacional de Pesquisas.

Nas Figuras 1, 2, 3 e 4 vêm-se fotografias de minérios típicos do planalto de Poços de Caldas, dos quais nos utilizamos para a preparação de cloreto de zircônio. As análises de amostras médias de pequenos lotes de cerca de 10 kg de cada um deles apresentaram os resultados indicados na Tabela I.

Os resultados das análises indicam que os quatro minérios são constituídos essencialmente de zircônita e baddeleyita, prevalecendo a zircônita nos minérios nºs 2 e 3, dos tipos misto e compacto respectivamente, e a baddeleyita nos minérios nºs 1 e 4, dos tipos friável e de favas, respectivamente.

O minério nº 2 é originário de uma massa avaliada em cerca de 10 toneladas, designada por "grande bloco". Caracteriza-se pelo seu apreciável teor de urânio. Os minérios nºs 1 e 3 correspondem a tipos comuns de exportação. O minério nº 4, correspondente ao tipo de favas, contendo favas cinzentas e negras.

5 - Reações gerais do zircônio

O zircônio apresenta o comportamento químico complexo peculiar dos elementos da série de transição. Considerado até o início deste século como elemento raro (31), e não se antevendo para estas aplicações práticas imediatas, os estudos feitos sobre o zircônio, até há pouco tempo, não foram bastante extensos e profundos para permitir uma sistematização satisfatória.

Só recentemente, com o interesse despertado pe-

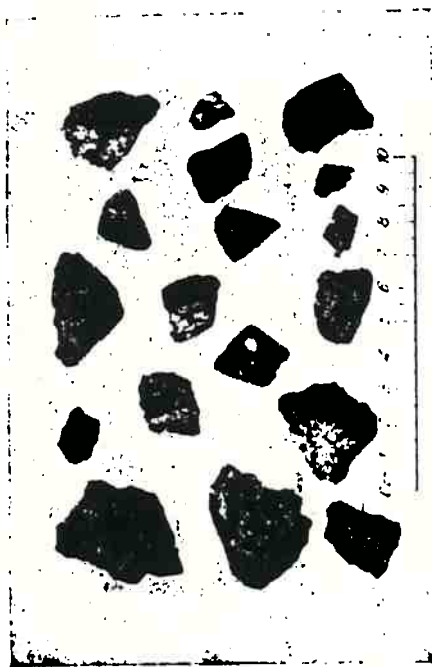


Fig. 1 — Minério n.º 1, do tipo misto.



Fig. 2 — Minério n.º 2, do tipo compacto.



Fig. 3 — Minério n.º 3, do tipo friável.



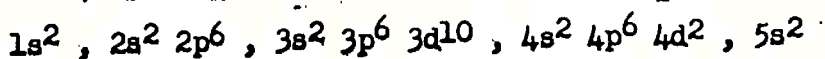
Fig. 4 — Minério n.º 4, do tipo de favas.

las características químicas e físicas do metal, que acenam com uma frutuosa utilização no aproveitamento da energia nuclear, é que se têm promovido estudos fundamentais em maior escala; os resultados desses estudos fornecerão informações necessárias para a elaboração de uma perfeita sistemática da química do zircônio.

Há numerosos compostos descritos na literatura, cuja composição se desvia dos conceitos básicos da estequiometria, ou não se ajusta aos princípios correntes da química estrutural. É o caso exemplificado por BLUMENTHAL (6) dos ferrocianetos e ferricianetos, descritos por VENABLE e MOEHL MANN, com as composições moleculares: $9 \text{ ZrO}(\text{OH})_2 \cdot 2(\text{ZrO})_2 \cdot \text{Fe}(\text{CN})_6$ e $21 \text{ ZrO}(\text{OH})_2 \cdot 2(\text{ZrO})_3 \cdot \text{Fe}(\text{CN})_6$; a variedade de clorêtos e sulfatos constantes na literatura, pouco consistentes com a formulação normal destes tipos de compostos, é outro exemplo citado por aquele autor.

Embora ainda haja dúvidas e contradições sobre a existência de certas espécies, como por exemplo a do íon Zr^{+4} em solução, os resultados experimentais e os dados da estrutura atômica permitem formular os esquemas gerais de reações e os tipos de ligações presentes nos compostos conhecidos:

O zircônio faz parte do subgrupo IVa da classificação periódica e tem o número atômico 40. O valor de sua massa atômica, 91,22 (49), foi determinado por HOENIG-SCHMIDT (21). Tal como os seus companheiros do subgrupo IVa, titânio e háfnio, o zircônio é um elemento de transição, caracterizado por possuir na penúltima camada mais de 8 e menos de 18 elétrons, ou seja, ter um orbital incompleto na penúltima camada. A estrutura eletrônica das duas últimas camadas $n-1$ e n , dos elementos deste subgrupo é representada de modo geral por: $(n-1)s^2$, $(n-1)p^6$, $(n-1)d^2$, ns^2 . Assim a estrutura eletrônica completa do zircônio será:



Os elementos de transição se distinguem dos elementos representativos pelo fato de poderem utilizar os elétrons que excedem de 8, da penúltima camada, em ligações ele

trovalentes e covalentes; os elétrons não utilizados, permanecem, porém, na penúltima camada. Daí a possibilidade de a valência variar desde 2 até 4, nos elementos do subgrupo IVa. A estabilidade dos compostos, no entanto, é menor para as valências mais baixas. (42). É o que ocorre com o zircônio, do qual se conhecem compostos bivalentes, como $ZrCl_2$, $ZrBr_2$ e ZrO , e trivalentes como $ZrCl_3$, $ZrBr_3$ e Zr_2O_3 , cuja estabilidade é reconhecidamente precária (37).

Os elétrons de valência do zircônio estão muito mais próximos do núcleo do que os de seus predecessores no respectivo período. Em consequência, a remoção dos elétrons de valência só é possível com a aplicação de potenciais mais elevados naquele do que nestes. É o que se pode observar no seguinte quadro, pela comparação dos respectivos valores dos raios atômicos e dos potenciais de ionização (6), (35):

| Nº | Elemento | Raio atômico Å | Potencial de ionização, eV | | | |
|----|----------|-------------------|----------------------------|-------|-------|------|
| | | | I | II | III | IV |
| 37 | Rb | 2,16 | 4,176 | - | - | - |
| 38 | Sr | 1,914 | 5,692 | 10,98 | - | - |
| 39 | Y | 1,616 | 6,6 | 12,3 | 20,4 | - |
| 40 | Zr | 1,454 | 6,95 | 13,97 | 24,00 | 33,4 |

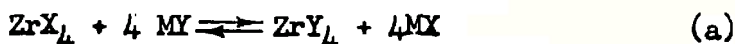
Este fato talvez explique a inexistência de ions Zr^{+4} em solução, apesar de resultados de deposição eletrolítica do metal anunciada por BRADT e LINFORD (7), que no entanto não pode ser reproduzida por HOLT (23).

A experiência mostra que o zircônio forma ligações covalentes simples, duplas e triplas bastante estáveis. Em moléculas diatômicas não pode satisfazer simultaneamente todas as quatro valências, por razões estereoquímicas (6).

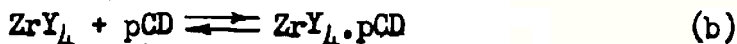
A afinidade do zircônio pelos elementos mais eletronegativos, a temperaturas ordinárias, é a indicada pela ordem da eletronegatividade: Flúor, Oxigênio, Cloro, Bromo, Iodo, em cujas combinações prevalece a ligação covalente. A combinação com o oxigênio é particularmente interessante, pela formação do grupo zirconilo, $Zr=O$, muito estável, que tende a manter-se inalterado nas reações químicas dos sistemas de zircônio (6), (9).

Com base nos dados obtidos experimentalmente e na estrutura eletrônica, podem ser formulados os seguintes esquemas gerais para as reações do zircônio, não considerando os raros casos em que este elemento apresenta valências inferiores a quatro:

Reações de valência normal:



Reações de valência coordenada:



Nessas equações, X e Y representam elementos ou grupos monovalentes, ou o seu equivalente em elementos ou grupos plurivalentes. CD representa uma molécula que possua elétrons não compartilhados, e p é um número inteiro inferior a 8 e raramente superior a 4. Quando, em presença de CD, Y se comporta como ânion, p pode tomar valor superior a 4 (6).

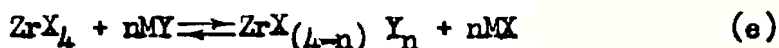
O equilíbrio dessas reações é assim representado pela lei das massas:

$$\frac{|ZrY_4| |MX|^4}{|ZrX_4| |MY|^4} = K_1 \quad (c)$$

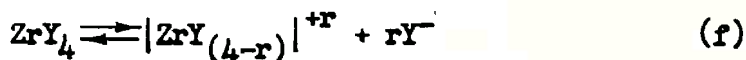
$$\frac{|ZrY_4.pCD|}{|ZrY_4| |CD|^p} = K_2 \quad (d)$$

Nestas equações de equilíbrio, K_1 tem um valor muito elevado, que tende para o infinito, enquanto o valor de K_2 é relativamente baixo. A descrição de compostos de zircônio cuja fórmula molecular não corresponde a uma proporção de números inteiros simples deve ser, provavelmente, o resultado de reações sujeitas ao equilíbrio (d), em que K_2 é finito e quase sempre pequeno.

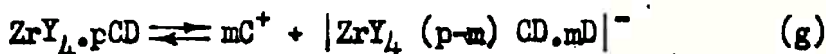
As reações (a) e (b) podem tomar aspectos mais complicados, como por exemplo, atribuindo-se ao coeficiente de MY valores 1, 2, ou 3, com metátese parcial:



Os produtos das reações (a) e (b) podem ionizar-se, e neste caso teremos:



ou



nas quais r e m são números inteiros, pequenos. As expressões de equilíbrio para estes casos seriam:

$$\frac{|\text{ZrX}_{(4-n)} \text{Y}_n| |\text{MX}|^n}{|\text{ZrX}_4| |\text{MY}|^n} = K'_1 \quad (\text{h})$$

$$\frac{|\text{ZrY}^{+r}_{(4-r)}| |\text{Y}^-|^r}{|\text{ZrY}_4|} = K''_1 \quad (\text{i})$$

$$\frac{|\text{ZrY}_4 \cdot (p-m) \text{CD} \cdot m\text{D}^-| |\text{C}^+|^m}{|\text{ZrY}_4 \cdot p\text{CD}|} = K'_2 \quad (\text{j})$$

Nestes equilíbrios, o valor de K'_1 tende para o infinito, tal como K_1 . Os valores de K''_1 e K'_2 , no entanto, são relativamente pequenos, o que conduz à diversificação das espécies dos sistemas em equilíbrio.

As espécies iônicas e moleculares que aparecem nas equações (a), (b), (e) e (g), podem ainda reagir separadamente e de maneiras diversas com outros reagentes, produzindo em consequência resultados muito complexos.

De modo geral, as reações iônicas atingem rapidamente o equilíbrio; as reações de adição, com formação de ligações covalentes, são menos rápidas e as metáteses covalentes procedem muito vagarosamente. É o que sucede com as reações de sistemas que envolvam o zircônio. Após uma reação inicial, mais ou menos rápida, de íons ou de adição, quase sempre sucedem reações de covalência que se estendem por tempo muito longo, podendo levar anos para se completarem. Nisto reside a possível explicação de formação diversificada de complexos, em certas soluções. Da mesma forma, a interpretação diferente de reações do mesmo tipo, dada por vários autores, provém do fato de cada um ter surpreendido os produtos após tempos diferentes (6).

6 - Obtenção do metal

O zircônio se encontra combinado na natureza, principalmente na forma de silicato (zirconita) e óxido (baddeleyita). A obtenção do metal deve fazer-se, pois, por substituição dos elétrons que se acham ocupados nas ligações. Como o zircônio não forma íons discretos, a preparação do metal não é possível por eletrólise direta do composto.

Alguns autores têm apresentado resultados de eletrólise em solução aquosa ou em sais fundidos, como TROOST (37) que utilizou o hexafluozirconato de potássio, K_2ZrF_6 , e o hexaclorozirconato de potássio K_2ZrCl_6 , e SIELBERT e STEINBERG (34) que empregaram hexafluozirconato de potássio com cloreto de sódio, a 1000°C , em atmosfera de ar-

gônio. Estes últimos obtiveram o metal com a pureza de 99,7%. Os trabalhos de TROOST foram verificados por MARDEN e RICH (34) que obtiveram o metal em forma de pó. Nestes casos, não se pode dizer que haja propriamente, eletrólise do composto de zircônio. A entrega de elétrons ao átomo combinado é feita pelo metal alcalino liberado na eletrólise.

A deposição eletrolítica do metal, em solução aquosa ou de outro solvente, não pode ser obtida num extenso trabalho sistemático, de verificação, executado por HOLT(23).

A primeira preparação do metal foi feita por BERZELIUS (1825) que efetuou a redução do hexafluozirconato de potássio com potássio metálico.

De modo geral, os processos utilizados na obtenção do zircônio baseiam-se:

- a) na redução do tetrafluorêto ou do tetracloreto de zircônio, ou do hexafluozirconato de potássio, com sódio, potássio, alumínio;
- b) na redução do dióxido de zircônio com cálcio ou carvão;
- c) na redução do tetracloreto de zircônio com magnésio e,
- d) na decomposição térmica do tetraiodeto de zircônio, processo este que conduz a um produto de grande pureza.

A redução do tetrafluorêto de zircônio foi empregada por LELLY e HAMBURGELER (1914), que produziam a reação a alta temperatura, em vasilha fechada. Obtinham zircônio em pó, com uma pureza de 96 a 99%. A redução do hexafluozirconato de potássio foi tentada por WEISS e NEUMANN (1919), que conseguiram uma mistura contendo 28% de alumínio metálico. O botao metálico obtido era submetido ao arco elétrico, que volatilizava praticamente todo o alumínio. MARDEN e RICH utilizaram este método, empregando menor proporção de alumínio e vaporizando este metal em atmosfera de hidrogênio, a 2.000°C (34).

A redução do dióxido de zircônio com cálcio foi utilizada em 1913, por WEDEKIND e mais tarde (1926-1930) por DE BOER e FAST. KROLL aperfeiçoou este método, utilizando atmosfera de argônio e um fluxo de cloreto de cálcio. O metal obtido, embora com 99,5% de zircônio, era quebradiço.

O zircônio ductil é obtido pela redução do tetracloreto de zircônio, no estado de vapor, sobre magnésio fundido, por um método aperfeiçoado por KROLL (27). Este método, em rápidas linhas, segue a seguinte marcha: O tetracloreto é obtido a partir da zirconita. Há inicialmente uma fase em que o minério, misturado ao carvão, é tratado com cloro, a temperatura alta, em que se elimina praticamente todo o silício, resultando um composto constituído essencialmente de carbeto de zircônio, e que contém cerca de 80% de zircônio. Este produto é tratado novamente por cloro, para produção do tetracloreto, o qual é purificado posteriormente por sublimação. O tetracloreto puro é então reduzido por magnésio, em vasilha fechada, sob vácuo, a 900°C. O produto final é esponjoso. O bolo obtido é triturado e lavado, para eliminação do cloreto de magnésio, e por fim comprimido em briquetes.

O processo que produz o zircônio de maior pureza, e perfeitamente ductil, representando bem as propriedades do metal, é o da dissociação do tetraiodeto, original de VAN ARKEL (34). Este processo se baseia na formação do tetraiodeto de zircônio a partir dos elementos, a 200°C, seguindo-se a sua decomposição a 1300°C. É especialmente indicado como etapa de purificação do zircônio esponjoso obtido em outro processo, como o de KROLL. A operação realiza-se em recipiente apropriado, que tem em seu interior um filamento de tungstênio, aquecido eletricamente a 1300°C. Sobre este filamento o tetraiodeto se decompõe, depositando o metal. O iodo recircula e volta a formar o tetraiodeto com o bloco aquecido a 200°C, comportando-se em última análise, como um simples portador do zircônio puro, do bloco para o filamento.

A principal dificuldade na obtenção do metal puro é a grande reatividade do zircônio em face do nitrogênio e do oxigênio, nas temperaturas utilizadas, dando lugar à formação de óxidos e nitretos que se incorporam ao metal.

Este torna-se quebradiço, mesmo quando esses compostos se apresentem em pequenas proporções. No processo do tetraiodeto, embora estejam presentes aqueles compostos, no metal bruto, eles não interferem, chegando-se a um produto de elevada pureza e perfeitamente dúctil.

7 - Propriedades e principais emprêgos do metal e compostos

O zircônio é um metal cinzento, com a densidade de $6,49 \text{ g/cm}^3$. Funde-se a 1845°C . Apresenta dois estados alotrópicos, alfa, hexagonal, e beta, cúbico, verificando-se a transformação alfa \rightarrow beta a 863°C . Suas propriedades mecânicas são comparáveis às do ferro. Dada a sua reatividade com o oxigênio e o nitrogênio, a temperaturas altas, requer processos especiais para ser forjado ou laminado. A moldagem por fusão, e a soldagem, exigem, igualmente, técnica apropriada.

As características mecânicas, principalmente a ductilidade, são profundamente alteradas pela presença de pequenas quantidades de nitrogênio e oxigênio, que podem existir no metal combinados ou retidos nos espaços intercristalinos (11).

À temperatura ambiente o zircônio apresenta boa resistência a ácidos e álcalis. É atacado pelo ácido fluorídrico, a frio e pelos ácidos sulfúricos concentrado, e fósfórico, particularmente a quente (15), (34), e por soda em fusão. Reage diretamente com os halogênios, a temperaturas superiores a 200°C , formando tetrahaletos, e com o oxigênio e agentes oxidantes, em especial a temperaturas elevadas (34).

O metal compacto, em presença de oxigênio, oxida-se superficialmente e a película de óxido formada impede o prosseguimento da oxidação. Em pó, queima facilmente no oxigênio, com chama fulgurante, tendo sido usado, por essa propriedade, em fotografia.

O zircônio metálico tem atualmente seu maior emprêgo em reatores de energia nuclear, graças à sua reduzida

seção de choque para os nêutrons térmicos, que é de 0,2 barn (18). Este valor coloca-o entre os elementos de baixa seção de choque como o carbono, o berílio, o magnésio e o alumínio. Mas apresenta sobre estes a vantagem de possuir propriedades mecânicas favoráveis e boa resistência à corrosão para os materiais utilizados na refrigeração do reator.

E' utilizado em eletrônica, na construção de válvulas, ou como "getter", para absorver os últimos traços de oxigênio e nitrogênio, ou como material de construção ou de revestimento da grade, para reduzir a emissão secundária (11).

Dos compostos de zircônio, o de maior emprego é o óxido. Graças ao seu elevado ponto de fusão, 2.700°C , é utilizado na fabricação de refratários. Com ele fabricam-se porcelanas de alta resistência mecânica e elétrica. E' também usado em cerâmica como opacificante de esmaltes (40).

Compostos de zircônio, entre os quais o tetracloreto, têm sido utilizados como catalisadores em reações orgânicas. O sulfato é utilizado em curtume, no preparo de certos tipos de couros.

Recentemente, têm sido pesquisados outros usos para os compostos de zircônio. As tentativas para a sua utilização no preparo de lacas e de materiais áquo-repelentes, para tecidos, tem apresentado certo êxito (4), (5).

CAPÍTULO II

O CLORETO DE ZIRCONILO E SUA PREPARAÇÃO

1 - Formação e propriedades

O tetracloreto de zircônio, $ZrCl_4$, em contato com a água, forma oxiclreto ou clreto de zirconilo, $ZrOCl_2$, e ácido clorídrico. A reação, considerada no seu todo, é assim esquematizada (6):

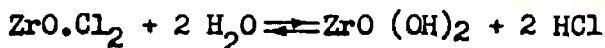


A existência do radical zirconilo foi comprovada por CHAUVENET (9). Na formação do radical zirconilo é lícito admitir o mecanismo figurado por HEVESY (22) para o seu similar hafnilo. A superfície do íon Zr^{+4} , conduzindo uma elevada densidade de carga, repeliria os íons H^+ da água, ligando-se aos íons OH^- . Este processo conduziria à formação de um íon bastante estável $[ZrO(4H_2O)]^{++}$.

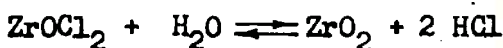
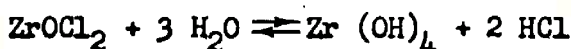
BLUMENTHAL (6) admite diversas fases para a reação (a), indicando como primeiro passo a combinação do tetracloreto com a água, com formação de ligação covalente. Seguir-se-ia a liberação de dois dos quatro átomos de cloro, na forma de clreto de hidrogenio, e hidratação do átomo de zirconio. A hidratação eleva o número de elétrons de valência nas órbitas do zirconio, tornando possível a conversão das ligações covalentes-cloro-zirconio em ligações iônicas, entre um íon de zirconio fartamente hidratado e íons cloro. Não haveria formação do Zr^{+4} , que neste caso ficaria sem elétrons na quinta órbita e com apenas oito na quarta, mas formar-se-ia um íon complexo com 8, 10, 12 ou mais elétrons partilhados com moléculas de água. Como a covalência máxima

do zircônio é igual a oito, a hidratação prosseguiria, recuperando-se, por cristalização, o composto octohidratado $ZrO \cdot Cl_2 \cdot 8 H_2O$.

O clorêto de zirconilo produz soluções em água com reação ácida acentuada. A acidez das soluções aquosas poderia ser atribuída, por exemplo, a uma reação simples de hidrólise:



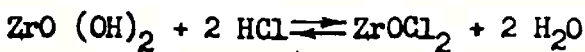
ou ainda, a reações dos seguintes tipos:



A formação de dióxido de zircônio ou de hidróxi- do de zirconilo ou de zircônio não se verifica, pois estes seriam facilmente visíveis, por serem insolúveis. A solução de clorêto de zirconilo é perfeitamente límpida e assim se mantém, mesmo após ebulição prolongada.

O clorêto de zirconilo, em solução aquosa, ioniza-se imediatamente mas sofre uma série de reações bastante complexas, que procedem lentamente (6). RUER (47) verificou que a condutividade de uma solução de clorêto de zirconilo de 0,25N, a 18°C, aumenta rapidamente nos primeiros minutos e progride com o tempo, tornando-se constante após 72 horas; ADOLF e PAULI (1) estudaram a hidrólise do clorêto de zirconilo concluindo pela formação de numerosos íons complexos, sendo possível a coexistência em solução de quinze tipos de íons auto-complexados. Dessas, puderam verificar a existência de cinco.

O clorêto de zirconilo se forma também por dissolução do hidróxido, $ZrO(OH)_2$, em ácido clorídrico. É o processo mais simples de obtê-lo no laboratório:



Por evaporação da solução obtêm-se cristais que, secados ao ar, com umidade relativa entre 63% e 80% a 20°C correspondem ao octohidrato $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$.

2 - Hidratos do clorêto de zirconilo

A evaporação das soluções de clorêto de zirconilo conduz à deposição de cristais octohidratados, $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. Em soluções de ácido clorídrico, o clorêto de zirconilo apresenta uma solubilidade muito maior a quente do que a frio. Em um litro de solução de HCl 1N, por exemplo, dissolvem-se 23,85 g de $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, a 60°C, enquanto a 20°C só se dissolvem 4,51 g e a 0°C, apenas 2,72 (37). Este fato permite abreviar as operações de cristalização nos processos de purificação. O resfriamento lento das soluções ácidas, em concentrações não muito elevadas, permite a obtenção de cristais que podem atingir alguns milímetros de comprimento. Ao contrário, soluções próximas da saturação a quente, resfriadas rapidamente, ou pouco ácidas, dão cristais minúsculos, que não chegam a medir um milímetro de comprimento. As figuras 11 e 14 mostram cristais obtidos por resfriamento lento em soluções de ácido clorídrico 6N contendo 100 g/l, e em soluções quase saturadas a quente, em ácido clorídrico 4N, resfriadas naturalmente ao ar, tal como o seguido no processo de purificação.

A solubilidade diminui apreciavelmente na medida em que se eleva a concentração da solução em ácido clorídrico. Vai de 2,91 moles de clorêto de zirconilo, ZrOCl_2 , por litro de solução a 0,334 moles, quando a solução varia o seu conteúdo em HCl de 0,2N a 11,61N, passando por um mínimo de 0,01 mol, a 9N, a 20°C (37).

O clorêto de zirconilo é bastante solúvel em álcool quente e a evaporação da solução fornece cristais de octohidrato. De fato, na análise de cristais obtidos por este processo encontramos 22,0% de cloro e 38,1 de dióxido de zircônio, valores estes que correspondem ao octohidrato.

A pequena solubilidade do clorêto de zirconilo em ácido clorídrico concentrado (12N) ou em mistura deste ácido em álcool etílico, em partes iguais, é utilizada na precipitação do clorêto de zirconilo, na purificação das preparações (41). Com a mesma finalidade, HENDERSON e HIGIBB (20) recomendam a precipitação com mistura de acetona e ácido clorídrico 6:1. O precipitado obtido com acetona é facilmente filtrável e a operação pode ser repetida muitas vezes em pouco tempo, com a vantagem de não ser necessário manipular soluções concentradas de ácido; foi identificado por aqueles autores, por meio dos raios X, como sendo cristais de octohidrato.

Além do octohidrato, outros hidratos do clorêto de zirconilo têm sido mencionados na literatura (8), (33), (37), (47). Acham-se relacionados na Tabela II.

A série comporta onza hidratos, à qual se deve acrescentar, ainda, o anidro (hidratação nula), mencionado por VENABLE em 1898. VENABLE (47) considera alguns destes hidratos manifestamente errôneos, opinando que os de 9 e 6,5 moléculas de água devem ser definitivamente excluídos, assim como, provavelmente, os de 4,5 e 5,5 moléculas de água.

CHAUVENET (8), em 1912, estudou por meio do calor de dissolução a possibilidade de formação dos numerosos hidratos descritos até então, concluindo pela existência de apenas quatro hidratos, a saber: o octohidrato, o hexahidrato, o semi-heptahidrato e o bi-hidrato.

Procurando reproduzir estes compostos hidratados, obteve o octohidrato secando ao ar os cristais obtidos por resfriamento de soluções clorídricas saturadas; o hexahidrato, por desidratação do octohidrato, em ar seco. No vácuo seco, a 15°C, obteve como limite de desidratação o semi-heptahidrato, chegando também a este último hidrato por aquecimento, a 50°C, do octohidrato ou do hexahidrato, em corrente de ar seco. O bi-hidrato foi obtido por CHAUVENET aquecendo os hidratos superiores a 100-150°C, em clorêto de hidrogênio seco.

Após os trabalhos de CHAUVENET, embora SCHMID

TABELA II

Hidratos de clorêto de zirconilo

| Hidratação Moléculas de H ₂ O | A U T O R |
|---|---|
| 9 | Hermann (1884), Kulka (1902). |
| 8 | Paykull (1873), Weibull (1887), Venable e Barskeville (1898), Lange (1910), Chauvenet (1912). |
| 6,5 | Paykull (1873). |
| 6 | Venable e Barskeville (1898), Lange (1910), Chauvenet (1912). |
| 5,5 | Lange (1910). |
| 5 | Schmid (1927). |
| 4,5 | Melliss (1870). |
| 4 | Lange (1910). |
| 3,5 | Chauvenet (1912). |
| 3 | Venable (1898). |
| 2 | Lange (1910), Chauvenet (1912). |

tenha mencionado, em 1927, o pentahidrato, parece ter sido definitivamente aceito pelos químicos que os hidratos do clorêto de zirconilo seriam apenas os mencionados por aquele

autor, isto é, o de 8, o de 6, o de 3,5 e o de 2 moléculas de água.

TAGAGI (43) em trabalho recente (1954), estudando a decomposição térmica do clorêto de zirconilo octohidratado, pela perda de peso verificada em aquecimento gradual desse composto, não observou a formação de compostos intermediários, concluindo que da decomposição só participavam os clorêtos de zirconilo octohidratado e o anidro, dando-se a passagem de um para o outro na faixa 140-160°C.

3 - Preparação do clorêto de zirconilo

Técnica utilizada - Na preparação do clorêto de zirconilo utilizamos os quatro tipos de minérios procedentes da região de Poços de Caldas, já descritos. Foram desagregados com ácido sulfúrico a quente, em porções de 100 g, em cápsula de porcelana, seguindo o processo indicado por LARSEN e colaboradores (28). A massa obtida, de consistência e aspecto de lodo, foi vertida, após resfriamento, em 500 ml de água, com agitação, e a solução filtrada. Para facilitar a filtração foram adicionados 10 ml de solução a 10% de gelatina, obtendo-se deste modo uma solução límpida dos sulfatos de zirconilo e hafnilo, acompanhados de impurezas presentes no minério.

Por este processo não se consegue desagregar totalmente o minério, ficando um resíduo apreciável o qual, no entanto, não se pode dissolver pela repetição do tratamento com ácido. O resíduo foi abandonado.

Das soluções obtidas foram precipitados os hidróxidos, com hidróxido de amônio, os quais foram lavados, filtrados a vácuo e depois dissolvidos em ácido clorídrico concentrado. A solução obtida apresenta cor amarelo parda carregada, devido à presença de clorêto de ferro.

Quando a suspensão de hidróxido é convenientemente drenada na filtração, e dissolvida em ácido clorídrico

quente, de modo que a solução fique com uma acidez livre de 4 a 6N, obtem-se uma solução suficientemente concentrada para depositar por resfriamento grande parte dos cristais dos cloretos de zirconilo + hafnilo. Uma operação subsequente de concentração do líquido permite, ainda, mais uma deposição de cristais, por resfriamento. Observa-se, porém, que as cristalizações seguintes se tornam dificultadas pela presença das impurezas, principalmente do ferro.

Os minérios utilizados apresentavam teores de ferro que iam de 3,5 a 5,9%, em Fe_2O_3 , agravados pela presença de partículas de ferro metálico, proveniente do moinho. Verificamos, nas sucessivas cristalizações que, à medida que o teor de ferro se elevava, nas águas-mães, a cristalização se tornava cada vez mais dificultosa, produzindo massas pulverulentas e de difícil purificação. A partir de certa concentração, em virtude da presença de amônia no líquido, proveniente da adsorção do hidróxido, surgiam a par com o cloreto de zirconilo, cristais vermelhos, que verificamos serem constituídos de um complexo aminoférrico. A eliminação prévia do ferro seria pois, aconselhável, para evitar esse inconveniente, e permitir a recuperação máxima dos cloretos de zirconilo + hafnilo.

Um processo por nós tentado, de eliminação prévia, foi o da remoção do ferro na solução de sulfatos, por deposição eletrolítica em catodo de mercúrio. Por este processo tratamos 10,5 litros de solução do minério nº 2, em porções de 1,5 l de cada vez. A solução continha inicialmente 14,5 g/l de MO_2 e 3,3 g/l de ferro, em Fe_2O_3 . Após a eletrólise, que durava cerca de 4 horas, com uma densidade de corrente de 4 A/dm², o ferro havia sido quase totalmente eliminado. Com o reativo de tiocianato de amônio obtinha-se uma leve coloração rósea. O manganês, não foi eliminado, obtendo-se uma coloração idêntica, com persulfato de amônio, nas duas soluções, antes e depois do tratamento.

O precipitado de hidróxido que se obtinha a partir da solução eletrolisada era quase branco. As soluções clorídricas obtidas com esse hidróxido cristalizavam com facilidade, chegando-se rapidamente a um sal puro.

Outra técnica muito conveniente para a eliminação rápida do ferro e que foi utilizada na preparação de cloretos a partir dos minérios 1, 3 e 4, foi a seguinte: após a primeira cristalização, ainda em presença de ferro, a água mãe, após filtração dos cristais por sucção, foi tratada com uma mistura de volumes iguais de álcool etílico com ácido clorídrico concentrado, até não dar mais precipitado. Como a precipitação prossegue por algum tempo, após a adição, a mistura era filtrada somente depois de três a quatro horas. Com este processo obtinha-se uma precipitação de cerca de 90% dos cloretos de zirconilo + hafnilo presentes. O precipitado era retido num filtro em funil de Buchner, e aí mesmo lavado com a mesma mistura álcool + ácido, com o que se obtinha um material branco, quase isento de ferro. A dissolução do precipitado se fazia em quantidade suficiente de solução de ácido clorídrico 4N, quente, e era esfriada para cristalização.

Os cloretos brutos preparados por essa forma foram posteriormente submetidos a cristalização fracionada, a fim de obter produto bastante puro. No caso do cloreto obtido a partir do minério nº 2, foi necessário levar mais longe o fracionamento para obter eliminação completa do titânio. Ao fim de 6 a 8 operações sucessivas, o cloreto obtido foi considerado suficientemente puro. A eliminação sucessiva das impurezas, foi verificada por análise espectrográfica.

Os cristais obtidos eram filtrados por sucção e continham naturalmente, por aderência, água e ácido clorídrico. A eliminação destes foi obtida ou por simples secagem ao ar, ou sob leve aquecimento com lâmpada de raios infra-vermelhos, ou, ainda, em dessecador a vácuo, contendo cloreto de cálcio, por algumas horas. Em todos os casos o tratamento prosseguia até produzir cristais soltos e sem cheiro de ácido clorídrico. A secagem a vácuo, embora mais rápida, tem a desvantagem de fornecer material de hidratação variável.

A maior porção de cloreto de zirconilo puro, por nós preparada, resultante de dez cristalizações, e proveniente do minério nº 1, foi secada a vácuo pelo processo

indicado, e homogeneizada. A análise deu, para este lote, 22,98% de cloro e 40,63% de dióxido de zircônio.

Essa análise corresponde a uma hidratação de .. 7 H₂O. Este material foi o que utilizamos na maioria das manipulações para estudo da hidratação e da decomposição térmica do clorêto de zirconilo, referido nos capítulos seguintes.

O clorêto de zirconilo obtido não pode ser considerado absolutamente puro, uma vez que o háfnio não foi eliminado. Nos espectrogramas de soluções de cristais obtidos em cinco fracionamentos sucessivos, verificamos que, todos os elementos estranhos ao zircônio, existentes no minério original, foram eliminados, com exceção do háfnio. A eliminação do urânio, para o qual a análise espectrográfica é pouco sensível, nas condições em que foi realizada, foi verificada com o contador de Geiger, no qual o produto não demonstrou nenhuma atividade.

A medida das relações fotométricas do par de raias Zr II 2761,911 e Hf II 2641,406 deu os resultados, indicados na Tabela III, para as cinco frações.

TABELA III

| Fração | Relação fotométrica |
|--------|------------------------|
| 1 | 0,38 |
| 2 | 0,38 |
| 3 | 0,37 |
| 4 | 0,38 |
| 5. | 0,38 |

A identidade destas relações, dentro do erro experimental, indica que a relação Hf/Zr se manteve inalterada no correr do fracionamento. Esta observação concorda com o trabalho de HEVESY (22), sobre a separação do háfnio por cristalização fracionada de clorêtos de zirconilo + háfnilo. Esse autor observou que as solubilidades dos clorêtos de hafnilo e de zirconilo só apresentam diferenças, em soluções de ácido clorídrico de concentrações crescentes, a partir de 8,7 N. Em nossas preparações utilizámos sempre concentrações de ácido clorídrico inferiores a 6N.

CAPÍTULO III

OBTENÇÃO DE COMPOSTOS DE ZIRCÔNIO ISENTOS DE HÁFNIO

1 - Separação do háfnio

Na preparação e purificação do clorêto de zircônio obtido diretamente do minério, chega-se de fato a um composto de zircônio + háfnio, em que este último radical aparece numa proporção variável, dependendo do teor de háfnio do minério original. A grande analogia de propriedades dos elementos 40 e 72 fazem com que eles desafiem as operações comuns de purificação de sais, exigindo métodos especiais e laboriosos para a sua separação. Tal analogia afronta até os processos naturais de segregação, pois não se tem conhecimento da existência de minerais independentes de háfnio (39). O teor de háfnio nos minerais nunca excede ao de zircônio. Nos minerais mais comuns e abundantes, zirconita e baddeleyita, a relação HfO_2/ZrO_2 em porcentagem vai de... 0,4 a 4% (21), (30), (31a), (39), admitindo RANKAMA (39), com base em trabalhos de HEVESY e WURSTLIN, e de LEE, a média de 1%. Relações mais altas tem sido encontradas em zirconitas alteradas, como nasgita, 7%; cirtolita, > 10%; alvita, 15 % (39). RANKAMA (39) cita, ainda baseado em trabalhos de HEVESY, a relação de 50%, na thortveitita. Para um mineral proveniente do Rio Grande do Norte, identificado como silicato alterado, encontramos a relação de 17,8%.

A separação de háfnio do zircônio foi conseguida pela primeira vez por HEVESY (21) em 1923, que obteve compostos desses dois elementos em estado de grande pureza, os quais permitiram a determinação das massas atômicas com bastante exatidão, cujos valores são até hoje aceitos (49). Não se pode dizer, no entanto, que o problema da separação esteja resolvido tecnicamente, isto é, que já se possam obter os respectivos metais ou compostos, em condições econômicas com

patíveis com a utilidade de cada um. Prova-o o grande número de estudos feitos no sentido de encontrar um processo que, utilizando as pequenas diferenças de propriedades desses elementos, permita a sua perfeita separação.

O processo empregado por HEVESY foi o da cristalização fracionada dos hexafluorozirconato e hexafluorohafnato de amônio. A solubilidade destes compostos em água apresenta sensível diferença, sendo a do composto de zircônio menor que a do composto de háfnio. De outro lado, a solubilidade de ambos é muito maior a quente do que a frio. Este fato permite obter frações cristalizadas por resfriamento com relativa economia de tempo.

Utilizando as diferenças de solubilidade foi possível, a HEVESY, por sucessivas cristalizações, chegar a cristais bastante puros de hexafluorozirconato de amônio, ficando o composto análogo de háfnio concentrado nas águas mães. As frações que continham háfnio foram depois convertidas em composto de potássio e, após algumas centenas de operações, conseguiu aquele autor isolar o composto de háfnio. Ainda impurificado com ferro e nióbio, esse composto foi transformado em sulfato neutro, e hidrolisado, para chegar a um produto final muito puro.

HEVESY (21) cita outros processos que foram por ele tentados, como por exemplo, a precipitação fracionada de fosfatos e a destilação fracionada de tetracloreto, com menor êxito.

O número de processos já pesquisados para a separação desses dois elementos com relativo êxito, contam-se atualmente por duas dezenas. Todos eles têm de basear-se em pequenas diferenças de propriedades, o que os torna de manipulação laboriosa. Quando o intuito seja o de obter sais puros de háfnio, a dificuldade aumentará se se partir de minerais que contenham esse elemento em teores baixos.

Além dos métodos tentados por HEVESY, outros têm sido experimentados, mais recentemente, com base em adsorção em gel de sílica ou em celulose, na troca iônica sobre resinas sintéticas e na partilha entre solventes.

Os estudos sobre tais métodos são assim resumidos:

CRISTALIZAÇÃO FRACIONADA

HEVESY (21), 1923 - Hexaflúozirconato e hexaflúohafnato de amônio.

Partindo de 2 kg de óxidos, com 3% de Hf, obteve após centenas de operações algumas gramas de háfnio. A operação foi terminada com K_2HfF_6 e o produto purificado finalmente por hidrólise do sulfato básico.

HEVESY, (21), 1923 - Oxalatos.

Diferença de solubilidade dos oxalatos de zircônio e de háfnio muito baixa. Pequena eficiência na separação.

HEVESY (21), 1923 - Clorêtos de zirconilo e hafnilo.

Solução em HCl 12N. A concentração de háfnio se dá nos cristais ao contrário do hexaflúohafnato de amônio.

PRECIPITAÇÃO FRACIONADA

HEVESY (21), 1923 - Hidróxidos.

Precipitados com amoníaco ou anilina, a partir de solução de clorêto de zirconilo-hafnilo. As primeiras frações continham menos háfnio que as seguintes.

HEVESY (21), 1923 - Clorêtos básicos.

Precipitado amorfo obtido pela adição de éter a solução alcoólica de clorêtos de hafnilo + zirconilo. Os primeiros precipitados são mais pobres em háfnio que os seguintes. Obteve preparações com altas concentrações de háfnio.

MC. TAGGART (44), 1948 - Hidróxidos.

Precipitando com NaOH 4-5N, recuperou 40% do háfnio de uma mistura contendo 1,8% de háfnio. A concentração passou a 36%.

PRANDTL (41), 1942 - Ferrocianetos.

Precipitando zircônio e háfnio em soluções contendo ácidos sulfúrico e oxálico, em amostra contendo 1% de háfnio, 60% deste último foi precipitado na 1ª operação.

SCHUMB e PITTMANN (41), 1942 - Ferrocianetos.

Precipitando solução de clorêtos de zirconilo + hafnilo, em presença de ácidos oxálico e sulfúrico, com ferrocianeto de potássio. Fixaram as melhores condições de operação e, partindo de 12% de háfnio, chegaram a um concentrado contendo 80% de háfnio, após 4 precipitações.

HEVESY (21), 1923 - Fosfatos.

Mistura de nitratos de háfnio e zircônio, em ácido nítrico concentrado. Precipitou 11 frações iguais. A 8ª fração continha menos de 1/10 do háfnio inicial.

DE BOER (32), 1927 - Fosfatos.

Sulfatos do tipo $H_2Zr, Hf(SO_4)_3$, contendo ácido fosfórico em quantidade suficiente para precipitação total. Por adição de água a precipitação se dá em favor de háfnio, pela maior facilidade de decomposição do sulfato e menor solubilidade do fosfato de háfnio.

Obteve háfnio substancialmente puro após 12 a 15 precipitações.

LARSEN e FERNELIUS (28), 1943 - Fosfatos.

As soluções de ácido fosfórico e de sulfato de zircônio + háfnio são nebulizadas sobre uma solução de ácido sulfúrico 2N, a 70°C, em agitação. Com quantidades calculadas para precipitação parcial conseguiram obter zircônio praticamente livre de háfnio. Igualmente, subsequentes precipitações levaram a uma concentração elevada de háfnio, cerca de 90%.

WILLARD e FREUND (48), 1946 - Metilfosfatos.

Precipitaram háfnio e zircônio em solução homogênea, usando solução sulfúrica e fosfato de trimetilo. Partindo de 16% de háfnio chegaram a 91%, após cinco precipitações.

DESTILAÇÃO FRACIONADA

VAN ARKEL e DE BOER (34), 1924 - Tetracloreto.

Fizeram a destilação fracionada de tetracloreto de zircônio + háfnio aos quais juntaram pentacloreto de fósforo para baixar o ponto de ebulição. Obtiveram separação com poucas separações.

GRUEN e KATZ (16), 1949 - Tetracloreto.

Utilizaram destilação fracionada de tetracloreto de zircônio + háfnio com tricloreto de fósforo, em colunas de 50 pratos. Numa experiência típica, partindo de 2,5% de háfnio, obtiveram uma 1ª fração de 5%, com 16% de háfnio.

PARTILHA ENTRE SOLVENTES

FISCHER e ZUMBUSCH (44), 1944 - Eter + solução aquosa de ácido sulfúrico + tiocianato de amônio.

Obtiveram um concentrado de 7% partindo de 0,5% de háfnio; recuperaram 50% do háfnio total.

HUFFMAN e BEAUFALT (24), 1949 - Benzeno + tetratrilfluoroacetona + ácido perclórico.

Duas extrações de soluções contendo 59% de ambos, zircônio e háfnio, produziram 27% do háfnio original, contendo apenas 1,2% de zircônio.

DIALISE

VAN ARKEL e DE BOER (24), 1926 - Nitratos.

Encontraram no dialisado uma relação háfnio/zircônio ligeiramente maior que no dialisando.

ADSORÇÃO

HANSEN e GUNNER (19), 1949 - Sílica-gel.

Empregaram tetracloreto de zircônio + háfnio dissolvido em metanol. O háfnio é adsorvido preferentemente, sendo possível reduzi-lo a menos de 0,1%, obtendo assim zircônio quase isento de háfnio.

CHERARD, JACOBS e MASTELLER (3), 1952 - Sílica-gel.

Usaram solução de tetracloreto de zircônio-háfnio, com 2% de háfnio em relação ao zircônio, dissolvido em metanol. A eluição é feita com cloreto de hidrogênio dissolvido em metanol. Recuperaram 70% do háfnio original, com alta concentração em háfnio.

TROCA IÔNICA

HUFFMAN e LILLY (25), 1949 - Amberlite IRA.

Empregaram solução fluorídrica de zircônio-háfnio, e resina fortemente básica. A adsorção foi de 96%. A eluição com HF e HCl forneceu 69% do material original, contendo zircônio isento de háfnio.

LARSEN e WANG (29), 1954 - Amberlite IR-120.

Utilizaram solução de percloratos de zircônio e de háfnio.

BENEDICT, SCHUMB e CORYELL (2-A), 1954 - Dowex - 50.

Utilizaram como eluente soluções de mistura de ácidos nítrico e cítrico, obtendo separação muito nítida de zircônio e háfnio.

2 - Dosagem do háfnio

Uma das dificuldades ao estudar um processo de separação é não existir um método simples, rápido e suficientemente exato para a dosagem do háfnio. HEVESY (21) e LARSEN (28), para acompanhar o progresso de enriquecimento das frações, determinaram o teor de háfnio baseando-se na diferença de densidades dos óxidos de háfnio e de zircônio.

Embora a diferença de densidades dos óxidos de háfnio e de zircônio seja bastante favorável para este tipo de determinação, a exatidão dos resultados está ligada à relação dos teores desses dois elementos. Outro fator a levar em conta ao aplicar este método é a marcha operatória com que se obtêm os óxidos, que terá de ser rigorosamente observada em todos os pormenores, devendo ser a mesma antes utilizada na determinação das densidades dos óxidos puros.

O segundo método a utilizar é o da análise química indireta, que equivale a uma determinação de massa atômica. SCHUMB e PITMAN (41) utilizaram o selenito normal de zirconilo + hafnilo, seguindo o método de Claassen. Tal como o da densidade, este método se ressentia de exatidão quando o teor de um dos elementos seja muito baixo na mistura.

HANN (17) estudou o método da precipitação do bromomandelato de zircônio + háfnio. Os resultados que encontrou foram bastante satisfatórios, ressentindo-se, porém,

do mesmo defeito para valores baixos. De fato, numa mistura previamente preparada a partir dos óxidos puros, contendo .. 2,35% de HfO_2 , a média dos resultados obtidos por esse autor em 12 determinações foi de 3,2%, oscilando os resultados individuais entre 2,02 e 4,10%.

A análise espectrográfica vem facilitar, de certo modo a avaliação do teor de háfnio numa mistura, desde que se disponha de padrões fidedignos. As dificuldades até há pouco encontradas na excitação desses elementos, para a obtenção de raias que se prestassem a medidas quantitativas, foram superadas com as técnicas propostas por MORTIMORE e NOBLE (36) em excitação com arco, e por FELDMANN (12), (13), com o emprego de eletrodo poroso de grafite, que serve ao mesmo tempo de recipiente das soluções a analisar, em excitação com faísca.

Mesmo sem dispor de padrões, a relação de intensidade das raias de háfnio e de zircônio permite acompanhar, de modo qualitativo, o progresso do enriquecimento das frações.

Um método atualmente utilizado, que convém a estudos semi-microquímicos, consiste no emprego de traçadores radioativos. HUFFMANN e LILLY (25) e BENEDICT, SCHUMB e CORYELL (2a) utilizaram isótopos radioativos do zircônio e do háfnio num estudo de separação desses elementos por troca iônica, em escala semi-microquímica.

3 - Processo utilizado na obtenção de compostos de zircônio com teor reduzido de háfnio.

As referências da literatura sobre minérios brasileiros de zircônio consignam sempre valores baixos para a relação $\text{HfO}_2/\text{ZrO}_2$ (21), (30), (39). RANKAMA (39) admite como média, 1%. Mas, LOWENSTEIN (31a) chegou a encontrar até 4,1%, sobre o teor dos óxidos, num dos espécimes brasileiros que analisou, o que corresponde a uma relação de 4,9 para 100 x Hf/Zr .

Uma relação da ordem de 4, para $100 \times \text{Hf/Zr}$, por exemplo, eleva a massa aparente da mistura $\text{Zr} + \text{Hf}$ para ... 94,71 ocasionando erros, no resultado dos cálculos, maiores do que a incerteza das análises, se nesses cálculos se adotar simplesmente a massa atômica do zircônio, 91,22. Achamos, por isso, necessário fazer a dosagem de háfnio nos compostos que preparámos, tentando os métodos ao nosso alcance.

O método das densidades revelou-se desde logo desaconselhável. De fato, cercando a determinação da densidade das necessárias cautelas, tais como o controle rigoroso da temperatura, redução das causas de evaporação pelo capilar do picnômetro, eliminação das bolhas de ar aderentes às partículas de óxido, eliminação do erro no peso do óxido causado pelo arrastamento de partículas não molhadas pela água, ao colocar o capilar, não conseguimos reproduzir os resultados senão com duas unidades da segunda casa decimal. Essa precisão corresponde a uma incerteza da dosagem de háfnio da ordem de $\pm 1\%$ em valor absoluto e, portanto, da mesma ordem de grandeza dos teores encontrados em nossos minérios. Deste modo, o erro relativo nas determinações pode atingir até 200%.

Afortunadamente pudemos obter uma pequena amostra de um mineral proveniente do Rio Grande do Norte, pesando cerca de 50 g, e que se dizia conter um teor elevado de háfnio. O referido mineral, identificado como um silicato de zircônio alterado, apresentava um teor total de óxidos, $\text{ZrO}_2 + \text{HfO}_2$, de 34,5%.

Com esse minério preparámos óxidos puros, e verificámos o teor de háfnio pela densidade, obtendo, em primeira aproximação, 16%.

Com este material poder-se-ia preparar soluções de referência para as dosagens espectrográficas. Seria necessário, porém, obter por um dos processos de separação, um composto de zircônio isento de háfnio, o qual serviria nas diluições necessárias ao preparo das soluções de referência.

Impunha-se, portanto, tentar um dos processos de separação do háfnio. Confrontando os diversos métodos já men

cionados, em face dos nossos recursos de laboratório, optamos pelo da precipitação fracionada com ácido fosfórico, estudado por LARSEN e colaboradores (28), o qual permitiria a obtenção de zircônio espectrograficamente isento de háfnio, com algumas precipitações.

Os fosfatos de zircônio e de háfnio são os que menor solubilidade apresentam, entre todos os fosfatos. O seu emprego em análise, no entanto, sempre foi dificultado por serem de filtração difícil e adsorverem, durante a formação, íons do meio em que se formam.

Os fosfatos de zircônio e háfnio, todavia, apresentam entre si diferenças de solubilidades, que, embora pequenas, permitem seja o háfnio concentrado nas primeiras frações precipitadas. Por precipitações repetidas é possível chegar a frações que contenham, de um lado, substancialmente todo o háfnio da amostra e de outro, um fosfato de zircônio praticamente livre de háfnio.

LARSEN e seus colaboradores conseguiram, por precipitação em meio sulfúrico a quente, projetando neste as soluções nebulizadas do precipitando e do precipitante, realizar condições quase ideais de precipitação, que de certo modo se aproximam do método conhecido como de precipitação em solução homogênea.

Observando as indicações de LARSEN conseguimos obter, realmente, precipitados cristalinos, de filtração e lavagem perfeitas.

Em nossas experiências partimos de sulfatos preparados com o minério Nº 2 e em seguida utilizamos os sulfatos obtidos com o minério Nº 3. A solução de ácido fosfórico foi calculada para precipitar, nas duas primeiras precipitações, 60% e nas seguintes 50% do ZrO_2 contido nas soluções de sulfatos. As duas soluções, a de ácido fosfórico contendo 10% de ácido sulfúrico, e a de sulfatos, contendo ácido sulfúrico livre, correspondente a 2N, tinham igual volume e eram nebulizadas na superfície da solução de ácido sulfúrico 2N, mantida à temperatura de 75°C, por meio de resistências elétricas imersas, protegidas por tubos de si-

limanita. A solução em que se fazia a precipitação era mantida em constante agitação (Figuras 5 e 6).

Com este processo foram precipitados o zircônio e o háfnio contidos em 42 litros de solução de sulfatos obtidos com o minério Nº 3.

O volume da solução de ácido sulfúrico, onde se produzia a precipitação, era de 12 litros e a vasão dos reagentes foi de 900 ml/hora. A evaporação conservava o volume de líquido quase constante, na cuba de precipitação. Ao fim de oito horas suspendia-se a operação, deixando em repouso durante a noite, para decantação e filtração no dia seguinte.

Após completar-se uma precipitação, o filtrado era tratado com hidróxido de amônio. Os hidróxidos formados eram lavados e redissolvidos em ácido sulfúrico, ajustando-se o volume para conter um teor de $ZrO_2 + HfO_2$ conveniente para as melhores condições de precipitação e ajustando-se a acidez livre. Dessa solução precipitava-se novamente parte do conteúdo de zircônio e háfnio, como anteriormente, e assim por diante. Os resultados obtidos com as sucessivas precipitações acham-se indicados na Tabela IV.

Os valores indicados para os óxidos contidos na solução, e para os precipitados, foram calculados. Os valores reais são ligeiramente inferiores, em virtude de pequenas perdas observadas durante a decantação e lavagem dos hidróxidos. O último valor do precipitado, que foi determinado diretamente, revela parcialmente as perdas acumuladas. Em consequência, as porcentagens dos óxidos precipitados são também aproximadas.

Como o interesse era obter compostos de zircônio isentos de háfnio, os precipitados parciais depois de convenientemente lavados e secados, foram guardados para utilização futura, empregando-se apenas uma parte deles, na preparação de cloretos de zirconilo, para as respectivas dosagens do háfnio. O filtrado da 4ª precipitação do minério Nº 3 foi precipitado completamente, afim de eliminar a maioria das impurezas provenientes do minério, e foi em seguida totalmente solubilizado para a preparação dos cloretos.

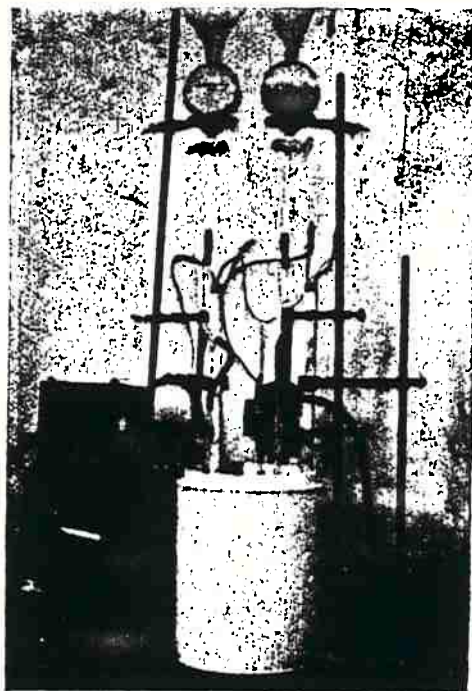


Fig. 5 — Montagem utilizada na preparação de zircônio quase isento de háfnio, pela precipitação dos fosfatos.

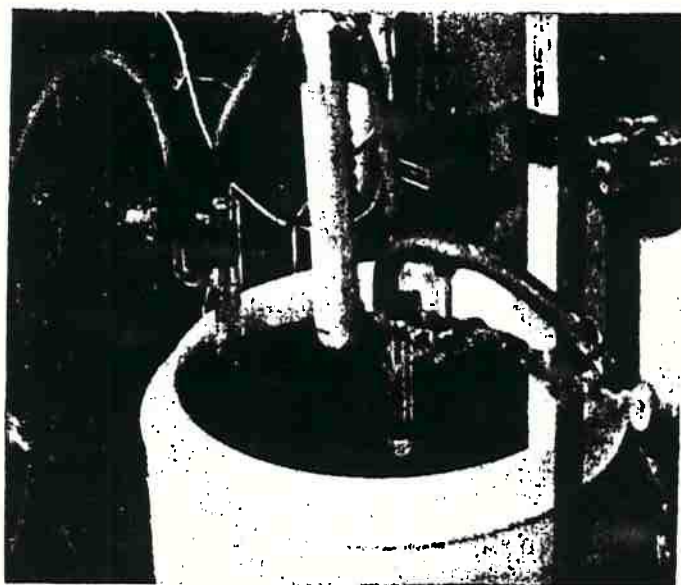


Fig. 6 — Detalhe da montagem da fig. 5, vendo-se os nebulizadores e os sistemas de aquecimento e de agitação.

TABELA IV

Precipitação fracionada de fosfatos

| Precipitação | Volume da solução | Concentração da solução $ZrO_2 + HfO_2$ | $ZrO_2 + HfO_2$ contido na solução | $ZrO_2 + HfO_2$ precipitados na solução anterior (p.dif.) | Fosfatos precipitados na solução anterior | Porcentagem de $ZrO_2 + HfO_2$ precipitados |
|--------------|-------------------|---|------------------------------------|---|---|---|
| | l | g/l | g | g | g | |
| início | 42 | 24,0 | 1006 | - | - | - |
| 1ª | 12 | 31,0 | 372 | 634 | 1280 | 63 |
| 2ª | 7 | 19,0 | 133 | 239 | 530 | 64 |
| 3ª | 6 | 11,1 | 66 | 67 | 147 | 50 |
| 4ª | 4 | 8,25 | 33 | 33 | 73 | 50 |
| 5ª | - | - | - | 28* | 58 | 85 |

* - valor determinado

Na solubilização dos fosfatos utilizamos a técnica mencionada por LARSEN (4,6) com a modificação indicada por AUDRIETH (2). Os fosfatos eram tratados com solução de peróxido de hidrogênio a 30%, a temperatura inferior a 10°C e a seguir, cuidadosamente, com solução de hidróxido de sódio, a 40%. Os peróxizirconato e peróxihafnato formados eram submetidos, durante algumas horas, à temperatura de 60°C. A esta temperatura precipitam-se peróxicompostos de zircônio e háfnio, ficando em solução fosfato de sódio. O precipitado era lavado com solução 1N de sulfato de amônio, para livrá-lo completamente do fosfato de sódio, e por fim filtrado por sucção e lavado com água. Os peróxicompostos eram então redissolvidos em ácido sulfúrico, partindo-se desta solução para as operações subsequentes de preparação e purificação dos clorêtos.

Com os clorêtos puros obtidos foram preparadas as soluções para as dosagens espectrográficas.

4 - Dosagem espectrográfica do háfnio nas frações de separação e nos clorêtos preparados.

A dosagem espectrográfica do háfnio vinha sendo sacrificada, até há pouco tempo, pelas dificuldades práticas de se conseguir uma excitação regular e em nível suficiente para permitir a impressão de espectrogramas suscetíveis de medidas fotométricas consistentes.

O problema da excitação desse elemento, para efeito de análises quantitativas de baixos teores, foi resolvido recentemente com a técnica de MORTIMORE e NOBEL (36), para o caso do arco elétrico nas análises de óxidos, e com a de FELDMAN (5), (6), para a excitação com faísca, empregando-se soluções.

A técnica de FELDMAN, por nós utilizada neste trabalho, consiste no emprego de um par de eletrodos de grafite, um dos quais serve ao mesmo tempo de recipiente da solução que contém os elementos a dosar. É um eletrodo cilín-

drico de grafite, com cerca de 8 mm de diâmetro, perfurado incompletamente na direção do seu eixo, de modo a formar uma pequena vasilha com 2,5 mm de diâmetro interno, onde é colocada a solução, cujo fundo é constituído de uma parede com 1 mm de espessura. Com a produção da faísca, na face externa do fundo, inicia-se uma exsudação lenta e constante da solução permitindo uma excitação suficiente e regular dos elementos nela contidos. Conseguem-se, com esta técnica, espectrogramas bastante uniformes, com os quais podem-se medir fotométricamente as relações de enegrecimento das raia de um par homólogo, previamente escolhido, e traçar uma "curva de aferição" em função das relações dos elementos a que pertencem as raia do par homólogo, obtidas com soluções de referência, de teores conhecidos. Utilizando-se os logaritmos das relações fotométricas e os logaritmos das relações dos elementos a dosar, os pontos obtidos para a construção da curva de aferição situam-se numa reta. Por meio dessa reta avaliam-se relações desconhecidas dos mesmos elementos, cujas raia tenham sido medidas em espectrogramas obtidos em condições idênticas àquelas em que foi obtido o espectrograma que deu origem à curva de aferição (2-b). Na prática, os espectros das soluções de referência e os das soluções desconhecidas são impressos numa só chapa fotográfica, em iguais condições de excitação, eliminando-se desta forma variações que pudessem provir de desigualdades da sensibilidade da chapa ou de sua revelação.

O aparelho utilizado nesta dosagem, pertencente ao Instituto de Pesquisas Tecnológicas, é um espectrógrafo para químicos, de Zeiss, de dispersão média, tendo sido a excitação obtida com o circuito de Feussner. Foram empregadas chapas fotográficas especiais para espectrografia, marca Kodak, e eletrodos de grafite apropriados para espectrografia.

O par de raia utilizado em nossas medidas foi o mesmo indicado por FELDMAN (6), com os seguintes comprimentos de onda em Å: Hf II, 2641,406 e Zr II, 2761,911 (Figura 7).

As soluções de referência foram preparadas com clorêtos de zirconilo + hafnilo, obtidos diretamente do mineral procedente do Rio Grande do Norte, ao qual já fizemos re

ferência. O teor de háfnio deste mineral foi dosado por análise indireta, pelo método do selenito normal. Os resultados desta análise estão indicados na Tabela V.

TABELA V

Dosagem do háfnio pelo método do selenito

| Det. | % $\frac{\text{HfO}_2}{\text{ZrO}_2 + \text{HfO}_2}$ |
|-------|--|
| 1 | 14,30 |
| 2 | 14,8 |
| 3 | 15,1 |
| 4 | 15,8 |
| média | $15,1 \pm 0,3\%$ |

O resultado encontrado corresponde a 17,8% de $\text{HfO}_2/\text{ZrO}_2$ ou a 20,4% de Hf/Zr , sendo este último valor adotado no cálculo das diluições.

As soluções padrões, ou de referência, foram preparadas com cloretos de hafnilo + zirconilo misturando-se volumes convenientes, medidos até 0,05 ml, de duas soluções que designaremos por A e B, a primeira contendo 18 mg/ml de óxidos totais ($\text{ZrO}_2 + \text{HfO}_2$) com 20,4% de Hf/Zr , e a segunda, contendo 20 mg/ml de óxidos totais ($\text{ZrO}_2 + \text{HfO}_2$). Nesta solução empregamos o cloreto preparado a partir do 4º fracionamento da precipitação dos fosfatos. No cálculo das diluições admitiu-se, inicialmente, que a solução B estava isenta de háfnio. Em todas as soluções utilizadas na análise

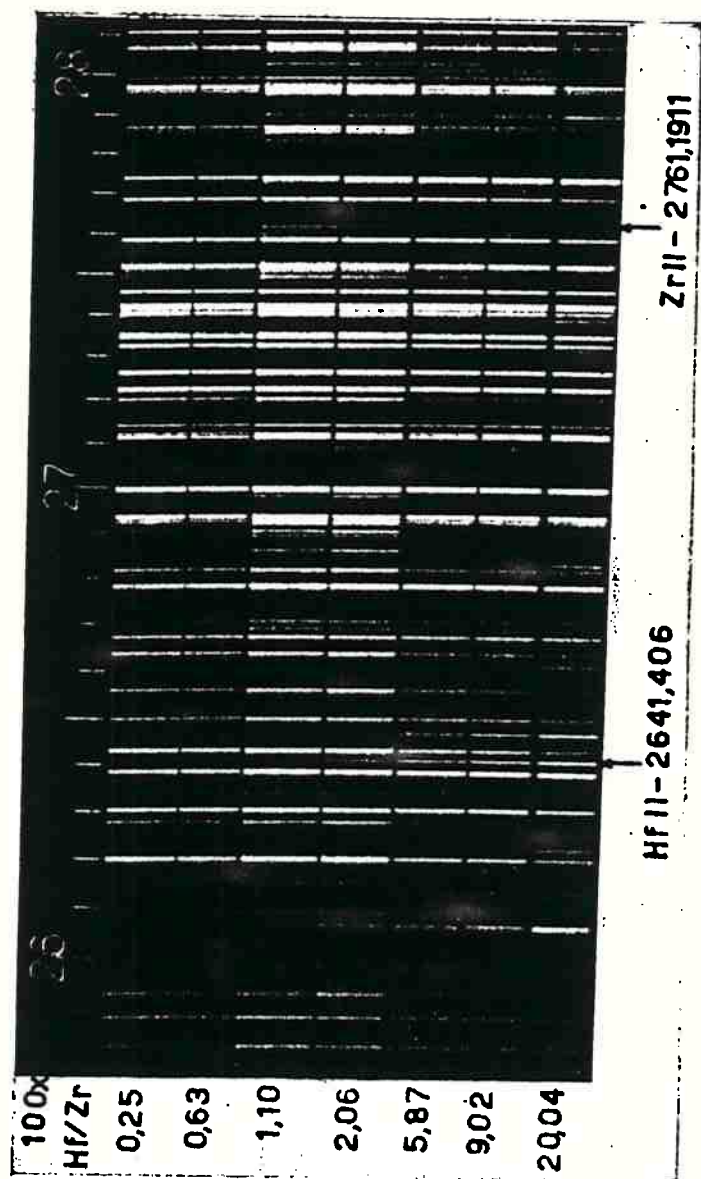


Fig. 7 — Espectrograma da série de soluções padrões, com valores crescentes da relação 100xHf/Zr. Raias de háfnio e de zircônio utilizadas na medida fotométrica.

se espectrográfica manteve-se uma concentração de óxidos totais de 18 mg/ml.

Os valores nominais, calculados inicialmente, foram utilizados para o traçado de uma curva de aferição provisória, para verificar o grau de influência do resíduo desconhecido de háfnio, da solução B, na direção da curva. Os pontos obtidos em função das concentrações nominais não se situam numa reta, como era esperado, verificando-se a influência do resíduo, cada vez mais acentuada, à medida que os valores de Hf/Zr decrescem (Fig. 8). A solução B continha, portanto, um resíduo de háfnio que cumpria determinar, para que se obtivessem valores corretos das relações Hf/Zr .

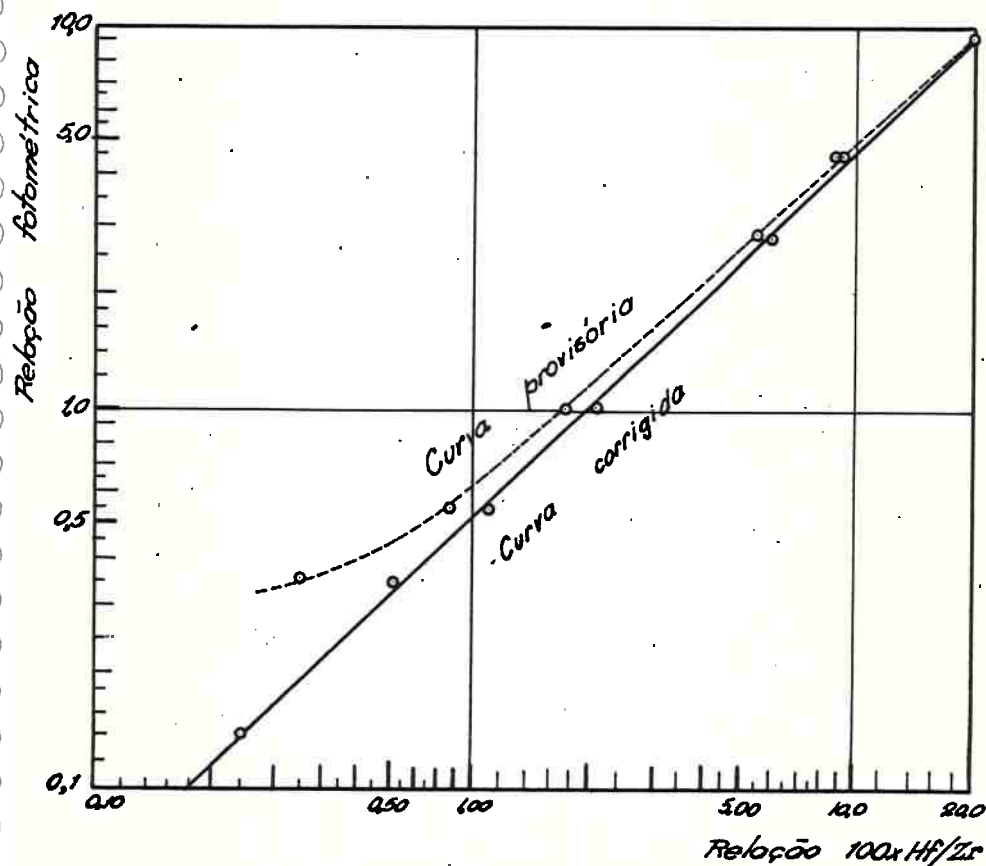


Figura 8

Curva de aferição obtida com as soluções de referência

O valor do resíduo foi avaliado, em primeira aproximação, por extrapolação de uma curva auxiliar, traçada com os logaritmos das relações fotométricas contra os valores das relações $100 \times \text{Hf/Zr}$, das duas soluções mais diluídas. O valor encontrado foi de 0,20. As relações $100 \times \text{Hf/Zr}$ foram recalculadas nas soluções de referência, utilizando-se uma série de valores em torno de 0,20 e traçando-se novas curvas, para obter, por tentativas, o verdadeiro valor do resíduo. Este seria encontrado quando se obtivesse uma reta, a qual seria utilizada na determinação dos valores desconhecidos de $100 \times \text{Hf/Zr}$ das outras frações de precipitação dos fosfatos e dos cloretos preparados a partir dos minérios.

O valor encontrado para o resíduo foi de 0,25 para $100 \times \text{Hf/Zr}$. As relações nominais e as corrigidas, bem como as relações fotométricas das raías do par utilizado nas medidas estão indicados na Tabela VI.

TABELA VI

Relações nominais e corrigidas de $100 \times \text{Hf/Zr}$
e respectivas relações fotométricas do par
 $\text{ZrII } 2761,911/\text{HfII } 2641,406$

| SOLUÇÃO | Valor nominal de $100 \times \text{Hf/Zr}$ | Valor corrigido de $100 \times \text{Hf/Zr}$ | Relação fotométrica |
|---------|--|--|------------------------|
| I (A) | 20,4 | 20,4 | 9,0 |
| II | 8,86 | 9,02 | 4,52 |
| III | 5,65 | 5,87 | 2,92 |
| IV | 1,78 | 2,06 | 1,02 |
| V | 0,88 | 1,10 | 0,54 |
| VI | 0,35 | 0,63 | 0,35 |
| VII (B) | 0 | 0,25 | 0,14 |

Os valores das relações fotométricas representam a média de medidas feitas em tres espectrogramas independentes.

As curvas provisória e corrigida, construídas com pares de valores desta tabela, acham-se representadas na Figura 8.

Em cada um dos espectrogramas foram impressos também os espectros das soluções de cloretos preparadas com as frações de precipitação dos fosfatos e com os minérios, e neles feitas as medidas fotométricas. Os resultados se encontram nas Tabelas VII e VIII.

TABELA VII.

Valores encontrados para as relações $100 \times \text{Hf/Zr}$
nas frações de precipitação

| AMOSTRA | Relação fotométrica | Relação $100 \times \text{Hf/Zr}$ |
|---------|---------------------|--------------------------------------|
| 1ª | 0,43 | 0,82 |
| 2ª | 0,19 | 0,35 |
| 3ª | 0,20 | 0,36 |
| 4ª | 0,14 | 0,25 |
| 5ª | 0,10 | 0,18 |

TABELA VIII

Valores encontrados para as relações $100 \times \text{Hf/Zr}$ nos clorêtos preparados a partir dos minérios 1, 2, 3 e 4

| Clorêto preparado com o minério | Relação fotométrica | Relação $100 \times \text{Hf/Zr}$ |
|---------------------------------|---------------------|-----------------------------------|
| 1 | 0,38 | 0,71 |
| 2 | 0,30 | 0,56 |
| 3 | 0,37 | 0,70 |
| 4 | 0,25 | 0,46 |

A incerteza dos resultados da análise espectrográfica foi avaliada pela influência do erro médio das leituras fotométricas sobre os valores das relações $100 \times \text{Hf/Zr}$, lidos na curva de aferição.

O erro médio, calculado em porcentagem do valor da leitura, é maior nos extremos da curva crescendo progressivamente, no segmento que nos interessa, desde $\pm 3\%$, no ponto 2,06, 1,00, até $\pm 8\%$, no ponto 0,14, 0,25. O erro mínimo, verificado no ponto de leitura fotométrica 1,00, tem a sua explicação. As raias utilizadas na medida fotométrica são de mesmo grau de ionização, com potenciais de excitação quase idênticos, constituindo um verdadeiro par homólogo, no conceito de GERLACH (2b.). O ponto correspondente à relação $100 \times \text{Hf/Zr} = 2,06$, em que ambas as raias apresentam a mesma leitura, constitui o assim chamado "ponto fixo", que é praticamente insensível às variações de condições utilizadas na impressão do espectrograma.

O erro de $\pm 8\%$ da leitura extrema, corresponde a uma variação em porcentagem, de $\pm 12\%$, enquanto o do ponto fixo, de $\pm 3\%$, corresponde a $\pm 5\%$ da relação $100 \times \text{Hf/Zr}$. Pode-se, pois, adotar o maior valor, $\pm 12\%$, como a incerteza máxima dos resultados encontrados. Neste caso, a precisão com que foram determinados os volumes nas diluições (1%) e o teor de háfnio no clorêto de referência da solução A(2%), ficam aquém da incerteza dos resultados finais, não sendo por isso considerados.

Os resultados obtidos para as diversas frações da precipitação dos fosfatos, indicam que houve realmente uma concentração de háfnio no primeiro precipitado, no qual 73% do háfnio total ficaram retidos. Não pudemos obter, porém, como LARSEN (28), frações espectrograficamente isentas de háfnio, até a quinta precipitação. O quinto precipitado, no entanto, acusa um teor de háfnio que se situa quase no limite de sensibilidade do método espectrográfico adotado, que estimamos em 0,1% para $100 \times \text{Hf/Zr}$.

Os resultados das análises dos clorêtos de zirconilo + hafnilo preparados com os minérios apresentam teores de háfnio visivelmente inferiores aos que se encontram, em média, consignados na literatura, para minérios do mesmo tipo (21), (30), (31a) e (39). Duas hipóteses podem aqui ser consideradas. A primeira, relativa à precisão dos resultados espectrográficos, maior que os métodos, nem sempre mencionados, por meio dos quais foram obtidos os resultados encontrados na literatura a que nos referimos. A segunda, em virtude de se ter analisado clorêtos que provêm da fração do minério, solúvel em ácido sulfúrico, e não do minério integral. LOWENSTEIN (31a), analisando minérios brasileiros, verificou diferenças no teor de háfnio entre a parte solúvel (baddeleyita) e a insolúvel (zirconita). As diferenças achadas, não ocorrem, porém, no mesmo sentido, sendo ora maior para a parte solúvel, ora menor, segundo o espécime analisado.

A nosso vêr, os resultados encontrados podem ser adotados como indicativos dos teores de háfnio nos minérios integrais, com uma aproximação tão aceitável quanto à dos mencionados na literatura. Eis porque os registrámos na Tabela I, recalculados para os minérios, em números arredondados.

CAPÍTULO IV

TENSÃO DE VAPOR D'ÁGUA DOS SISTEMAS DE HIDRATOS DO

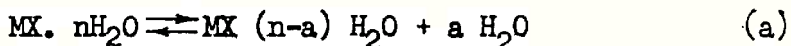
CLORETO DE ZIRCONILO

1 - Sistemas de hidratos em presença de vapor d'água

No Capítulo III arrolámos as formas hidratadas do cloreto de zirconilo mencionadas por diversos autores, num total de 12, incluindo nesse número a forma anidra. VENABLE (47) opinou pela exclusão dos hidratos de 9 e de 6,5 moléculas de água, pondo em dúvida a existência dos de 4,5 e 5,5 moléculas de água.

CHAUVENET (8), em 1912, procurou reproduzir os hidratos descritos até então, e concluiu pela existência de apenas quatro hidratos: o de 8, o de 6, o de 3,5 e o de 2 moléculas de água. Seus trabalhos foram baseados no calor desenvolvido ao dissolver o tetracloreto de zirconio em quantidades crescentes de água.

A determinação dos possíveis hidratos de um composto, a uma temperatura dada, pode ser feita mediante a determinação das pressões de vapor d'água dos sistemas formados por dois hidratos contíguos. De fato, uma mistura de dois hidratos apresenta uma pressão de vapor definida. O equilíbrio do sistema heterogeneo que se forma, constituído pelos hidratos em presença do vapor d'água, é assim representado.



Este sistema comporta dois constituintes: um dos hidratos e o vapor d'água; e tres fases: os dois hidratos e o vapor d'água. Aplicando a regra das fases, verifica-se que tal sistema apresenta apenas um grau de liberdade. Portanto,

fixada a temperatura, a pressão de vapor d'água, em que os dois hidratos podem coexistir, será apenas uma. A variação da pressão determinará o deslocamento do equilíbrio da expressão (a) num sentido ou noutro. Desde que o equilíbrio se desloque, e o sistema passe a apresentar um só hidrato, ele adquire mais um grau de liberdade. Em consequência, um hidrato poderá existir em presença de vapor d'água, a uma dada temperatura, sob várias pressões, ou vice-versa, poderá existir sob várias temperaturas a uma determinada pressão, desde que não sofra decomposição pelo calor.

É possível, pois, dispondo-se de hidratos conhecidos, preparar misturas e determinar, a temperatura constante, sob que pressão de vapor d'água a mistura se mantém invariável; ou, partindo de um determinado hidrato, submetê-lo sucessivamente a uma série de pressões, a temperatura constante, e acompanhar as modificações de sua composição.

Este último processo foi o que adotamos, para verificar a existência dos hidratos do clorêto de zirconilo, a 20°C, estabelecendo as pressões de vapor d'água em que esses hidratos mantem constante a sua composição, e as pressões sob as quais ocorrem as transições de um hidrato a outro.

2 - Determinação das pressões de vapor d'água sob as quais hidratos de clorêto de zirconilo permanecem com a composição invariável.

As mais antigas medidas de pressão de vapor de sistemas de hidratos foram feitas por processo semelhante ao das medidas de pressão de vapor de líquidos. A mistura de hidratos era introduzida no espaço vazio de um barômetro de mercúrio, e a pressão de vapor era determinada pela medida da depressão da coluna de mercúrio. Este processo fornece resultados grosseiros. Na medida das pressões de vapor de sistemas de hidratos surgiram, posteriormente, métodos mais precisos. O de FROWEIN, em 1887, com o emprego do tensímetro, e o de TAMMAN em 1888, chamado da transpiração.

A MULLER-ERZBACH se deve a aplicação do método isopiéstico à determinação da pressão de vapor de sistemas de hidratos. Por este método procura-se, por tentativas, uma solução de pressão de vapor conhecida, em presença da qual, em espaço confinado, o sistema de hidratos não sofra alteração de peso. Quando isto se verificar, a pressão de vapor do sistema será igual à da solução.

O equipamento necessário à prática do método isopiéstico faz parte de qualquer laboratório de química. Foi por isso o escolhido para a determinação das pressões de vapor dos sistemas de hidratos de cloreto de zirconilo, à temperatura de 20°C.

A técnica adotada consistiu no seguinte: colocar um peso exato de cloreto de zirconilo, da ordem de uma grama, no interior de um dessecador a vácuo, contendo solução de ácido sulfúrico de concentração conhecida e retirar o ar do dessecador, mantendo o conjunto em ambiente de temperatura constante. De tempos a tempos, readmitir o ar, retirar o material, pesar e recolocá-lo no dessecador, extraindo novamente o ar.

Utilizámos seis dessecadores de cada vez, cada qual contendo uma solução de ácido sulfúrico de concentração diferente, correspondente a uma pressão determinada. Os dessecadores eram mantidos no interior de uma estufa de madeira, cuja temperatura se conservava a $20 \pm 0,2^\circ\text{C}$. A temperatura no interior da estufa era uniformizada por circulação de ar, movimentado por pequena hélice. O controle da temperatura era feito por um termo-regulador de cápsula monométrica, que comandava o funcionamento de uma lâmpada incandescente comum, para aquecimento. A disposição do conjunto está representada na Figura 9. As pressões de vapor das soluções de ácido sulfúrico foram obtidas, a partir das concentrações, por meio de um gráfico traçado com base na fórmula de Greenwalt, $\log p = A - (B/T)$, citada por PERRY (38), em que A e B são constantes para cada concentração do ácido.

Os volumes das soluções utilizadas eram relativamente grandes, cerca de 500 ml, para evitar variações muito sensíveis da pressão de vapor, por perda de água nas operações repetidas de eliminação do ar dos dessecadores. A con

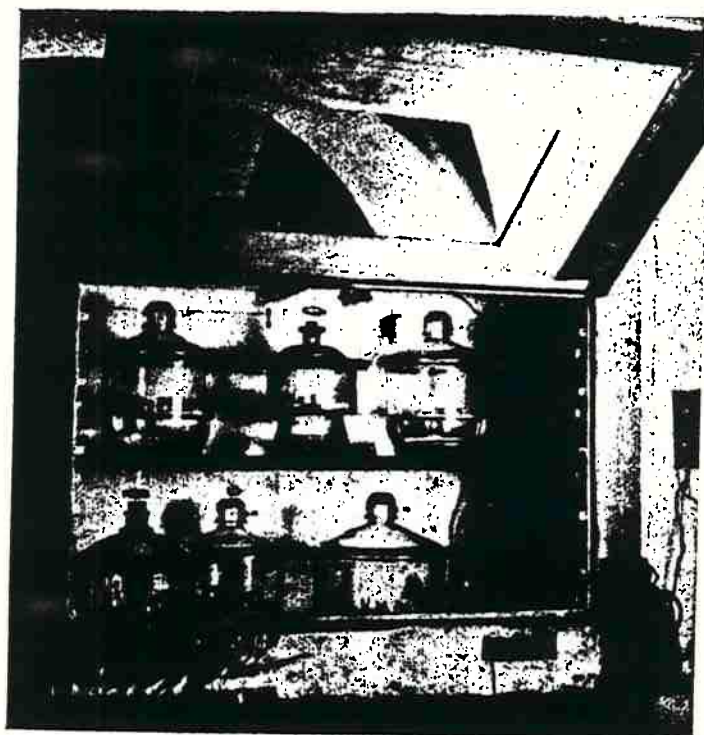


Fig. 9 — Estufa para manutenção dos dessecadores a temperatura constante.

centração das soluções foi verificada por titulação, no início e no fim de cada série de pesagens, adotando-se a pressão de vapor correspondente à concentração final, cujo valor, segundo verificámos, não diferia significativamente do da inicial.

O clorêto de zirconilo ficava no interior de pesa-filtros, que eram tapados, durante as pesagens, feitas a intervalos de 24 horas. Ao fim de certo tempo, que variava de cinco a quinze dias, o equilíbrio entre a pressão de vapor do composto e a da solução ficava estabelecido. O equilíbrio foi considerado atingido quando se obtinha uma relativa constancia de peso, em pesagens sucessivas, indicada por ligeira flutuação em torno de certo valor. A variação de peso adotada é o resultado da média das cinco últimas determinações de cada série.

3 - Resultados obtidos na determinação das pressões de vapor

O clorêto de zirconilo utilizado nestas experiências foi o obtido partindo do minério nº 1, e secado parcialmente a vácuo. A análise do composto indicou, para cloro, 22,98%, e para o zirconio, expresso em ZrO_2 , 35,38%. A análise espectrográfica apresentou o valor 0,71 para a relação $100 \times Hf/Zr$, o que corresponde a uma massa atômica aparente de 91,87, para a mistura $Zr + Hf$. A composição molecular é portanto a seguinte:

Cl 1,98

ZrO 1,00

H₂O 6,99

Esta composição corresponde à de um heptahidrato, ou à de uma mistura de partes iguais de octohidrato e heptahidrato.

Inicialmente foram preparadas soluções de ácido sulfúrico cujas tensões de vapor correspondessem a pressões de vapor, desde zero até a pressão máxima, para a temperatura escolhida. As primeiras determinações orientaram a preparação de outras soluções, para localizar precisamente os pontos de transição dos diversos hidratos.

As variações de peso do clorêto de zirconilo utilizado estão indicadas na Tabela IX, onde se encontram, também, os valores recalculados para o número de moléculas de água associadas ao composto.

Os valores assim obtidos, levados a um sistema de eixos coordenados, em função das pressões aplicadas, fornecem a curva típica para uma série de hidratos em transição consecutiva (Fig. 10).

No cálculo, admitiu-se que as variações de peso eram produzidas unicamente pela perda ou aquisição de água. A verificação desta hipótese foi feita por meio de análises do material retirado de alguns dessecadores, após atingir o equilíbrio. Os resultados destas análises mostram as razões moleculares entre o cloro, o radical zirconilo e a água de cristalização, em números praticamente inteiros e em concordância com os resultados obtidos a partir das perdas de peso (Tabela X).

As pressões sob as quais se produziram as transições de um hidrato a outro não puderam ser determinadas com grande exatidão, por este processo. Nas condições de temperatura em que foram obtidos os equilíbrios, isto é, dentro de uma variação de $0,2^{\circ}\text{C}$, a curva das pressões de vapor das soluções de ácido sulfúrico revela uma incerteza na determinação do valor da pressão de $\pm 0,1$ mm de mercúrio para as pressões mais baixas, e de $\pm 0,2$ mm de mercúrio para as pressões próximas da pressão de vapor d'água saturado. Adotando-se este último valor como incerteza máxima, as pressões de transição ficam determinadas dentro de um intervalo de $\pm 0,2$ mm de mercúrio.

TABELA. IX

Variação de peso do $\text{ZrOCl}_2 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ em função da pressão
de vapor d'água, a 20°C

| Pressão de vapor, mm de mercúrio | Variação de peso, % | H_2O associada ao ZrOCl_2 |
|-------------------------------------|------------------------|---|
| 0 | - 18,3 | 3,90 |
| 0,9 | - 18,0 | 3,95 |
| 1,6 | - 18,0 | 3,95 |
| 1,8 | - 5,10 | 6,12 |
| 2,6 | - 5,13 | 6,10 |
| 2,8 | - 5,15 | 5,97 |
| 3,9 | - 5,10 | 6,12 |
| 5,6 | - 5,52 | 6,06 |
| 6,0 | - 5,57 | 6,05 |
| 6,4 | - 0,59 | 6,90 |
| 7,0 | - 0,16 | 6,97 |
| 7,4 | - 0,05 | 6,99 |
| 8,0 | - 0,18 | 6,97 |
| 9,0 | + 0,02 | 7,00 |
| 10,4 | - 0,29 | 6,95 |
| 10,8 | + 0,02 | 7,00 |
| 11,0 | + 4,96 | 7,83 |
| 11,8 | + 5,90 | 8,00 |
| 12,8 | + 5,60 | 7,95 |
| 13,7 | + 6,41 | 8,08 |
| 13,9 | + 11,83 | 8,95 |
| 14,4 | | deliquesce |

TABELA X

Análise química do cloreto de zirconilo, após atingir equilíbrio sob determinada pressão de vapor d'água, a 20°C.

| AMOSTRA Nº | Pressão de vapor d'água, mm de mercúrio | Componentes, em % e em moléculas | | |
|---------------|---|----------------------------------|-------|-------------------------|
| | | Cl | ZrO | H ₂ O (p.d.) |
| 1 | 0 | 27,94 | 43,54 | 28,52 |
| | | 1,98 | 1,00 | 3,92 |
| 2 | 5,6 | 24,20 | 37,52 | 38,28 |
| | | 1,96 | 1,00 | 6,11 |
| 3 | 9,0 | 22,42 | 34,89 | 42,69 |
| | | 1,94 | 1,00 | 7,27 |
| 4 | 13,7 | 21,62 | 33,32 | 45,06 |
| | | 1,98 | 1,00 | 8,09 |

Os resultados representados no gráfico (Fig.10) são bastante expressivos na indicação da existência de cinco hidratos do cloreto de zirconilo, estáveis a 20°C, formando os sistemas:

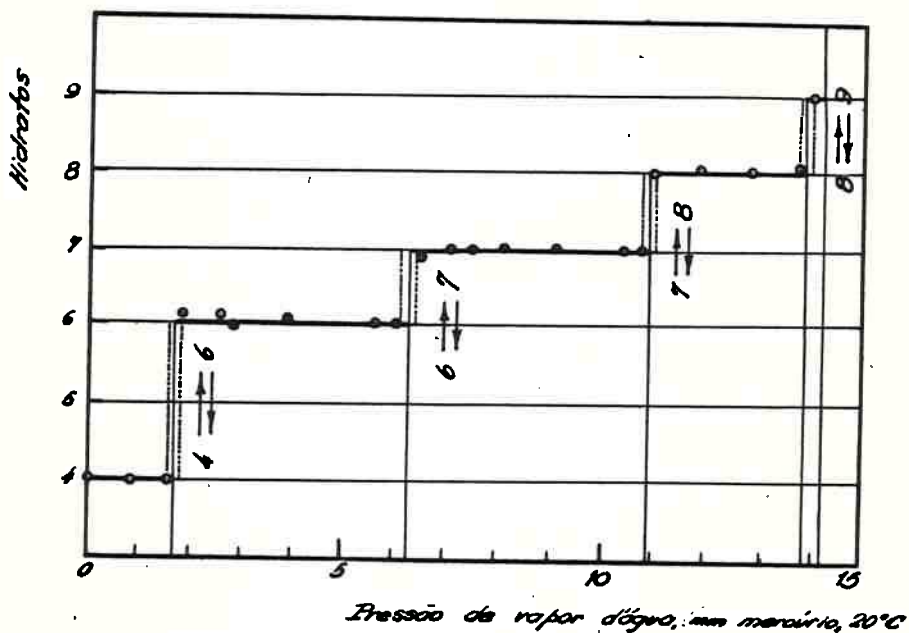
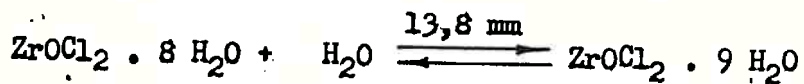
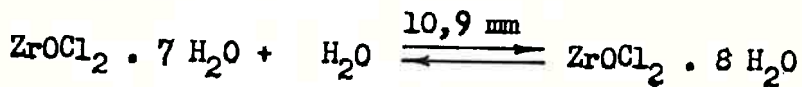
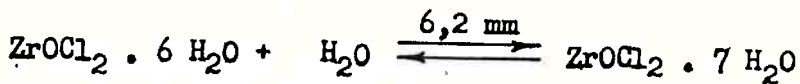
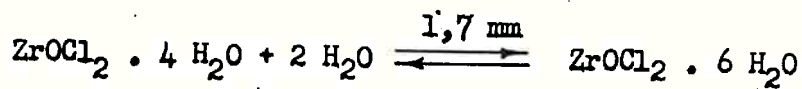


Figura 10

Curva de pressões de vapor dos hidratos
de clorêto de zirconilo.

Em virtude de ser o nonohidrato objeto de controvérsia na literatura, fizemos algumas experiências para verificar a última transição. Submetida nova amostra de heptahidrato à pressão de vapor de 13,9 mm de mercúrio, verificou-se, nas primeiras 24 horas, a sua passagem a nonohidrato. Nesta forma conservou-se durante o período de observação, que durou trinta dias, apresentando ligeiras flutuações em torno de nove moléculas de água, flutuações essas que tiveram uma amplitude máxima de $\pm 0,1 \text{ H}_2\text{O}$. Outra amostra, submetida à pressão de 14,4 mm, apresentou rápido aumento de peso nas três observações sucessivas, a intervalos de 24 horas, deliquescendo ao fim desse tempo. É, portanto, muito estreito o intervalo de pressões em que o nonohidrato é estável, mas a existência deste não padece dúvida.

O aparecimento do heptahidrato, que se mantém estável dentro de um intervalo de pressões de vapor de água bastante extenso, é surpreendente, pois esse hidrato não é mencionado na literatura. Este caso foi também objeto de experiências de verificação. Partindo bilateralmente do heptahidrato e do octohidrato, chegou-se em ambas as experiências ao heptahidrato, dentro do intervalo de pressões indicadas.

Os resultados de nossas determinações não permitem a afirmação da existência de semi-heptahidrato, mencionado por CHAUVENET (8). Diversas experiências foram feitas para a verificação da desidratação à pressão nula. Em uma delas, por exemplo, partimos do hexahidrato, em cristais grandes, da amostra representada na Figura 14, obtendo-se o tetraidrato (Figura 15).

As pressões de transição foram também objeto de verificações. Misturas de partes iguais de octohidrato e heptahidrato, de heptahidrato e hexahidrato e de hexahidrato e tetraidrato, foram submetidas a três regimes de pressão: uma, correspondente à pressão de transição, as demais diferindo 0,4 mm de mercúrio, para mais ou para menos da primeira. Verificou-se, pelos resultados, que os valores das pressões de transição observados anteriormente correspondiam aos limites superiores e inferiores da estabilidade dos hidratos respectivos.

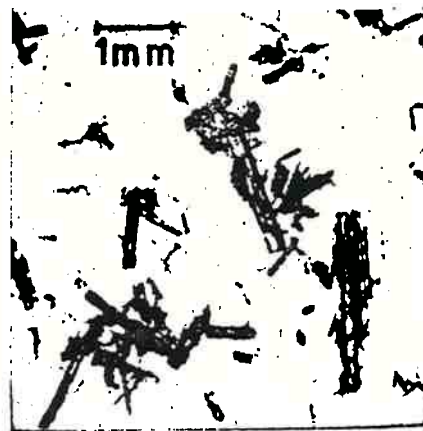


Fig. 11 — Cristais de $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$.



Fig. 12 — Cristais de $\text{ZrOCl}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.



Fig. 13 — Cristais de $\text{ZrOCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, obtidos com os da fig. 12.

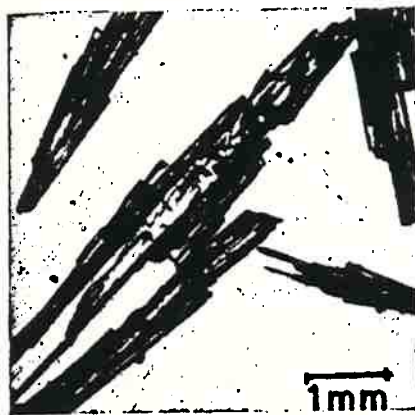


Fig. 14 — Cristais de $\text{ZrOCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. São maiores que os das figuras anteriores por terem sido obtidos de soluções menos concentradas, resfriadas lentamente.

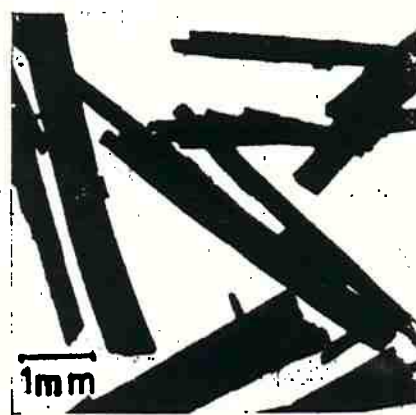


Fig. 15 — Cristais de $\text{ZrOCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, obtidos com os da fig. 14.

Fotografias de cristais de clorêto de zirconilo, obtidos nas sucessivas fases de hidratação e desidratação, acham-se reproduzidas nas Figuras de 11 a 15. Por elas se observa que as passagens de heptahidrato para octohidrato, e de heptahidrato para hexahidrato se fazem sem modificação sensível de transparência dos cristais; ao contrário, a passagem, tanto do heptahidrato, como do hexahidrato, para tetrahidrato, se verifica com completa perda de transparência.

Os cristais opacos de tetrahidrato, deixados novamente em ambiente de pressão de vapor apropriada, retomam lentamente a sua transparência.

CAPÍTULO V

TERMODECOMPOSIÇÃO DO CLORETO DE ZIRCONILO

1 - Influência do calor

Mesmo a temperaturas pouco superiores à ambiente, o cloreto de zirconilo hidratado sofre decomposição pelo calor, com evolução de ácido clorídrico e água.

BERZELIUS, em 1824, já havia observado que, a 50°C, os cristais de octohidrato perdem a metade de seu radical ácido, juntamente com água de cristalização (33). VENABLE, em 1898, secando o octohidrato a 100-125°C, em corrente de HCl, afirma ter verificado a formação de trihidrato (47). KULKA, em 1902, notou que a determinação da água no cloreto de zirconilo hidratado, por secagem ao calor, é impossível, porque já a 70°C se desprende ácido clorídrico simultaneamente com a água (33).

CHAUVENET (8), em 1912, nos seus estudos sobre os hidratos de cloreto de zirconilo, verificou que os cristais de octohidrato podem ser dessecados ao ar, sem perder ácido clorídrico, desde que a temperatura não exceda de 50°C. Aquecido a essa temperatura, em corrente de ar seco, o limite de desidratação corresponde ao semiheptahidrato. Expondo o material a uma temperatura de 100 a 150°C, em corrente de ar seco, obteve um composto ao qual atribuiu a fórmula $\text{ZrOCl}_2 \cdot \text{ZrO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Em corrente de ácido clorídrico seco, obteve o bihidrato, $\text{ZrOCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$. Não conseguiu obter o composto anidro todavia, por este tratamento, em consequência das transformações químicas por que passava o cloreto de zirconilo.

MISSENDEN, em 1922, relatou que o octohidrato perde 80% de sua água a 35°C, perdendo-a totalmente a 57°C (33).

Recentemente, TAGAGI (43), publicou um estudo sobre a termodecomposição do octohidrato, baseado na perda de peso desse composto, quando aquecido à razão de $250^{\circ}\text{C}/\text{hora}$. Dos resultados obtidos concluiu que, partindo do octohidrato, chega-se ao composto anidro, sem passagem pelos hidratos intermediários; a transformação se verifica a $140-160^{\circ}\text{C}$. Prosseguindo no aquecimento, notou que o composto anidro se decompõe ao atingir 400°C , produzindo dióxido de zircônio e ácido clorídrico. O cloreto de zirconilo hidratado é, portanto, um composto pouco estável a temperaturas superiores a 50°C . Não há, no entanto, concordância no que referem os autores citados quanto aos sucessivos compostos que resultam das transformações sofridas por esse composto, nem tão pouco quanto às temperaturas em que elas se produzem.

Para verificação da estabilidade e das possíveis transformações pelas quais passa o cloreto de zirconilo, a temperaturas superiores à ambiente, empreendamos as seguintes experiências:

- a) - verificação da perda, até peso constante, a diversas temperaturas;
- b) - verificação da perda contínua de peso, durante aquecimento progressivo, a velocidade constante;
- c) - análise termodiferencial.

2 - Perda de peso a diversas temperaturas

O clorato de zirconilo utilizado nestas determinações foi o heptahidrato, já mencionado no capítulo anterior. Amostras desse composto foram aquecidas às temperaturas de 50 , 100 e 150°C em estufa, e a 200 , 350 , 430 , 600 , 800 e 900°C em mufla. As temperaturas foram mantidas constantes, na estufa, a $\pm 2^{\circ}\text{C}$, e na mufla a $\pm 10^{\circ}\text{C}$. O peso da amostra era verificado periodicamente, após resfriamento em dessecador, até apresentar valor constante. Considerou-se

a perda terminada quando três pesagens sucessivas não diferiam em mais do que 0,1%.

Os tempos necessários para as amostras atingirem peso constante foram os seguintes: de 2 a 3 horas, para as temperaturas superiores a 350°C; de 30 horas para a temperatura de 200°C; de 800 horas para temperaturas de 90 a 150°C, e de 1550 horas para a temperatura de 50°C.

Os resultados obtidos estão indicados na Tabela

XI.

TABELA XI

Perdas, até peso constante, do clorêto de zirconilo, heptahidrato.

| Temperatura °C | Perda de peso % |
|-------------------|--------------------|
| 50 | 35,17 |
| 100 | 48,76 |
| 150 | 51,93 |
| 200 | 53,93 |
| 350 | 57,25 |
| 430 | 59,32 |
| 600 | 60,00 |
| 800 | 60,60 |
| 900 | 60,56 |

Em todos os resíduos foi feita a determinação do zircônio. Em alguns também foi determinado o cloro. Apenas o resíduo resultante do aquecimento a 50°C se mostrou apreciavelmente solúvel em água. A solução era opalina, com o aspecto peculiar das soluções contendo sais básicos. A adição de ácido clorídrico, a esta solução, restabelecia a transparência.

O teor de cloro encontrado no resíduo do aquecimento a 50°C foi de 16,50% e o no resíduo do aquecimento a 100°C , de 3,76%. Nos resíduos de 350°C e de 430°C , o cloro encontrado foi muito baixo, 0,30% e 0,26% respectivamente.

Na Tabela XII encontram-se expressos em ZrO_2 , os valores do zircônio determinado nos resíduos e os recalculados para o material original. A última coluna da tabela indica as diferenças entre os valores de ZrO_2 encontrados e os recalculados. As diferenças não são constantes, nem se relacionam regularmente com as temperaturas de aquecimento, sendo em média 1,5%.

Alguns autores referem-se a perdas por volatilização de pequenas quantidades de tetracloreto de zircônio formado durante o aquecimento do cloreto de zircônio, o que justifica as diferenças obtidas. CHAUVENET (8) explica a decomposição do composto de Endemann $\text{Zr}_4\text{O}_6\text{Cl}_4$ pela formação de ZrCl_4 a partir de 600°C , e TAGAGI (43) observou a formação de vapores brancos entre 400°C e 470°C , atribuídos à hidrólise do ZrCl_4 que se forma a essa temperatura, a partir do clorato de zircônio anidro. Nas experiências de análise termodiferencial, adiante descritas, tivemos ocasião de observar, igualmente, a formação de um induto branco de ZrO_2 , no tubo de saída, à temperatura de 465°C .

As diferenças de peso entre os óxidos, determinado e calculado, sugerem, porém, que a formação do composto volátil deve verificar-se mesmo a temperaturas baixas, como a de 50°C .

Com os dados da Tabela XI construímos o gráfico da Figura 16 admitindo continuidade da curva, embora os pon

TABELA XII

Comparação entre os valores de ZrO_2 determinado e recalculado para o material original nos resíduos de $\text{ZrOCl}_2 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$, obtidos por aquecimento a diversas temperaturas.

| Temperatura °C | Resíduo % | ZrO_2 determinado % | ZrO_2 recalculado % | Diferença |
|-------------------|--------------|------------------------------------|------------------------------------|-----------|
| 25 | - | 40,63 | - | - |
| 50 | 64,83 | 60,76 | 39,39 | 1,24 |
| 100 | 51,24 | 77,17 | 39,54 | 1,09 |
| 150 | 48,07 | 81,43 | 39,14 | 1,49 |
| 350 | 42,75 | 91,75 | 39,33 | 1,30 |
| 430 | 40,68 | 95,70 | 39,03 | 1,60 |
| 600 | 40,00 | 95,75 | 39,01 | 1,62 |
| 800 | 39,50 | 97,75 | 38,61 | 2,02 |
| 900 | 39,36 | 99,50 | 39,17 | 1,46 |

tos determinados experimentalmente não estejam suficientemente próximos. A curva indica uma perda contínua, que caminha assintoticamente para um valor determinado, que se fixa nas proximidades de 800°C .

Julgando o fenômeno da decomposição, pela curva

traçada, não é lícito admitir a formação de nenhum composto definido a temperaturas entre 50°C e 800°C . A perda é contínua, e o único composto definido é o dióxido de zircônio, cuja formação é praticamente completa a 800°C .

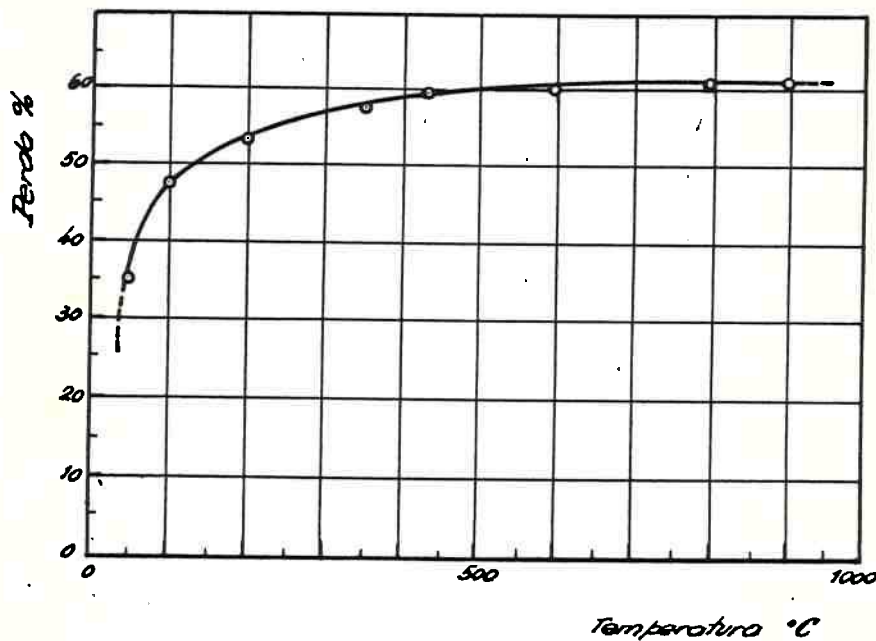


Figura 16

Curva de perda a peso constante do clorato
de zirconilo heptahidratado

3 - Perda contínua de peso durante o aquecimento progressivo do clorêto de zirconilo octohidrato.

As transformações que se passam no clorêto de zirconilo octohidrato, por efeito do calor, foram observadas, também, pela perda contínua de peso, no ato de um aquecimento progressivo.

Para esta observação conjugamos uma balança, do tipo de corrente, com um forno tubular, vertical, cujo aquecimento podia ser feito a velocidade constante.

Um pequeno prato de platina, suspenso por um fio do mesmo metal, ficava dentro do forno, substituindo um dos pratos da balança. Nesse prato era colocado o composto que ia sofrer a pirólise. Nas proximidades do prato foi colocado um par termo-elétrico de platina/platina-ródio, controlizado no forno, para indicação da temperatura. A disposição do conjunto é mostrada no esquema da Figura 17.

Manteva-se constante a velocidade do aquecimento do forno, à razão de $4^{\circ}\text{C}/\text{minuto}$, por meio de um dispositivo semi-automático, assegurando-se o equilíbrio dos pratos por manobras adequadas da corrente. Os pesos e as respectivas temperaturas foram tomados de minuto em minuto. Nestas experiências utilizaram-se porções de clorêto de zirconilo octohidrato, com o peso de 0,5 g.

Os resultados estão inscritos, ponto por ponto, no gráfico da Figura 18. Para efeito de comparação, foi traçada, no mesmo gráfico, a curva de perdas a peso constante, da Tabela XI, recalculadas para o octohidrato.

O perfil da curva de perda contínua, em função da temperatura, é bastante diverso do da obtida para perdas a peso constante. Se bem que não apresente pontos de inflexão muito acentuados, que permitam inferir a existência de transições definidas do composto, observa-se ligeira inflexão entre as temperaturas de 100°C e 160°C . A partir de 160°C , nota-se que a perda é quase linear, até 230°C , onde a perda relativa começa a decrescer. A 350°C a curva de

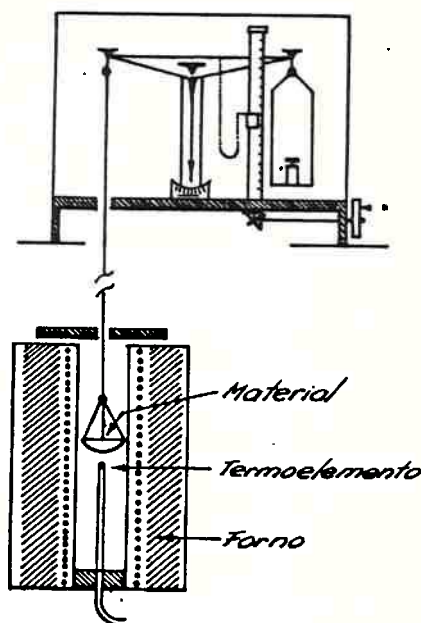


Figura 17

Disposição esquemática da montagem do forno e da balança, para determinação da perda contínua

perda contínua tende assintoticamente para a curva de perda constante.

A comparação das duas curvas da Figura 18, no intervalo de 50°C a 350°C , mostra que a decomposição do cloreto de zirconilo, pelo calor, não tem caracter instantâneo, de modo que, uma elevação de temperatura, à razão de $4^{\circ}\text{C}/\text{minuto}$, não permite ao sistema entrar em equilíbrio a cada temperatura.

Durante o aquecimento observa-se o desprendi-

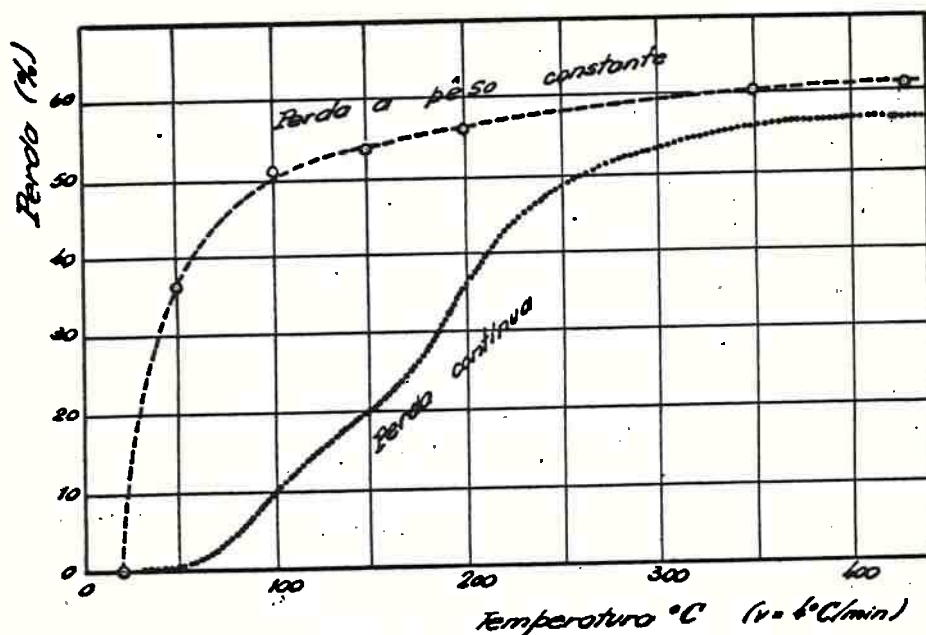


Figura 18

Curva de perda contínua do clorêto de zirconilo octohidratado, comparada com a curva de perda a peso constante.

mento de HCl, juntamente com vapor d'água, a partir de 95°C. A reação ácida dos vapores desprendidos, que é fraca no início, torna-se mais pronunciada a partir de 120°C. A perda concomitante de HCl e de H₂O indica a decomposição da molécula do clorêto de zirconilo. Não é possível, pois, somente por meio da curva de perda de peso contínua, detectar a existência de compostos definidos no sistema.

TAGAGI (43) observou que a curva de aquecimento do clorêto de zirconilo octohidratado não apresenta patamar,

entre as temperaturas ambiente e de 140-160°C, que permita concluir pela formação de composto quimicamente estável. Os nossos resultados confirmam esta observação. Não se pode afirmar, no entanto, como TAGAGI, baseado unicamente nas curvas obtidas, que o clorêto de zirconilo octohidrato passe a anidro, a 140-160°C, e que este se decomponha a 400°C, em $ZrO_2 + ZrCl_4$, deixando como resíduo ZrO_2 . Não é impossível, todavia, que pequenas quantidades de composto anidro se formem juntamente com clorêtos básicos. Podem-se, naturalmente, formular as mais variadas hipóteses para as transformações em desenvolvimento, mas realmente um só produto definido se apresenta, acima de 500°C, e este é o dióxido de zircônio.

4 - Análise termodiferencial do clorêto de zirconilo-octohidrato.

A análise termodiferencial vem sendo utilizada desde há muitos anos, em especial no estudo dos pontos de fusão e no das transformações dos componentes de ligas. IE CHATELIER, em 1887, empregou a análise termodiferencial para verificar a desidratação das argilas. Mais tarde, em 1912, com SALADIN, aperfeiçoou o sistema de medidas e de registro das temperaturas, tornando automático o traçado das curvas (42a).

Ultimamente a análise termodiferencial está sendo utilizada mais amplamente, encontrando-se nela um excelente recurso para esclarecer as transformações que se passam em compostos orgânicos e inorgânicos, sob efeito do calor.

A análise termodiferencial foi por nós escolhida como um dos meios para localização das transformações do clorêto de zirconilo octohidrato. Utilizamos para isso uma pequena cuba cilíndrica de vidro pyrex, com 15 mm de diâmetro e 30 mm de profundidade, dividida em dois compartimentos, dentro dos quais foram soldados termoelementos de platina/platina-ródio. Essa cuba ficava no interior de um forno, protegida por um tubo de vidro pyrex, de 30 mm de diâmetro e 40 cm de comprimento, pelo qual se fazia passar, eventualmente, uma corrente de gás. A disposição deste conjunto está

esquematizada na Figura 19.

Os termoelementos situados nos compartimentos da cuba ficavam ligados em oposição, e acionavam um dos dois galvanômetros do aparelho de registro de temperaturas. Um terceiro par termo-elétrico colocado externamente à cuba, ficava ligado ao segundo galvanômetro e se destinava a indicar a temperatura do forno, nas imediações da cuba de reação.

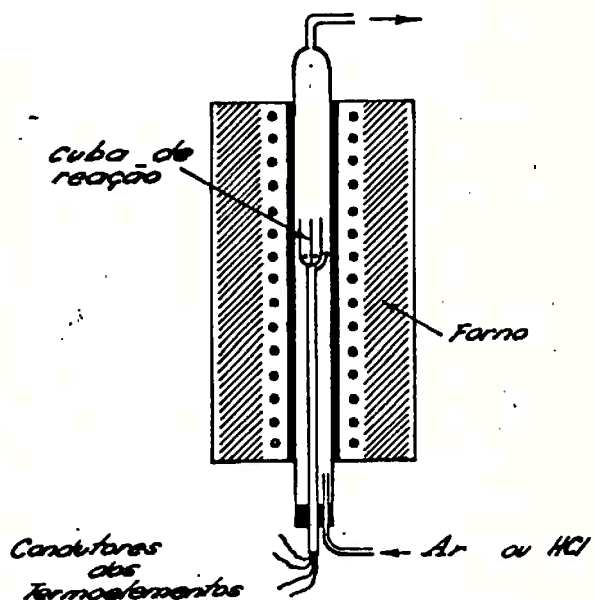


Figura 19

Disposição esquemática da cuba de reação no interior do forno, para análise termodiferencial do clorêto de zirconilo.

O registro das temperaturas foi feito fotograficamente, utilizando-se um antigo aparelho de fabricação "Chevenard", concebido por Le Chatelier, existente no Instituto de Pesquisas Tecnológicas. Este aparelho, por engenhosa disposição de prismas nos quadros dos galvanômetros, registra simultaneamente as diferenças de temperaturas dos compartimentos da cuba, e as temperaturas do forno, com um único feixe luminoso, de tal forma que se obtém na chapa fotográfica o traçado de uma curva contínua das diferenças de temperatura, em função da temperatura do forno.

A velocidade de aquecimento do forno podia ser regulada por meio de dispositivo semi-automático.

Reações endotérmicas ou exotérmicas, que acompanhem modificações físicas ou químicas do material em exame, traduzem-se no gráfico por diferenças de temperaturas entre um dos compartimentos da cuba, onde fica o material, e o outro, onde se coloca um material de referência, que terá de ser necessariamente estável, dentro do intervalo de temperaturas escolhido para o estudo. No caso presente utilizamos para referência o óxido de alumínio calcinado.

Após necessárias provas preliminares, destinadas à aferição da escala de temperaturas e à fixação da velocidade de aquecimento mais conveniente, procedemos a diversas termoanálises do clorêto de zirconilo octohidrato. A termodecomposição foi realizada em três atmosferas diferentes: ar comum, ar seco e gás clorídrico seco.

5 - Resultados obtidos na análise termodiferencial

As curvas obtidas na análise termodiferencial do clorêto de zirconilo octohidrato acham-se representadas na Figura 20.

Na decomposição do clorêto de zirconilo em presença de ar úmido ou de ar seco, observou-se, quando o forno atingia a temperatura de 95°C, ligeira reação ácida nos

Diferença de temperatura $^{\circ}\text{C}$

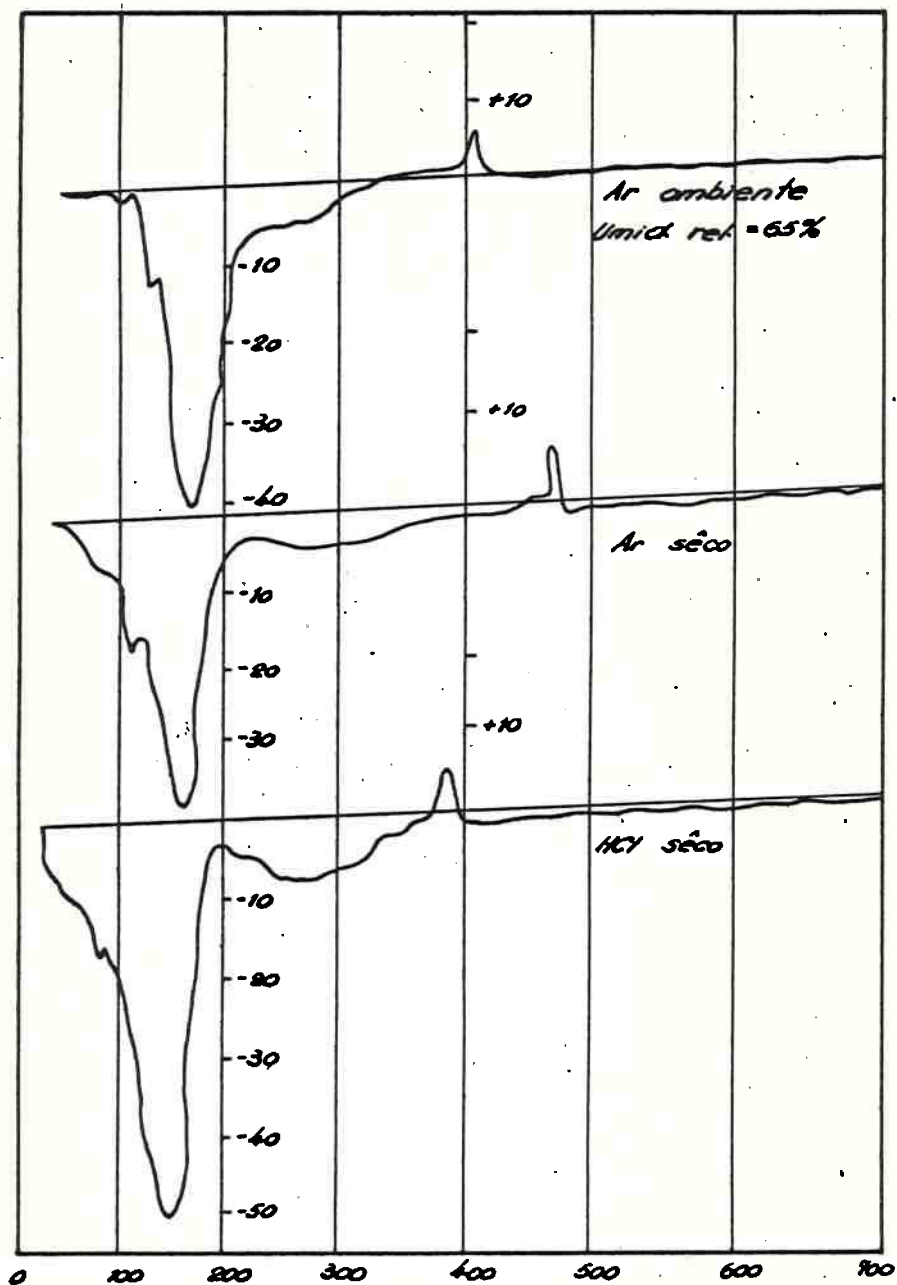


Figura 20

Temperatura do forno
vel aquecimento = $6^{\circ}\text{C}/\text{min}$

Curvas obtidas na análise termodiferencial
do cloreto de zirconilo octohidrato.

gases de escape. A reação ácida tornou-se mais acentuada a 120°C , observando-se um condensado no tubo de saída. A 130°C era visível o jacto de vapor ácido emergente. A evolução de vapor reduziu-se sensivelmente a 200°C , embora os gases de escape mostrassem ainda reação ácida, a qual se manteve até o fim da experiência, a 700°C .

Ao redor de 465°C os gases emergentes tornaram-se novamente visíveis, aparecendo gotículas de condensação no tubo de saída. Ao mesmo tempo, a parede interna da extremidade do tubo de proteção, que sobressaía cerca de tres centímetros do forno, cobria-se de um induto branco. A temperatura de 490°C , as gotículas condensadas desapareceram por evaporação, ficando o tubo de emergência novamente seco, e assim se mantendo até o fim da experiência.

As curvas da Figura 20 indicam uma forte reação endotérmica, que termina a 160°C , nas tres condições: ar ambiente (com 65% de umidade relativa), ar seco e HCl seco. Em ar ambiente, a endotérmica tem início a 110°C . Em ar seco e em HCl seco, o início da endotérmica coincide com o da experiência, denotando desde logo perda de água.

O ramo descendente da grande endotérmica apresenta um pequeno pico, que se sitúa a 120°C , para o ar ambiente, mas aparece deslocado para 115°C e 90°C , para o ar seco e para o HCl seco, respectivamente.

A grande endotérmica segue-se outra, de menor amplitude, cujo início parece situar-se a pouco menos de 200°C . Esta segunda endotérmica é bastante nítida em ambiente de HCl, mas aparece atenuada em ar seco e é quase imperceptível em ar úmido. O final desta segunda endotérmica se acha a 270°C , em HCl, sendo pouco preciso nas demais condições.

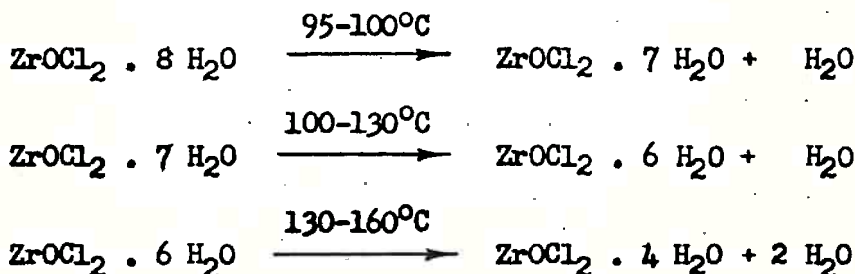
Com o progresso do aquecimento ocorre uma pequena reação exotérmica, correspondente, no gráfico, a uma diferença de temperaturas entre os compartimentos da cuba de cerca de 6°C . Esta exotérmica coincide, no caso de ar seco, com o aparecimento do induto branco no interior do tubo de proteção, a 465°C . Pode ser atribuída à hidrólise de pequena

quantidade de $ZrCl_4$ que se formaria como um dos produtos da decomposição. Na termodecomposição em ar ambiente e em HCl essa exotérmica se acha deslocada para temperaturas inferiores, a saber, $390^{\circ}C$ e $380^{\circ}C$, respectivamente. Acima dessas temperaturas a análise termodiferencial não acusa mais nenhuma reação térmica, até a temperatura de $700^{\circ}C$, que constitui o limite de nossa experiência.

A grande endotérmica que é representada no gráfico por uma diferença de temperaturas da ordem de $40^{\circ}C$, corresponde à perda de grande parte de água de cristalização, e também de pequena parte de cloro.

Confrontando-se as curvas da Figura 20 com a da perda contínua de peso, da Figura 18, verifica-se que essa reação endotérmica corresponde a uma perda de cerca de 24% do peso inicial. Computada essa perda somente para a água, ela corresponde a cerca de quatro moléculas. A endotérmica indica essencialmente que, no intervalo compreendido entre o início e o valor extremo, quatro moléculas de água abandonaram o composto. A maior parte das quatro moléculas de água restantes deixam o composto entre $200^{\circ}C$ e $270^{\circ}C$, acompanhadas, neste caso, de quantidade mais apreciável de cloro. O octohidrato contém 44,5% de água de cristalização, mas, a curva de perda contínua da Figura 18 mostra, à temperatura de $270^{\circ}C$, uma perda de 53%; há, portanto, sobre o valor teórico, um excesso de 8,5%, que corresponde a mais de um terço do cloro presente no composto inicial.

Os resultados da análise termodiferencial, conjugados com os da perda contínua, permitem atribuir às fases sucessivas de desidratação os seguintes intervalos de temperatura, aproximadamente:



A última fase, correspondente à perda de uma a quatro moléculas de água restantes, não pode ser perfeitamente caracterizada, em virtude da concorrência do escape simultâneo de água e gás clorídrico, este último já em proporção muito elevada a temperaturas acima de 160°C , e da incerteza sobre a existência e a formação de compostos intermediários.

A afirmativa de TAGAGI (43) e de outros, sobre a formação de ZrOCl_2 e de ZrCl_4 , não pode ser evidenciada com as técnicas por nós usadas, embora tenhamos constatado, como TAGAGI, a deposição de um induto branco na parte superior do tubo, cuja formação aquele autor atribui à hidrólise de ZrCl_4 , formado entre 400°C e 460°C .

CONCLUSÕES

1 - A preparação de clorêto de zirconilo, partindo de minérios brasileiros, não apresenta problema particular. Cristalizações sucessivas em soluções de ácido clorídrico de 4N a 6N levam, em poucas operações, a um produto de pureza suficientemente elevada.

2 - Com o objetivo de facilitar as cristalizações ulteriores, e alcançar bom rendimento, é aconselhável separar quase todo o ferro na solução obtida do minério. Consegue-se esse propósito por eletrólise da solução primitiva, empregando catodo de mercúrio, ou por precipitação do clorêto com mistura de álcool e ácido clorídrico.

3 - A reiteração da cristalização de clorêto de zirconilo + hafnilo, em soluções de ácido clorídrico, até a concentração de 6N, não altera a relação Hf/Zr, dentro do limite da sensibilidade da análise espectrográfica.

4 - A análise espectrográfica de clorêto de zirconilo + hafnilo em solução, pelo processo do eletrodo poroso, de Feldman, permite a determinação quantitativa de háfnio com uma precisão bem superior à dos métodos indiretos, por densidade ou por precipitação. Esta superioridade se acentua para concentrações baixas de háfnio.

5 - Os valores da relação Hf/Zr encontrados são sensivelmente inferiores aos geralmente mencionados para minérios brasileiros.

6 - Um ciclo razoável de precipitações, na forma de fosfatos, afim de obter um composto de zircônio, com baixo teor de háfnio, para servir de padrão e de diluente em soluções de referência, forneceu um produto com concentração relativa de 0,18% de háfnio, próxima, portanto, do limite de sensibilidade do método de análise espectrográfica.

7 - Os resultados obtidos nas determinações da pressão de vapor do cloreto de zirconilo evidenciam a existência de cinco hidratos, com os seguintes números de moléculas de água: 4, 6, 7, 8 e 9.

8 - Em condições semelhantes às em que Chauvenet obteve o semi-heptahidrato, encontramos um composto que responde exatamente à fórmula do tetrahidrato.

9 - A análise termodiferencial, assistida pelos resultados obtidos nas experiências sobre perdas até peso constante e sob aquecimento progressivo, permitiu distinguir intervalos de temperaturas nos quais se observam desidratações que correspondem à transição de um hidrato a outro, embora não tenham sido isolados naquelas temperaturas.

REFERÊNCIAS

- 1) ADOLF, Mona e PAULI, Wolfgang - Kolloid Z., 29, 173 (1921).
- 2) AUDRIETH, Ludwig F. - "Inorganic Syntheses", Vol. 3, MacGraw-Hill, New York (1950).
- 2a) BENEDICT, Joseph T., SCHUMB, Walter C. e CORYELL, Charles D. - J. Am. Chem. Soc. 76, 2036 (1954).
- 2b) BERGSTROM LOURENÇO, Oscar - "Da espectrografia de emissão na análise química quantitativa", Tese, Esc. Politécn. Univ. São Paulo (1941).
- 3) BEYER, G.H., JACOBS, Alfred e MASTELLER, Richard D. - J. Am. Chem. Soc. 74, 825 (1952).
- 4) BLUMENTHAL, Warren B. - Ind. Eng. Chem., 40, 510 (1948).
- 5) BLUMENTHAL, Warren B. - Ind. Eng. Chem., 42, 640 (1950).
- 6) BLUMENTHAL, Warren B. - Ind. Eng. Chem., 46, 528 (1954).
- 7) BRADT, W.E. e LINFORD, Harry B. - Trans. Electrochem. Soc., 70, 431 (1937).
- 8) CHAUVENET, Ed. - Compt. rend., 154, 821 (1912).
- 9) CHAUVENET, Ed. - Compt. rend., 164, 630 (1916).
- 10) DANA, Edward Salisbury e FORD, William E. - "A Text-book of Mineralogy", 4ª ed. John Wiley, New York (1932).
- 11) FAST, J.D. - Philips Tech. Rev., Special World Fair Issue (1939).
- 12) FELDMAN, Cyrus - Anal. Chem., 21, 1041 (1949).
- 13) FELDMAN, Cyrus - Anal. Chem., 21, 1211 (1949).

- 14) FLEISCHER, Michael - U.S. Geol. Survey Circ. n° 285, Washington D.C. (1953).
- 15) GEE, E.A., GOLDEN, L.B. e LUSBY Jr., W.E. - Ind. Eng. Chem., 41, 1668 (1949).
- 15a) GLASSTONE, Samuel - "Textbook of Physical Chemistry", 5ª ed., Van Nostrand, New York (1943).
- 16) GRUEN, D.M. e KATZ, J.J. - J. Am. Chem. Soc. 71, 3843 (1949).
- 17) HAHN, Richard B. - Anal. Chem. 23, 1259 (1951).
- 18) HAMPEL, Clifford A. - "Rare Metals Handbook", Reinhold, New York (1954).
- 19) HANSEN, Robert S. e GUNNAR, Keith - J. Am. Chem. Soc. 71, 4158 (1949).
- 20) HENDERSON, A.W. e FIGIBE, K.B. - J. Am. Chem. Soc. 76, 5878 (1954).
- 21) von HEVESY, George - Chem. Revs. 2 (1926).
- 22) von HEVESY, George - "Chemical Analysis by X-Rays and its applications", McGraw-Hill, New York (1932).
- 23) HOLT, M.L. - J. Electrochem. Soc. 98, 33C (1951).
- 24) HUFFMAN, E.H. e BEAUFIT, L.J. - J. Am. Chem. Soc. 71, 3178 (1949).
- 25) HUFFMAN, E.H. e LILLY, R.C. - J. Am. Chem. Soc. 71, 4147 (1949).
- 26) JOHNSON, William A. - Chem. Eng. News, 32, 1883 (1954).
- 27) KROLL, W.J. e STEPHENS, W.W. - Ind. Eng. Chem. 42, 395 (1950).
- 28) LARSEN, Edwin, FERNELIUS, W. Conard e QUILL, Laurence L. - Ind. Eng. Chem. An. Ed., 15, 512 (1943).

- 29) LARSEN, Edwin e WANG, Pei - Nucl. Sci. Abs. 8, 698 (1954).
- 30) LEE, O. Ivan - Chem. Revs., 5, 17 (1928).
- 31) LEVY, S.I. - "The rare earths", Edward Arnold, London (1924).
- 31a) LOEWENSTEIN, Walter - "Estudo sobre o conteúdo em háfnio dos minerais de zircônio da região de Poços de Caldas-Minas Gerais", Tese, Fac. Fil. Cienc. Univ. São Paulo (1948).
- 32) MAXTED, E.B. - "Modern Advances in Inorganic Chemistry", Oxford at the Clarendon Press (1947).
- 33) MELLOR, J.W. - "A Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry", vol. 7, Longmans, Green & Co., London (1947).
- 34) MILLER, G.L. - "Zirconium", Butterworth, London (1954).
- 35) MOELLER, Therald - "Inorganic Chemistry", John Wiley, New York (1953).
- 36) MORTIMORE, D.M. e NOBLE, L.A. - Anal. Chem. 25, 296 (1953).
- 37) PASCAL, Paul - "Traité de Chimie Minérale", vol. 5, Masson, Paris (1932).
- 38) PERRY, John H. - "Chemical Engineers Handbook", 3^a ed. McGraw-Hill, New York (1950).
- 39) RANKAMA, Kalervo e SAHAMA, Th. G. - "Geochemistry", University of Chicago Press (1950).
- 40) RUSSEL Jr., Ralston - O Engenheiro Westinghouse, 3, 149 (1947).
- 41) SCHUMB, Walter C. e PITTMAN, Frank - Ind. Eng. Chem., An. Ed., 14, 512 (1942).

- 42) SIDGWICK, N.V. - "The Chemical Elements and Their Compounds", Oxford at the Clarendon Press (1951).
 - 42a) STONE, Robert L. - Ohio State Univeristy Studies Engineering Series, vol. 20, n° 4 (1951).
 - 43) TAGAGI, Sadashige - J. Chem. Soc. Japan, 6, 637 (1954).
 - 44) McTAGGART, F.K.- Rev. Pure. Appl. Chem. 1, 152 (1951).
 - 45) TELXEIRA, Emilio Alves - Min. Agric. D.N.P.M. Bol. 55, 51 (1943).
 - 46) THOMPkins, Edward R. e MAYER, Stanley W. - J. Am.Chem. Soc., 69, 2866 (1947).
 - 47) VENABLE, Francis P. - "Zirconium and its compounds", A. C.S. Monograph n° 5, Chemical Catalog, New York (1922).
 - 48) WILLARD, Hobart H. e FREUND, Harry - Ind. Eng. Chem. An. Ed., 18, 195 (1946).
 - 49) WICHERS, Edward - J. Am. Chem. Soc. 76, 2033 (1954).
-