

**ESTUDOS SÔBRE AS PROPRIEDADES QUÍMICAS DOS MINE-  
RAIS DE ZIRCONIO DA REGIÃO DE POÇOS DE CALDAS  
— MINAS GERAIS (1)**

por

**Walter Loewenstein (2)**

- 
- (1) — De uma tese de doutoramento apresentada à Fac. Fil., C. e L. da U. S. P. e defendida em 1948, orientada pelo Prof. Dr. Heinrich Rheinboldt. Parte experimental executada em 1946-47. nos Laboratórios do Departamento de Mineralogia da Faculdade, dirigido pelo Prof. Dr. Reynaldo Ramos de Saldanha da Gama.
- (2) — Licenciado em Química pela Fac. Fil., C. e L. da U. S. P., atualmente junto a Max Loewenstein & Cia.



## ÍNDICE

	Pág.
1 — Introdução	41
2 — Solubilização dos Minerais Zirconíferos	42
3 — Precipitação do Zircônio e Háfnio — Método de separação	47
HfO <sub>2</sub>	62
4 — Determinação de Densidade de Misturas de ZrO <sub>2</sub> com Química	66
5 — Determinações Analíticas de Háfnio nos Minerais por via	
6 — Conteúdos em Háfnio de Diversas Amostras	67
7 — O Erro das Determinações	69
8 — Análises Totais — Determinações de Manganês	71
9 — Possibilidades Industriais	73
10 — Conclusões	74
11 — Agradecimentos	74



### Abstract.

Zircon and baddeleyite from the region of Poços de Caldas were reexamined as to their chemical properties, special attention being dedicated to the hafnium content. This was found to be low, of the order of 1,8% of the total zirconia and hafnia present. The differences in hafnium content of diverse samples are larger than the probable experimental error. Fractionation of zirconium and hafnium is easily accomplished by precipitation of phosphates in presence of large excess of sodium sulfate or bisulfate. Precipitates thus obtained are well flocculated, easily filtered, free from iron and titanium, and contain the larger fraction of the hafnia, while zirconia nearly free from hafnia remains in solution. With only a few fractional precipitations, a solution of zirconia completely free from hafnia can be obtained. By analysis of the pyrophosphates prepared from the fraction richer in hafnium by precipitation with sodium pyrophosphate in hydrochloric acid solution, a good approximation to the total hafnia content of the samples can be found.

### INTRODUÇÃO

Zirconitas da região de Poços de Caldas, na proximidade da divisa dos Estados de Minas Gerais e São Paulo, foram pela primeira vez assinaladas e estudadas morfológicamente por Sachsen-Coburg(3). Hussak(4) descreveu a seguir favas de óxido de zircônio da mesma região. O primeiro estudo químico analítico detalhado foi feito por Hussak e Reitingger(5). Outros estudos analíticos químicos foram feitos por Weiss(6) e por Wedekind(7). Mais recentemente, Teixeira(8) relata resultados de maior número de análises químicas. Franco(9), em estudo morfológico e de mineralogênese, discute outros trabalhos anteriores.

- 
- (3) — Dom Pedro Augusto von Sachsen-Coburg, *Tschermak's Mitt.*, N. F., **10**, 453-55 (1889).  
(4) — Eugen Hussak, *Tschermak's Mitt.*, N. F., **18**, 339-341 (1899).  
(5) — E. Hussak e J. Reitingger, *Z. Krist.* **37**, 566-574 (1903).  
(6) — Ludwig Weiss, *Z. anorg. Allg. Chem.* **65**, 178-227 (1900; *N. Jahrb. f. Min.*, 1911 I. 346).  
(7) — E. Weedekind, *Ber.*, **43**, 290-297 (1910).  
(8) — Emilio Alves Teixeira. *D.N.P.M. Bol.* **55**, (1943).  
(9) — Rui Ribeiro Franco, *U. S. P., Fac. Fil., C. e L., Bol. XLIX Min. n.º 7-28* (1945).

Háfênio foi pela primeira vez identificado e determinado nêsse material por Hevesy e Jantzen(10). pouco depois da descoberta do elemento por Coster e Hevesy(11). Outras determinações foram feitas por Hevesy e Würstlin(12).

Sôbre desenvolvimentos recentes na química de zircônio e háfnio, Larsen(13) apresentou extenso resumo à "American Association for the Advancement of Science" dando amplas indicações bibliográficas.

### SOLUBILIZAÇÃO DOS MINERAIS ZIRCONIFEROS

Do ponto de vista químico, o material zirconífero contém, essencialmente duas substâncias: óxido de zircônio,  $ZrO_2$  (baddeleyita). e silicato de zircônio,  $ZrSiO_4$  (zirconita).

A baddeleyita é facilmente solubilizada por fusão com bissulfato de sódio. A melhor técnica para evitar pêrdas por efervescência, formação de espuma e transbordamento da massa fundida achamos ser a seguinte: mistura-se o material finamente pulverizado com uma quantidade cinco a dez vezes maior de sulfato de sódio anidro num cadinho de platina ou de boa porcelana (Coors ou Rosenthal) e aquece-se moderadamente sôbre a chama de um bico de Bunsen. A seguir funde-se em cápsula de platina ou de porcelana bissulfato de sódio até à desidratação. Pode-se usar bissulfato comercial, ou, na falta dêste, juntar, a ácido sulfúrico concentrado (1cm<sup>3</sup> para cada 100mg de substância). sulfato de sódio anidro até que se forma u a massa cristalina sêca. Terminada a efervescência, despeja-se a mistura fundida de pirossulfato e sulfato, cuidadosamente, no cadinho. Com mais alguns minutos de aquecimento, elevando-se a temperatura gradualmente até ao rubro escuro, o ataque ao óxido é, em geral, completo. O excesso de sulfato de sódio reduz a pressão de trióxido de enxôfre do sistema, ao mesmo tempo que possivelmente sulfato e pirossulfato formam uma mistura eutética. Dissolve-se a massa esfriada em ácido sulfúrico diluído. O resíduo inatacado consiste de sílica e zirconita quasi inalterada.

A zirconita é dificilmente atacada pelos agentes químicos comumente usados no ataque aos ortossilicatos. Não é perceptivelmente

- 
- (10) — Georg von Hevesy e Waldemar Thal Jantzen, J. Chem. Soc. **123**, 3218-23 (1923). Os mesmos; Z. anorg. allg. Chem. **133**, 113-118 (1924); N. Jahrb. Min. **1925**, II, A, 193-195.
- (11) — D. Coster e G. V. Hevesy, Nature **111**, 78; Chem. Centr. 1923. I. 1005. Os mesmos, Nature **111**, 252; Chem. Centr., 1923. I. 1069. Os mesmos. Naturwissenschaften, **11**, 133 (1922); Chem. Centr. 1923. I. 1069. D. Coster, Chem Weekblad **20**, 122-23; Chem. Centr. **1923**. I. 1068.
- (12) — G. v. Hevesy e K. Würstlin. Z. physik. Chem., **A-138**, 608 (1928); G. v. Hevesy, "Chemical Analysis by X Rays and its Applications" Mc Graw Hill, N. Y. 1923, p. 217.
- (13) — E. M. Larsen — J. Chem. Education **28** 529 (1951).

atacada por ácidos, mesmo ácido fluorídrico. A fusão ácida a ataca muito lentamente. É provável que essa dificuldade de ataque tenha razões estruturais.

Na estrutura da zirconita(14) cada átomo de zircônio se encontra ligado a cada um de dois grupos  $\text{SiO}_4$  por dois átomos de oxigênio deste grupo, formando-se anéis de quatro átomos, numa estrutura de verdadeiro chelato, e, pela repetição, cadeias até aos limites do cristal (Fig. 1).

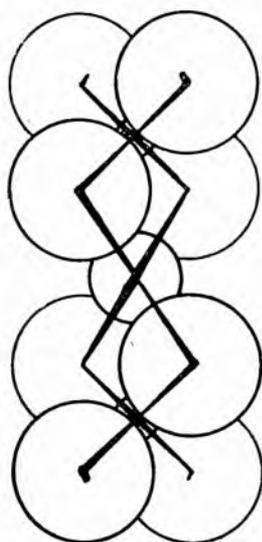


Fig. 1.

Cadeias  $(\text{ZrSiO}_4)_n$   
na estrutura da  
zirconita

A existência destes complexos internos polinucleares pode ser responsabilizada pela grande estabilidade química da zirconita; ao mesmo tempo, explica ela a clivagem segundo  $\{110\}$ . De fato, a juxtaposição das cadeias do complexo sílico-zirconico segundo as direções dos planos determina camadas que satisfazem as condições necessárias para serem elas destacáveis, por clivagem, das camadas idênticas consecutivas: apresentam grande densidade reticular, e contém os átomos (ions) de silício e zircônio com os centros distribuídos sobre um só plano equidistante dos possíveis planos de clivagem mais próximos, sendo que os átomos (ions) de oxigênio estão com os seus centros dispostos sobre outros planos, equidistantes de ambos os lados do plano central da camada. Dois pares de planos possíveis de clivagem, paralelos dois a dois, de menor equidistância interplanar, e perpendiculares entre si, determinam um prisma que contém uma só cadeia do complexo polinuclear.

Para dissolução da zirconita é necessária a destruição do complexo sílico-zircônico. Isto é possível por fusão com peróxido de sódio(15) por fusão com hidrogenofluoreto de potássio(16) ou por fusão com borax(17) Durante este trabalho, achámos ser preferível a borax anidro fundido, a "mistura de fusão" (metaborato de sódio), já em uso na técnica. Em vez de preparar o metaborato por fusão do borax e soda, pode-se obter este sal facilmente por fusão, em cadinho de platina, de carbonato de sódio, e junção, à massa fundida, aos poucos, de quantidade estequiométrica de ácido bórico em pó. O sal fundido é despejado numa

- (14) — O. Hessel. Z. Krist., **63**, 247-254 (1926). R. W. G. Wyckoff e S. B. Hendricks, Z. Krist. **66**, 73, 102 (1927). L. Vegard. Z. Krist. **67**, 482-485 (1928). P. P. Ewald e C. Hermann, Strukturbericht, 1913-1926, Z. Krist. Ergänzungsband (1931), 345.
- (15) — N. W. Scott, "Standard Methods of Chemical Analysis" 5.<sup>a</sup> Ed. D. van Nostrand Company, Inc. New York 1939, p. 1095.
- (16) — Smith e James, J. Am. Chem. Soc. **42**, 1764 (1920); N. W. Scott, loc. cit.
- (17) — Lundell e Knowles, J. Am. Chem. Soc. **42**, 1439 (1920); N. W. Scott, loc. cit.

cápsula de platina, de onde, solidificado, pode ser facilmente removido e triturado a pó fino num almofariz. Guarda-se-o em lugar sêco. Para solubilizar zirconita, mistura-se-a com ligeiro excesso de metaborato em pó, e funde-se em cadinho de platina. A fusão é completa em dez a quinze minutos. A dissolução da massa solidificada e esfriada em ácido clorídrico é rápida, não demorando em geral mais de vinte a vinte e cinco minutos. A economia de tempo em relação aos métodos usuais é considerável. O metaborato de sódio pode também ser formado diretamente no mesmo cadinho em que se coloca o material a ser desintegrado; para tal, basta fundir ou desintegrar êste, primeiro, com pouco mais do seu próprio pêso de carbonato de sódio anidro, e juntar, a seguir, aos poucos, quantidade estequiométrica de ácido bórico em pó, continuando a aquecer até à fusão completa.

A solubilização da massa solidificada consegue-se, sem ser pelo tratamento com ácido clorídrico, também por ligeiro aquecimento com partes iguais de ácido sulfúrico concentrado e álcool metílico, eliminando-se assim a maior parte do ácido bórico. Para trabalho muito rápido e menos exato, a massa solidificada pode ser fundida, no mesmo cadinho, com pirossulfato de sódio preparado à parte até que a sílica formada se desprenda do fundo do cadinho e flutue sôbre a massa fundida. Aquece-se esta durante mais algum tempo, deixa-se esfriar e dissolve-se em ácido sulfúrico diluído, ficando a sílica insolúvel e evitando-se secagens posteriores. É possível solubilizar zirconita satisfatoriamente para fins qualitativos ou preparativos, sinterizando-a primeiro com quantidade estequiométrica de carbonato de sódio, e juntando, à massa esfriada, pirossulfato de sódio, aquecendo-se a seguir até que a sílica flutue sôbre a massa fundida. Formam-se primeiro, se quantidades convenientes de carbonato de sódio forem usadas, zirconato de sódio,  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$ , e metassilicato de sódio,  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ . Ligeiro excesso ou ligeira falta de carbonato de sódio não prejudicam, pois, a sílica pode reagir com mais carbonato de sódio formando eventualmente o ortossilicato, e na falta de carbonato, formam-se zirconossilicatos de sódio,  $\text{Na}_2\text{ZrSiO}_5$  ou  $\text{Na}_4\text{Zr}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$  (18).

Para fins quantitativos é preciso repetir o tratamento, depois de extração da massa, filtração e incineração do filtro que ainda contém quantidades apreciáveis de zircônia.

Uma solução de cloreto de zirconilo, usada nêste trabalho, foi preparada de caldasito finamente triturado por tratamento prolongado — 12 horas — com ácido sulfúrico e sulfato de sódio, em copo de vidro Pyrex, sôbre bico de Teclu e tela de amianto, extração da massa fundida, depois de solidificada e esfriada, em água, e, filtrada do resíduo, precipitação com fosfato de sódio em excesso na presença de ácido sulfúrico e água oxigenada, filtração e lavagem, dissolução do conteúdo do filtro em água oxigenada e hidróxido de sódio, junção de cloreto de

(18) — d'Ans e Loffler, *Z. anorg. Chem.* **191**, 1 (1930); Paul Pascal, *Traité de Chimie Minerale*, Masson et Cie., Paris 1932, vol. V. p. 735.

amônio e aquecimento até à precipitação quantitativa, e dissolução em ácido clorídrico. Desta solução o háfnio foi eliminado por duas precipitações fracionadas com fosfato de sódio, e da solução restante o zircônio precipitado com amônia. Redissolvido em ácido clorídrico, a solução de cloreto de zirconilo foi purificada por extração dos restos de Fe-III com éter. Verificou-se nesta ocasião que éter, saturado com HCl, provoca, em solução de cloreto de zirconilo contendo ácido clorídrico em excesso, a formação de um precipitado branco cristalino, facilmente filtrável, muito apropriado para uma purificação última de sais de zircônio. A precipitação não é quantitativa, como foi verificado juntando ácido fenilarsônico ao filtrado: houve precipitação. O conteúdo do filtro, lavado com éter contendo HCl, foi dissolvido em água, a solução evaporada a pequeno volume, e o zircônio reprecipitado com éter, contendo HCl. Do precipitado foi obtida a solução final de oxiclreto de zircônio por filtração, lavagem com éter contendo HCl, dissolução em água, e aquecimento até à eliminação do éter.

Foram trituradas amostras de caldasito, e dos grãos maiores foram separados mecânicamente, sob a lupa e com o auxílio de uma pinça, os fragmentos de zirconita, facilmente reconhecíveis. Alguns dos fragmentos de zirconita verde mais puros, assim separados, foram submetidos a tratamento durante 12 horas, com ácido sulfúrico concentrado e sulfato de sódio em copo de vidro Pyrex, sôbre bico Téclu e tela de amianto. O extrato aquoso da massa solidificada e esfriada não se turvou ao juntar ácido fenilarsônico. Do caldasito triturado, submetido ao mesmo tratamento, foi obtida uma solução que com ácido fenilarsônico formou precipitado volumoso característico. Já depois de 45 minutos o ataque ao material era quasi completo, ficando como resíduo somente sílica branca e zirconita verde.

Fusão com pirossulfato de sódio resultou em ataque ainda mais rápido, produzindo os mesmos resultados. Num dos ensaios de solubilização com ácido sulfúrico foi obtida uma solução sulfúrica violácea, de côr semelhante à côr de permanganato, e que se tornou castanha e finalmente amarela com aquecimento prolongado. Não foi possível identificar a matéria responsável pela côr.

Solubilização da zirconita verde, separada do caldasito, foi tentada:

1. — por tratamento prolongado — 24 horas — com mistura de ácido fluorídrico e sulfúrico, sem êxito.
2. — por fusão com peróxido de sódio, em cadinho de níquel protegido por uma camada de carbonato de sódio. Verificou-se que, embora o ataque seja rápido e quasi completo, geralmente uma pequena parte do pó penetra na camada do carbonato, ficando incompletamente atacada. Além disso, mesmo com a proteção, sempre houve ataque apreciável aos cadinhos de níquel.
3. — por fusão prolongada com pirossulfato de sódio; o ataque era incompleto.

4. — por fusão com borax, segundo Lundell e Knowles (17) Houve dissolução completa, mas era demorada a fusão — 30 minutos a uma hora — e a dissolução — 12 horas ou mais (deixado durante a noite).
- 5.º — por fusão com metaborato de sódio. A fusão era completa em dez a quinze minutos, e a massa solidificada pode ser dissolvida em ácido clorídrico diluído em menos de meia hora.

A massa solidificada da fusão com metaborato foi, em outras experiências, tratada com mistura de volumes iguais de ácido sulfúrico concentrado e metanol. A reação se inicia depois de ligeiro aquecimento e leva geralmente com rapidez à desintegração completa da massa, ficando como resíduo somente sílica gelatinosa. Às vezes ficavam, porém, grânulos quasi inatacados mesmo depois de tratamento prolongado.

A dissolução prévia em ácido clorídrico foi, por isso, preferida. As soluções obtidas foram levadas à secagem e a seguir aquecidas com a mistura metanol-ácido sulfúrico, eliminando-se assim ao mesmo tempo o ácido clorídrico e o ácido bórico, sem perigo de perda por calefação. Elevando-se gradualmente a temperatura, eram as soluções levadas até formação de névoas de  $\text{SO}_3$ . Tendo-se formado um pouco de matéria orgânica carbonizada, dando coloração castanha às soluções, juntou-se, às gotas, esperando depois de cada gota o fim da reação, mistura nitrosulfúrica até à eliminação da matéria orgânica, continuando o aquecimento. As soluções frias eram diluídas com água e filtradas. Os filtros, lavados, incinerados e calcinados em cadinho de platina, continham invariavelmente pequenas quantidades de óxidos de zircônio e háfnio, razão pela qual foram tratados em cadinho de platina com ácido fluorídrico e sulfúrico, levados à secagem, e calcinados. O resíduo era solubilizado ou com ácido fluorídrico e sulfúrico, da maneira acima descrita, ou por fusão com pirossulfato de sódio, e a solução juntada ao filtrado da sílica.

Foi verificado que a fusão com metaborato não desintegra completamente a baddeleyita. Esta era, porém, facilmente dissolvida quando a massa fundida se juntava, aos poucos, ácido bórico finamente pulverizado, até a homogeneidade, evitando-se um excesso, que tornava lenta a dissolução posterior.

Onde não se pretendia a separação de zirconita e baddeleyita, foi usada como método geral para solubilização de minérios de zircônio a fusão, em cadinhos de platina, com carbonato de sódio e junção cuidadosa, à massa fundida ou sinterizada, de ácido bórico até à homogeneização. A perda por formação de espuma é desprezível. Em nenhum caso houve ataque aos cadinhos de platina. Assim, um dos cadinhos manteve o seu peso, 21,2795g, durante quatro fusões consecutivas, ao décimo de miligrama.

## PRECIPITAÇÃO DO ZIRCÔNIO E HÁFNIO — MÉTODOS DE SEPARAÇÃO

Agentes clássicos para a precipitação de zircônio e sua separação dos outros elementos são os fosfatos de sódio ou de amônio(19). A precipitação é feita na presença de grande excesso de sal de fósforo, de fosfato de sódio ou fosfato de amônio, em solução fortemente ácida clorídrica ou sulfúrica, introduzindo-se, de preferência, a solução que contém o sal de zirconilo gradualmente no excesso do precipitante. Forma-se nestas condições um precipitado que, sêco a 80°C, tem a composição  $ZrO_2 \cdot P_2O_5 \cdot 2H_2O$ . Na presença de excesso de sal de zirconilo ou excesso insuficiente de fosfatos, formam-se precipitados mais ricos em zircônia, mais fortemente hidratados. Repetindo as determinações, com sais de zirconilo e hafnilo, encontramos que:

1) — Os precipitados formados na falta de excesso suficiente de ácido fosfórico são gelatinosos, dificilmente filtráveis.

2) — Grande excesso de sais de zirconilo ou hafnilo (mais de quatro vezes a quantidade teórica) dissolve os precipitados inicialmente formados ou evita a precipitação; da solução formada precipita lentamente, durante diversos dias, um fosfato básico dificilmente filtrável.

3) — Da solução formada, o precipitado de fosfato básico pode ser obtido rapidamente, juntando grande excesso de sulfato de magnésio, sulfato de sódio ou cloreto de sódio. Forma-se assim um precipitado de flocos finos, facilmente filtrável, especialmente depois de um aquecimento. O conteúdo do filtro obtido é pouco volumoso, translúcido, e, depois de drenagem completa, facilmente lavável. Filtração e lavagem de um precipitado contendo cerca de 80mg de  $P_2O_5$  podem ser feitas, em filtro "Whatman's" n. 40, de 11cm de diâmetro, em meia hora a quarenta e cinco minutos, sem aplicar sucção.

4) — Em soluções ácidas de sal de zirconilo, saturadas com sulfato de magnésio, bissulfato de sódio ou cloreto de sódio, mesmo pequenas quantidades de ácido fosfórico já produzem precipitação semelhante, facilmente filtrável.

5) — A composição destes precipitados varia entre amplos limites, tendendo os fosfatos básicos de háfnio a conter mais equivalentes de  $EO_2$  do que os de zirconio. São isentos de Fe-III e titânio, quando obtidos na presença destes.

---

(19) — W. F. Hillebrand, U. S. Geol. Survey Bull. 176 (1900); W. W. Scott, op. cit., p. 1100. G. E. F. Lundell e H. V. Knowles, J. Am. Chem. Soc. **41**, 1801-1808 (1919). Mais bibliografia anterior a 1922 em Francis P. Venable, Zirconium and its compounds, (Am. Chem. Soc. Monograph), The Chemical Catalog Co., Inc., New York 1922, p. 90-91. G. v. Hevesy e K. Kimura, J. Am. Chem. Soc. **47**, 2540 (1925). A. Claassen e U. Visser, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas **61**, 103-119 (1942); Lab. N. V. Philips'Gloeilampenfabrieken, Eindhoven, Sep. 1594.

6) — Os filtros são facilmente incineráveis, quando lavados com solução de nitrato de amônio, contendo ácido nítrico diluído, até à ausência de ions  $\text{SO}_4$  ou  $\text{Cl}^-$  na água de lavagem. Obtém-se sem dificuldade um pó de um branco brilhante, isento de carbono, se a incineração for iniciada com chama pequena e terminada ao maçarico. A duração da incineração é de cerca de oito horas.

7) — Junção de  $\text{Mg SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (anidro ou hidratado)  $\text{NaHSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ou  $\text{NaCl}$  em excesso melhora também consideravelmente a qualidade dos precipitados obtidos com excesso de fosfatos. Nestas condições, pode-se usar como agente precipitante um excesso não demasiado de ácido fosfórico. A solução geralmente usada para a precipitação, contendo grande quantidade de ácido sulfúrico ou clorídrico ao lado de grande excesso de fosfato de sódio ou amônio, de fato nada mais é do que solução de bissulfato de sódio ou amônio contendo ácido fosfórico. Ao contrário do que geralmente aceita, o essencial para obtenção de um bom precipitado não é tanto o grande excesso de fosfato — acima de certa concentração o ácido fosfórico começa a exercer um efeito solvente — e sim o excesso de bissulfato de sódio ou amônio.

8) — O precipitado obtido nestas condições é facilmente filtrável e lavável, da mesma forma como o obtido segundo 3) ou 4). Não é isento de ferro quando obtido na presença de sais de Fe-III.

9) — A incineração precisa ser feita com mais cuidado e mais lentamente. Eliminação completa de carbono, é, porém, possível, se os filtros, antes do uso, forem tratados com ácido nítrico contendo ácido sulfúrico ou nitrato de amônio. A mistura nitrossulfúrica deve ser convenientemente diluída. Bons resultados são obtidos usando uma mistura contendo, em volumes,  $\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{SO}_4:\text{H}_2\text{O}-1:1:2$ . Prepara-se primeiro o filtro da maneira usual, umedece-se-o a seguir com a mistura nitrificante e aquece-se o filtro, dentro do funil invertido, ligeiramente durante alguns minutos, colocando-se-o sobre um triângulo sobre tela de amianto. Filtra-se no funil ainda quente a suspensão, também quente. É necessário que o funil seja de vidro Pyrex ou Jena. Lavando e incinerando-o segundo 6) obtém-se assim, depois de aquecimento a  $1100^\circ$  ao maçarico, pirofosfato de zircônio ou háfnio branco(20).

10) — Na presença de excesso de sal de zirconilo e/ou háfnilo, o precipitado, obtido segundo 3) ou 4), de soluções contendo misturas de sais de ambos, é muito mais rico em háfnio do que a solução restante, estando a razão entre as percentagens em háfnio do óxido total de zircônio e háfnio contido na solução e no precipitado compreendida entre 1:4 e 1:9 conforme determinação das solubilidades dos fosfatos por Hevesy e Kimura(21).

11) — Os precipitados, filtrados depois de uma hora de aquecimento e secos a  $110^\circ$  examinados com raios X (radiação MoK, filtração pelo próprio material) pelo método do pó não mostraram sinal de

(20) — Vide, porém, abaixo, p. 15.

(21) — G. v. Hevesy e K. Kimura, loc. cit.

cristalinidade nas mesmas condições em que pirofosfatos de zircônio, preparado segundo Hautefeuille e Margottet(22) mostrou nítida cristalinidade, apresentando o diagrama de pó seis raías, das quais quatro correspondentes a equidistâncias entre planos reticulares calculados por Levy e Peyronel(23)

Trata-se, pois, de precipitados amorfos ou muito imperfeitamente cristalizados, em forma de géis liófilos, que tendem a formar soluções coloidais. Os solutos coloidais formados podem ser destruídos pela junção de sulfato de magnésio ou outros sais, de acôrdo com a série liotrópica(24). A aproximação à fórmula  $ZrO_2 \cdot P_2O_5 \cdot 2H_2O$  se dá, provavelmente, por adsorção de ácido fosfórico a um precipitado de composição ligeiramente diferente; isto é, pelo menos, indicado pela oclusão de Fe-III. Êste forma um complexo com ácido fosfórico, sendo que o ácido complexo formado parece poder substituir parte do ácido fosfórico do gel. No meio fortemente ácido em que se dá a precipitação, não é provável que se trate de uma hidrólise do sal de Fe-III e adsorção de ácido fosfórico a um gel de hidróxido de Fe-III. Também a hidrólise fácil do precipitado se explicaria pela dissociação do composto de adsorção. Esta hidrólise é responsável pela dificuldade de incineração dos filtros, pois o ácido fosfórico formado torna a celulose dificilmente combustível, fosfatando-a parcialmente. Por uma nitração parcial prévia, isto pode ser evitado. Ácido arsênico não é tão acentuadamente adsorvido, em excesso, ao precipitado análogo com êle formado; daí não corresponder o precipitado à fórmula  $(Zr,Hf)O_2 \cdot As_2O_5 \cdot 2H_2O$ (25), e ser êle isento de ferro na presença de sais de Fe-III(26). Na presença de excesso de sal de zirconilo ou hafnilo, seria adsorvida parte do hidróxido ou oxidhidrato, formada por hidrólise e contida no líquido em forma de colóide. Adsorção seletiva pode ser responsabilizada pela ausência de ferro e titânio no precipitado assim formado e pela sua maior riqueza em háfnio, quando obtido de mistura. Apesar da bôa aproximação à fórmula  $(Zr,Hf)O_2 \cdot P_2O_5 \cdot 2H_2O$ , uma incerteza de composição persiste mesmo nas condições estipuladas por Claassen e Visser(27), dada a natureza amorfa dos precipitados. O aquecimento a 1150° por êles proposto, serviria não somente para eliminar o carbono, mas também eventual excesso de ácido fosfórico, dada a volatilidade do

- 
- (22) — Hautefeuille e Margottet, Ccmpt. rend. **102**, 1017 (1886); Venable, loc. cit.  
 (23) — G. R. Levi e G. Peyronel. Z. Krist. (A) **92**, 190-209 (1935). G. Gottfried e F. Schossberger, Strukturbericht III, Z. Krist., Leipzig 1937. p. 140.  
 (24) — Samuel Glasstone, Text-Book of Physical Chemistry, 6.<sup>a</sup> impr., D. van Nostrand Company Inc., N. Y. 1940, pp. 1228, 1233.  
 (25) — Paykull, Bull. Soc. Chem. (2) **20**, 65 (1873); Venable, loc. cit., p. 93. Kulka, Diss. Bern (1902); Venable, loc. cit.  
 (26) — A. Claassen e J. Visser, Rec. trav. chim. Pays-Bas, **62**, 172-176 (1943); Lab. N. V Philips'Gloeilampenfabrieken, Eindhoven, Sep. 1654, p. 175.  
 (27) — A. Claassen e J. Visser, loc. cit. (1942).

ácido metafosfórico(28) nestas condições. A determinação da solubilidade dos fosfatos de zircônio e háfnio por Hevesy e Kimura (29) apesar de dar boa idéia da concentração em háfnio nos géis, apresenta falhas: não foi feita a análise do resíduo depois da evaporação, sendo perfeitamente possível que tenha contido um excesso de ácido fosfórico; e os pesos dos resíduos relatados não estão de acôrdo com as relações numéricas de solubilidade, 1:4 e 1:9, indicadas.

Willard e Freund(30) mostraram que a precipitação de fosfato de zircônio e háfnio e a separação por precipitação fracionada dêstes, podem ser levadas a efeito por formação do ácido fosfórico em solução pela hidrólise de fosfato trietilico ou trimetilico, obtendo-se assim também precipitados bem filtráveis. Os tempos prolongados de ebulição tornam o método demorado, embora os resultados sejam bons. O nosso método permite uma separação mais rápida. A alegação dêstes autores que a solubilidade diferente dos fosfatos não possa ser responsabilizada pela separação dado o grande excesso de zircônio, não procede, pois, sendo zircônio e háfnio isomorfógenos em tôdos os compostos conhecidos, o precipitado constitui uma só fase, sendo, pois a de se esperar, em primeira aproximação, um fator de distribuição entre as duas fases, qualquer que seja o excesso de um ou outro componente. Sómente no caso da existência possível de três fases, grande excesso de um componente poderia fazer desaparecer uma delas. No sistema bifásico, enquanto existirem ambas as fases os componentes distribuir-se-ão por elas, qualquer que seja a proporção dêstes componentes; e, se os fatores de distribuição favorecerem, como favorecem, o aumento da razão Hf:Zr no precipitado, isto acontecerá em solução rica em zircônio como em solução rica em háfnio.

Uma primeira aproximação matemática no problema de tal precipitação fracionada pode ser conseguida com as seguintes considerações:

1) — A equação de distribuição deve ser simétrica em relação a zircônio e háfnio, isto é, deve ser possível permutar zircônio e háfnio, sem que isto afete senão constantes.

2) — Deve ser possível relacionar a eficiência da precipitação com as solubilidades dos precipitados.

A equação empírica que passamos a propor,

$$\frac{x_{\text{Hf}}}{x_{\text{Zr}}} \cdot \frac{X_{\text{Zr}}}{X_{\text{Hf}}} = \frac{S_{\text{Zr}}}{S_{\text{Hf}}} \quad (\text{fig. 2})$$

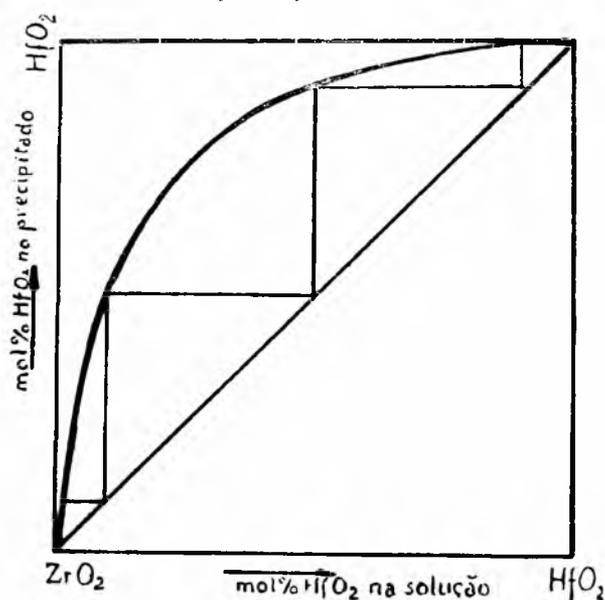
onde  $x_{\text{Hf}}$  e  $x_{\text{Zr}}$  são as frações atômicas de háfnio e de zircônio da solução,  $X_{\text{Hf}}$  e  $X_{\text{Zr}}$  no precipitado, e  $s_{\text{Zr}}$  e  $s_{\text{Hf}}$  as solubilidades

(28) — Paul Pascal, op. cit., vol. III, p. 449.

(29) — G. v. Hevesy e K. Kimura, loc. cit.

(30) — H. H. Willard e Harry Freund. Ind. and Eng.; Chem. Anal. Ed., 18, 195-197 (1946).

molares dos precipitados, satisfaz estas condições. A razão  $\frac{S_{Zr}}{S_{Hf}}$  não é, porém, constante, mas varia com a acidês(31). A fração do lado esquerdo varia aparentemente, segundo observações de Larsen, Fernelius e Quill(32), que fizeram a precipitação fracionada em meio clorídrico diluído, com a razão zircônio : háfnio da solução. Também o anion do sal de zirconilo e/ou hafnilo, segundo Willard e Freund(33) exerce uma influência, tendo êles obtido melhores resultados em meio sulfúrico, o que atribuem a diferente estabilidade dos complexos com êste ácido. Recentemente, Stumper e Mettelock (34) mostraram que os precipitados formados em meio sulfúrico contém sulfato, não dando, por aquecimento, pirofosfatos, mas "sulfofosfatos" (mais corretamente: sulfato-fosfatos) de composição variável, a que atribuem a fórmula  $2ZrO_2 \cdot P_2O_5 \cdot SO_3(x SO_3)$ . Os precipitados obtidos por Willard e Freund e por nós seriam, pois, tais sulfato-fosfatos hidratados, o que explicaria a maior eficiência da precipitação em meio sulfúrico. Possivelmente também o anion exerça uma influência sôbre a capacidade de adsorção do precipitado.



Separação do zircônio e háfnio por precipitação fracionada dos fosfatos em solução sulfúrica, presumindo que valha a função

$$\frac{x_{Hf}}{x_{Zr}} \cdot \frac{X_{Zr}}{X_{Hf}} = \frac{S_{Zr}}{S_{Hf}} = \frac{1}{9}$$

(31) — G. v. Hevesy e K. Kimura, loc. cit.

(32) — Edwin M. Larsen, W. Conrad Fernelius e Laurence L. Quill, Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 15, 512-15 (1943).

(33) — H. H. Willard e Harry Freund, loc. cit.

(34) — Robert Stumper e Paul Mettelock, Compt. rend. 224, 654-5 (1947); C. A., 41, 5004 (1947).

Para a análise dos precipitados, ou para fins preparativos, podem êles ser solubilizados sem incineração dos filtros, ou depois de efetuada a incineração.

Os fosfatos recém-precipitados, úmidos, podem ser solubilizados:

1) — Em ácido sulfúrico, contendo onze volumes do ácido concentrado e sete volumes de água. Nesta concentração, achada por ensaios em série, o ácido desintegra o papel de filtro, sem, porém, dissolver ou carboniza-lo, e dissolve completamente os fosfatos precipitados. Ao diluir reprecipita o fosfato, quantitativamente, se forem juntados fosfato e sulfato de sódio em excesso. Tal reprecipitação é útil para separar titânio quantitativamente de zircônio, na presença de água oxigenada, pois, segundo observação de Claassen e Visser(26), confirmada neste trabalho, tal separação não é completa numa só precipitação quando as quantidades de precipitado são grandes.

2) — Em ácido oxálico (solução saturada ou quasi saturada) (35) a dissolução é rápida, especialmente na presença de oxalato de amônio. Da solução obtida é possível separar quantitativamente zircônio e háfnio de fosfato, juntando, à solução ácida, ácido tartárico, e a seguir amônia em excesso. A quantidade de ácido tartárico necessária e suficiente para manter o zircônio e háfnio em solução, é, como foi mostrado por ensaios em série, de uma molécula-grama para cada fórmula-grama de  $(Zr,Hf)O_2$ . Isto indica que o tartarato-complexo de zircônio, em solução alcalina diluída, contém um só anion tartárico, à semelhança do que já mostraram Bobtelsky e Jordan(36) para os complexos de cations bivalentes. Da solução tartárica amoniacal, zircônio e háfnio podem ser precipitados quantitativamente e isentos de fosfato por meio de tanino em solução amoniacal recém-preparada(37), ou por meio de solução amoniacal de 8-oxiquinolina(38) O precipitado com tanino é branco amarelado na ausência de ferro e titânio. Na presença de titânio, é alaranjado e na presença de ferro-III, de uma côr suja, pouco definida. O precipitado com 8-oxiquinolina é amarelo claro na ausência de ferro e titânio, amarelo-alaranjado na presença de titânio, e esverdeado na presença de Fe-III. Separação de ferro contido no fosfato pode ser efetuada por redução, em meio ácido, por  $H_2S$  ou  $SO_2$  e introdução da solução ácida, contendo tartarato, em excesso de solução alcalina de cianeto de sódio. O Fe-III forma quantitativamente ferro-cianeto está-

---

(35) — J. H. de Boer e A. E. von Arkel, *A. anorg. allg. Chem.* **148**, 84 (1925).

(36) — M. Bobtelsky e J. Jordan, *J. Am. Chem. Soc.* **676**, 1824-31 (1945).

(37) — Powell e Schoeller, *Analust.* **52**, 504 (1927), **54** 709 (1929), **57**, 550 (1932), **58**, 143 (1933), Schoeller e Webb, *ibid.* **54**, 709 (1929); F. P. Treadwell e William T. Hall, *Analytical Chemistry*, 8th. Ed., John Wiley & Sons, Inc. New York, 1935, Vol. II, p. 175-76.

(38) — Richard Berg, *Die Analytische Verwendung von o-Oxychinolin ("Oxin") und seiner Derivate*, Stuttgart, Enke, 1938.

vel. Junta-se excesso de cloreto de amônio, e efetua-se a precipitação como tanino. Obtêm-se assim precipitados brancos na ausência de titânio.

3) — Segundo Larsen, Fernelius e Quill(39) pelo tratamento em solução alcalina, com água oxigenada ou peróxido de sódio. O zircônio entra em solução na forma de um perzirconato ou peroxozirconato(40) do qual, ao aquecer prolongadamente, precipita um óxido-peróxido de zircônio. Esta precipitação é quantitativa em solução tornada amoniacal por junção de excesso de cloreto ou sulfato de amônio. O óxido-peróxido hidratado formado dissolve-se em ácido clorídrico com desprendimento de cloro, em ácido sulfúrico diluído com formação de água oxigenada. A dissolução do fosfato e reprecipitação, sem filtração intermediária, depois de acidular com ácido sulfúrico e juntar mais fosfato de sódio, foi usada neste trabalho para separar quantitativamente titânio de zircônio. Usando grandes quantidades de precipitado, a separação só é quantitativa depois de duas precipitações, como se verifica pelo desaparecimento da cor amarela dos filtrados na filtração dos fosfatos. A solução, para esta operação, não deve ser aquecida muito acima de 50. Segundo Schwarz(41) o óxido-peróxido hidratado de háfnio é pouco solúvel em solução alcalina de água oxigenada, ao contrário do composto análogo de zircônio.

4) — Em ácido fluorídrico(42). A solução fluorídrica é, a seguir, introduzida em excesso de solução alcalina. Precipita oxidhidrato de zircônio, facilmente solúvel em ácidos clorídricos ou sulfúrico.

5) — Em solução concentrada de bicarbonato de sódio ou carbonato de amônio. Ao acidular, reprecipita o fosfato. É necessário juntar ácido fosfórico ou fosfato de sódio para que a reprecipitação seja quantitativa. Introdução da solução em excesso de álcali dá o oxidhidrato, como em 4).

Os fosfatos ou pirofosfatos obtidos por calcinação dos precipitados podem ser solubilizados:

a) — como aquêles, em 4).

b) — por fusão com carbonato de sódio(43). Neste trabalho foi achado conveniente juntar, ao carbonato, cloreto de sódio, o que permite trabalhar a uma temperatura mais baixa, aumenta a mobilidade do líquido, facilita a dissolução posterior e evita que o óxido de zircônio formado grude às paredes e ao fundo do cadinho de platina. Extrai-se a

(39) — Edwin M. Larsen, W. Conrad Fernelius e Laurence L. Quill, loc. cit.

(40) — Pissarjewsky. Z. anorg. Chem. **31**, 359 (1902); F. P. Venable, op. cit., p. 107.

(41) — R. Schwarz Z. anorg. allgem. Chem. **175**, 209 (1930); G. v. Hevesy, op. cit. p. 196.

(42) — J. H. de Boer e A. E. von Arkel, Z. anorg. allgem. Chem. **144**, 190-196 (1923); Chem. Centr. 1925, II, 713.

(43) — Hautefeuille e Margottet, loc. cit.

massa fundida e esfriada com água contendo amônia, para evitar que zirconato de sódio se dissolva e que o óxido de zircônio grude ao copo. Filtra-se em filtro Whatman s 42, e lava-se com solução de nitrato de amônio contendo amônia até à ausência de ions de cloro na água de lavagem. Evita-se assim a passagem do óxido de zircônio finamente dividido pelo filtro, e a sua tendência de subir dentro deste, e pelas paredes do funil. O filtro incinerado e calcinado é isento de álcali, como foi mostrado por dissolução em ácido fluorídrico, eliminação deste com ácido sulfúrico, dissolução em água, dupla precipitação com amônia, filtração, incineração e calcinação até à constância de peso. Essa observação tem duas explicações possíveis: ou o zirconato de sódio só se forma a temperaturas mais elevadas, não sendo estável a temperaturas baixas, ou se dá, no tratamento com excesso de sal de amônio, uma permuta de ions, sendo os ions alcalinos substituídos por ions de amônio.

Ácido fenilarsônico é um dos reagentes mais sensíveis para zircônio(44) podendo mesmo ser usado para separar zircônio de pequenas quantidade de ácido fosfórico. Este reagente foi usado para verificar qual a quantidade de ácido fosfórico necessária para precipitar quantitativamente zircônio de soluções ácidas contendo grande concentração de sulfato de sódio. Nos ensaios em série, as soluções foram filtradas, e uma prova dos filtrados examinadas com ácido fenilarsônico, outra com solução nítrica de molibdato de amônio. Verificou-se que, sendo a razão  $ZrO_2:P_2O_5$  menor do que 1, o filtrado dava reação de fosfato, e não de zircônio; sendo igual a 1, havia formação de precipitados com ambos os reagentes; e sendo maior do que 1, só resultava em precipitação a reação com ácido fenilarsônico.

São agentes precipitantes de zircônio e háfnio em meio ácido os ácidos que contém os grupos  $-PO_3H_2$  e  $-AsO_3H_2$ . Assim também o ácido pirofosfórico, ao qual se pode atribuir a estrutura  $H_2O_3P-O-PO_3H_2$ , precipita o zircônio de soluções ácidas. A composição do precipitado é muito mais aproximadamente constante do que a daquele formado por ácido fosfórico; ele é menos hidratado(45). facilmente filtrável e lavável. Verificou-se, tratando os filtrados com ácido fenilarsônico, que a precipitação é quantitativa em solução ácida clorídrica, mas não em soluções fortemente sulfúricas. Em solução neutra (ácida por hidrólise), excesso de pirofosfato não causa precipitação, possivelmente devido à formação de um complexo. Um excesso exagerado de pirofosfato deve, porisso, ser evitado, sendo a quantidade ótima duas a quatro vezes a teórica. Os filtros, lavados com solução nítrica de nitrato de amônio até à isenção de cloro, são facilmente incinerados, obtendo-se pirofosfato de zircônio (ou háfnio) de um branco brilhante já bem abaixo de 900°. A composição do pirofosfato calcinado é teórica quando obtido

(44) — A. C. Rice, H. C. Fogg e C. James, J. Am. Chem. Soc. **48**, 895-902 (1926).

(45) — Weibull, Acta Univ. Lund. II **18V**, 34 (1881); Francis P. Venable, op. cit., p. 90.

com ligeiro excesso de ácido pirofosfórico. Ácido metafosfórico exerce um efeito solvente sôbre os precipitados; não se deve, pois, usar para a precipitação ácido pirofosfórico, obtido por desidratação de ácido fosfórico, pois tal ácido quasi sempre contém ácido metafosfórico.

Dada a sua composição constante, os pirofosfatos de zircônio e háfnio assim obtidos se prestam bem para a determinação indireta da razão zircônio:háfnio em misturas de sais dêstes elementos, pela transformação em óxidos, e para tal, foram usados nêste trabalho. Tal método já foi sugerido por Hevesy e Kimura(46), que, porém, recomendaram usar os pirofosfatos obtidos pela calcinação dos fosfatos precipitados. Possivelmente devido à incerteza que persiste quanto à composição dêstes, essa proposta não teve grande repercussão.

Em meio neutro (ácido por hidrólise), zircônio e háfnio são precipitados pelo dióxido de enxôfre e de selênio, quantitativamente(47)

O selênio, tratado a 60° com excesso de ácido selenioso, se torna cristalino, e a sua composição corresponde então à fórmula  $Zr(SeO_3)_2$ , tendo um ótimo fator para  $ZrO_2$ . Isto foi usado por Claassen(48) para a determinação volumétrica de zircônio, e, pela transformação em óxido, para a determinação do conteúdo em háfnio de misturas de zircônio e háfnio. Um método gravimétrico análogo foi usado por Schumb e Pittman(49). O método usado nêste trabalho foi elaborado porquê não dispunhamos, no seu início, de ácido selenioso em quantidade suficiente. Comparámos, porém, mais tarde os dois métodos, obtendo valores concordantes dentro dos limites do êrro experimental.

Assim, foram obtidos, de aliquotas de 25ml de uma solução de cloretos de zirconio e hafnilo, obtida por fracionamento de uma amostra de caldasito:

1 — por precipitação com pirofosfato de sódio, filtração, lavagem, incineração e calcinação, 0,0632g de pirofosfatos.

2.) — por precipitação com kupferron, filtração, lavagem, incineração e calcinação, 0,0298g de óxidos.

3 ) — por precipitação com ácido selenioso, aquecimento prolongado com excesso dêste, filtração em cadinho de Gooch, lavagem e secagem, 0,0814g de selenitos.

(46) — G. v. Hevesy e K. Kimura, loc. cit.

(47) — Nilson, Selenites. Salts of selenious acid. Upsala. 1875; F. P. Venable, op. cit., p. 85.

(48) — A. Claassen, Z. anal. Chem. **117**, 252 (1939); A. Claassen e J. Visser, loc. cit., (1942).

(49) — Walter C. Schumb e Frank K. Pittman, Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. **14**, 512-515, (1942).

Para computar o conteúdo em háfnio, calcula-se primeiro a partir dos pesos conhecidos dos selenitos e dos óxidos respectivamente dos pirofosfatos e dos óxidos, o peso molecular (peso fórmula) aparente do óxido, partindo das fórmulas  $(Zr,Hf)(SeO_3)_2$ , respectivamente  $(Zr,Hf)P_2O_7$ . Subtraindo, do peso molecular aparente obtido, o peso molecular do óxido de zircônio isento de háfnio, 123,22, e dividindo pela diferença dos pesos atômicos de háfnio e zircônio, 87,4, obtem-se a fração molar de óxido de háfnio nos óxidos totais, a partir da qual se calcula facilmente a percentagem em peso.

Levando-se em consideração que o conteúdo em óxidos das frações aliquotas é dado pelo peso do óxido obtido por incineração do precipitado com kupferron, obtém-se assim, dos valores acima:

de pirofosfato, um peso molecular aparente do óxido de 127, correspondente a 5mol% de  $HfO_2$  no  $(Zr,Hf)O_2$  total,

de selenito, um peso molecular aparente do óxido de 128, correspondente a 6mol% de  $HfO_2$  no  $(Zr,Hf)O_2$  total.

De uma amostra de caldasito, da qual se separaram os óxidos de zircônio, sem, porém, fracioná-los, foram obtidos, depois de preparada uma solução clorídrica, de maneira análoga:

selenitos: : 0,0771g  
 óxidos : 0,0275g

Os pirofosfatos foram precipitados de uma fração de volume diferente, e analisados; foram obtidos:

pirofosfatos : 0,0571g  
 óxidos : 0,0265g

Em ambos os casos, o peso molecular aparente do óxido é 123, o que representa o peso molecular teórico de óxido de zircônio, isento de háfnio dentro dos limites do erro.

Foi determinado por ensaios em série a quantidade de ácido fosfórico necessária para precipitar quantitativamente o zircônio de uma solução saturada em bissulfato de sódio, juntou-se ácido fosfórico de título conhecido a cinco provas, contendo quantidades conhecidas de sal de zirconilo, até que as proporções  $ZrO_2:P_2O_5$  eram, em fórmulas gramas, de 3:2 na primeira, de 4:3 na segunda, de 5:4 na terceira, de 1:1 na quarta e de 4:5 na quinta. As suspensões obtidas foram filtradas, e, de cada um dos filtrados, uma prova foi examinada com ácido fenilarsônico, outra com molibdato de amônio em solução nítrica. Foram os seguintes os resultados:

razão molar $ZrO_2:P_2O_5$	:	3:2	4:3	5:4	1:1	4:5
prova de zircônio	:	+	+	+	+	-
prova de fosfato	:	-	-	-	+	+

Precipitado, de uma solução de cloreto de zirconilo, o zircônio por meio de ligeiro excesso de ácido pirofosfórico, (pirofosfato de sódio) em meio ácido clorídrico, e filtrada a suspensão, o filtrado não forma precipitado com ácido fenilarsônico.

De uma solução de cloreto de zirconilo foram obtidas de aliquotas de 25ml:

a) — por precipitação com amônia, filtração, lavagem até à isenção de ions de cloro com solução amoniacal de nitrato de amônio, incineração e calcinação a 1100,

I. 0,0675g de  $ZrO_2$                       II. 0,0675g de  $ZrO_2$

b) — por precipitação com excesso de solução de pirofosfato de sódio, introduzida na solução quente, diluída,

I. a 100ml.                                      II. a 200ml.

e acidulada com HCl, filtração, lavagem com solução de nitrato de amônio e ácido nítrico até à isenção de Cl' incineração lenta e calcinação a 1100:

I. 0,1456g de  $ZrP_2O_7$                       II. 0,1452g de  $ZrP_2O_7$ .

A razão  $ZrO_2 : P_2O_5$  é de 0,0675g para 0,0781g, respectivamente 0,0777g; dividindo pelas respectivas fórmulas-gramas, a razão é de 0,000546 para 0,000550 respectivamente 0,000547. o que corresponde à fórmula  $ZrP_2O_7$ .

De uma solução de cloreto de hafnido preparada de nitrato de hafnido, foram obtidos análogamente:

a) I. 0,0337g  $HfO_2$                       II. 0,0336g  $HfO_2$   
b) I. 0,0562g  $HfP_2O_7$                       II. 0,0560g  $HfP_2O_7$

A razão molar  $HfO_2 : P_2O_5$  é de 0,000160 para 0,000159, o que corresponde à fórmula  $HfP_2O_7$ .

Pelo método de Hautefeuille e Margottet(22) foi obtido pirofosfato de zircônio, partindo do pirofosfato obtido por precipitação, que, depois de filtrado e incinerado, foi dissolvido em ácido fluorídrico, ao qual foi juntado ácido fosfórico e ácido sulfúrico, aquecendo-se a seguir até à eliminação do ácido fluorídrico e sulfúrico. Recebendo em água, filtrando, incinerando e pesando, foram reobtidas, de 0,1305g de pirofosfato obtidos por precipitação, 0,1319g. Possivelmente o erro resulta da adição de mais  $P_2O_5$  por aquecimento excessivo.

A uma prova de solução de cloreto de zirconilo foi juntado ácido arsênico em excesso, e a suspensão resultante filtrada. O filtrado não se turvou ao juntar ácido fenilarsônico. A experiência foi repetida na presença de ácido sulfúrico e água oxigenada: ao juntar ácido fenilarsônico ao filtrado, este se turvou.

Foi determinada por ensaios em série a quantidade de ácido tartárico necessária para manter zircônio em solução em meio alcalino. O procedimento foi análogo ao usado na precipitação com ácido fosfórico. Às soluções ácidas foram juntadas quantidades crescentes de ácido tartárico, e a seguir, amônia em excesso. Foram os seguintes os resultados:

razão moiar	ZrO <sub>2</sub> :H <sub>2</sub> C <sub>4</sub> O <sub>6</sub> H <sub>2</sub>	3:2	4:3	5:4	1:1	4:5
precipitação com	NH <sub>4</sub> OH	+	+	+	-	-

Foram pipetadas duas frações iguais de uma solução de cloreto de zirconilo. De uma foi feita dupla precipitação de ZrO<sub>2</sub>aq. com amônia, pelo que se obtiveram 0,0369g de (Zr,Hf)O<sub>2</sub>. À outra, foi juntada uma gota de solução de cloreto de Fe-III. A seguir, o ferro foi reduzido em meio ácido, a Fe-II, usando-se como indicador sulfocianato de amônio. Juntou-se à solução ácido tartárico, introduziu-se-a em excesso de solução alcalina de cianeto de sódio, aquecida. Formou-se uma solução perfeitamente clara. A esta, juntou-se excesso de cloreto, de amônio, e, à temperatura de ebulição, solução amoniacal recém-preparada de tanino. Formou-se um precipitado. Este foi filtrado e lavado, e sêco com o filtro num pesa-filtros colocado em estufa a 100, pesado, e subtraído o pêso do papel de filtro ("Whatman s 40, 11cm) sêco nas mesmas condições; a seguir o filtro com o precipitado sêco foi incinerado e pesado. De 0,8600g de precipitado sêco foram obtidos 0,0370g de ZrO<sub>2</sub>, 0,1005g de óxidos de zircônio e háfnio, obtidos por fusão de 0,1749g de pirofosfatos com carbonato e cloreto de sódio, extração da massa fundida com amônia, filtração, lavagem com solução amoniacal de nitrato de amônio até à ausência de ions de cloro na água de lavagem, incineração e calcinação, foram dissolvidos em ácido fluorídrico e este eliminado por evaporação repetida com ácido sulfúrico. Para evitar pêrdas pela condensação de ácido sulfúrico nas paredes do cadinho de platina e consequente transbordar da solução, tais evaporações foram feitas sôbre um radiador cônico feito de tela de amianto (fig. 3). Colocando-se o cadinho

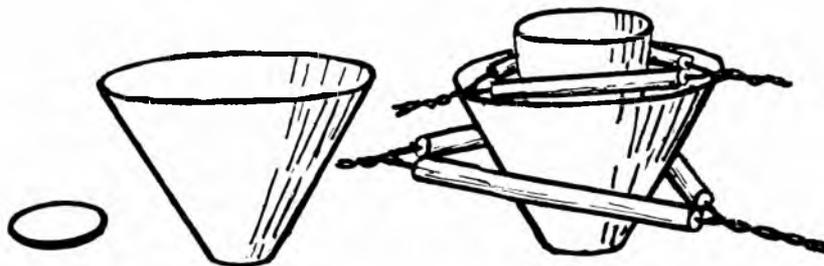


Fig. 3

Radiador de tela de amianto para evaporação rápida e segura.

em triângulo de porcelana ou vitreosil sôbre o radiador e aquecendo-se este pela base, consegue-se uma evaporação rápida do ácido. É conveniente para eliminação completa do ácido fluorídrico, a evaporação até à secagem. O sulfato obtido foi dissolvido na água, e da solução, por

dupla precipitação com amônia, foram obtidos 0,1006g de óxidos. Analogamente 0,0745g de óxidos obtidos por fusão, deram 0,0745g de óxidos por dissolução e precipitação.

*Separação de zircônio e háfnio foi tentada:*

1) — pela precipitação fracionada dos tanino-complexos em solução tartárica amoniacal. Verificou-se que a quantidade de tanino que precipita com determinada quantidade de zircônio na presença de excesso de tanino é suficiente para precipitar quasi a quantidade dupla de zircônio na presença de excesso dêste. A técnica usada foi de precipitação quantitativa de zircônio de uma alíquota da solução com excesso de tanino, filtração do precipitado, lavagem, dissolução em ácido oxálico, junção de ácido tartárico, junção ao filtrado acidulado com ácido oxálico, alcalinização com amônia, filtração: sendo a alíquota de 1/2, o último filtrado quasi não continha zircônio; sendo de 1/3, formava-se um precipitado ao juntar mais tanino. Filtradas duas frações obtidas de uma mistura de sais de zircônio e háfnio, destruída a matéria orgânica por dissolução em excesso de ácido sulfúrico concentrado e junção à solução aquecida, de mistura nitrossulfúrica às gôtas, foi determinada em ambas as soluções sulfúricas o conteúdo percentual em óxido de háfnio pela transformação dos pirofosfatos nos óxidos. Foram obtidos:

	1. fração	2. fração
pirofosfatos	0,1720g	0,0540g
óxidos	0,0901g	0,0283g
mol% HfO <sub>2</sub>	39	44.

2) — pela precipitação fracionada dos fosfatos em solução sulfúrica na presença de excesso de sulfato de magnésio ou bissulfato de sódio. Partindo de 0,2320g de uma mistura de óxidos de zircônio e háfnio, solubilizada por tratamento com HF e H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, precipitada uma fração com H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> diluído, foram obtidos, depois da incineração e fusão com Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> e NaCl, 0,0995g de óxidos e dêstes, 0,1864g de pirofosfatos, o que corresponde a 44mol% de HfO<sub>2</sub> nos óxidos totais. Do filtrado foram obtidos 0,2638g de pirofosfatos, e dêstes, 0,1324g de óxidos, o que corresponde a 23mol% de HfO<sub>2</sub>. As razões atômicas Hf:Zr são respetivamente 0,795:1 e 0,30:1 o que daria um quociente de 2,6. Tornando a fracionar a primeira fração, foram obtidas duas frações, uma contendo 86mol% HfO<sub>2</sub>, outra contendo 17mol% HfO<sub>2</sub>; da segunda fração duas frações, uma com 46mol% de HfO<sub>2</sub>, outra com 12,5mol% de HfO<sub>2</sub> equivalente a quociente de 30 e de 6, respetivamente. Em outra experiência, foram obtidos, de uma mistura, duas frações, uma com 89mol% de HfO<sub>2</sub>, outra com 23mol% de HfO<sub>2</sub>, equivalente a um quociente de 26. Em outra experiência as duas frações continham 89mol% e 54mol% o que dá um quociente de 7. Foram preparadas uma solu-

ção contendo Zr, Hf, Ti, Fe, Al e Mn por tratamento com  $\text{NaHSO}_4$  e  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , de 2g de minério finamente triturado e uma solução diluída de ácido fosfórico. O título desta foi determinado gravimetricamente por precipitação com mistura magnésiana e pesagem como  $\text{MgP}_2\text{O}_7$ : em duas alíquotas de 10ml, foram obtidos 0,0674g respectivamente 0,0672g com uma média de 0,0673g que corresponde a 0,0430g de  $\text{P}_2\text{O}_5$ . Foram precipitadas da solução sulfúrica frações consecutivas com alíquotas de 10ml de ácido fosfórico diluído. Os precipitados foram lavados, incinerados e pesados. Foram obtidas seis frações com os seguintes pesos:

- 1) — 0,0706g
- 2) — 0,0940g
- 3) — 0,1026g
- 4) — 0,0927g
- 5) — 0,0922g
- 6) — 0,0928g

Outras frações foram obtidas com alíquotas de 20ml, pesando respectivamente:

- 7) — 0,2114g
- 8) — 0,2038g
- 9) — 0,2004g

Outra fração foi seca em estufa a  $110^\circ$ , e examinada com raios X, radiação  $\text{MoK}$ , exposição 3 horas. Não foi obtido nenhum sinal de cristalinidade.

Outra fração foi solubilizada, uma prova da solução sulfúrica obtida examinada com água oxigenada e outra com sulfocianeto de amônio. Não houve coloração. As primeiras duas frações foram analisadas obtendo-se na primeira, 47,9% de  $\text{P}_2\text{O}_5$  e na segunda, 50,5% de  $\text{P}_2\text{O}_5$ . Parte dos óxidos obtidos na análise destas frações foi transferida para um cadinho e solubilizada; da solução clorídrica, obtidos os pirofosfatos e destes, de novo, os óxidos: de 0,1301g de pirofosfatos foram obtidos 0,0610g de óxidos, o que corresponde a 2,5mol% de  $\text{HfO}_2$ .

De 10ml da solução sulfúrica foi precipitado todo o zircônio e háfnio com fosfato de sódio em excesso em presença de água oxigenada. Dos fosfatos foram obtidos 0,3241g de óxidos de zircônio e háfnio, que foram solubilizados e fracionados. Das duas frações, foram obtidos os pirofosfatos, que foram retransformados em óxidos. Na primeira fração, 0,1582g de pirofosfatos corresponderam a 0,0792g de óxidos, o que equivale a um conteúdo de 3mol% de  $\text{HfO}_2$ , isto é, 5% de  $\text{HfO}_2$  ou 0,0040g  $\text{HfO}_2$ . A segunda fração deu, em duas alíquotas, o fator teórico para óxido de zircônio isento de háfnio. Não considerando o erro das determinações, isto equivale a um conteúdo total na prova de 0,0040g de  $\text{HfO}_2$  ou seja, 1,2% ou 0,7mol%. A determinação na segunda fração, dado o erro que contém, pouca informação adicional pode dar quanto ao conteúdo total em háfnio da amostra.

Determinações de háfnio em onze outras amostras diferentes foram executadas de maneira análoga.

3) — pela precipitação fracionada dos pirofosfatos. De uma mistura de soluções de sulfatos de zirconilo e hafnilo foram obtidas, por precipitação com alíquotas de 10ml de uma solução de pirofosfato de sódio em meio sulfúrico na presença de sulfato de sódio, filtração, lavagem e repetição da operação com o filtrado, seis frações, que, filtradas, incineradas e calcinadas, tinham os pêsos:

1 )	—	0,0631g
2.)	—	0,0697g
3 )	—	0,0635g
4.)	—	0,0627g
5 )	—	0,0621g
6.)	—	0,0508g

Delas foram obtidas as quantidades de óxidos:

1 )	—	0,0358g	56,6%
2.)	—	0,0394g	56,4%
3.)	—	0,0355g	56,0%
4.)	—	0,0350g	55,8%
5.)	—	0,0320g	51,5%
6.)	—	0,0257g	50,6%.

De uma mistura de soluções de sulfato de zirconilo e hafnilo foram obtidas analogamente duas frações.

Os filtros das precipitações com pirofosfato, lavados, incinerados e calcinados, pesavam:

1 )	—	0,0851g	2.)	—	0,0801g
-----	---	---------	-----	---	---------

deles foram obtidos os seguintes pesos de óxidos:

1 )	—	0,0539g	2.)	—	0,0455g
-----	---	---------	-----	---	---------

Uma alíquota da mesma solução deu, por precipitação com excesso de pirofosfato de sódio, 0,1743g de pirofosfato contra 0,1652g da soma de pêsos dos pirofosfatos obtidos das frações. Corresponde isto a 73mol% de óxido de háfnio nos óxidos totais e 73mol% de óxidos de háfnio na segunda fração, e, daí, também na primeira fração. O pêsos de pirofosfato obtido na presença de excesso de sal de zirconilo e hafnilo, era, pois, baixo, contendo excesso de óxido de zircônio e háfnio, o que explica os resultados altos das primeiras frações da experiência anterior. Não havia diferença perceptível no conteúdo percentual de háfnio.

4) — pelo tratamento com excesso de álcalis cáusticos. De 0,0805g de  $ZrO_2$ , impuras (côr amarela), foram obtidos, por fusão com piro-

sulfato de sódio, dissolução, redução do Fe à bivalência, e introdução em excesso de solução de cianeto de sódio e hidróxido de sódio, filtração e lavagem, dissolução, redução do Fe à bivalência, e introdução em excesso de solução de cianeto de sódio e hidróxido de sódio, filtração, lavagem, dissolução em ácido clorídrico e dupla precipitação com amônia, 0,0804g de depósito de filtro lavado e incinerado, branco. Numa tentativa de purificação análoga com solução de oxiclreto de háfnio houve perda considerável. Foi, por isso, tentada a separação da mistura dos oxidhidratos de zircônio e háfnio pelo tratamento com excesso de álcalis cáusticos. Não foram obtidos assim, porém, concentrados de háfnio.

Foram encontrados em análises de fosfatos precipitados na presença de excesso de sais de zirconilo e hafnilo, depois de secos e calcinados, os seguintes teores em óxido de zircônio e háfnio, calculados para uma unidade de  $P_2O_5$ :

mol% $HfO_2$ nos óxidos totais	Razão molar $(Zr,Hf)O_2:P_2O_5$
3,2	1,94 : 1
4,3	1,46 : 1
4,3	1,60 : 1
4,3	1,07 : 1
4,5	1,21 : 1
4,8	1,15 : 1
5,4	1,06 : 1
5,5	1,12 : 1
8,0	1,08 : 1
79,0	2,47 : 1
89,0	2,46 : 1
89,0	1,13 : 1

Tendo Willard e Freund(30) atribuído a grande eficiência da precipitação fracionada dos fosfatos de zircônio e háfnio na separação destes elementos à formação de complexos com ácido sulfúrico, resolvemos efetuar tal separação na presença de grande excesso de sulfato de sódio. Nesta ocasião verificamos o efeito favorável de grandes concentrações de sais sobre a qualidade dos precipitados.

#### DETERMINAÇÕES DA DENSIDADE DE MISTURAS DE $ZrO_2$ COM $HfO_2$

Hevesy e Berglund(50) sugeriram usar, para a determinação da razão zircônio para háfnio, as densidades das misturas dos óxidos. Estes deveriam ser preparados por aquecimento dos sulfatos. Sendo  $d_{ZrO_2}$  e  $d_{HfO_2}$  as densidades de óxido de zircônio e óxido de háfnio e  $d$

(50) — Georg v. Hevesy e Viggo Berglund, J. Chem. Soc. **125**, 2372-75 (1924).

a densidade da mistura, as percentagens, em volume e pêso respectivamente, de óxido de háfnio, seriam

$$X_v = \frac{d - d_{ZrO_2}}{d_{HfO_2} - d_{ZrO_2}} 100$$

$$X_p = X_v \frac{d_{HfO_2}}{d}$$

Observam os Autores, como já tinha sido comunicado por Weiss (51) que a densidade do óxido de zircônio varia muito com o modo de sua preparação, mas alegam ter encontrado valores concordantes com o método por êles proposto. Determinaram as densidades com método macro-pícnométrico, usando água como líquido de referência. Os valores dados para as densidades dos óxidos encontram-se mais tarde (52) corrigidos para 5,73 e 9,74, respectivamente. Schumb e Pittman (53) experimentaram o método e o rejeitaram. Larsen, Fernelius e Quill (54) usaram-no de novo, determinando, porém, as densidades dos óxidos obtidos dos hidróxidos.

Também Willard e Freund (55) lançam mão da determinação da densidade dos óxidos para avaliar a razão Zr:Hf. Em todos êstes casos parece que foram usados exclusivamente macro-métodos.

Sendo nossa intenção estender a determinação de háfnio às quantidades de óxidos obtidos em análises comuns de minerais, escolhemos um micro-método para a determinação. Entre os micro-métodos nos pareceu mais fácil e mais seguro o de Syromyatnikov (56), que evita os erros de menisco. O método de Hauptmann e Schulze que seria o mais seguro para evitar êrros causados por inclusões de gás,

---

(51) — Ludwig Weiss, loc. cit.

(52) — G. v. Hevesy, op. cit., p. 214.

(53) — Walter C. Schumb e Frank k. Pittman, loc. cit.

(54) — Edwin M. Larsen, W. Conrad Fernelius e Laurence L. Quill, loc. cit.

(55) — H. H. Willard e Harry Freund, loc. cit.

(56) — F V Syromyatnikov, Am. Min. 20, 364 70 (1935).

(57) — Heinrich Hauptmann e Gustav e R. Schulze, Z. Physik. Chem., A 171, 36-40 (1934).

nos pareceu excessivamente demorado e trabalhoso para ser aplicado a análises comuns. As determinações foram feitas em picnômetros conforme fig. 4. Como líquido de imersão foi usado bromofórmio.

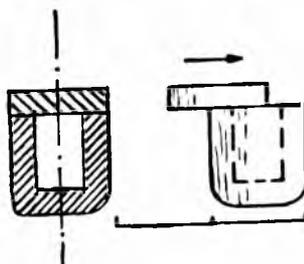


Fig. 4. 1 cm  
Picnómetro especial

Para contróle dos picnômetros foi feita a determinação das densidades de duas amostras do material examinado, pesando-se primeiro as amostras compactas na balança hidrostática, pulverizando-as a seguir até passarem pela peneira Tyler 150mesh e determinando as densidades de 80-100mg dos pós obtidos. Os resultados foram:

1. — fava escura, compacta,	2,880g	— d:5,18
pó	0,0885g	— d:5,17
2. — fava clara, compacta,	2,751g	— d:4,66
pó	0,1054g	— d:4,68

Os valores eram reproduzíveis dentro de 0,5%.

Aplicando o método a óxido de zircônio e óxido de háfnio puros, foram achados, para o primeiro, conforme o método de obtenção, valores entre 5,4 e 5,7; e para o segundo, entre 9 e 10. Havia mesmo variação apreciável quando o mesmo método era usado duas vezes consecutivas confirmando-se assim as conclusões de Schumb e Pittman (49). A densidade do óxido de zircônio cristalizado monoclinico (baddeleyita natural) calculada dos dados roentgenográficos de Yardley (58) usando  $N=6,03,10^{23}$  e  $M=123,2$  seria 5,63 para zircônia monoclinica isenta de háfnia. Como a estrutura é bem compacta, não é de se esperar densidade muito maior para outras variedades de zircônia. As determinações que dão valores mais altos contêm, pois, provavelmente erros, entre os quais não pode ser excluída a possível oclusão de platina dos cadinhos, seja por adsorção, seja por precipitação de traços de platina, dissolvidos pelo tratamento anterior com ácido fluorídrico e sulfúrico, sobre a zircônia. O método das densidades, da forma proposta, só pode, pois, ser utilizado para a verificação de grandes diferenças na

(58) — Kathleen Yardley, Min. Mag. **21**, 169-75 (1926).

(59) — St. v. Naray-Szabó, Z. Krist. **94**, 414-416 (1936).

razão Zr:Hf. Foi usado neste trabalho para o controle da eficiência de separação pela precipitação fracionada dos fosfatos (ou sulfato-fosfatos) de zircônio e háfnio, não concordando os resultados, senão em ordem de grandeza, com os obtidos pela análise dos pirofosfatos.

Verificado que do material examinado, triturado, não podia ser separada nenhuma fração de densidade menor do que 3,02, com solução de Thoulet, procedeu-se a uma série de determinações de densidade, na balança hidrostática. Em favas do Campo do Serrote, foram encontrados os resultados seguintes:

- 1.º) — fava cinzenta clara, fratura terrosa; pêsos em ar, 34,511g; pêsos em água, 27,095g;  
d=4,65.
- 2.º) — fava escura, mamelonar: pêsos em ar, 29,825g; em água, 24,000g;  
d=5,12.
- 3.º) — fava cinzenta clara: em ar, 4,544g; em água, 3,538g;  
d=4,65.
- 4.º) — fava cinzenta clara: em ar, 2,751g; em água, 2,160g;  
d=4,66.
- 5.º) — fava escura: em ar, 6,863g; em água, 5,502g;  
d=5,05.
- 6.º) — fava escura: em ar, 6,317g; em água, 5,065g;  
d=5,06.
- 7.º) — fava escura: em ar, 2,880g; em água, 2,325g;  
d=5,18.
- 8.º) — fava de côr intermediária: em ar, 4,711g; em água, 3,750g;  
d=4,90.

Outras determinações foram feitas pelo método micropicnométrico de *Syromyatnikov*, com pó obtido por trituração do material até à passagem completa do mesmo pela peneira Tyler 150mesh, usando como líquido de imersão, bromofórmio, d=2,88 determinada no mesmo micropicnômetro por comparação com água. Pêso do picnômetro vazio: 0,6994g; com bromofórmio: 1,5276g. Resultados encontrados, usando quantidades da ordem de 80-100mg de material:

- 9.º) — caldasito:  
d=4,30.
- 10.º) — fava escura (a mesma examinada em 7.º):  
d=5,17

- 11.º) — fava clara (a mesma examinada em 4.º):  
d=4,68.
- 12.º) — fava escura:  
d=5,35.
- 13.º) — fava escura:  
d=5,02.
- 14.º) — fava escura:  
d=5,26.

As determinações confirmam a observação, já feita por Husak (5) que a densidade das favas escuras é maior do que a das favas claras, concordando os valores obtidos com os daquele Autor.

#### DETERMINAÇÕES ANALÍTICAS DE HÁFNIO NOS MINERAIS POR VIA QUÍMICA

Sendo o conteúdo em háfnio dos minerais zirconíferos comuns da ordem de 1 a 3% de  $\text{HfO}_2$  no total de  $\text{ZrO}_2$   $\text{HfO}_2$  presente (60), o erro dos métodos químicos de determinação indireta é excessivo para as determinações. A determinação pode, porém, ser feita com boa aproximação se dos óxidos de zircônio e háfnio presentes forem obtidas duas frações com razões Zr:Hf diferentes, e o método indireto aplicado à mais rica em háfnio. Conhecidos os limites do quociente entre razões atômicas Zr:Hf nas duas frações, isto permite estabelecer limites máximos e mínimos para o conteúdo em háfnio da fração mais pobre nesse elemento, e com isto um intervalo dentro do qual está contida a percentagem em háfnio da amostra examinada.

Dos métodos de fracionamento conhecidos, a precipitação fracionada dos fosfatos, da maneira acima descrita, nos pareceu mais conveniente por duas razões:

- 1.º — é entre todos os métodos conhecidos, o que maior rendimento permite numa só operação.
- 2.º — fornece uma fração que, além de enriquecida em háfnio, só contém sal de zircônio e háfnio.

A precipitação fracionada dos ferrocianetos, proposta por Schumb e Pittman (61), embora dê, também, bom rendimento, tem a desvantagem de não fornecer um precipitado livre de Fe-III na presença deste.

Outras separações foram tentadas, assim por precipitação fracionada com tanino, em meio tartárico amoniacal, por tratamento com excesso de solução de soda cáustica, e por precipitação fracionada dos pirofosfatos com solução de pirofosfato de sódio. Em nenhum caso, porém,

(60) — G. v. Hevesy, op. cit., p. 217.

(61) — Walter C. Schumb e Frank K. Pittman, loc. cit.

foram alcançados bons resultados. O método elaborado consiste essencialmente de:

- 1) — obtenção de uma solução sulfúrica que contenha todo o zircônio e háfnio da amostra.
- 2) — precipitação de todo o zircônio e háfnio.
- 3) — transformação do precipitado em óxidos e pesagem destes.
- 4) — obtenção de uma solução sulfúrica, com excesso de sulfato de sódio ou de magnésio, que contenha todo o zircônio e háfnio, quasi isenta de outros cátions. (Em geral conterà, porém, um pouco de Fe-III)
- 5) — precipitação de uma fração ótima para determinação de háfnio.
- 6) — transformação do precipitado em óxido.
- 7) — obtenção de uma solução clorídrica contendo este óxido.
- 8) — precipitação com pirofosfato de sódio.
- 9) — análise do pirofosfato.

A quantidade de partida deve ser, no mínimo, de 200-250mg, no caso de material rico em zircônio, e, em geral, tal que se obtenha no mínimo, 100-200mg de óxidos totais. A fração ótima de óxido rico em háfnio é a menor possível que ainda permite uma análise suficientemente exata do pirofosfato com a balança usada. Como décimo passo poder-se-ia acrescentar a determinação micropicnométrica da densidade do óxido obtido na análise do pirofosfato. Com isso, porém, ganha-se pouca informação complementar, como verificamos em diversas tentativas. A concordância com o método químico é má. Cada passo envolve diversas operações, delineadas acima. A concordância de duplas determinações pelo método químico é boa. Em material que contenha mais de 2mol% de háfnio, o fracionamento prévio é desnecessário, podendo o pirofosfato ser obtido de uma parte do óxido obtido em 3), evitando-se os passos 4) 5) 6)

#### CONTEÚDOS EM HÁFNIO DE DIVERSAS AMOSTRAS

1. — Fava comercial(62). cor cinzenta.  
Quantidade pesada: 5,0351g.

Os óxidos livres foram extraídos por fusão com pirossulfato de sódio, e o extrato examinado separadamente. O resíduo foi solubilizado por fusão com metaborato de sódio. Consistia de 37,25% de  $\text{SiO}_2$  e 62,75% de  $(\text{Zr,Hf})\text{O}_2$  (calculado para 100%) isto é, essencialmente de zirconita, e perfazia 53,80% do total. O extrato continha 2,0138g de  $(\text{Zr,Hf})\text{O}_2$ .

---

(62) — De uma amostra média de minério cedida pela firma J. Botelho de Augustinis, São Paulo.

Foi obtida do resíduo uma fração de 0,0889g de óxido de P.M. aparente 128, correspondendo a 5,4mol% de  $\text{HfO}_2$ , e do extrato uma fração de 0,0598g de P.M. aparente 124, correspondendo a 0,9mol% de  $\text{HfO}_2$ . Assumindo que a razão atômica Hf:Zr nos fosfatos seja 9 vezes maior do que nas soluções residuais(63) estas conteriam, respetivamente, no  $(\text{Zr,Hf})\text{O}_2$ , 0,6mol% e 0,1mol%. No  $(\text{Zr,Hf})\text{O}_2$  total, isto representa:

no extrato: 0,1mol%, no resíduo: 0,8mol%.

A zirconita, neste caso, apresenta teor bastante mais elevado de háfnio do que o óxido de zircônio com ela associado. Fato semelhante, embora com diferença menos acentuada, já foi notado por Hevesy e Jantzen(64) que examinaram na variedade fibro-radiada do material, separadamente o núcleo de baddeleyita fibro-radiada e o envólucro que, pelo baixo teor em óxido de zircônio deve ter consistido de zirconita, e encontram teor mais alto de háfnio na zirconita. A diferença por eles encontrada é, porém menor.

2. — Zirconita verde, mecânicamente separada do caldasito moido(65) na alupa.

O óxido de zircônio ainda associado aos fragmentos de cristal foi afastado por fusão com pirossulfato de sódio. A densidade do pó restante era de 4,35 e não mudou depois de aquecimento durante trinta minutos, a 1350. De 0,9989g de  $(\text{Zr,Hf})\text{O}_2$  obtidos por solubilização deste pó, depois de finamente triturado, por fusão com metaborato de sódio, foi obtida uma fração de 0,0814g de P.M. aparente 127, correspondendo a 4,3mol% de  $\text{HfO}_2$ , ou seja, 0,8mol% no  $(\text{Zr,Hf})\text{O}_2$  total.

- 3.º — Zirconita verde, outra prova analogamente preparada.  $(\text{Zr,HfO}_2$  total: 0,2533g. Fração obtida: 0,0328g. P.M. aparente 127 correspondendo a 4,3mol% de  $\text{HfO}_2$ , ou seja 1,0mol% no  $(\text{Zr,Hf})\text{O}_2$  total.
- 4.º — Caldasito, parte solubilizada por fusão rápida com pirossulfato de sódio. Oxido total: 0,3979g. Fração obtida: 0,0737g. P.M. aparente 128, correspondendo a 4,8mol% de  $\text{HfO}_2$ , ou seja, 1,3mol% no total.

(63) — De acôrdo com o fator de distribuição máximo indicado por Hevesy e Kimura (loc. cit.); as nossas tentativas de fracionamento indicam um valor ainda mais alto, o que tornaria o teor em háfnio calculado mais baixo.

(64) — G. v. Hevesy e V. T. Jantzen, loc. cit.

(65) — Esta e as seguintes amostras do Dep. Miner. Petr. Fac. Fil., C. e L., pertencentes ao material colhido por Franco.

Neste caso, pois, a zirconita apresenta um teor mais baixo do que o material associado, sendo relativamente elevado o teor de ambos. Por mais um fracionamento dos óxidos de 3) e 4) foram obtidos 0,0386g de óxido de P.M. aparente 133,5 ou seja, 11,7mol% de HfO<sub>2</sub>.

5. — Fava, contendo 14,5% de SiO<sub>2</sub>  
(Zr,Hf)O<sub>2</sub> total: 0,1547g.  
Fração obtida: 0,0557g.  
P.M. aparente 126, correspondendo a 3,2mol% de HfO<sub>2</sub>, ou seja 1,4mol% no (Zr,Hf)O<sub>2</sub> total.
6. — Caldasito, contendo 12,8% de SiO<sub>2</sub>, determinação sem fracionamento anterior.  
(Zr,Hf)O<sub>2</sub> total: 0,1260g.  
P.M. aparente 125, correspondendo a 2,0mol% de (Zr,Hf)O<sub>2</sub>.
7. — Caldasito, contendo 22,8% de SiO<sub>2</sub>.  
(Zr,Hf)O<sub>2</sub> total: 0,1328g.  
Fração obtida: 0,0685g.  
P.M. aparente 127 correspondendo a 4,3mol% de HfO<sub>2</sub>, ou seja 2,4mol% no (Zr,Hf)O<sub>2</sub> total.
8. — Zirconita verde, outra amostra, determinação sem fracionamento anterior.  
(Zr,Hf)O<sub>2</sub>, total: 0,1092g.  
P.M. aparente 124,0, ou seja, 1,0mol%.
9. — Zirconita, resíduo de fusão de fava cinzenta clara com pirossulfato de sódio, determinação sem fracionamento anterior.  
(Zr,Hf)O<sub>2</sub>, total: 0,0475g.  
P.M. aparente 123,2, correspondendo a 0% de HfO<sub>2</sub>.

O fracionamento não pode ser feito, dada a quantidade pequena de material.

#### O ERRO DAS DETERMINAÇÕES

Fontes de erro sistemático nestas determinações são essencialmente:

- 1) — A incerteza existente quanto ao fator de distribuição da razão Zr:Hf entre as duas fases.
- 2) — O erro na análise dos pirofosfatos.
- 3) — Os erros de pesagem das frações de óxidos.

Destas fontes de erro, a última é a menos relevante, se as frações foram escolhidas convenientemente. A segunda pode ser avaliada facilmente. O conteúdo em háfnio é calculado a partir do peso molecular aparente do óxido, que por sua vez é calculado da razão (Zr,Hf)O<sub>2</sub> : F<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Seja o limite de erro na determinação de cada um destes óxidos, 0,3%. O quociente acima poderá então ser determinado com um erro compreendido entre ±0,6%, o que determina um intervalo de 1,2% na

determinação do peso molecular aparente da mistura de  $ZrO_2$  e  $HfO_2$ . Dêste peso molecular aparente, calcula-se a percentagem molar de  $HfO_2$  pela fórmula:

$$x_{HfO_2} = \frac{M - M_{ZrO_2}}{M_{HfO_2} - M_{ZrO_2}} \cdot 100 = \frac{M - 123,2}{87,4} \cdot 100$$

$$\text{o que dá um erro } dx_{HfO_2} = \frac{dM}{87,4} \cdot 100 = 1,4 \text{ mol}\%$$

na determinação da percentagem molar, ou seja  $\pm 0,7\%$ .

A importância da primeira das fontes de erro citadas depende de grandeza relativa da fração mais pobre em háfnio obtida no fracionamento, tornando-se nula nas determinações não precedidas de fracionamento. Dado o grande erro de tais determinações, o fracionamento prévio torna-se, porém, necessário para razões atômicas Zr:Hf menores do que 100:2. De maneira geral, o fracionamento deve ser feito de maneira tal que os erros provenientes de ambas as fontes tenham grandeza aproximadamente igual, devendo êsse ser o critério pelo qual deve ser calculada a fração ótima a ser precipitada.

Comparando o método ao das determinações pela densidade dos óxidos verifica-se imediatamente que, sendo o erro em tais determinações de densidade da ordem  $\pm 1,0\%$  quando se trabalha com as quantidades pequenas em questão, e existindo ainda, como outra fonte, a dificuldade de reprodução os valores de densidade, o método químico é mais exato. Fica, no entanto, em exatidão bastante aquém dos métodos físicos baseados em espectrografia comum ou de raios X, permitindo apenas dar uma idéia da ordem de grandeza do conteúdo em háfnio de amostras que contenham menos de 1% ou mais de 99% de  $HfO_2$  no  $ZrO_2 - HfO_2$  total presente.

As determinações feitas com o material de Poços de Caldas revelam porém diferenças de concentração que estão além dos limites do erro, concordando nisto com as já feitas por Hevesy e Jantzen e Hevesy e Würstlin(66).

A tabela seguinte reúne os resultados das determinações de háfnio feitas, dando também o erro provável e uma média, embora esta não possa ser considerada significativa dada a heterogeneidade do material.

(66) -- G. v. Hevesy e V. T. Jantzen, loc. cit., G. v. Hevesy e K. Würstlin, loc. cit.

Material	no total do $ZrO_2 - HfO_2$ presente,	
	mol% $HfO_2$	% $HfO_2$
Fava, óxido	0,1 ± 0,0	0,2 ± 0,14
Fava, silicato	0,8 ± 0,2	1,4 ± 0,3
Zirconita	0,8 ± 0,2	1,4 ± 0,3
Zirconita	1,0 ± 0,2	1,7 ± 0,3
Caldasito, óxido	1,3 ± 0,2	2,2 ± 0,3
Fava	1,4 ± 0,2	2,4 ± 0,3
Caldasito, total	2,0 ± 0,7	3,4 ± 1,2
Caldasito, total	2,4 ± 0,2	4,1 ± 0,3
Zirconita	1,06 ± 0,7	1,7 ± 1,2
Fava, silicato	0,0 ± 0,7	0,0 ± 1,2
Média	1,08	1,84

#### ANÁLISES TOTAIS — DETERMINAÇÃO DE MANGANÊS

Análises espectrais(67) de diversas amostras do material revelaram a presença de zircônio, silício, alumínio, ferro, titânio, magnésio, zinco e manganês. Não foram encontrados elementos das terras raras, nem tório, nem nióbio ou tantaló, nem metais alcalinos. Também não foi possível determinar o elemento responsável pela radioatividade mencionada por *Wedekind*(68) Alega-se, segundo *Venable*(69) que urânio está sempre presente na zirconita. Provocando a presença de urânio segundo *Haberlandt e Hernegger*(70), fluorescência à luz ultravioleta proporcionalmente à quantidade de urânio presente, e sendo fluorescente a zirconita, mas não a baddeleyita fibro-radiada encontrada no material examinado por *Franco*(71) o urânio eventualmente presente só se poderia encontrar na zirconita, sendo a baddeleyita com certeza isenta deste elemento.

O material foi reexaminado à luz ultravioleta. O caldasito apresenta inclusões com viva fluorescência amarelo ouro, que nem sempre podem, porém ser identificadas com as inclusões de zirconita verde; fluorescência semelhante, um pouco mais clara e ainda mais viva, é apresentada pelas favas claras, especialmente nas superfícies de fraturas; as favas escuras não reagem. Também os grandes cristais de zirconita marrom, descritos por *Franco*, não reagem a não ser fracamente, em alguns pontos, com cor amarelada bastante menos características.

(67) — Análises feitas no IPT pela gentileza da Srta. Yolanda Monteux.

(68) — E. Wedekind, loc. cit., p. 98.

(69) — Francis P. Venable, op. cit., p. 98.

(70) — Herbert Haberlandt e Friedrich Hernegger, Ans. Akad. Wiss. Wien, Math. Naturw. Klasse **13**, 116 (1946, A. **41**, 54 12 (1947)

(71) — Rui Ribeiro Franco, loc. cit.

Não foi possível determinar magnésio nem zinco por via química.

A determinação do manganês foi feita em duas favas, uma da variedade cinzenta clara, outra da variedade escura, mamelonar, por oxidação a permanganato com persulfato de amônio na presença de nitrato de prata. Verificou-se ser conveniente juntar à solução sulfúrica, obtida depois da fusão com pirossulfato, excesso de  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ , e filtrar. Evita-se assim a interferência da cor devida a Fe-III, eliminam-se zircônio e titânio, cuja hidrólise pode dificultar o controle da acidês, e obtém-se um  $p_{\text{H}}$  ótimo para a estabilidade do permanganato formado. A cor obtida, usando-se quantidade pequena de nitrato de prata e excesso de persulfato, se conserva inalterada durante horas. Foram encontradas por comparação colorimétrica, usando para obtenção do padrão volumes medidos de solução centi-normal de permanganato de potássio: fava clara: 0,05 MnO, fava escura: 0,07% MnO. Das mesmas favas foram feitas análises totais, que em nada diferem das análises já conhecidas. Para separação de alumínio e zircônio foi achado conveniente o seguinte método, semelhante ao já usado por *Wedekind* para separações: da solução sulfúrica obtém-se primeiro uma solução clorídrica por precipitação com amônia e dissolução em ácido clorídrico. O grande poder de absorção do oxidhidrato de zircônio evita perdas de alumínio pela presença de sulfato(72) À solução clorídrica quase neutralizada com amônia, junta-se excesso de bicarbonato de sódio ou carbonato de amônio, e digere-se durante algum tempo a 50"-60"C. Filtra-se; o filtro contém todo o alumínio em forma de hidróxido, impurificado ainda com ferro, zircônio e titânio. A maior parte destes fica, porém no filtrado. Repetição da operação leva finalmente a um precipitado que só contém hidróxido de alumínio impurificado com hidróxido de zircônio; deste, dissolvido em ácido clorídrico, o resto de zircônio é afastado por precipitação com ácido arsênico, o excesso deste é eliminado por precipitação com  $\text{H}_2\text{S}$ , e o alumínio determinado por dupla precipitação com amônia. São os seguintes os resultados das análises totais:

fava clara,	d: 4,64	fava escura,	d: 5,17
ZrO <sub>2</sub>	73,2 %		92,1 %
HfO <sub>2</sub>	1,1 %		1,4 %
SiO <sub>2</sub>	15,42%		1,13%
TiO <sub>2</sub>	1,44%		1,90%
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,24%		1,79%
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,78%		0,57%
MnO	0,05%		0,07%
H <sub>2</sub> O (pêrda ao fogo)	2,16%		1,92%
	<hr/>		<hr/>
	99,4 %		100,9 %

(72) — Sobre adsorção por oxidhidrato de zircônio, vide E. Wedekind e H. Rheinboldt, Ber. 47, 2142-50 (1914); Chem. Zentr. 1914, II, 687.

Não foi possível separar Fe-II e Fe-III, mas o total alto da segunda análise indica, possivelmente, que pelo menos em parte o ferro na fava escura tenha estado contido na forma de Fe-II, combinado ao titânio e formando ilmenita. De fato, pelo tratamento com ácido sulfúrico e sulfato de sódio, foi obtida uma solução contendo Fe-II. Assim o titânio poderia ser responsabilizado pela côr do material, como já supunha *Wedekind*(7). Uma influência do manganês sôbre a côr é possível, mas não é indicada pelas quantidades.

A densidade do pó obtido da fava clara aumentou consideravelmente pelo aquecimento, atingindo 5,16, enquanto a densidade da fava escura ficou quasi inalterada. Examinado com raios X, radiação MoK, pó obtido de outra amostra de fava cinzenta clara não mostrou sinal de cristalinidade em 3 horas de exposição. Trata-se, pois, nas favas claras de material amorfo ou só parcialmente cristalizado que apresenta densidade menor do que as fases cristalizadas correspondentes. O material fibro-radiado das favas escuras mamelonares já foi identificado com a baddeleyita por *Yardley*(73).

#### POSSIBILIDADES INDUSTRIAIS

O uso principal do óxido de zircônio é para a fabricação de refratários. Mostraram *Ebert e Cohn*(74) que é essencial para a obtenção de um material térmicamente inalterável, de estrutura cristalina cúbica, um teor em óxido de magnésio até 35mol%, formando-se uma série de cristais mistos entre  $ZrO_2$  e o composto  $Mg_2Zr_3O_8$ . Cadinhos e objetos preparados com tal material ficam inalterados a temperaturas muito acima do ponto de fusão da sílica.

Outro uso importante é a obtenção de zircônio metálico, usado, por exemplo em aços especiais. Zircônio metálico é fabricado pela *N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken*, Eindhoven, Holanda e pela *Foot Mineral Company*, Estados Unidos da América. Háfnio e sais de háfnio eram fabricados pela *Deutsche Gasglühlicht Auer G.m.b.H.*, e pela *Philips*. Fomos, porém, informados pela secção de compras dessa firma, em Eindhoven, que háfnio não é mais fabricado industrialmente.

Outros usos industriais e de laboratório seriam possíveis, dependendo das possibilidades de obtenção do produto a baixo preço; assim, do cloreto de zircônio em substituição ao cloreto de alumínio, como catalizador em sínteses orgânicas; e, possivelmente, do oxidhidrato em cromatografia.

Recentemente aumentou muito o interesse na obtenção de zircônio isento de háfnio, pois êsse material parece oferecer as melhores possibilidades para as futuras construções de instalações nucleares.

(73) — Kathleen Yardley, loc. cit.

(74) — F Ebert e E. Cohn, *Z. anorg. allg. Chem.* **213**, 213-332 (1933); C. Gottfried e F. Schossberger, *Strukturbericht Bd., III*, 1933-35, *Z. Krist.*, 1937, p. 301-2.

### CONCLUSÕES

O conteúdo em háfnio dos minérios de zircônio da região de Poços de Caldas é baixo, em média aproximadamente 1,8% no total de zircônio e háfnio presentes. Em algumas zirconitas é, porém, menor, e parece que algumas amostras apresentam teor mais elevado. As diferenças observadas são maiores do que o erro experimental provável. É possível obter frações mais ricas em háfnio por precipitação fracionada dos fosfatos em meio ácido sulfúrico na presença de bissulfato de sódio; obtém-se assim precipitados bem filtráveis, isentos de ferro e titânio. Embora seja reduzido o interesse da indústria na obtenção de háfnio, este método tem possibilidades de êxito comercial uma vez que permite com algumas precipitações fracionadas obter-se uma solução rica em zircônio e praticamente isenta de háfnio. É, todavia, apropriado para a determinação analítica do háfnio em amostras que contêm pequenas quantidades deste elemento. A determinação qualitativa pode ser efetuada, com aproximação aceitável, pela precipitação dos pirofosfatos de zircônio e háfnio, em meio ácido clorídrico, por pirofosfatos de sódio e análise dos precipitados obtidos, depois de secos e calcinados.

### AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Heinrich Rheinboldt agradeço a sábia orientação e o interesse que, desde a escolha do assunto até a redação final, dispensou a este trabalho;

à Srta. Yolanda Monteux e ao Instituto de Pesquisas Tecnológicas, a execução das análises espectrais que orientaram a parte analítica do presente trabalho;

ao Prof. Dr. Reynaldo Ramos de Saldanha da Gama e ao Departamento de Mineralogia da Faculdade de Filosofia, a generosidade com que me foi permitido usar laboratórios e materiais;

ao Dr. Ruy Ribeiro Franco, as magníficas amostras que pôs à minha disposição;

aos Fundos Universitários de Pesquisas, o auxílio prestado pela "Bolsa de Minerais Estratégicos"