

DETERMINAÇÃO DE MICROCONSTITUINTES EM TETRACLORETO DE ZIRCÔNIO (ZrCl₄)

POR ICP-AES E AAS

Hélio Akira Furusawa
e-mail: helioaf@baitaca.ipen.br e
Ivone Mulako Sato
e-mail: imsato@baitaca.ipen.br

COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR
INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
IPEN/CNEN-SP
Caixa Postal 11049 CEP 05422-970
São Paulo - Brazil

RESUMO

Diversos materiais a base de zircônio têm sido aplicados em condições extremamente exigentes em função de suas propriedades físicas e químicas. Para que o material tenha o comportamento esperado, será necessário que tenha composição química correta e o nível de impurezas seja aceitável, entre outras especificações. A determinação de impurezas no ZrCl₄, um intermediário na linha de produção de diversos compostos de zircônio é apresentada neste trabalho. O tratamento químico inicia-se com a separação da matriz de zircônio das impurezas utilizando-se o TBP como agente extrator em meio nítrico 6 M. São realizados 5 equilíbrios entre a fase aquosa e a fase orgânica. A concentração inicial de zircônio é da ordem de 100 mg/mL e a concentração final menor que 20 µg/mL. As impurezas são determinadas diretamente na fase aquosa final por ICP-AES e AAS.

INTRODUÇÃO

O tetracloreto de zircônio (ZrCl₄) é um composto intermediário na linha de produção de diversos compostos de zircônio com ampla aplicação. Esses compostos são utilizados para a produção de ligas metálicas, materiais cerâmicos, eletrônicos, metalúrgicos, cosméticos entre outros. A caracterização desse composto deverá suprir as necessidades de cada aplicação, constituindo-se um importante suporte para a continuidade do processo. Os procedimentos de análise dos compostos de zircônio tem sido relatada na literatura respeitando as variadas características de cada composto e das técnicas utilizadas (1,2,3,4,5,6). Os compostos de zircônio finais derivados do ZrCl₄ utilizado neste trabalho serão aplicados em produtos empregados na área nuclear, tais como, ligas de zircônio para o elemento combustível e em cerâmicas avançadas de alto desempenho. Para essas aplicações as especificações são muito rigorosas restringindo a concentração das impurezas presentes a níveis muito baixos. Daí a

importância de se determinar a concentração das impurezas presentes mesmo em compostos intermediários como o ZrCl₄. Dessa forma, para a caracterização desses materiais, foram utilizadas a Espectrometria de Emissão Atômica com Fonte de Plasma Induzido (ICP-AES) e a Espectrofotometria de Absorção Atômica Convencional (AAS), com extração prévia do zircônio pela técnica da distribuição líquido-líquido.

PARTE EXPERIMENTAL

Extração do Zircônio. A extração do zircônio tem sido realizada utilizando-se diversos agentes extratores. Neste trabalho foi utilizado o Fosfato de Tri-n-Butila (TBP), pois é de fácil manuseio (não é tóxico nas quantidades que foram utilizadas, não é volátil nas condições do experimento, apresenta boa estabilidade em meio nítrico 6 M, não é miscível com a água entre outras

características). O TBP é muito utilizado na área nuclear para a extração do urânio e, em menor escala, do zircônio. Outras aplicações também são relatadas. O diluente para o TBP foi o tetracloreto de carbono (CCl_4). O CCl_4 foi utilizado por dois motivos: aumenta a densidade da fase orgânica fazendo com que esta permaneça na parte inferior do funil de separação e melhora a eficiência de extração do zircônio. A relação TBP/ CCl_4 , fase orgânica (FO), utilizada foi de 55/45 (em volume). A concentração de zircônio inicial na fase aquosa (FA) foi da ordem de 100 mg/mL e o volume utilizado foi de 30 mL. A concentração ácida da FA foi de 6 M em HNO_3 . A relação FO/FA utilizada, em volume, foi de 60/30. Realizou-se 5 equilíbrios de 3 minutos cada. Utilizou-se um funil de separação de 1 L e diversos de 125 mL de capacidade, além de outras vidrarias comuns em laboratórios químicos.

Equipamentos Utilizados. Utilizou-se um espectrômetro de emissão atômica com fonte de plasma induzido da Jarrell-Ash, modelo AtomComp 800 e um espectrofotômetro de absorção atômica da Perkin-Elmer modelo 5000. As condições de análise por ICP-AES são descritas em (7) e por AAS (lâmpadas, comprimentos de onda, fendas e mistura de gases) são descritas nos manuais segundo o elemento a ser determinado por um equipamento convencional (chama).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Interferências. A principal dificuldade na determinação de impurezas presentes em baixas concentrações em compostos de zircônio é a interferência de natureza espectral devido à riqueza das linhas de emissão do elemento. Essas interferências irão se manifestar principalmente como alteração da exatidão da análise (sobreposição de linhas de emissão e, talvez, supressão de sinal).

As interferências foram medidas como concentração aparente nos canais dos elementos analisados. Analisando-se diversas soluções puras de zircônio em concentrações crescentes, verificou-se que para a maior parte dos elementos de interesse não há contribuição significativa em soluções com até 200 $\mu\text{g/mL}$ de zircônio (Tabela 1). Com exceção ao boro, todos os demais elementos estudados poderão ser determinados na presença de 200 $\mu\text{g/mL}$ de zircônio.

Essa interferência não produz efeitos significativos na determinação do cádmio, um dos elementos de maior interesse na área nuclear. Já o boro sofre alguma interferência significativa nesta concentração de zircônio. A solução para esse problema seria aumentar o número de extrações para diminuir a concentração do zircônio, porém com detrimento da recuperação de outros elementos.

TABELA 1. Concentrações Aparentes Devido à Interferência Espectral do Zircônio nos Canais dos Elementos de Interesse.

Elemento	Concentração aparente nos canais fixos, ($\mu\text{g/mL}$)				
	Concentração das soluções de zircônio ($\mu\text{g/mL}$)				
	10	20	40	100	200
Al	0	0	0	0,2	0,7
B	0,07	0,02	0,06	0,5	0,9
Ca	0,02	0,03	0,06	0,2	0,4
Cd	0	0	0	0	0
Cr	0	0,01	0,02	0,06	0,1
Cu	0	0	0	0,01	0,02
Mn	0	0,01	0,01	0,03	0,06
Ni	0	0	0	0	0,02

Extração do Zircônio. O comportamento de vários elementos em função da sua extração por TBP foi compilada por Ishimori e Watanabe em 1953 (8). O trabalho de Alcock e col. (9) também mostra que a extração do zircônio melhora com o aumento da concentração de HNO_3 .

No presente trabalho, a concentração de HNO_3 foi estabelecida em 6 M, pois conseguiu-se uma boa extração do zircônio sem necessitar muito ácido e, conseqüentemente, sem elevar a viscosidade da solução. O aumento da viscosidade da solução provoca a diminuição da eficiência da contactação entre a FA e a FO diminuindo a transferência do zircônio da FA para a FO. Além disso, após os equilíbrios será necessário levar a FA final à secura, pois, soluções de HNO_3 muito concentradas não são nebulizadas eficientemente (nebulizador pneumático de fluxo cruzado) quando da análise por ICP-AES. Os resultados são apresentados na Tabela 2.

TABELA 2. Concentração de Zircônio Remanescente na FA Após os Procedimentos de Separação em Função da Razão FO/FA. Ácido Nítrico 6 M e 5 Equilíbrios de Contactação.

Concentração de zircônio. ($\mu\text{g/mL}$)	Razão FO/FA. (em volume)		
	60/50	60/40	60/30
	> 150	20 - 30	< 20

O número de equilíbrios foi definido em função do comportamento do zircônio. Foram necessários 5 equilíbrios para se conseguir uma concentração de zircônio remanescente na FA final abaixo de 20 $\mu\text{g/mL}$. Mesmo assim, a razão entre os volumes de FO e FA utilizada foi de 60/30 (em volume), acima do equivalente estequiométrico. Essas proporções super-estequiométricas são comuns e necessárias na técnica de distribuição

líquido-líquido em função do equilíbrio estabelecido em qualquer reação química.

Limites de Detecção. Os limites de detecção práticos (Tabela 3) foram estipulados em função da concentração de zircônio remanescente na FA após as extrações. Considerou-se que em condições reais as soluções seriam analisadas na presença de zircônio em concentração remanescente máxima de 20 µg/mL. Apesar de, mesmo nessa concentração o zircônio não interferir significativamente na maioria dos elementos, decidiu-se por estabelecer limites de detecção acima do que poderia ser estabelecido por questões de segurança, mesmo porque as normas e necessidades não exigem tanto.

Para o ZrCl₄ não se conhece uma norma ou recomendação específica no que diz respeito às impurezas. Para esse trabalho tomou-se por referência a recomendação ASTM B 349-80 Standard Specification for Zirconium Sponge and Other Forms of Virgin Metal for Nuclear Application, apresentada na Tabela 3.

O único elemento que pode apresentar alguma dificuldade em ser determinado caso se apresente na ordem de grandeza do limite estabelecido pela recomendação da ASTM é o boro. Isso porque essa recomendação estipula uma concentração de 0,5 ppm (µg/g). Os limites de detecção para os demais elementos estão abaixo das concentrações recomendadas pela ASTM.

TABELA 3. Limite de Detecção (LD) Estipulados Para Este Trabalho e Concentrações Máximas Permissíveis Segundo a Recomendação ASTM B 349-80 Standard Specification for Zirconium and Other Forms of Virgin Metal for Nuclear Application.

Elemento	ASTM B 349-80 ppm (µg/g)	LD deste trabalho (µg/g)
Al	75	5 ^a
B	0,5	1 ^a
Cd	0,5	0,5 ^a
Cr	200	5 ^a
Co	20	5 ^b
Cu	30	5 ^a
Mg	-	1 ^{a,b}
Mn	50	5 ^a
Ni	70	5 ^a
Ti	50	5 ^a
W	50	5 ^a

a - Por ICP-AES

b - Por AAS

Recuperação e Determinação dos Elementos de Interesse. Para esse estudo foram adicionados às soluções de zircônio alíquotas de soluções concentradas dos elementos de interesse de modo que a concentração final ficasse em 10 µg/mL de cada elemento e 100 mg/mL de

zircônio. A porcentagem de recuperação das impurezas nas condições deste trabalho variaram conforme o elemento estudado (Tabela 4).

Os elementos molibdênio e ferro foram extraídos juntamente com o zircônio (Ishimori e Watanabe, 1953) inviabilizando a sua determinação por esse procedimento. A determinação do ferro poderá ser realizada seguindo o método utilizado em ASTM E 146-68 Standard Methods for Chemical Analysis of Zirconium and Zirconium Alloys. O cromo e o alumínio apresentaram porcentagem de recuperação um pouco acima de 80 %. A determinação desses elementos nessas condições não está totalmente descartada, podendo ser realizada considerando essa recuperação.

Para os demais elementos, as porcentagens de recuperação estão acima de 90 %, não oferecendo maiores problemas na sua determinação na ordem de grandeza do limite de detecção estipulado.

Elementos de especial interesse, tais como, urânio e háfnio, não foram adicionados uma vez que se conhecesse o seu comportamento de extração pelo TBP, sendo extraídos com muita facilidade nas condições experimentais deste trabalho. Dessa forma, esses elementos não poderão ser determinados por esse procedimento.

TABELA 4. Porcentagem de Recuperação Obtida Neste Trabalho. Separação do Zircônio por distribuição Líquido-Líquido Utilizando TBP/CCl₄ em Meio HNO₃ 6 M. Média de 9 Amostras.

Elemento	Recuperação (%)
Al	80 ^a
B	97 ^a
Ca	98 ^a
Cd	105 ^{a,b}
Co	114 ^b
Cr	84 ^a
Cu	99 ^a
Fe	< 30 ^a
Mg	104 ^{a,b}
Mn	102 ^{a,b}
Mo	< 5 ^a
Ni	94 ^a

a - Por ICP-AES

b - Por AAS

CONCLUSÕES

O procedimento desenvolvido neste trabalho permite analisar o ZrCl₄, grau nuclear, determinando Al, B, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Mg, Mn e Ni presentes como elementos impureza. A aplicação da técnica de distribuição líquido-líquido utilizando o TBP como agente extrator foi essencial para diminuir a concentração de

zircônio e, conseqüentemente, as interferências espectrais (variação da intensidade medida nos canais dos elementos) nos elementos de interesse. Essas interferências são devido ao rico espectro de emissão do zircônio e provocam alteração na exatidão das medidas das concentrações. As duas técnicas instrumentais (ICP-AES e AAS) puderam ser aplicadas logo após os equilíbrios, sem exigir maior tratamento suplementar para as soluções analisadas. Apesar de não poder ser considerado um procedimento rápido, é simples o suficiente para ser realizado por técnicos sem treinamento mais específico. Os limites de detecção praticados neste procedimento para os elementos determinados atendem a recomendação ASTM B 349-80, com exceção ao boro.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CNPq Programa RHAEDTI pelo financiamento parcial deste trabalho, ao IPEN/CNEN-SP pelo uso de suas facilidades, à Emília Satoshi Miyamaru Seo pelo fornecimento das amostras de $ZrCl_4$, à Elisabeth Sonoda Keiko Dantas pelas análises por AAS e a todas as pessoas que, direta ou indiretamente, participaram da realização deste trabalho.

REFERÊNCIAS

- [1] Lobinski, R., Van Borm, W., Brockaert, J.A.C., Tschöpel, P e Tölg, G., **Optimization of slurry nebulization inductively-coupled plasma atomic emission spectrometry for the analysis of ZrO_2 -powder**, *Fresenius J. Anal. Chem.*, vol. 342, p 563-568, 1992
- [2] Lobinski, R., Brockaert, J.A.C., Tschöpel, P e Tölg, G., **Inductively-coupled plasma atomic emission spectroscopic determination of trace impurities in ZrO_2 -powder**, *Fresenius J. Anal. Chem.*, vol. 342, p 569-580, 1992
- [3] Min, H., Xi-En, S., **Analysis of ultrafine ZrO_2 powder for minor and trace elements by a slurry sampling inductively coupled plasma atomic emission spectrometric method**, *Spectrochimica Acta*, vol. 44B(10), p 957-964, 1989.
- [4] Luo, S.K. e Chang, F.C., **Determination of trace elements in zirconium base alloy by inductively coupled plasma mass spectrometry**, *Spectrochimica Acta*, vol 45B(4/5), p 527-535, 1990.
- [5] Baluch, N.Z., Anwar, K., Ifzal, S.M. e Mohammad, D., **Determination of hafnium in zirconium oxide using inductively coupled plasma emission spectrometry**, *J.*

Radioanal. Nucl. Chem., Articles, vol 141(2), p 417-428, 1990.

- [6] Luke, C.L., **X-ray determination of traces of hafnium in zirconium metal or traces of zirconium in hafnium metal after separation by ion exchange**, *Anal. Chim. Acta*, vol 41, p 453-458, 1968.
- [7] Furusawa, H.A. e Lordello, A.R., **Determinação de microconstituintes em compostos de urânio por espectrometria de emissão atômica com fonte de plasma induzido (ICP-AES)**, IPEN-Pub-396, 1993.
- [8] Ishimori, T. e Watanabe, K., **Inorganic extraction studies on the system of tri-n-butyl phosphate - nitric acid**, *Bull. Chem. Soc. Japan*, vol 33, p 1443-1448, 1960.
- [9] Alcock, K., Bedford, F.C., Hardwick, W.H. e McKay, A.C., **Tri-n-butyl phosphate as an extracting solvent for inorganic nitrates - 1**, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, vol 4, p 100-105, 1957.

ABSTRACT

A procedure for the determination of Al, B, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Mg, Mn and Ni in zirconium tetrachloride is presented. Inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP-AES) and atomic absorption spectrophotometry (AAS) were used to performe this analysis. Tri-n-butyl phosphate (TBP) (55 % vol. in CCl_4) was used to extract the zirconium in order to minimize the effects of the zirconium spectral interferences. Zirconium was extracted in a 6 M nitric acid aqueous medium, with 5 equilibria and 3 minutes each one. The organic phase/aqueous phase ratio was 60/30 (by volume). The concentration of inicial aqueous phase was 100 mg Zr/mL. Practical detection limits were established and only boron is not possible to be determined in the present condition in the recommendation level. Recover of the elements were better than 80 % for most of them. Iron and molibdenum were extracted together with zirconium.