

MÉTODO SIMPLIFICADO PARA DETERMINAÇÃO GRAVIMÉTRICA DE ZIRCÔNIO OU DE HÁFNIO COM ÁCIDOS α -HIDROXICARBOXÍLICOS

Roberto Santos BARBIÉRI*

Julio Cesar ROCHA*

Vilma Reis TERRA*

Antonio MARQUES NETTO**

RESUMO: Foram estudadas as condições para a determinação gravimétrica de zircônio ou de háfnio por ácidos α -hidroxicarboxílicos. Por termogravimetria estabeleceu-se que após precipitação, lavagem e secagem dos precipitados a 150°C, o sólido obtido pode ser pesado diretamente na forma de $[M(RCH(OH)COO)_4]$ ($M = Zr, Hf; R = C_6H_5, \beta-C_{10}H_7, p-BrC_6H_4$).

UNTERMOS: Determinação de zircônio; determinação de háfnio; ácido mandélico; ácido *p*-bromomandélico; ácido β -naftilglicólico.

INTRODUÇÃO

A primeira utilização de um ácido α -hidroxicarboxílico, o ácido mandélico $C_6H_5CH(OH)COOH$, para a determinação de zircônio foi feita por KUMINS¹, em 1947, que verificou tratar-se de um reagente extremamente seletivo para aquele objetivo. O ácido mandélico separa o zircônio quantitativamente na forma de mandelato de zircônio, a partir de solução clorídrica e na presença de titânio, ferro, vanádio, alumínio, cromo, tório, cério, estanho, bário, cálcio, cobre, bismuto, antimônio e cádmio. Posteriormente, foi demonstrado por OESPER & KLINGENBERG² que esta seletividade era extensiva a outros ácidos contendo o grupamento ácido glicólico: ácido *p*-nitromandélico, *p*-nitromandélico, *p*-cloromandélico, *p*-bromomandélico,

* Departamento de Química Analítica - Instituto de Química - UNESP - 14800 - Araraquara - SP.

** Departamento de Química - Instituto de Ciências Exatas - Universidade Federal de Minas Gerais - UFMG - 31270 - Belo Horizonte - MG.

p-iodomandêlico, α -hidroxidecanóico, benzílico e β -naftilglicólico. KLINGERBERG *et alii*³ estudaram especificamente o emprego do ácido benzílico. Os ácidos *p*-cloromandêlico e *p*-bromomandêlico foram considerados por OESPER & KLINGERBERG² melhores que o ácido mandêlico para a determinação gravimétrica de zircônio. Em trabalhos posteriores, estes dois ácidos (*p*-cloromandêlico e *p*-bromomandêlico) foram utilizados para a análise de zircônio em ligas metálicas⁴⁻⁷, em aços⁸ e na determinação da relação zircônio/háfniio⁹.

Em todos os casos estudados, a determinação de zircônio é feita pela adição de solução de ácido α -hidroxicarboxílico à solução fortemente clorídrica contendo zircônio dissolvido. Após 30-60 minutos de digestão sob agitação e temperatura de 80-90 °C, a suspensão é resfriada e filtrada. O sólido contendo o α -hidroxicarboxilato de zircônio é calcinado em mufla a 1 000°C, usando-se cadinhos de porcelana ou platina. Pelo mesmo procedimento pode-se precipitar háfniio. Este método não é adequado para separar zircônio de háfniio. Caso os dois elementos existam numa mesma solução, serão precipitados conjuntamente pela adição de um ácido α -hidroxicarboxílico⁹.

Neste trabalho, o estabelecimento das respectivas composições dos precipitados permitiu propor a eliminação da etapa de calcinação a 1 000°C. Os teores de zircônio ou de háfniio podem ser determinados pela pesagem direta dos sólidos após secagem em estufa a cerca de 150°C.

PARTE EXPERIMENTAL

a. Reagentes

Oxicloreto de zircônio octahidratado, $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$, procedência Merck e oxicloreto de háfniio octahidratado, $HfOCl_2 \cdot 8H_2O$, procedência ICN Pharmaceuticals.

Ácidos α -hidroxicarboxílicos: ácido mandêlico, $C_6H_5CH(OH)COOH$, procedência Química Moderna; ácido *p*-bromomandêlico, *p*- $BrC_6H_4CH(OH)COOH$, e ácido β -naftilglicólico, β - $C_{10}H_7CH(OH)COOH$, preparados por métodos descritos na literatura¹⁰⁻¹¹.

b. Equipamentos

As análises por calcinação foram feitas em mufla Thermolyne modelo FB-1315M 25-1 000°C. Os espectros de absorção na região do infravermelho foram medidos no espectrofotômetro Perkin-Elmer modelo 425, usando-se a técnica de pastilhas de brometo de potássio. Para a obtenção das curvas termogravimétricas foi utilizado o conjunto Mettler TA3000 System, composto de uma termobalança TG50 acoplada a um processador TC10A TA Processor.

c. Procedimento para precipitação de zircônio ou de háfniio

A precipitação de Zircônio ou de háfniio foi feita pela adaptação da técnica des-

crita por HAHN & JOSEPH¹² utilizada para a síntese do tetramandêlato de háfniio, como se segue.

Aqueceram-se entre 80 e 90°C, 100 ml de uma solução de cloreto de zircônio (ou háfniio), preparada pela dissolução de 0,100 g de $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ (ou $HfOCl_2 \cdot 8H_2O$) em ácido clorídrico 1:1. Adicionaram-se 50 ml de solução 0,18 mol l⁻¹ de ácido α -hidroxicarboxílico. Em seguida a mistura foi digerida, com agitação, por cerca de 30 minutos, mantendo-se a temperatura de 80-90°C, quando ocorreu a formação de um precipitado. A mistura foi filtrada à temperatura ambiente em funil com placa de porcelana sinterizada de baixa porosidade, previamente tarado, usando-se sucção. O sólido obtido foi lavado três vezes com porções de 5 ml de acetona ou éter etílico, secado em estufa a 150°C e pesado.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os sólidos obtidos pela precipitação de zircônio ou de háfniio com ácidos α -hidroxicarboxílicos, como descrito na parte experimental, são complexos que apresentam a proporção de quatro ligantes para cada átomo central, do tipo $[M\{RCH(OH)COO\}_4]$ ($M = Zr, Hf$; $R = C_6H_5, \beta$ - $C_{10}H_7, p$ - BrC_6H_4).

A caracterização dos compostos foi feita por espectroscopia vibracional na região do infravermelho e por determinação dos conteúdos de ZrO_2 ou de HfO_2 , através da calcinação dos complexos em cadinhos de platina a 1 000°C.

Comparando-se os espectros de infravermelho dos complexos com aqueles dos respectivos ligantes livres pôde-se observar o deslocamento da banda de absorção em 1720 cm⁻¹, atribuída à carbonila nos ácidos, para cerca de 1630 cm⁻¹ nos complexos correspondentes. Observou-se também, nos espectros dos complexos, o desaparecimento da banda em 3400 cm⁻¹ e alterações na banda em 1050 cm⁻¹, correspondentes à hidroxila alcoólica nos ácidos livres.

Estas informações, juntamente com os dados da análise por calcinação dos complexos, possibilitaram estabelecer a formulação proposta para esses compostos. A Tabela 1 contém um resumo dessas informações.

Para os complexos estudados foram traçadas curvas termogravimétricas (curvas TG) no intervalo de 50-850°C. As curvas TG dos complexos de zircônio e de háfniio com um mesmo ligante são praticamente iguais entre si, havendo coincidência, inclusive, das temperaturas iniciais e finais dos processos de termodecomposição dos complexos. A Tabela 2 contém os valores dessas temperaturas.

Os resultados da tabela 2 indicam que os complexos podem ser seguramente aquecidos até cerca de 200°C sem que ocorra qualquer processo de termodecomposição. Com isso, e tendo em vista a composição constante dos complexos obtidos, propõe-se uma modificação no método descrito por KUMINS¹ para a determinação gravimétrica de zircônio ou de háfniio, como descrito a seguir.

Após a adição da solução do ácido α -hidroxicarboxílico à solução contendo zircônio ou háfniio, ocorre a precipitação do complexo correspondente, juntamente com o

TABELA 1 - Dados de infravermelho e de análise por calcinação a 1 000°C dos complexos de zircônio e de háfnio

COMPLEXOS	Infravermelho		Análise por Calcinação	
	$\bar{\nu}_{C=O}$ Ligante livre	$\bar{\nu}_{C=O}$ Complexo	Conteúdo em MO_2 (%) Calculado	Conteúdo em MO_2 (%) Experimental
$[Zr\{C_6H_5CH(OH)COO\}_4]$	1720	1620	19,00	19,04
$[Hf\{C_6H_5CH(OH)COO\}_4]$	1720	1620	26,88	26,77
$[Zr\{\beta-C_{10}H_7CH(OH)COO\}_4]$	1720	1635	13,75	13,70
$[Hf\{\beta-C_{10}H_7CH(OH)COO\}_4]$	1720	1635	21,40	21,34
$[Zr\{p-BrC_6H_4CH(OH)COO\}_4]$	1720	1630	12,18	12,11
$[Hf\{p-BrC_6H_4CH(OH)COO\}_4]$	1720	1630	19,16	19,21

TABELA 2 - Temperaturas iniciais e finais dos processos de termodecomposição dos α -hidroxycarboxilatos de zircônio e de háfnio

COMPLEXOS	Temperatura °C	
	Inicial	Final
$[M\{C_6H_5CH(OH)COO\}_4]$	250	600
$[M\{\beta-C_{10}H_7CH(OH)COO\}_4]$	270	780
$[M\{p-BrC_6H_4CH(OH)COO\}_4]$	210	660

M = Zr ou Hf.

excesso do ácido, depois que a mistura é resfriada. Transfere-se o precipitado quantitativamente para um funil de vidro com placa de porcelana sinterizada, previamente tarado, onde o mesmo é lavado com acetona ou éter etílico para eliminar o excesso de ácido. O funil é mantido em estufa cerca de 150°C por uma hora, para secagem do precipitado. A seguir pesa-se o funil e, a partir da massa do complexo formado, calcula-se o conteúdo de ZrO_2 ou de HfO_2 (ou dos teores de zircônio ou de háfnio), conforme o caso.

As determinações realizadas por este procedimento, possibilitam obter os mesmos resultados que aqueles obtidos pela calcinação dos precipitados.

CONCLUSÕES

A contribuição deste trabalho está na eliminação da etapa de calcinação dos precipitados. A não utilização da mufla, além de representar uma economia de energia, também representa uma diminuição significativa do tempo de análise para a determinação gravimétrica de zircônio ou de háfnio.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao Prof. Dr. Eustáquio Galvão da Silva, do Departamento de Física - ICex - UFMG, pelas facilidades para a utilização dos equipamentos de análise térmica e, ao CNPq, pela bolsa de mestrado (VRT) concedida.

BARBIÉRI, R.S. *et alii* - Modified method for zirconium or hafnium gravimetric determination with glycolic acid derivatives.

ABSTRACT: The conditions for gravimetric determination of zirconium or hafnium by glycolic acid derivatives were studied by thermogravimetric analysis. The method utilized shown that after precipitation, washing and drying of precipitates at 150°C, the resulting solid was weighed in the form of $[M\{RCH(OH)COO\}_4]$ (M = Zr, Hf; R = C_6H_5 , $\beta-C_{10}H_7$, $p-BrC_6H_4$).

KEY-WORDS: Zirconium determination; hafnium determination; mandelic acid; p-bromomandelic acid; β -naphthylglycolic acid.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. KUMINS, C.A. - *Anal. Chem.*, 19, 376 (1947).
2. OESPER, R.E. & KLINGENBERG, J.J. - *Anal. Chem.*, 21, 1509 (1949).
3. KLINGENBERG, J.J.; VLANNES, P.N. & MENDEL, M.G. - *Anal. Chem.*, 26, 754 (1954).
4. PAPUCCI, R.A.; FLEISHMAN, D.M. & KLINGENBERG, J.J. - *Anal. Chem.*, 25, 1758 (1953).
5. PAPUCCI, R.A. & KLINGENBERG, J.J. - *Anal. Chem.*, 27, 835 (1955).
6. PAPUCCI, R.A. & KLINGENBERG, J.J. - *Anal. Chem.*, 30, 1062 (1958).
7. HSING, H.S. - *Hua Hsueh Hsiueh Pao*, 28, 231 (1962). *Apud: Chem. Abs.* 59, 13347d (1963).
8. KLINGENBERG, J.J. & PAPUCCI, R.A. - *Anal. Chem.*, 24, 1861 (1952).
9. HAHN, R.B. - *Anal. Chem.*, 23, 1259 (1951).
10. ADAMS, R. & DEHN, W.M. - *Org. Synth. Collec.*, 1, 109 (1951).
11. KLINGENBERG, J.J. - *Org. Synth. Collec.*, 4, 110 (1963).
12. HAHN, R.B. & JOSEPH, P.T. - *Am. Chem. Soc.*, 77, 4777 (1955).

Recebido em 01.06.89
Aceito em 27.06.89