

DETERMINACION TITRIMETRICA CONJUNTA DE CIRCONIO Y HAFNIO

C. Vázquez, M. Botbol, G.B. de Salas, I. Cornell

Departamento Química, Gerencia Procesos Químicos, Dirección de Investigación y Desarrollo, C.N.E.A.

INTRODUCCION

Un gran número de métodos directos e indirectos han sido propuestos en la literatura, para la titulación de circonio con EDTA como agente titulante.

Bajas concentraciones de ión hidrógeno y relativamente altas concentraciones de ión circonio favorecen la polimerización del ión ZrO^{+2} a polimerización del tipo $[Zr_2O_7]^{+4}$. Esta polimerización del ión circonio es la responsable de los bajos valores en la titulación. Completar y asegurar la despolimerización es un pre-requisito para la titulación de circonio.

En la presente comunicación se da un método para la determinación titrimétrica de circonio y de hafnio (elementos de comportamiento químico muy similar) en diferentes materiales.

El método consiste en la titulación con solución de la sal disódica del ácido etilendiaminotetracético (EDTA), previo descomplejamiento del circonio con ácido sulfúrico. Como indicador del punto final se usa el xilenol orange, que actúa a pH alrededor de 1.

La titulación se efectúa en caliente y en dos etapas; la primera a una acidez 1 M en solución sulfúrica y la segunda a una acidez menor, la que se logra mediante el agregado de solución de amoníaco.

Para pequeñas cantidades de circonio, inferiores a 2 mg, es conveniente disminuir la acidez en la primera parte de la titulación a 0,2 M en ácido sulfúrico.

Importancia de llevar a humos sulfúricos

Muchos autores varían en cuanto a la forma de asegurar una despolimerización total. Generalmente se recomienda llevar a humos sulfúricos durante 15 minutos, esto trae el inconveniente que no se puede precisar la cantidad de ácido eliminado en la evaporación y por lo tanto es impreciso el conocimiento de la acidez con la que queda la muestra, dato necesario para obtener una determinación nítida del primer punto final de la titulación.

Recomendamos llevar a seco con ácido sulfúrico justo hasta que cese el desprendimiento de vapores. Un sobrecalentamiento provocaría dificultades en la solubilización posterior de la muestra. Con la llevada a seco podemos asegurar un error en la determinación menor a 0,5%.

Partiendo de una solución de circonio, cuyo dato se conoce por gravimetría, se hicieron determinaciones comparativas, llevando la muestra a humos sulfúricos y luego a sequedad. Se observa además que en el caso de llevar a humos sulfúricos el error aumenta con la masa titulada de circonio lo que podría atribuirse a defecto de despolimerización. En ambos casos se tituló con una solución de EDTA valorada contra circonio. Los resultados se dan en la Tabla I. Como se deduce de los datos experimentales es más correcto llevar justo a sequedad. En la forma indicada la recuperación es total dentro del error del método.

TECNICA

2-50 mg Zr (solución)	0,2-2 mg Zr (solución)
+ H ₂ SO ₄ (1+1)	+ H ₂ SO ₄ (1+1)
↓ ∅ seco	↓ ∅ seco
+ 3 mL H ₂ SO ₄ (1+1)	+ 0,6 mL H ₂ SO ₄ (1+1)
+ 10 mL H ₂ O	+ 10 mL H ₂ O
↓ ∅ disolución	↓ ∅ disolución
+ 40 mL H ₂ O	+ 25 mL H ₂ O
+ 8 gotas indicador	+ 8 gotas indicador
↓ H ⁺ ~ 1 M	↓ H ⁺ ~ 0,2 M
hervir	hervir
titular en ∅	titular ∅
↓ púrpura, anaranjado	↓ púrpura, anaranjado
enfriar + 5 mL NH ₄ OH 7 M	enfriar + 1 mL NH ₄ OH 7 M
↓ hervir	↓ hervir
titular en ∅	titular en ∅
↓ púrpura, amarillo limón	↓ púrpura, amarillo limón
confirmar punto final	confirmar punto final

Titulación en dos etapas

El pH óptimo para la titulación usando xilenol orange como indicador es 0,8 a 1,2, obteniéndose a ese pH puntos finales netos. No obstante debido a la tendencia a polimerizarse del circonio, es necesario trabajar a mayor acidez, aproximadamente 1 M, hasta que el 90 % del circonio se encuentre complejado con EDTA. Agregar amoníaco para elevar el pH a valor conveniente y completar la titulación.

Importancia de los iones sulfato

En la técnica se indica diferente acidez en la primera etapa de la titulación, según la masa de circonio inicial. Esto se debe a que cuando la masa de circonio es pequeña, inferior a 2 mg, la acidez debe ser menor, ya que una gran concentración de iones sulfato podría producir polimerización del circonio durante el tiempo de titulación.

Titulación caliente

Tiene por efecto:

- acelerar la reacción
- retardar la polimerización del circonio

Aplicaciones

El método se aplicó a la determinación de circonio y hafnio en diferentes materiales.

Tabla I

Masa de Zr conocida (mg)	Llevado a humos		Llevado a seco	
	Masa de Zr hallada (mg)	% E	Masa de Zr hallada (mg)	% E
3,91	3,86	- 1,3	3,90	- 0,3
7,82	7,67	- 1,9	7,80	- 0,3
15,64	15,29	- 2,2	15,61	- 0,2
31,28	30,22	- 3,4	31,21	- 0,2

1. Zr en baños de decapado de tubos de Zircaloy-4

Se determinó circonio en soluciones HF-HNO₃ provenientes de los baños de decapado de los tubos de Zircaloy-4. La concentración de los ácidos HF y HNO₃ es de 1 y 30% respectivamente. El método se aplicó tal como se describió anteriormente y se estudió la interferencia de estaño y cobre. El estaño no interfiere en la proporción que se encuentra en el Zircaloy-4 y el cobre aún en altas cantidades no es titulado con el EDTA.

2. Zr en K₂F₆Zr sinterizado (Planta Piloto Esponja de Circonio)

Se determinó circonio en muestras de K₂F₆Zr provenientes del segundo proceso de obtención de esponja de circonio. La muestra previamente molida se trató con agua a ebullición. Se filtró en caliente descartando el residuo. Sobre la solución se determinó circonio por gravimetría y volumetría obteniéndose 43,70% y 43,58 % respectivamente.

3. Zr en ZrO₂ . x H₂O (Planta Piloto Esponja de Circonio)

En muestras de ZrO₂ . x H₂O provenientes de la transformación del K₂F₆Zr en dióxido hidratado, se valoró circonio con la técnica antes indicada.

El óxido pesado se disuelve en H₂SO₄ (1+1) y luego se lleva a volumen en un matraz volumétrico. Sobre una alícuota se tituló circonio con EDTA.

Inmediatamente después de pesar la muestra que va a ser sometida al análisis, se pesa otra porción y se coloca en un crisol previamente tarado. Se calcina a 700°C hasta constancia de peso. Este valor se toma como referencia.

4. a) Zr en ZrCl₄ (Planta Piloto Esponja de Circonio)

Se analizaron muestras provenientes del proceso de cloración del ZrO₂ . x H₂O.

Se pesa la muestra lo más rápido posible ya que el $ZrCl_4$ es fácilmente hidrolizable con la humedad atmosférica, se disuelve en agua y se analizan según el método descripto.

b) Zr en $ZrCl_4$ obtenido por cloración de carburo de circonio

En estos casos la muestra pesada rápidamente por lo dicho antes, se disuelve en agua y sobre una alícuota conveniente se procede a la determinación.

Los valores hallados fueron comparados por gravimetría, se dan en la Tabla III.

5. Hf en $HfO_2 \cdot x H_2O$

Para medir la retención de hafnio por solventes degradados química y/o radiolíticamente, fue necesario partir de una solución de hafnio de concentración perfectamente conocida. El hecho se basa en que la cantidad de hafnio retenido por el solvente degradado, es generalmente proporcional a la cantidad de materiales degradados.

En esta solución se valoró hafnio con EDTA según la técnica descrita para circonio. Se hicieron determinaciones gravimétricas para comparar, se obtuvo $1,24 \text{ mg mL}^{-1}$ por gravimetría y $1,25 \text{ mg mL}^{-1}$ por titulación. El método es aplicable indistintamente a hafnio y circonio como era de esperar.

Tabla II

Muestras	Volumetría % Zr	Gravimetría % Zr	Diferencia %
B ₁	36,4	36,0	0,4
B ₂	39,0	38,5	0,5
B ₃	32,5	31,8	0,7
B ₄	35,1	34,7	0,4
B ₅	37,3	36,5	0,8

6. Zr en soluciones de proceso de dehafniado en la línea hexona-tiocianato

Fue aplicado tanto a soluciones acuosas como orgánicas, para ello, el tratamiento de la muestra incluye una etapa previa de acondicionamiento.

Si la muestra es orgánica (contiene hexona y tiocianato), se debe eliminar la hexona por evaporación y luego oxidar el tiocianato con agua de bromo a sulfato. Es importante la completa eliminación de la

hexona, caso contrario, al agregar agua de bromo la hexona por ser una α -cetona se bromará en C_1 de difícil eliminación.

Antes del agregado de H_2SO_4 para despolimerizar el circonio, se agregan unos mL de ácidos nítrico y perclórico para eliminar posibles restos de materia orgánica, luego se prosigue el tratamiento habitual para titular el circonio.

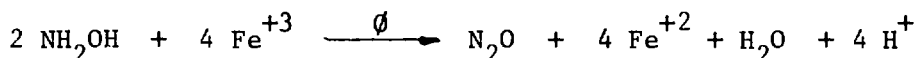
Si la muestra es acuosa sólo es preciso hacer el tratamiento con agua de bromo antes de despolimerizar el circonio.

7. Zr en arenas titaníferas con alto contenido en hierro y titanio

La necesidad de determinar circonio en arenas titaníferas con alto contenido en hierro y titanio, condujo a estudiar la interferencia en la titulación volumétrica de circonio.

Como la titulación se realiza en dos etapas, una primera en medio muy ácido ($pH < 0.6$) y una segunda a pH entre 0,8-1,2, según el contenido de circonio; la presencia de ión férrico podría llegar a interferir dado que se titula con EDTA a pH entre 1-1,5. No ocurre igual con el ión ferroso dado que la constante de formación del complejo es menor.

Por lo tanto en las muestras que contenían ión férrico se las redujo a ión ferroso con clorhidrato de hidroxilamina:



Luego del tratamiento de despolimerización del circonio, se toma el residuo con H_2SO_4 (1+1) y H_2O , cuando se agrega el indicador y se calienta a ebullición se añade el reductor.

Si la cantidad de ión férrico es grande ($>$ a 30 mg), la cantidad necesaria de reductor es del orden de los 15 g, esto hace variar el pH en la primera parte de la titulación debido a los protones que libera el reductor con el ión ferroso. Antes de titular ajustar a pH entre 0 y 0,3.

El titanio no es titulado con EDTA y se comprobó que no interfiere aún en concentraciones diez veces mayor que en circonio.

CONCLUSIONES

El método de titulación con las modificaciones propuestas, respecto a las halladas en la literatura, se aplicó a los materiales indicados con resultados satisfactorios, como se observó de los valores presentados en las diferentes tablas.

Es obvio la ventaja del método titrimétrico en cuanto a su rapidez, respecto al método gravimétrico con sus consabidas dificultades.

NOTA:

El título de la solución de EDTA se obtuvo siempre a través de una solución de circonio, preparada a partir de circonio metálico.

Siempre se titula circonio más hafnio, aunque nos hemos referido a circonio.