

ESTUDO DE SEPARAÇÃO DE ZIRCÔNIO E HÁFNIO A PARTIR DE LICORES NÍTRICO E CLORÍDRICO POR EXTRAÇÃO POR SOLVENTES

AMARAL, J.C.B.S.¹, ROCHA, L.R.T.², MORAIS, C.A.³

¹ Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear. jcbasa@cdtn.br

² Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear. lrtr@cdtn.br

³ Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear. cmorais@cdtn.br

RESUMO

Este trabalho apresenta o estudo da separação de Zr/Hf em meio nítrico e clorídrico pela técnica de extração por solventes. Utilizou-se como fase aquosa soluções com concentrações de Zr e Hf fixas, variando a acidez entre 1,0 e 10 mol/L. Investigou-se o efeito de extratantes ácidos (DEHPA, IONQUEST[®]801 e CYANEX[®]272), extratantes de solvatação (TBP e CYANEX[®]923) e extratantes básicos (PRIMENE[®]JTM, ALAMINE[®]336 e ALIQUAT[®]336), todos diluídos em dodecano. Nas soluções dos extratantes básicos acrescentou-se 5,0% de tridecanol, utilizado como modificador. Dentre os extratantes investigados, o TBP em meio nítrico foi o que apresentou melhor performance na separação do par Zr/Hf. Para os extratantes ácidos observou-se um elevado rendimento de extração, porém, com pouca seletividade. No caso das aminas não houve extração dos metais nas condições investigadas. Como fase aquosa utilizou-se soluções preparadas a partir dos hidróxidos de Zr e Hf e licores provenientes do produto da fusão alcalina da zirconita. Os melhores resultados foram obtidos quando se usou o licor gerado a partir do produto de fusão alcalina da zirconita em acidez de 7,0 mol/L e concentração de nitrato em torno de 9 mol/L. Nestas condições foi obtido uma porcentagem de extração de 91,6% para o Zr e de 12,1 para o Hf e um fator de separação de Zr/Hf de 79,3.

PALAVRAS-CHAVE: extração por solventes; zircônio; háfnio; zirconita.

ABSTRACT

This paper describes the study of the separation of Zr/Hf at nitric and hydrochloric media, by solvent extraction technique. For the aqueous phase, solutions containing Zr and Hf at fixed concentrations were used varying the acidity between 1.0 to 10 mol/L. The effect of acid extractants (DEHPA, IONQUEST[®]801 e CYANEX[®]272), solvating extractants (TBP e CYANEX[®]923) and basic extractants (PRIMENE[®]JTM, ALAMINE[®]336 e ALIQUAT[®]336), all diluted in dodecane was investigated. In the basic extractants solutions, 5.0% of tridecanol was added as modifier. Among the extractants investigated, TBP at nitric media showed the best performance in the separation of the Zr/Hf. For acids extractants was observed a high extraction yield, however, with low selectivity. At the conditions investigated no metals extraction were observed with the basic extractants. The aqueous phase solutions were prepared from the dissolution of the Zr and Hf hydroxides and by the liquor generated from the alkaline fusion zircon product. The best results were obtained with the liquor generated from the product of alkaline fusion of zircon at acidity of 7.0 mol/L and nitrate concentration around 9 mol/L. Under these conditions an extraction percentage of 91.6% for Zr and of 12.1% for Hf and a separation factor of Zr/Hf of 79.3 was obtained.

KEYWORDS: solvent extraction; zirconium; hafnium; zircon.

1. INTRODUÇÃO

O zircônio (Zr) é um elemento que tem apresentado uma vasta aplicação na tecnologia moderna. Dentre as aplicações das ligas de zircônio destaca-se o uso na área nuclear como material estrutural para o revestimento de combustíveis. O Silicato de Zircônio ($ZrSiO_4$), conhecido como Zirconita ou Zircão, é o mineral de zircônio mais abundante e de maior importância comercial, sendo largamente utilizado na obtenção do zircônio metálico, suas ligas e compostos. O háfnio (Hf) devido à similaridade de suas propriedades químicas e físicas é geralmente encontrado na natureza associado aos minerais de zircônio. A similaridade entre o Zr e Hf torna difícil a separação dos mesmos (ABDEL-REHIM, 2005; HABASHI, 1997). Dentre as pequenas particularidades destes elementos, tem-se o fato de que ao contrário do Zr, o Hf é um bom absorvedor de nêutrons. Este fato torna necessário que, para aplicação nuclear, como em tubos de combustível para reatores, o concentrado de Zr apresente teores de háfnio menores que 100 ppm. Desta forma, a separação desses elementos é de extrema importância para a utilização do zircônio em tubos de contenção de combustível nuclear. No entanto a separação de háfnio e zircônio necessita de processos elaborados. Dos processos comerciais conhecidos, os quatro usados industrialmente são; cristalização fracionada, extração por solventes, destilação dos cloretos e troca iônica (BEYER *et al.*, 1954; LISTER e HUTCHEON, 1962; SOOD e KIYOE, 1981; REDDY *et al.*, 2004; TAGHIZADEH *et al.*, 2007).

A extração por solventes é uma operação empregada na indústria para purificação, separação ou concentração de diversas espécies. Através desta técnica é possível separação de metais diversos e a obtenção de produtos com elevada pureza (AMARAL, 2006; FERREIRA FILHO, 2004; SOUZA JUNIOR *et al.*, 2012). Várias citações na literatura relatam a utilização da extração por solventes com tri-n-butilfosfato (TBP) e outros tipos de extratantes na separação do par Zr/Hf (BANDA, *et al.*, 2012; BISWAS e HAYAT, 2002; BROWN e WAIN, 1978; ROLF, 1961; TAGHIZADEH *et al.*, 2011). Embora a extração por solventes seja aplicada na separação e concentração do zircônio, a separação do zircônio e do háfnio ainda é muito difícil e de grande valor agregado.

Este trabalho apresenta um estudo do comportamento de diferentes tipos de extratantes a fim de se obter uma melhor extração do zircônio e uma maior seletividade entre o zircônio e o háfnio pela técnica de extração por solventes. Para isto foram utilizados extratantes catiônicos, de solvatação e aniônicos. Os extratantes utilizados foram o ácido di-2-etilhexil fosfórico (DEPHA), o ácido 2-etilhexil fosfônico (IONQUEST[®]801), o ácido bis (2,2,4-trimetilpentil) monotiofosfínico (CYANEX[®]272), o tributilfosfato (TBP), o CYANEX[®]923 (mistura de óxidos de alquilfosfinas), o PRIMENE[®]JMT (amina alifática primária), ALAMINE[®]336 (amina terciária) e o ALIQUAT[®]336 (sal quaternário de amônio).

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1. Metodologia

Os experimentos de extração por solvente foram realizados em béquer de 150 mL à temperatura ambiente, utilizando em cada teste volumes iguais de fase aquosa e orgânica. O contato entre as fases foi realizado mediante agitação mecânica, utilizando hélices de vidro acoplada a agitadores da marca IKA, modelo RW 20.n regulados para 600 rpm. O tempo de agitação foi de 15 minutos e após o contato a mistura aquoso/orgânico foi transferida para um funil de separação, onde as fases foram separadas e enviadas para análise. O Zr e o Hf foram determinados por espectrometria de fluorescência de raios X por energia dispersiva (Shimadzu EDX 720), o nitrato por espectrofotometria de absorção molecular na região do ultravioleta (302 nm) usando espectrofotômetro UV – visível, marca VARIAN modelo Cary 50 conc.. A acidez da fase aquosa foi determinada por potenciometria, utilizando medidor de pH, marca Digimed, modelo DM 22.

2.2 Reagentes e soluções

Utilizou-se como fase aquosa soluções preparadas a partir dos licores obtidos das solubilizações dos hidróxidos de zircônio ($Zr(OH)_4$) e de háfnio ($Hf(OH)_4$), ambos cedidos pelo Centro Tecnológico da Marinha (CTM) – SP e também a partir do produto da fusão alcalina da zirconita. As solubilizações dos hidróxidos de Zr e Hf foram realizadas com os ácidos nítrico e clorídrico e do produto de fusão da zirconita com ácido nítrico. O pH da solução foi ajustado pela adição de ácido nítrico ou clorídrico de acordo com o meio e a acidez do experimento.

Os agentes extratantes utilizados neste estudo foram: DEHPA e IONQUEST[®]801 fabricado pela Albright e Wilson Americas e fornecido pela Pecos Brasil Ltda. CYANEX[®]272 fabricado pela Albright e Wilson Americas e fornecido pela Cytec do Brasil Ltda. TBP fabricado pela Riedel-de Haen (Hannover, Germany), CYANEX 923 da Cytec do Canada – INC. Primene[®]JM-T (amina primária) e Primene[®]81-R (amina primária) fornecidos pela Hohm and Haas Company, Alamine[®]336 (amina terciária) e Aliquat[®]336 (sal quaternário de amônio) fornecidos pela Cognis do Brasil Ltda. As soluções dos extratantes foram preparadas na concentração especificada diluídas em dodecano, e as soluções de aminas foram acrescidas de 5,0 % v/v de tridecanol.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A composição química dos licores utilizados nos experimentos de extração por solventes está apresentada na Tabela I a seguir.

Tabela I. Principais constituintes dos licores de Zr e Hf utilizados nos experimentos de extração por solventes.

Amostra	Espécie (g/L)								
	Zr ⁴⁺	Hf ⁴⁺	NO ₃ ⁻	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	Fe ³⁺	Ti ⁴⁺	Si ⁴⁺	
Solução composta – Meio Nítrico*	15	0,6	**	-	2,4	0,03	< 0,01	2,3	
Solução composta – Meio Clorídrico*	15	0,6	-	**	1,7	0,02	<0,01	1,3	
ZrHf Zirconita - Meio nítrico	20,5	0,4	**	-	0,8	0,6	0,2	2,8	

* Soluções preparada a partir do licor proveniente da dissolução dos hidróxidos de Zr e Hf fornecidos pelo CTM

** A concentração de NO₃⁻ e de Cl⁻ variou de acordo com a programação do experimento

3.1. Estudo do comportamento de diferentes extratantes na separação de Zr/Hf em diferentes acidez da fase aquosa, nos meios nítrico e clorídrico

Realizou-se o estudo do efeito da acidez na extração de Zr e Hf para as diferentes classes de extratantes. Os testes foram conduzidos com alimentações contendo teores de Zr e Hf fixos e variando-se a acidez da solução. O teor dos metais Zr e Hf na fase aquosa tanto em meio nítrico como clorídrico foi de 15 g/L e 0,6 g/L respectivamente. Nos experimentos realizados com os extratantes ácidos, variou-se a acidez da fase aquosa no intervalo de 1,0 a 5,0 mol/L de H⁺, a concentração de nitrato ficou entre 1,3 a 4,9 mol/L e a concentração de cloreto entre 1,1 a 5,7 mol/L, aumentando conforme aumento da acidez. Nos experimentos com os extratantes de solvatação e extratantes básicos, a acidez foi investigada no intervalo de 1,0 a 10 mol/L, a concentração de nitrato variou de 1,3 a 11 mol/L e a concentração de cloreto de 1,1 a 10,8 mol/L, aumentando conforme aumento da acidez. A concentração dos extratantes ácidos e de solvatação foi de 1,5 mol/L e das aminas de 0,5 mol/L.

3.1.1. Extratantes ácidos

3.1.1.1. Meio nítrico

A tabela II apresenta os resultados de extração de Zr e Hf obtidos em meio nítrico quando se utilizou os extratantes ácidos DEHPA, IONQUEST 801 e CYANEX 272.

Tabela II. Rendimento na extração de Zr e Hf e fator de separação para os extratantes ácidos em meio nítrico.

H ⁺ (mol/L)	Rendimento de extração (%) / fator de separação (FS)								
	DEHPA			IONQUEST 801			CYANEX 272		
	Zr	Hf	FS	Zr	Hf	FS	Zr	Hf	FS
1,0	91,3	91,5	1,0	95,8	90,5	1,4	99,4	87,9	22,9
2,0	95,8	95,4	1,1	97,8	94,7	1,2	99,4	95,4	26,4
3,0	98,1	97,9	1,1	97,1	95,3	1,6	99,1	95,1	23,6
4,0	99,4	99,2	1,3	99,4	98,8	1,9	99,4	95,8	25,3
5,0	99,6	99,5	1,3	99,6	99,4	1,5	99,3	95,1	25,1

Conforme observado na Tabela II, houve um elevado percentual de extração para todos os extratantes ácidos investigados, independente da acidez da solução aquosa, porém sem uma boa seletividade. Os melhores fatores de separação foram obtidos para o CYANEX 272, mas com elevada extração do Hf – superior a 90%. A alta porcentagem de extração obtida mesmo em elevadas acidez indica a dificuldade de reextração dos metais da fase orgânica. Este fato associada ao baixo fator de separação levam a conclusão de que esta classe de extratante não é indicada para a separação dos metais Zr/Hf.

3.1.1.2. Meio clorídrico

A tabela III apresenta os resultados de extração de Zr e Hf obtidos para os extratantes ácidos - DEHPA, IONQUEST 801 e CYANEX 272 – em meio clorídrico.

Tabela III. Rendimento na extração de Zr e Hf e fator de separação para os extratantes ácidos em meio clorídrico.

H ⁺ (mol/L)	Rendimento de extração (%) / fator de separação (FS)								
	DEHPA			IONQUEST 801			CYANEX 272		
	Zr	Hf	FS	Zr	Hf	FS	Zr	Hf	FS
1,0	79,1	75,3	1,2	70,9	69,1	1,1	99,4	87,9	22,9
2,0	99,5	99,3	1,3	70,6	69,3	1,1	99,9	93,6	22,1
3,0	99,4	99,3	1,2	92,3	91,2	1,2	99,9	98,8	23,3
4,0	99,4	99,1	1,6	99,5	99,4	1,2	99,8	99,8	31,0
5,0	99,5	99,4	1,2	99,5	99,4	1,2	99,9	99,8	22,0

Conforme observado, o comportamento em meio clorídrico foi muito semelhante ao comportamento em meio nítrico; houve um elevado rendimento de extração independente da acidez da solução aquosa, porém sem uma boa seletividade. Novamente, os melhores fatores de separação também foram obtidos para o CYANEX 272, porém com elevada extração do Hf. O fator de separação neste caso se deve principalmente a diferença da concentração dos metais na fase aquosa, porém, não indicam uma condição de separação dos metais.

3.1.2. Extratantes básicos

3.1.2.1. Meio nítrico e meio clorídrico

Realizou-se experimentos usando os extratantes básicos PRIMENE JMT, ALAMINE 336 e ALIQUAT-336. Os extratantes básicos, geralmente são utilizados em concentrações mais baixas que as utilizadas para os extratantes ácidos ou de solvatação. Nestes experimentos, a concentração dos extratantes foi de 0,5 mol/L.

Nas condições em que os experimentos foram realizados, nenhum dos extratantes básicos investigados apresentou alguma eficiência na extração dos metais Zr e Hf em nenhum dos dois meios. Esta classe de extratantes extrai espécies aniônicas ou neutras. De acordo com a literatura (OLIVEIRA, 1984; ZIELEN e CONNICK, 1956), a formação de complexos aniônicos com Zr ocorre em acidez elevadas, acima de 1,0 mol/L, porém, sabe-se também, que as aminas geralmente são empregadas como extratantes em soluções menos ácidas – pH próximo de 1 ou superior. Isto pode ser o fator essencial para a não extração dos metais pelas aminas (SATO e WATANABE, 1970).

3.1.3. Extratantes de solvatação

3.1.3.1. Meio nítrico

Os resultados dos experimentos utilizando os extratantes de solvatação TBP, CYANEX 923 e a mistura TBP/CYANEX 923 em meio nítrico estão apresentados na tabela IV.

Tabela IV. Rendimento na extração de Zr e Hf e fator de separação para os extratantes de solvatação em meio nítrico.

H ⁺ (mol/L)	Rendimento de extração (%) / fator de separação (FS)								
	TBP			CYANEX-923			TBP/CYANEX-923		
	Zr	Hf	FS	Zr	Hf	FS	Zr	Hf	FS
1,0	14,1	1,7	0,7	28,2	18,9	1,7	59,9	29,9	3,5
2,0	29,4	1,9	1,6	39,3	29,4	4,4	87,6	34,1	13,6
3,0	32,7	1,9	3,5	91,3	55,6	10	91,3	76,7	8,6
4,0	45,9	1,6	4,7	99,8	90,1	5,9	97,9	84,9	8,5
5,0	51,1	3,9	13,1	97,5	98,7	13,5	98,7	91,9	6,7
7,0	67,9	9,4	51,3	99,9	97,8	25,7	99,6	94,7	14,6
10	96,7	36,7	51,0	99,9	97,8	15,9	99,8	97,6	15,5

Pode se observar que para os extratantes de solvatação, tanto a porcentagem de extração dos metais quanto o fator de separação aumentam com o aumento da acidez. Para o CYANEX 923 a porcentagem de extração dos metais em acidez mais baixa é maior, quando comparado ao TBP. A partir da acidez de 3,0 mol/L, a porcentagem de extração de Zr com o CYANEX 923 já é superior a 90 %, porém a seletividade de extração dos metais para este extratante é menor que a obtida com o TBP. Para o TBP a tanto a porcentagem de extração quanto o fator de separação aumentam significativamente a partir da acidez de 7,0 mol/L de H⁺.

3.1.3.2. Meio clorídrico

A tabela V apresenta os resultados de quando se utilizou TBP, CYANEX 923 e a mistura TBP/CYANEX 923.

Tabela V. Rendimento na extração de Zr e Hf e fator de separação para os extratantes de solvatação em meio clorídrico.

H^+ (mol/L)	Rendimento de extração (%) / fator de separação (FS)								
	TBP			CYANEX 923			TBP/CYANEX 923		
	Zr	Hf	FS	Zr	Hf	FS	Zr	Hf	FS
1,0	17,3	0,6	0,3	42,9	20,6	2,9	41,5	21,8	2,5
2,0	24,5	1,0	4,9	85,6	54,9	4,9	86,6	60,1	4,2
3,0	23,9	0,8	4,2	93,2	96,5	3,2	90,1	87,6	5,9
4,0	29,5	0,8	5,8	99,8	70,6	5,7	99,9	98,6	14,9
5,0	25,2	1,8	7,0	99,6	98,8	25,7	99,9	98,8	23,0
7,0	68,6	17,2	10,5	99,9	98,5	25,1	99,9	98,5	25,1
10	99,9	98,9	21,4	99,9	98,8	31,6	99,9	98,8	25,7

Como se pode observar na Tabela V, até a acidez de 5,0 mol/L de H^+ não houve uma variação significativa na porcentagem de extração dos metais Zr e Hf com o TBP sendo esta menor que a observada em meio nítrico. Nas acidez de 7,0 e 10 mol/L H^+ , a extração do zircônio teve comportamento semelhante ao meio nítrico, porém houve um aumento significativo na extração do Hf o que ocasionou uma redução no fator de separação do par Zr/Hf para estas acidez (Tabelas IV e V). Para o extratante CYANEX 923 e a mistura TBP/CYANEX 923, o comportamento foi semelhante ao observado em meio nítrico, com um aumento gradual na extração dos metais até a concentração de H^+ de 5,0 mol/L e mantendo se constante a partir desta acidez. De acordo com os resultados apresentados acima, optou-se por continuar os estudos em meio nítrico utilizando o TBP como extratante.

3.2. Estudos comparativos da separação de Zr/Hf a partir do licor gerado pela fusão da zirconita e do licor gerado a partir dos hidróxidos

A tabela VI apresenta os rendimentos de extração e os fatores de separação obtidos nos experimentos realizados com o licor gerado a partir da lixiviação do produto de fusão alcalina da zirconita e a solução gerada a partir dos hidróxidos de Zr e Hf em meio nítrico. Em ambas as soluções, os teores de Zr e de Hf foram de 15 g/L e 0,6 g/L respectivamente. Nestes experimentos variou-se a acidez entre 1,0 e 7,0 mol/L e foi utilizado o TBP 3,0 mol/L como extratante. Conforme observado, os resultados obtidos a partir do licor preparado com o produto de fusão alcalina da zirconita apresentaram resultados bem melhores que os obtidos a partir da solução composta preparada a partir das soluções dos hidróxidos fornecidos pelo Centro Tecnológico da Marinha (CTM) – SP (Tabela VI). Este fato pode estar relacionado à presença do sulfato na solução dos hidróxidos e que está ausente no licor preparado a partir da zirconita.

Tabela VI. Rendimento na extração de Zr e Hf e fator de separação para os diferentes licores de zirconita e dos hidróxidos.

Licor da zirconita					Licor preparado a partir dos hidróxidos				
H^+ (mol/L)	NO_3^- (mol/L)	Rendimento (%)		FS	H^+ (mol/L)	NO_3^- (mol/L)	Rendimento (%)		FS
		Zr	Hf				Zr	Hf	
1,0	3,5	26	24,9	1,1	1,0	1,3	0,1	1,2	0,1
2,0	4,4	39	24,3	3,5	2,0	4,8	6,9	1,6	4,7
4,0	5,9	80,9	15,4	13,7	4,0	6,0	11	1,7	7,3
5,0	8,2	81,5	33,8	11,4	5,0	4,9	10,3	0,1	11,4
6,0	7,5	85,3	26,7	13,7	6,0	7,5	43,3	15,8	13,7
7,0	9,2	91,6	12,1	79,3	7,0	6,4	67,9	3,9	51,4

4. CONCLUSÕES

Os extratantes catiônicos investigados não se mostraram adequados para a separação dos metais Zr e Hf. Independente do meio nítrico ou clorídrico e da acidez investigada, observou-se uma elevada extração dos metais para estes extratantes, porém sem uma boa seletividade. Foram observados rendimentos de extração maiores que 99% quando se utilizou o DEHPA e o IONQUEST em ambos os meios e acidez 5 mol/L, porém fatores de separação em torno de 1,0. O CYANEX 272 apresentou fatores de separação variando de 22 a 25, porém, com elevada extração de Hf (superior a 95%). Outro fato a se considerar é a alta extração dos metais na acidez de 5 mol/L de H⁺, (superior a 99% para o Zr e 95% para o Hf), que indica uma difícil reextração dos metais. Para os extratantes de solvatação os melhores resultados foram obtidos quando se utilizou o TBP em acidez 7,0 mol/L e em meio nítrico. Tanto em meio nítrico quanto em meio clorídrico, nas condições investigadas, não foi observado a extração dos metais Zr e Hf, quando se utilizou as aminas como extratantes. Os rendimentos e os fatores de separação quando se utilizou o licor gerado pela zirconita foram melhores do que quando se utilizou o licor gerado a partir dos hidróxidos. Este fato pode ser explicado pela presença de algum interferente na solução preparada a partir dos hidróxidos, possivelmente do sulfato.

5. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a FAPEMIG, CNPq, FINEP e CAPES pelo apoio financeiro, também aos técnicos do CDTN que contribuíram para o desenvolvimento deste trabalho, em especial Luiz C. da Silva, Walmir M. Garcia e Liliane P. Tavares.

6. REFERÊNCIAS

ABDEL-REHIM, A.M. A new technique for extracting zirconium from Egyptian zircon concentrate. *Int. J. Miner. Process*, v. 76, p. 234-243, 2005.

AMARAL, J.C.B.S. Recuperação de tório e urânio a partir do licor gerado no processamento da monazita pela INB/Caldas, MG, via extração por solventes. Dissertação de Mestrado. Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear – CDTN/CNEN, Belo Horizonte, 2006.

BANDA R., YOUNG LEE, H., SEUNG LEE, M. Separation of Zr from Hf in Hydrochloric Acid Solution Using Amine- Based Extractants. *American Chemical Society. Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 51, p. 9652–9660, 2012.

BEYER. G.H., SPINK, D.R., WEST, J.B., WILHELM, H.A. Caustic treatment of zircon sand. *Chew. Ertg. Prog. Symp. Series*, v. 50, n. 12, p. 67-71, 1954.

BISWAS, R.K., HAYAT, M.A. Solvent extraction of zirconium(IV) from chloride media by D2EHPA in kerosene. *Hydrometallurgy*, v. 63, p. 149-158, 2002.

BROWN, A.E.P., WAIN, A.G. Separation of zirconium from hafnium in nitric acid solutions by solvent extraction using dibutyl butylphosphonate - part 2. Mixer-settler runs. *Hydrometallurgy*, v. 3, Amsterdam, p. 275-282, 1978.

FERREIRA FILHO, J.P.F. Estudo do Equilíbrio e da Cinética do Sistema NiSO₄/CoSO₄/D2EHPA/n-heptano. Dissertação de Mestrado. Instituto de Engenharia Química. Universidade Federal de Minas Gerais, 2004.

HABASHI, F. Handbook of Extractive Metallurgy, v. III, 1997.

LISTER. B.A.J. and HUTCHEON. J. M. Research, v. 5, p. 291, 1962.

OLIVEIRA, C.A.L.G. Normalização dos dados de equilíbrio do ácido nítrico, do Rutênio e do zircônio no sistema de extração líquido - líquido TBP 20% - diluente/HNO₃/H₂O. Dissertação de Mestrado. Instituto de Pesquisas energéticas e nucleares. Universidade de São Paulo, 1984.

REDDY B.R., KUMAR, J. R.K., RAJA, P., REDDY, A.V. Solvent extraction of Hf(IV) from acidic chloride solutions using CYANEX-302. Minerals Engineering, v. 17, p. 939-942, 2004.

ROLF R. F. Extraction of Zirconium with Tri-n-butyl Phosphate. Analytical chemistry, January, p. 149-150, 1961.

SATO, T., WATANABE, H. The extraction of zirconium(IV) from hydrochloric acid solutions by high-molecular – weight amines. Analytica Chimica Acta, Amsterdam, p. 439-446, 1970.

SOOD, S.P., KIYOE, U. Preparação de óxido de zircônio nuclearmente puro a partir de zircão. Dissertação de mestrado Instituto de Pesquisas Energéticas Nucleares – IPEN/SP. Centro de engenharia química – área de outros materiais de interesse nuclear. São Paulo, 26 p., 1981.

SOUSA JUNIOR, C.S., XIMENES, D.S., NASCIMENTO, M., NASCIMENTO, K.R.P.R., CUNHA, O.G.C. Modelagem termodinâmica por extração por solvente de metais divalentes em meio sulfato usando D2EHPA. Quim. Nova, v. 35, n. 2, p. 301-307, 2012.

TAGHIZADEH, M., GHASEMZADEH, R., ASHRAFIZADEH, S.N., SABERYAN, K., GHANNADI, M.M. Selective zirconium stripping of a loaded CYANEX-272 using Taguchi orthogonal array design. Minerals Engineering, v. 20, p. 1401-1403, 2007.

TAGHIZADEH, M., GHANADI, M., ZOLFONOUN, E. Separation of zirconium and hafnium by solvent extraction using mixture of TBP and Cyanex 923. Journal of Nuclear Materials, v. 412, p. 334-337, 2011.

ZIELEN, J., CONNICK, R. The Hydrolytic Polymerization of Zirconium in Perchloric Acid Solutions. J. Am. Chem. Soc., v. 78, California, p. 5785-5792, 1956.