

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
SECRETARIA DA INDÚSTRIA, COMÉRCIO, CIÊNCIA E TECNOLOGIA
AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

**OTIMIZAÇÃO DO PROCESSO DE OBTENÇÃO DE ZIRCÔNIA VIA
PRECIPITAÇÃO DO SULFATO BÁSICO DE ZIRCÔNIO**

Dolores Ribeiro Ricci

**Dissertação apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do Grau de
"Mestre em Tecnologia Nuclear".**

Orientador: Dr. José Octavio Armani Paschoal

**São Paulo
1989**

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

**OTIMIZAÇÃO DO PROCESSO DE OBTENÇÃO DE ZIRCÔNIA VIA
PRECIPITAÇÃO DO SULFATO BÁSICO DE ZIRCÔNIO**

DOLORES RIBEIRO RICCI



Dissertação apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do Grau de
Mestre em Tecnologia Nuclear

Orientador: Dr. José Octavio Armani Paschoal

SÃO PAULO
1989

À minha mãe

AGRADECIMENTOS

Ao Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, representado pelo Dr. Cláudio Rodrigues, por ter possibilitado a realização deste trabalho.

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo pela bolsa de mestrado concedida durante parte do trabalho.

Ao Dr. José Octavio Armani Paschoal pela orientação e constantes incentivos, que muito contribuíram na minha formação profissional.

Ao Dr. Francisco Ambrózio Filho pela orientação na fase inicial do mestrado.

À MSc. Júlia Satie Morita Nobre pelas proveitosas discussões durante o desenvolvimento e redação desta dissertação.

Ao Dr. Cláudio Oller Nascimento pelas valiosas sugestões.

Ao Eng^o Alexandre Afonso da empresa Metal Leve pela realização das análises de microscopia eletrônica de varredura e de distribuição granulométrica.

Ao Dr. Antonio Roberto Lordello e sua equipe pela realização das análises químicas.

Ao MSc. Nelson B. de Lima pelas análises de difração de raios X.

Ao Eng^o Nestor Fogaça Filho pelas análises de porosimetria de mercúrio.

À *Elisabeth S. K. Dantas* pelas análises termogravimétricas.

À *Dileuza A. dos Santos Alves, Maria Tereza P. Azevedo e Solange da Silva* pela contribuição na execução do trabalho experimental.

Aos colegas *Angela R. M. Castro, Deives Monzani, Emília S. M. Seo, Lia M. C. Zarpelon, Rubens N. de Faria Jr. e Sonia R. H. M. Castanho* pela amizade e contribuições.

Ao *Luis Antonio Lazar* pelo apoio e compreensão durante o período em que me dediquei à realização deste trabalho.

SUMÁRIO

	página
RESUMO	i
ABSTRACT	ii
CAPÍTULO I - INTRODUÇÃO	1
CAPÍTULO II - CONSIDERAÇÕES GERAIS	4
II.1. Histórico do elemento zircônio	4
II.2. Minérios de zircônio: Reservas, <u>pro</u> dução e consumo	5
II.3. Aplicações da zircônia	9
II.3.1. Cerâmica mecânica	9
II.3.2. Cerâmica eletro-eletrônica	11
II.3.3. Cerâmica convencional	13
II.3.4. Outras aplicações	14
II.4. Aspectos da química do zircônio	14
II.5. Compostos de zircônio	19
II.5.1. Sulfatos	19
II.5.2. Hidróxidos	22
II.5.3. Óxidos	26
II.6. Obtenção de zircônia grau cerâmico a partir de minérios de zircônio	30
II.6.1. Abertura de minérios de zircônio e tratamento dos produtos de decomposição	31

	página
II.6.1.1. Decomposição térmica	31
II.6.1.2. Decomposição química	32
II.6.2. Purificação de compostos de <u>zir</u> cônio	34
II.6.3. Obtenção de zircônia	37
CAPÍTULO III - MATERIAIS E MÉTODOS	41
III.1. Matéria-prima e reagentes	41
III.2. Equipamentos	41
III.3. Procedimento experimental	42
III.3.1. Otimização das condições de <u>pre</u> cipitação do sulfato básico de zircônio	44
III.3.2. Otimização das condições de <u>se</u> cagem e calcinação das amostras de hidróxido de zircônio e calci nação do sulfato básico de zircô nio	45
III.3.3. Obtenção de zircônia a partir da solução de oxicloreto de <u>zir</u> cônio	46
III.4. Técnicas de caracterização <u>utili</u> zadas	46
III.4.1. Análise química	46
III.4.2. Termogravimetria	47
III.4.3. Difração de raios X	48
III.4.4. Distribuição granulométrica por sedimentação	49

	página
III.4.5. Microscopia eletrônica de varre dura (M.E.V.)	49
III.4.6. Densidade aparente	50
III.4.7. Escoabilidade	50
III.4.8. Índice de fricção de Hausner	51
III.4.9. Área de superfície específica por adsorção gasosa	51
III.4.10. Porosimetria de mercúrio	52
 CAPÍTULO IV - RESULTADOS E DISCUSSÕES	 53
IV.1. Otimização das condições de preci pitação do sulfato básico de zircô nio	53
IV.1.1. Influência do pH de precipitação	53
IV.1.2. Influência da relação molar sulfa to/zircônio	66
IV.1.3. Influência da temperatura de pre cipitação	71
IV.1.4. Influência da concentração da so lução de oxicloreto de zircônio	73
IV.1.5. Avaliação geral dos resultados de precipitação do sulfato básico de zircônio	76
IV.2. Otimização das condições de secagem e calcinação do precipitado de hi dróxido de zircônio e calcinação do sulfato básico de zircônio	79
IV.2.1. Secagem do hidróxido de zircônio	79
IV.2.2. Calcinação do hidróxido de zir cônio	83

	página
IV.2.3. Calcinação do sulfato básico de zircônio	89
IV.3. Obtenção de zircônia a partir da solução de oxicloreto de zircônio	94
CAPÍTULO V - CONCLUSÕES	99
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	101
 <u>FIGURAS</u>	
FIGURA 1 - Projeção da célula unitária de $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$	17
FIGURA 2 - Compostos químicos de zircônio obtidos a partir do sulfato básico de zircônio	21
FIGURA 3 - Estruturas prováveis dos hidróxidos de zircônio	24
FIGURA 4 - Fluxograma das rotas utilizadas para obtenção de zircônia	43
FIGURA 5 - Curvas de rendimento de precipitação do sulfato básico de zircônio em função de: (a) pH da solução de oxicloreto de zircônio; (b) relação molar sulfato/zircônio; (c) temperatura de reação ($^{\circ}C$) e (d) concentração (g ZrO_2 /l)	54
FIGURA 6 - Curvas termogravimétricas (a) sulfato básico de zircônio precipitado em pH 0,50, relação molar sulfato/zircônio 0,60, temperatura $85^{\circ}C$ e concentração 37,3 g ZrO_2 /l, (b) hidróxi	

	do de zircônio úmido proveniente do sulfato básico. (1) TG (Perda de massa) (2) DTG (Curva derivativa)	56
FIGURA 7 -	Micrografias das amostras provenientes da precipitação do sulfato básico obtido em pH = 0,50, relação molar sulfato/zircônio 0,60, temperatura de 85°C e concentração de 37,3 g ZrO ₂ /l. (a) sulfato básico de zircônio seco, (b) e (c) zircônia calcinada à 1000°C por 1 hora e (d) zircônia calcinada à 1000°C por 1 hora e moída por 2 horas	61
FIGURA 8 -	Micrografias das amostras de zircônia calcinadas à 1000°C por 1 hora, obtidas a partir do sulfato básico precipitado na relação molar sulfato/zircônio 0,60, temperatura de 85°C, concentração de 37,3 g ZrO ₂ /l e valores de pH iguais a: (a) 0,10, (b) 0,25, (c) 0,75 e (d) 1,00	62
FIGURA 9 -	Curvas de distribuição de tamanho de aglomerados de pós de zircônia em função do pH de precipitação do sulfato básico de zircônio	63
FIGURA 10 -	Curvas de densidade aparente de pós de zircônia em função das variáveis de precipitação do sulfato básico de zircônio	

	<p>nio: (a) pH, (b) relação molar sulfato/zircônio, (c) temperatura (°C) e (d) concentração (g ZrO₂/l)</p>	64
FIGURA 11 -	<p>Difratogramas de pós de zircônia obtidos pela calcinação, à 1000°C por 1 hora, do hidróxido de zircônio proveniente do sulfato básico precipitado em pH: (a) 0,10 e (b) 0,50</p>	67
FIGURA 12 -	<p>Curvas de distribuição de tamanho de aglomerados de pós de zircônia em função da relação molar sulfato/zircônio utilizada na preparação do sulfato básico de zircônio</p>	69
FIGURA 13 -	<p>Micrografias das amostras de zircônia calcinadas à 1000°C por 1 hora, obtidas a partir do sulfato básico precipitado em pH = 0,50, temperatura de 85°C, concentração de 37,3 g ZrO₂/l e valores de relação molar sulfato/zircônio iguais a: (a) 0,40, (b) e (c) 0,50 e (d) 0,70</p>	70
FIGURA 14 -	<p>Curvas de distribuição de tamanho de aglomerados de pós de zircônia em função da temperatura de precipitação do sulfato básico de zircônio</p>	72
FIGURA 15 -	<p>Curvas de distribuição de tamanho de aglomerados de pós de zircônia em função da concentração da solução de oxi</p>	

cloreto de zircônio utilizada na preparação do sulfato básico de zircônio 74

FIGURA 16 - Micrografias das amostras de zircônia calcinadas a 1000°C por 1 hora, obtidas a partir do sulfato básico precipitado em pH = 0,50, relação molar sulfato/zircônio 0,60, temperatura de 85°C e valores de concentração iguais a: (a) 20,0, (b) 47,1 e (c) 100,0 g ZrO₂/l 75

FIGURA 17 - Curvas de distribuição e frequência de tamanho de poros para uma amostra de zircônia obtida a partir do sulfato básico precipitado em pH 0,50, relação molar sulfato/zircônio 0,60, temperatura 85°C e concentração 37,3 g ZrO₂/l 77

FIGURA 18 - Curvas de distribuição de tamanho de partículas em função do tempo de moagem. Material: zircônia proveniente do sulfato básico precipitado em pH 0,50, relação molar sulfato/zircônio 0,60, temperatura 85°C e concentração 37,3 g ZrO₂/l .
 (i) material desagregado em almofariz de ágata, (ii) material desagregado no Spex Mixer por 15 minutos 78

- FIGURA 19 - Curvas de distribuição e frequência de tamanho de poros para uma amostra de zircônia obtida a partir do sulfato básico precipitado em pH 0,50, relação molar sulfato/zircônio 0,70, temperatura 85°C e concentração 37,3 g ZrO_2 /l 80
- FIGURA 20 - Curvas de secagem do hidróxido de zircônio obtido a partir do sulfato básico precipitado em pH 0,90, relação molar sulfato/zircônio 0,60, temperatura 85°C e concentração 40,8 g ZrO_2 /l 81
- FIGURA 21 - Curvas termogravimétricas do hidróxido de zircônio úmido proveniente do sulfato básico precipitado em pH 0,90, relação molar sulfato/zircônio 0,60, temperatura 85°C e concentração 40,8 g ZrO_2 /l. (1) TG (Perda de massa) (2) DTG (Curva derivativa) 82
- FIGURA 22 - Difractogramas da zircônia obtida pela calcinação, à 500°C, do hidróxido de zircônio proveniente do sulfato básico precipitado em pH 0,90, relação molar sulfato/zircônio 0,60, temperatura 85°C e concentração 40,8 g ZrO_2 /l 85
- FIGURA 23 - Difractogramas da zircônia obtida pela calcinação, à 750°C, do hidróxido de zircônio pro

- veniente do sulfato básico precipitado em pH 0,90, relação molar sulfato/zircônio 0,60, temperatura 85°C e concentração 40,8 g ZrO₂/l 86
- FIGURA 24 - Difrátogramas da zircônia obtida pela calcinação, à 1000°C, do hidróxido de zircônio proveniente do sulfato básico precipitado em pH 0,90, relação molar sulfato/zircônio 0,60, temperatura 85°C e concentração 40,8 g ZrO₂/l 87
- FIGURA 25 - Difrátogramas da zircônia obtida pela calcinação, à 750°C, do sulfato básico precipitado em pH 0,90, relação molar sulfato/zircônio 0,60, temperatura 85°C e concentração 40,8 g ZrO₂/l 90
- FIGURA 26 - Difrátogramas da zircônia obtida pela calcinação, à 1000°C, do sulfato básico precipitado em pH 0,90, relação molar sulfato/zircônio 0,60, temperatura 85°C e concentração 40,8 g ZrO₂/l 91
- FIGURA 27 - Teor de enxofre da zircônia em função da temperatura de calcinação do sulfato básico de zircônio (SBZ) e do hidróxido de zircônio (HZ) 93
- FIGURA 28 - Curvas termogravimétricas do hidróxido de zircônio precipitado a partir de uma solu

	ção de oxiclureto de zircônio (1) TG (Perda de massa) (2) DTG (Curva derivativa)	95
FIGURA 29 -	Curva de distribuição de tamanho de aglomerados do pó de zircônia proveniente do hidróxido de zircônio precipitado a partir de uma solução de oxiclureto de zircônio	96
FIGURA 30 -	Micrografia da amostra de zircônia proveniente do hidróxido de zircônio precipitado a partir da solução de oxiclureto de zircônio	97
 <u>TABELAS</u>		
TABELA I -	Reservas mundiais de zircônio e produção mundial de concentrados de zircônio	7
TABELA II -	Propriedades elétricas de cerâmicas à base de zircônia e aplicações	12
TABELA III -	Formas do zircônio em solução	16
TABELA IV -	Composição molar do sulfato básico de zircônio seco obtido em diferentes condições de precipitação	57
TABELA V -	Resultados das análises químicas por fluorescência de raios X e espectrografia de emissão dos pós de zircônia preparados a partir do sulfato básico de zircônio precipitado em diferentes condições de pH	58

	página
TABELA VI - Especificação química da zircônia grau cerâmico para diferentes aplicações	60
TABELA VII - Escoabilidade, medidas de densidade aparente e índice de fricção, de pós de zircônia preparados a partir do sulfato básico de zircônio obtido em diferentes condições de precipitação	65
TABELA VIII - Estrutura cristalina da zircônia obtida em diferentes condições de calcinação, a partir do hidróxido e do sulfato básico de zircônio	84
TABELA IX - Resultados das análises químicas por fluorescência de raios X e espectrografia de emissão dos pós de zircônia preparados a partir de uma solução bruta de oxiclureto de zircônio e a partir do sulfato básico de zircônio	98

OTIMIZAÇÃO DO PROCESSO DE OBTENÇÃO DE ZIRCÔNIA VIA PRECIPITAÇÃO DO SULFATO BÁSICO DE ZIRCÔNIO

Dolores Ribeiro Ricci

RESUMO

Este trabalho apresenta um estudo de otimização do processo de precipitação do sulfato básico de zircônio visando a obtenção de zircônia com características adequadas ao processamento cerâmico. Neste sentido, também foi verificada a influência das etapas posteriores de secagem e calcinação do hidróxido de zircônio obtido por reação de metatese, assim como da rota de secagem e calcinação direta do sulfato básico de zircônio. Para efeito de comparação foram analisadas as características do hidróxido e óxido de zircônio obtidos diretamente a partir de uma solução de oxicloreto não purificada.

Os parâmetros de estudo da reação de precipitação do sulfato básico de zircônio foram os seguintes: pH e concentração da solução de oxicloreto de zircônio, relação molar sulfato/zircônio e temperatura de reação. Para a caracterização química e física das amostras preparadas foram utilizadas as técnicas de espectrografia de emissão, fluorescência e difração de raios X, microscopia eletrônica de varredura, distribuição granulométrica por sedimentação, densidade aparente, porosimetria de mercúrio e área de superfície específica por adsorção gasosa. Os resultados desta caracterização indicaram que em certas condições de alto rendimento de precipitação (>95%), pode-se obter pós de alta pureza (>99,8% em peso), contendo partículas de pequeno tamanho (<1 μ m).

O estudo de secagem na faixa de 100 a 300°C, a partir dos precipitados de hidróxido e sulfato básico de zircônio, indicou que o aquecimento à 200°C é suficiente para eliminação da água livre.

Os pós de hidróxido e sulfato básico de zircônio, após secagem, foram calcinados em temperaturas de 500, 750 e 1000°C por 5, 60 e 180 minutos. Os resultados de difração de raios X mostraram que a estrutura cristalina da zircônia depende do tempo e da temperatura de calcinação.

**OPTIMIZATION OF THE PROCESS FOR OBTAINING ZIRCONIA
BY THE BASIC ZIRCONIUM SULPHATE PRECIPITATION**

Dolores Ribeiro Ricci

ABSTRACT

This work presents an optimization study of the basic zirconium sulphate precipitation process aiming to obtain zirconia with adequate ceramic processing characteristics. To this effect, the influence of subsequent steps, as drying and calcination of zirconium hydroxide obtained by metathesis reaction, as well as by direct drying and calcination of basic zirconium sulphate was examined. For comparison purposes, the characteristics of zirconium hydroxide and zirconium oxide obtained directly from a nonpurified oxichloride solution were analysed.

The parameters of the basic zirconium sulphate precipitation study were, as follows: pH and concentration of zirconium oxichloride solution, sulphate/zirconium molar ratio and reaction temperature. For the chemical and physical properties characterization of the samples, there were used the techniques of emission spectroscopy, X - ray fluorescence and diffraction, scanning electron microscopy, sedimentation particle size distribution, apparent density measurements, mercury porosimetry and gas adsorption surface area measurements. The results show that, under certain conditions of high precipitation yield (>95%), it may be possible to obtain high purity powders (>99.8 wt%) with small particle size (<1 μm).

Drying tests of zirconium hydroxide and basic

zirconium sulphate precipitates indicated that heating to 200°C is sufficient to eliminate free water.

Hydroxide and basic zirconium sulphate powders, after being dried, were calcined at temperatures of 500, 750 and 1000°C for 5, 60 and 180 minutes. X - ray diffraction results showed that the crystalline structure of zirconia depends on calcination time and temperature.

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

Cerâmicas à base de zircônia têm despertado grande interesse nos últimos anos, particularmente para fabricação de materiais com elevada resistência mecânica em baixas e altas temperaturas e para aplicações eletro-eletrônicas. Entretanto, apesar das boas propriedades apresentadas por esses materiais, que incluem o seu alto ponto de fusão, baixa condutividade térmica e boa resistência mecânica, ao desgaste e ao choque térmico, pesquisas recentes têm demonstrado que o desempenho da zircônia pode ser melhorado não apenas com o aprimoramento das técnicas de processamento cerâmico mas também através de um maior controle da matéria-prima em questão. De uma maneira geral, esses estudos indicam que a sinterabilidade, a microestrutura e as propriedades finais do corpo cerâmico podem ser melhoradas com a utilização de pós de alta pureza que apresentam partículas finas e uniformes e ausência de formação de aglomerados^{1,2,3}.

A presença de impurezas de silício, alumínio e ferro, na maior parte das vezes, melhora a densificação das cerâmicas de zircônia devido à formação de fase líquida, mas por outro lado, pode exercer um efeito negativo nas propriedades mecânicas e na condutividade elétrica desses materiais, em consequência da segregação desses elementos para o contorno de grão. Além disso, os aditivos estabilizantes (CaO, MgO, Y₂O₃, etc.) podem reagir com as impurezas ocasionando uma desestabilização da cerâmica^{4,5,6,7,8}.

A necessidade de obtenção de pós constituídos por partículas finas com distribuição granulométrica uniforme é de grande importância, pois estes permitem a produção de cerâmicas densas em temperaturas relativamente baixas (<1200°C) e possibilitam a obtenção de uma microestrutura homogênea. A formação de aglomerados fortes deve ser evitada já que os mesmos não são desfeitos durante a compactação e sinterização. A existência desses aglomerados resulta numa peça contendo porosidade e grãos heterogêneos, anulando os benefícios que seriam alcançados pela presença de partículas finas ^{40, 59, 60, 61, 76}.

As técnicas de processamento químico, atualmente utilizadas para obtenção de zircônia sintética, têm proporcionado alternativas para controle das propriedades do pó. Desta forma, as várias etapas de processo, que incluem desde a abertura do minério até a obtenção do produto final, têm sido otimizadas para se obter pós com características adequadas para utilização em cerâmica avançada. Uma das etapas mais importantes neste sentido é a purificação de soluções de zircônio, as quais podem conter impurezas de titânio, ferro, silício e alumínio, provenientes dos minérios de partida ^{14, 26}.

O processo de precipitação do sulfato básico de zircônio destaca-se entre os métodos de purificação industrialmente conhecidos pois é considerado economicamente viável e permite a obtenção de um produto sólido, cujas propriedades físicas e químicas podem ser rigorosamente definidas. Neste caso, parâmetros como pH e concentração inicial da solução de zircônio, relação molar sulfato/zircônio e temperatura de reação devem ser controlados. Para obtenção da zircônia, o precipitado de sulfato básico de zircônio pode ser submetido a uma reação com amônia seguida de etapas de lavagem, secagem e calcinação, cujas condições também devem ser estabelecidas ^{14, 28, 49, 59, 61}.

Tendo em vista a importância que representa a qualidade das matérias-primas ao processamento cerâmico, o presente trabalho teve como objetivo estudar e otimizar as condições de precipitação do sulfato básico de zircônio, bem como as etapas de secagem e calcinação do hidróxido de zircônio, visando a obtenção de pós de zircônia de alto grau de pureza, isentos de aglomerados fortes e contendo partículas de pequeno tamanho.

CAPÍTULO II

CONSIDERAÇÕES GERAIS

II.1. HISTÓRICO DO ELEMENTO ZIRCÔNIO

O zircônio foi descoberto em 1779 por KLAPROTH, que isolou o dióxido de zircônio da zirconita proveniente do Ceilão. Esses resultados foram confirmados em 1797 por GUYTON DE MORVEAU e VAUQUELIN, os quais prepararam vários outros compostos de zircônio¹⁰.

BERZELIUS, em 1824, obteve zircônio metálico, provavelmente bastante impuro, pela redução do fluorzirconato de potássio com sódio¹¹.

Em 1922, HEVESY e COSTER descobriram a existência de um novo elemento de número atômico 72, cujas propriedades eram muito semelhantes às do zircônio. Um ano depois, anunciaram a descoberta desse elemento que foi denominado háfnio. Desde então, estudos têm sido realizados, visando estabelecer métodos de separação e purificação desses dois elementos¹².

Em 1925, VAN ARKEL e DE BOER obtiveram pela primeira vez zircônio metálico com alto grau de pureza, o que permitiu avaliar suas propriedades, particularmente sua ductilidade e sua notável resistência aos agentes químicos. Utilizaram o método de decomposição térmica do vapor de iodeto de zircônio, realizado à vácuo sobre um filamento incandescente de tungstênio¹³.

KROLL, em 1946, desenvolveu um processo de obtenção de zircônio metálico, baseado na redução magnésiotérmica do tetracloreto de zircônio em atmosfera de hélio ou argônio puro. Este processo, por ser mais econômico que o proposto por VAN ARKEL e DE BOER, foi industrializado por volta de 1947. Nesta época, o zircônio foi reconhecido como excelente material estrutural para utilização em reatores nucleares devido à sua baixa seção de choque de absorção de neutrons ($\sim 0,2$ barns) e alta resistência mecânica e à corrosão. Cabe ressaltar que para esta aplicação é fundamental a separação do háfnio, pois, ao contrário do zircônio, este elemento apresenta alta seção de choque de absorção de neutrons ^{11, 53, 71, 80}.

Na década de 1950, as pesquisas sobre o zircônio tiveram um grande incremento, em virtude do desenvolvimento da tecnologia nuclear e do grande interesse da aplicação da zirconita e da zircônia na indústria cerâmica convencional. Neste mesmo período foram implantadas as primeiras unidades de obtenção de zircônia e zircônio metálico ^{1, 29}.

O interesse pelos compostos de zircônio persiste até os dias de hoje, tendo sido encontradas novas aplicações, especialmente no campo da cerâmica avançada.

II.2. MINÉRIOS DE ZIRCÔNIO: RESERVAS, PRODUÇÃO E CONSUMO

O zircônio encontra-se largamente distribuído na crosta terrestre com 0,02% em peso, sendo mais abundante que o níquel, cobre, chumbo, zinco e estanho ²¹.

Em função da sua similaridade química com o háfnio, o zircônio geralmente está associado a esse elemento nos minerais e nas rochas, numa proporção háfnio / zircônio que varia de 0,5 a 2% ¹¹.

O zircônio encontra-se como elemento essencial em cerca de vinte minerais, os quais podem ser divididos em três grupos ²⁰:

- a) ortossilicatos de zircônio (*zirconita e suas variedades*);
- b) dióxido de zircônio (*badeleíta e suas variedades*);
- c) zirconossilicatos de sódio, cálcio, ferro e outros elementos (*eudialita, catapleíta, etc.*).

A principal fonte industrial de zircônio tem sido a zirconita, ortossilicato de fórmula $ZrSiO_4$, que contém cerca de 67% de ZrO_2 e 39% de SiO_2 , com impurezas de Fe_2O_3 , CaO e Al_2O_3 . Originalmente associada à depósitos ígneos, a zirconita é encontrada em grandes depósitos nas areias das praias, juntamente com outros minerais densos como rutilo, ilmenita e monazita. Atualmente, a produção mundial de zirconita está em torno de 1×10^6 t, correspondendo a mais de 98% da produção mundial de zircônio ^{28, 36, 39}.

A badeleíta é o segundo minério de zircônio em termos de importância, apresentando uma produção mundial de aproximadamente 15.000 t. É obtida como subproduto da exploração de cobre, ferro e fosfatos, sendo, após beneficiamento, constituída de óxido de zircônio quase puro. Quando associada à zirconita, a badeleíta constitui-se num minério denominado caldasito que contém em média 75% de $ZrSiO_4$ e 25% de ZrO_2 ^{28, 36, 39}.

Os depósitos minerais de zircônio encontram-se distribuídos em quase todos os continentes, destacando-se, como pode ser observado na tabela I, as reservas localizadas na Austrália e África do Sul, as quais, somadas, representam mais de 50% das reservas mundiais ¹.

As reservas brasileiras participavam com 2,8% do total mundial até 1980, incluindo a zirconita associada ao rutilo, ilmenita e monazita localizada nos estados da Paraíba, Rio de Janeiro e Espírito Santo, e caldasito do planalto

TABELA I - RESERVAS MUNDIAIS DE ZIRCÔNIO E PRODUÇÃO MUNDIAL DE
CONCENTRADOS DE ZIRCÔNIO
(mil toneladas de zircônio contido)

PAÍS	RESERVAS	(%)	PRODUÇÃO	(%)
Austrália	13.514	29,2	231	64,0
África do Sul	10.975	23,7	63	17,5
Estados Unidos	7.256	15,7	ND	-
União Soviética	4.535	9,8	41	11,3
Índia	2.721	5,9	6	1,7
Brasil	1.950	4,2	6	1,7
China	907	2,0	7	1,9
Outros	4.399	9,5	7	1,9
Total	462.257	100,0	361	100,0

Fonte: Mineral Facts and Problems - 1985 ¹

ND - não disponível

de Poços de Caldas em Minas Gerais. No entanto, recentemente, houve um acréscimo significativo nesse valor com a descoberta da zirconita associada à cassiterita no Amazonas. Segundo os dados publicados no Anuário Mineral Brasileiro de 1985, o acréscimo real de zirconita foi de 158%. Considerando esta descoberta, as reservas brasileiras de minério de zircônio passaram a ser da ordem de 2×10^6 t (incluindo reservas medidas e indicadas), correspondendo atualmente a 4,2% das reservas mundiais ^{1, 19, 20, 43}.

A produção mundial de concentrados de zircônio também está apresentada na tabela I. Os maiores produtores são Austrália e África do Sul, os quais representam 82% do total mundial. A produção brasileira representou 0,7% da produção mundial em 1980, aumentando para 1,8% em 1984 ^{1, 43}.

O zircônio é empregado em vários setores industriais, sendo que aproximadamente 95% é consumido na forma de minérios e usado para aplicações não nucleares ¹.

Em 1980, o consumo mundial de zirconita foi estimado em 640.000 t, dos quais 62% foram destinados aos setores de fundição e refratários, 22% à cerâmica, 6% à manufatura de zircônia e 10% à indústria química, metalúrgica e outros usos. Os países que mais se destacaram como maiores consumidores de zircônio foram o Japão e Estados Unidos, seguidos pela Alemanha, Inglaterra, França e Itália ^{15, 69}.

No Brasil, o consumo de zircônio é predominante na forma dos minérios zirconita e badeleíta. Os principais setores consumidores são os de fundição, refratários e cerâmica, os quais representam quase que 90% do consumo total. Os demais setores que consomem zircônio são os de química, solda, tinta, ótica e eletro-eletrônica ⁵⁴.

II.3. APLICAÇÕES DA ZIRCÔNIA

A zircônia apresenta grande interesse comercial, principalmente para utilização na fabricação de refratários, moldes de fundição, opacificantes, vidros e abrasivos, esmaltes e pigmentos de tintas. Recentemente, verificou-se que a zircônia também apresenta um bom potencial para utilização como cerâmica mecânica e eletro-eletrônica, sendo prevista para a próxima década a industrialização desses componentes. A seguir, são apresentados alguns aspectos relevantes, relacionando propriedades e aplicações do óxido de zircônio (*zircônia*), tanto no segmento da cerâmica avançada (*cerâmica mecânica e eletro-eletrônica*) como no campo da cerâmica convencional ^{28, 67}.

II.3.1. CERÂMICA MECÂNICA

A zircônia tem sido usada como material cerâmico de alto desempenho mecânico para aplicações estruturais, principalmente em altas temperaturas. Entretanto, a utilização da zircônia, com alto grau de pureza, em temperaturas elevadas, é restrita devido às mudanças de volume que ocorrem durante o resfriamento e que podem provocar trincas e falhas nas peças cerâmicas. Esse fato está ligado ao polimorfismo da zircônia, ou seja, a estrutura monoclínica, que é a fase estável à temperatura ambiente, transforma-se na estrutura tetragonal à aproximadamente 1100°C e na cúbica à 2300°C, a qual se mantém até o ponto de fusão ^{19, 28, 58, 72}.

Os inconvenientes provocados pelas mudanças de fases, como por exemplo variações de volume, podem ser eliminados com a adição de certos aditivos (Y_2O_3 , CaO ou MgO). Esses aditivos, quando adicionados em determinadas concentrações, podem, à temperatura ambiente, estabilizar a fase cúbica (*zircônia totalmente estabilizada*), a fase tetragonal (*zircônia tetragonal policristalina ou TZP*) ou a mistura das

fases cúbica e tetragonal (zircônia parcialmente estabilizada ou PSZ) ^{14, 56, 72}.

Peças cerâmicas de zircônia parcialmente estabilizada (PSZ) e zircônia tetragonal policristalina (TZP), quando solicitadas por cargas mecânicas, podem absorver a energia de deformação promovendo a transformação da fase tetragonal para monoclínica, evitando que ocorra fratura da peça. Partículas de zircônia parcialmente estabilizada, quando incorporadas a uma matriz de alumina ou de outros materiais cerâmicos, comportam-se de forma similar contribuindo para o aumento da tenacidade, da resistência mecânica e da resistência ao desgaste ^{14, 72}.

O aspecto fundamental que deve ser considerado nas cerâmicas à base de zircônia, citadas acima, é a capacidade de desenvolver um tipo de microestrutura que possibilita a obtenção de materiais com valores de resistência mecânica (σ_f) e tenacidade (K_{IC}) muito superiores aos usuais observados para um material cerâmico. De uma maneira geral, essas duas propriedades aliadas à elevada estabilidade dimensional e química e boa resistência ao desgaste, fazem da zircônia um material adequado para as seguintes aplicações ¹⁴:

- a) matriz de extrusão, de trefilação de fios, e de formação de latas;
- b) meio de moagem e revestimento de moinhos;
- c) ferramentas de corte, tesouras, facas e guilhotinas;
- d) ferramentas e gabaritos de precisão;
- e) componentes de máquinas e motores.

Uma das aplicações da zircônia de maior impacto tecnológico tem sido na indústria automobilística. O recente desenvolvimento de motores adiabáticos tem exigido a substituição dos componentes metálicos por materiais cerâmicos como alternativa para melhorar o desempenho em altas temperaturas, proporcionando uma maior eficiência e menor consumo de combustível, além de diminuir o índice de poluição ambiental.

Parte desses componentes já estão sendo fabricados em cerâmica, em especial com a zircônia PSZ⁷².

II.3.2. CERÂMICA ELETRO-ELETRÔNICA

As propriedades elétricas da zircônia proporcionam uma série de aplicações na indústria eletro-eletrônica.

A condutividade elétrica da zircônia (σ_t) é dada pela soma da condutividade iônica (σ_i) e da condutividade eletrônica (σ_e), ou seja, $\sigma_t = \sigma_i + \sigma_e$. A adição de certos óxidos na zircônia pode modificar a contribuição relativa de cada uma das parcelas na condutividade total⁷².

A adição crescente de cálcia, magnésia ou ítria acentua a condutividade iônica, diminuindo a condutividade eletrônica, até que numa dada concentração, que depende do aditivo (-15 mol% de CaO ou 8 mol% de Y_2O_3), a zircônia torna-se um condutor iônico puro. Esse aspecto faz da zircônia um excelente material para aplicação como sensor de gás, servindo para monitoração de misturas de gases em câmaras de combustão, determinação do teor de oxigênio dissolvido em banhos metalúrgicos nas fundições de aço, ou controle da atmosfera de fornos de tratamento térmico⁷².

Da mesma forma que o uso de certos aditivos, como cálcia, magnésia ou ítria, permite a obtenção de uma zircônia condutora iônica pura ($\sigma_t = \sigma_i$), é possível também, obter uma zircônia eletrônica pura ($\sigma_t = \sigma_e$), utilizando outros aditivos como óxido de cério e óxido de tântalo. Este tipo de zircônia tem sido testada com muito sucesso como eletrodo dos geradores do tipo magneto hidrodinâmico (MHD), aumentando significativamente a eficiência (de 40 para 60%) no processo convencional de geração de energia termoelétrica⁷².

A tabela II descreve as aplicações que fazem uso das propriedades elétricas da zircônia, sendo este o material base contendo alguns aditivos.

TABELA II - PROPRIEDADES ELÉTRICAS DE CERÂMICAS À BASE DE ZIRCÔNIA E APLICAÇÕES^{1,2}

TIPO DE MATERIAL	PROPRIEDADE ELÉTRICA	DISPOSITIVO	UTILIZAÇÃO
ZrO ₂ - 4% em peso de CaO + impurezas (~2%)	$\sigma_t = \sigma_e + \sigma_i$ σ_t alto	- elemento de resistência	- fornos (1200 - 2500°C) em atmosfera oxidante
ZrO ₂ - 4% em peso de CaO + impurezas (~2%)	σ_t alto	- catodo	- maçaricos de plasma em ar
ZrO ₂ - x% CeO ₂ - y% Ta ₂ O ₅	$\sigma_t \sim \sigma_e$	- eletrodo	- canal de MHD
ZrO ₂ - 15 mol% CaO ou 8 mol% Y ₂ O ₃	$\sigma_t \sim \sigma_i$	- eletrólito sólido	<ul style="list-style-type: none"> • monitor da mistura de gás na câmara de combustão interna • controle de O₂ na fabricação de aços • produção de H₂ a partir da eletrólise da água (1000°C)
ZrO ₂ - x% CaO - y% Y ₂ O ₃	$\sigma_t = \sigma_e + \sigma_i$ $\sigma_e = \sigma_i$	- membrana se- mipermeável de oxigênio	- produção de H ₂ a partir da termólise da água

Existem outros materiais cerâmicos, de importância não só tecnológica, mas também porque representam uma grande parte do mercado da cerâmica eletrônica, onde a zircônia é um aditivo indispensável. É o caso das cerâmicas piezoelétricas, capacitores cerâmicos e certos isoladores para linhas de alta voltagem²¹.

11.3.3. CERÂMICA CONVENCIONAL

(Corantes, pigmentos, refratários, vidros, esmaltes e abrasivos)

A fabricação de corantes cerâmicos representa, ainda hoje, a atividade de maior consumo industrial de zircônia no Brasil. Esses corantes são usados em azulejos, ladrilhos, telhas e artigos sanitários, onde a resistência a altas temperaturas e ataque a vidros fundidos é essencial²⁰.

A zircônia estabilizada tem sido usada como material refratário devido ao seu alto ponto de fusão (2700°C), integridade estrutural e estabilidade química. Recentemente, fibras refratárias de zircônia têm sido fabricadas, encontrando aplicações como isolamento térmico em baterias aeroespaciais, filtros de gases quentes e diafragma para eletrólise^{20, 22}.

A indústria de vidro tem usado a zircônia não só como refratário, como também na formulação de alguns tipos de vidros, como vidros ópticos, lentes fotocromáticas e fibras de vidro. Tem sido observado que a durabilidade e estabilidade química, principalmente em ambientes alcalinos, são superiores quando a zircônia é incorporada ao vidro. Outra aplicação da zircônia neste setor é como abrasivo para polimento de vidros, em substituição ao óxido de cério, devido a sua alta resistência^{20, 22}.

O processo de fabricação de esmalte cerâmico utiliza a zircônia como opacificante. Esses esmaltes, que apresentam uma boa resistência a alcalis, são aplicados na super

fície de metais para formação de camada protetora ⁷².

II.3.4. OUTRAS APLICAÇÕES

A quantidade de zircônia empregada como catalisador, embora pequena comparada a da alumina, tem crescido rapidamente, principalmente para os sistemas que operam em altas temperaturas. Uma reação em que o catalisador de zircônia tem sido usado com sucesso é a decomposição de óxido nítrico (NO_2) em oxigênio e nitrogênio ^{26, 72}.

Uma nova aplicação da zircônia é a produção de pedras preciosas sintéticas. A zircônia cúbica, na forma de monocristal, é visualmente idêntica ao diamante, devido à grande semelhança nas propriedades ópticas desses dois materiais. O sucesso dessa recente aplicação também é justificado pelo menor custo das gemas artificiais comparado ao do diamante. Cristais coloridos têm sido obtidos, adicionando-se pequenas quantidades de outros elementos como cério, ferro, cobre, etc. ^{28, 72}.

II.4. ASPECTOS DA QUÍMICA DO ZIRCÔNIO

O zircônio é um elemento do subgrupo IV B da tabela periódica de número atômico 40. O estado de oxidação mais estável é o +4, embora seja citada na literatura a existência de compostos bivalentes e trivalentes no estado sólido ³⁷.

O zircônio não manifesta nenhuma preferência estereoquímica e, por apresentar uma alta razão carga/raio iônico, exibe um número de coordenação elevado (6, 7 ou 8), assim como uma grande variedade de poliedros de coordenação. Como consequência da elevada razão entre carga e o raio iônico

co, a química das soluções aquosas de zircônio é caracterizada pela hidrólise e pela formação de espécies polimerizadas²⁶. O aquecimento da solução, o tempo de armazenamento (*envelhecimento*), bem como o aumento da acidez e da concentração de zircônio contribuem consideravelmente para a ocorrência dessas reações²⁷.

Pesquisas recentes sobre os compostos de zircônio indicam que o processo de polimerização pode estar relacionado com a formação dos chamados "*olated compounds*" (*complexos nos quais os átomos de metais estão ligados a grupos OH através de pontes*). O processo de formação desses complexos, a partir de compostos contendo grupos hidroxilas, é chamado "*olação*" e a conversão para grupos de oxigênio com a perda de um próton de todas hidroxilas é chamado "*oxolação*". A reação de olação ocorre em condições definidas de concentração de zircônio e acidez da solução, conduzindo à formação de íons poliméricos, sendo que as hidroxilas podem ser substituídas por ânions presentes na solução. De uma maneira geral, o grau de substituição é determinado pela concentração relativa dos reagentes, pelo poder de coordenação do ânion penetrante, pelo grupo a ser substituído e pelo tempo de envelhecimento da solução²⁸.

Os estudos de hidrólise e polimerização indicam a existência de monômeros $[Zr(OH)_n]^{(4-n)+}$ (onde $n=0, 1, 2, 3,$ ou 4) e de trímeros ou tetrâmeros. A tabela III apresenta algumas das possíveis formas do zircônio em solução aquosa para várias faixas de pH²⁹.

CLEARFIELD¹³ apresentou uma evidência da existência das espécies polimerizadas por estudos de difração de raios X nos haletos de zirconilo. Esse autor mostrou que a fase estável, que cristaliza a partir desses compostos em meio aquoso, tem a composição $ZrOX_2 \cdot 8 H_2O$, onde $X = Cl, Br, I$, e que o íon zirconilo é na realidade um tetrâmero de fórmula: $[Zr(OH)_4 \cdot 4 H_2O]_4^{8+}$. Como pode ser observado na figura 1, este íon complexo, apresenta quatro átomos de zircônio os quais estão localizados nos vértices de um quadrado distorci

TABELA III - FORMAS DO ZIRCÔNIO EM SOLUÇÃO^{2,3}

pH	ESPÉCIES DE ZIRCÔNIO
0	Zr^{4+} , $Zr(OH)^{3+}$ (monômeros)
0 - 1	Zr^{4+} , $Zr(OH)^{3+}$, $Zr(OH)_2^{2+}$, $Zr(OH)_3^+$, $Zr(OH)_4^0$ (monômeros)
1,0 - 1,5	$Zr(OH)^{3+}$, $Zr(OH)_4^0$ (monômeros)
1,5 - 4,0	$Zr(OH)_4^0$ (monômero) $Zr(OH)_4^{*-x}$ (polímero, pseudo-colóides)
4,0 - 12,0	$[Zr(OH)_4]_n$ (cristais verdadeiros)
>12	Zirconatos

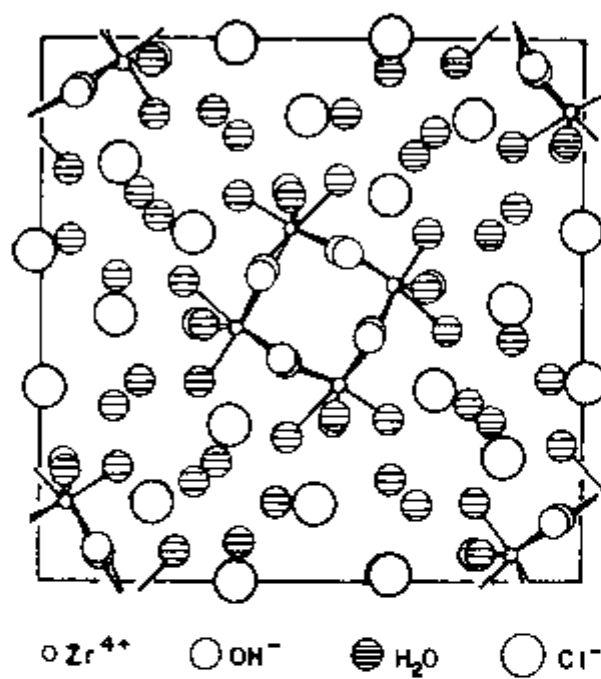
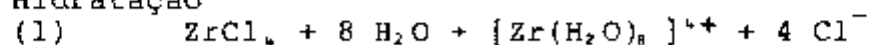


FIGURA 1 - Projeção da célula unitária de $ZrOCl_2 \cdot 8 H_2O$ ¹³

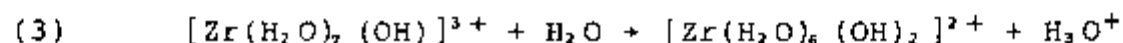
do e são ligados por pontes duplas de hidroxilas. A coordenação dos átomos de zircônio é completada por quatro moléculas de água ligadas a cada um deles. Os íons haletos estão ligados ao átomo de zircônio por forças eletrostáticas e pontes de hidrogênio. As moléculas de água remanescentes e os íons haletos constituem-se numa matriz para este complexo.

RIJTEN ²², em seu trabalho de revisão, propôs reações de formação de soluções de zircônio a partir de seus sais. Como exemplo temos as reações de hidratação, hidrólise e polimerização de um cloreto de zirconilo:

Hidratação



Hidrólise

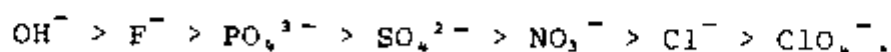


Polimerização



A neutralização dessas soluções pela adição de hidróxidos provoca um aumento no grau de polimerização, de forma que, a partir de pH 3, inicia-se a precipitação que se completa em pH 9. Assume-se nestas situações que, durante o processo de neutralização das soluções de cloreto de zirconilo, ocorre uma polimerização contínua, resultando na formação do precipitado de hidróxido de zircônio ²³.

Um outro aspecto importante da química do zircônio é que este elemento pode formar um grande número de íons complexos. De acordo com essa tendência alguns ligantes inorgânicos podem ser classificados na seguinte ordem ^{23, 24}:



II.5. COMPOSTOS DE ZIRCÔNIO

II.5.1. SULFATOS

Soluções de zircônio contendo sulfato apresentam um comportamento característico em relação às demais, pois o íon sulfato complexa fortemente o zircônio, quando comparado com íons cloretos, nitratos e percloratos⁵³.

Segundo PASCAL⁵³, essa complexidade da química dos sulfatos de zircônio é traduzida pelo grande número de compostos isolados com diferentes graus de hidratação e também pela diversidade de fórmulas propostas à mesma composição estequiométrica, bem como várias denominações a um mesmo composto.

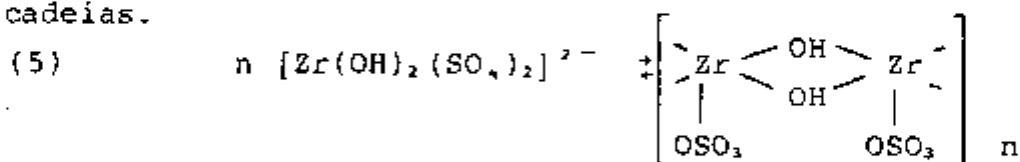
A denominação de sulfato neutro, ácido ou básico foi dada por RUER⁶² em 1904. Essa terminologia é baseada na função do componente SO_3 como ácido e ZrO_2 como base. Portanto, quando o sulfato de zircônio em questão apresentar uma relação SO_3/ZrO_2 menor que os chamados sulfatos normais ou neutros ($\text{Zr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$), teremos os compostos chamados de sulfatos básicos.

BLUMENTHAL⁶ questiona a nomenclatura proposta por RUER⁶² ao afirmar que o termo sal básico implica em um composto contendo um cátion básico e um ou mais ânions básicos como O^{2-} ou OH^- . Assim sendo, esse termo não poderia ser aplicado a alguns compostos de zircônio com baixo teor de sulfato e que não contenham cátions ou ânions básicos. A nomenclatura adotada por BLUMENTHAL⁶ consiste em considerar os sulfatos ácidos e neutros como sendo ácidos polissulfato zircônicos, representados pela fórmula $\text{H}_n\text{Zr}_m\text{O}_p(\text{SO}_4)_q \cdot r \text{H}_2\text{O}$ (onde $m=1$). Os sulfatos básicos foram descritos como sendo ácidos polissulfato polizircônicos ($m>1$). PASCAL⁵³ considerou as duas nomenclaturas para classificar esses compostos e assumiu que a fórmula global é dada por: $a \text{ZrO}_2 \cdot b \text{SO}_3 \cdot c \text{H}_2\text{O}$.

Vários tipos de sulfatos de zircônio foram discutidos na literatura. Entre os ácidos polissulfato zircônicos (*sulfato ácido e neutro*) destacam-se o ácido dissulfato zircônico trihidratado ($H_2ZrO(SO_4)_2 \cdot 3 H_2O$), ácido trissulfato zircônico monohidratado ($H_3ZrOH(SO_4)_3 \cdot H_2O$) e o pirossulfato de zirconilo ($ZrOS_2O_7$). Na categoria dos sulfatos básicos, considera-se que os compostos mais importantes são os de composição $5 ZrO_2 \cdot 3 SO_3 \cdot 13 H_2O$ e $5 ZrO_2 \cdot 2 SO_3 \cdot 14 H_2O$, devido à sua importância para obtenção da zircônia de alta pureza ^{6, 7, 53}.

A importância dos sulfatos básicos para obtenção de compostos puros de zircônio é também destacada nas monografias de CLOUGH ¹⁴ e FARNWORTH ²⁸. A figura 2 mostra alguns compostos de zircônio que são atualmente produzidos a partir desses sulfatos.

Apesar da escassez de dados quantitativos sobre os sulfatos de zircônio, CLEARFIELD ¹³ apresentou algumas considerações estruturais úteis para compreensão desse sistema. No caso dos sulfatos básicos, tais informações indicam que as hidroxilas estão presentes como pontes entre os átomos de zircônio e cada sulfato é ligado a pelo menos dois átomos de zircônio. Como exemplo, o autor citou a estrutura do sulfato básico de composição $ZrO_2 \cdot SO_3 \cdot H_2O$, obtido a partir do sulfato neutro de zircônio. Neste caso, considerou que o composto consiste de cadeias de $[Zr(OH)_2]_n^{2+}$, nas quais cada átomo de zircônio é ligado a quatro hidroxilas. Essa estrutura pode ser obtida a partir de um monômero, como mostra a reação (5). Os grupos remanescentes de sulfato foram pontes entre as cadeias.



São também conhecidos sulfatos básicos, cuja formação é resultado da hidrólise das soluções de sulfatos. Como exemplo temos a reação abaixo, em que a tendência de deslocamento para a direita é maior para altas concentrações de

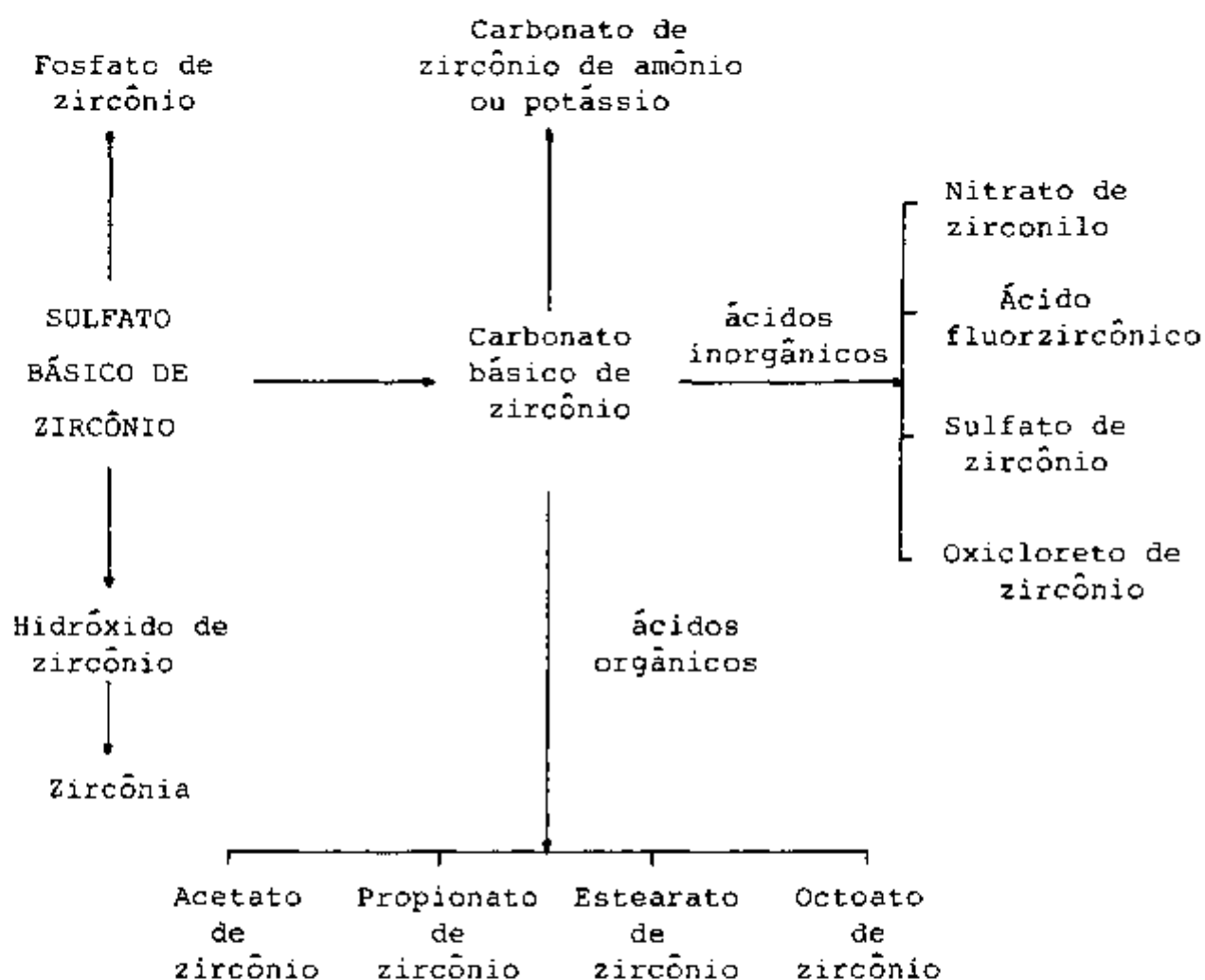
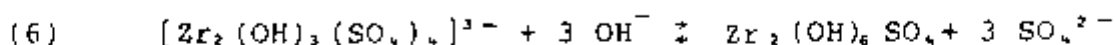


FIGURA 2 - Compostos químicos de zircônio obtidos a partir do sulfato básico de zircônio¹⁸

íons hidroxilas ¹¹.



Um estudo sobre a decomposição de sulfato básico de zircônio foi realizado por CHUKHLANTSEV e GALVIN ⁹. Utilizando-se as técnicas de análise térmica diferencial, difração de raios X e análise química, os autores verificaram que, quando esse composto é aquecido em temperaturas de até 600°C, ocorre apenas uma desidratação, acompanhada pela formação de um produto anidro e amorfo. A partir de 600°C este se decompõe com a liberação de SO₃ e formação de ZrO₂ cristalino.

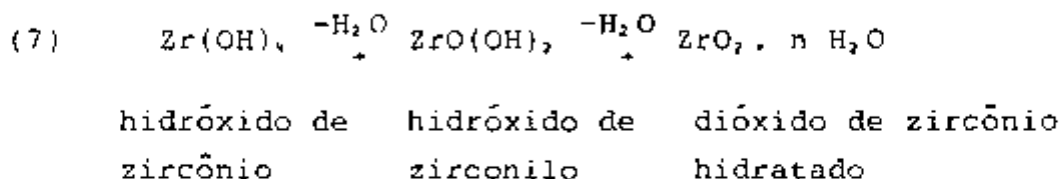
II.5.2. HIDRÓXIDOS

De uma maneira geral, existem dois caminhos clássicos para a obtenção de precipitados de hidróxidos de zircônio: adição de hidróxidos solúveis a soluções de sais de zircônio (*reação homogênea*) e reação de hidróxidos solúveis com sais sólidos de zircônio (*reação heterogênea*) ⁶¹.

A adição de soluções alcalinas à soluções aquosas de sais de zircônio produz um precipitado branco gelatinoso que, quando seco ao ar, exhibe todas as características do dióxido de zircônio amorfo, ou seja, pequena solubilidade em ácidos e quase que completa ausência de grupos OH ⁷¹. Com base neste fato, alguns pesquisadores têm denominado este composto como "*zircônia hidrosa*" ou "*óxido de zircônio hidroso*", onde o adjetivo hidroso(a) indica que a água está ligada em proporções não estequiométricas ^{6, 62}.

ZAITSEV e BOCHKAREV ⁷³ estudaram a natureza dos hidróxidos de zircônio utilizando o método de TANANAEV ⁷¹ para determinar a presença de grupos hidroxilas nos compostos de zircônio. O método baseia-se no fato de que íons fluoreto, que apresentam grande afinidade pelo zircônio, substituem as hidroxilas, as quais podem ser tituladas diretamente com áci

do. Esses experimentos mostraram que ocorre a seguinte sequência durante o envelhecimento do hidróxido de zircônio²³:



Como pode ser observado na reação acima, o hidróxido de zircônio logo após a precipitação contém quatro grupos hidroxilas para cada átomo de zircônio. Esse precipitado pode existir sem envelhecimento, por algumas horas, como uma suspensão aquosa ou uma massa amorfa gelatinosa, dependendo da temperatura e do meio. O hidróxido armazenado em água por algumas horas ou dias ou aquecidos até ebulição, envelhece e é convertido a hidróxido de zirconilo, o qual contém dois grupos hidroxilas para cada átomo de zircônio. O dióxido de zircônio hidratado é obtido após secagem do hidróxido de zircônio e não contém grupos hidroxilas^{23, 24}.

ZAITSEV²⁵ propôs algumas estruturas prováveis dos hidróxidos de zircônio com base nos resultados de titulação dos hidróxidos e no conhecimento, já existente, das estruturas de alguns compostos de zircônio como cloreto de zirconilo e oxalato. Na figura 3 são apresentadas as três estruturas sugeridas pelo autor. Na forma α , os átomos de zircônio são ligados por pontes duplas de hidroxilas; na β , são ligados alternadamente por pontes duplas de hidroxilas e pontes de oxigênio e na γ , são ligados apenas por pontes de oxigênio. Essas estruturas provavelmente ocorrem devido às reações de olação e oxolação citadas anteriormente, possibilitando a conversão de uma ponte dupla de hidroxila em ponte de oxigênio.

Os hidróxidos α e γ correspondem aos compostos de fórmulas Zr(OH)_4 e ZrO(OH)_2 mencionados na equação 7. A forma β pode ser obtida a partir de soluções de cloreto ou nitrato de zirconilo em metanol, quando se utiliza concentrações de zircônio extremamente altas²⁵.

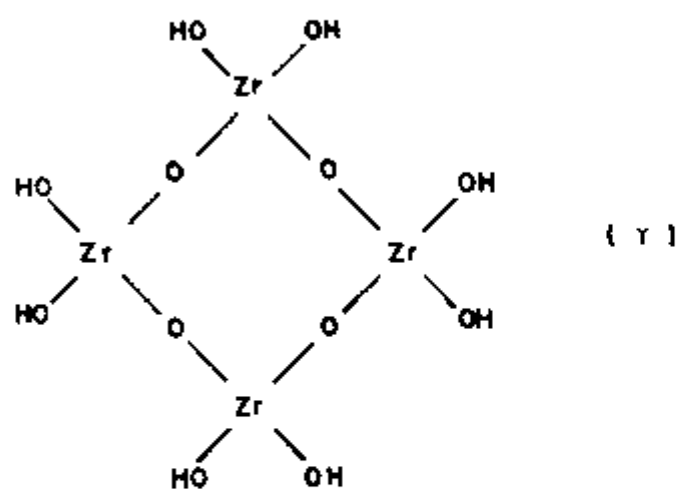
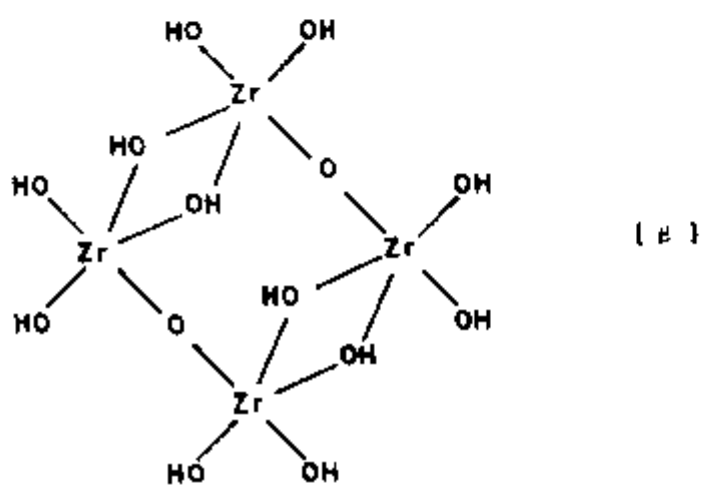
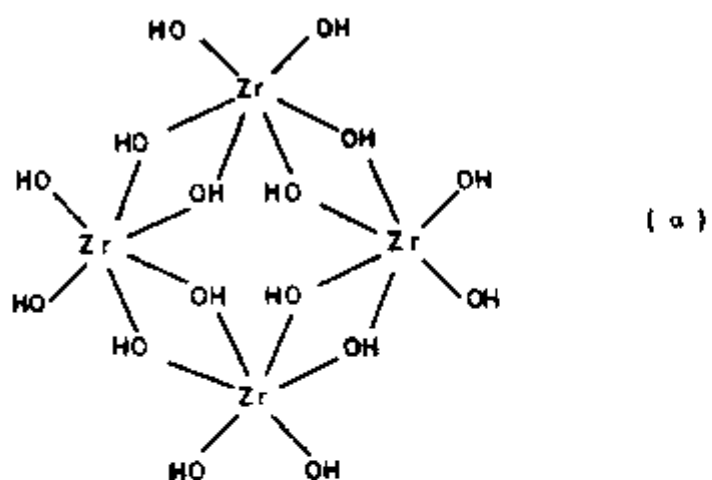


FIGURA 3 - Estruturas prováveis dos hidróxidos de zircônio⁷⁷

A velocidade de dissolução em ácidos concentrados é diferente para os hidróxidos α , β e γ , sendo decrescente do hidróxido α para γ . Esse fato provavelmente é devido à existência das pontes de oxigênio nos precipitados envelhecidos".

RIJTEN⁶⁸ estudou o mecanismo de hidrólise e a textura do gel obtido por precipitação na faixa de pH entre 4 e 8. Verificou que, em pH igual a 4, é obtido um gel com baixa área superficial comparado com o preparado em pH igual a 8. Observou ainda que o gel preparado em pH igual a 4 sofre uma polimerização contínua durante o envelhecimento modificando o tamanho original da partícula. O mesmo não ocorreu para maiores valores de pH, pois a polimerização termina em pH igual a 7.

A influência do pH da solução inicial no processo de envelhecimento do hidróxido de zircônio também foi estudada por SHEINFAIN e colaboradores⁶⁹. Observaram que, na faixa de pH de 4 a 8, o volume de poros e a área de superfície específica das amostras diminuíram com o tempo de envelhecimento. Para o valor de pH igual a 9, notaram que esta influência era muito menor, o que sugeria um retardamento no processo de envelhecimento, devido provavelmente a uma preservação dos grupos hidroxilas existentes na estrutura ou à substituição de um hidrogênio da hidroxila por um cátion. A permanência prolongada do hidróxido de zircônio em um líquido de pH 10 conduziu a um aumento na área de superfície específica, fato este explicado pelo rompimento das hidroxilas que influenciam no processo de polimerização. Esses autores observaram também que a temperatura e o tipo de solução de lavagem afetavam as características dos precipitados.

Diferenciando-se dos hidróxidos de zircônio obtidos a partir de soluções aquosas, os compostos preparados por reações heterogêneas apresentam baixo teor de água, boa filtrabilidade e partículas de contornos definidos. Além desses aspectos, não são observadas mudanças na superfície das partículas, mesmo por um longo período de tempo em solução

ou sob exposição ao ar. Após secagem, apesar do pó obtido ser finamente disperso e com aspecto cristalino, os hidróxidos heterogêneos também são amorfos à difração de raios X ^{61, 79}.

De acordo com estudos realizados por ZAITSEV e colaboradores ⁷⁹, os hidróxidos obtidos a partir do sulfato básico e do tetracloreto de zircônio correspondem à forma γ representada na figura 3. Partindo-se de outros sais de zircônio, como por exemplo o bissulfato de zircônio, os autores notaram também a presença de uma certa quantidade de dióxido de zircônio amorfo no hidróxido. Portanto, nesses casos, o processo de envelhecimento pode ocorrer durante a formação do hidróxido.

O mecanismo mais provável de formação dos hidróxidos heterogêneos é pela conversão das moléculas de água coordenada em grupos hidroxilas pela remoção de um próton sob a ação de uma solução alcalina. Os íons, que são ligados eletrostaticamente ao zircônio, não são retidos pelo hidróxido de zircônio e passam para a solução. As diferenças nas forças de ligação com o zircônio e o tipo de água de coordenação dos sais de partida são fatores que podem alterar a velocidade dessa reação ⁶³.

11.5.3. ÓXIDOS

Cinco tipos de óxidos de zircônio são citados na literatura: ZrO , Zr_2O_3 , ZrO_2 , Zr_2O_5 e ZrO_3 . Destes, somente o dióxido de zircônio (ZrO_2), também denominado zircônia, se encontra sob forma estável ^{11, 46}.

O polimorfismo é um dos aspectos mais importantes da zircônia. À temperatura e pressão ambiente, a estrutura estável é a monoclínica, que sofre uma transformação em torno de 1100°C, adquirindo uma estrutura tetragonal. À aproximadamente 2300°C, a forma tetragonal se transforma na cúbica tipo fluorita, a qual é estável até o ponto de fusão (~2700°C) ^{16, 72}.

Na literatura considera-se as fases tetragonal e monoclínica como sendo a fase cúbica distorcida, devido principalmente, à proximidade entre os valores dos parâmetros de rede. É normalmente aceito que a fase cúbica tipo fluorita não é estável em baixas temperaturas em consequência do pequeno raio iônico do zircônio. Assim sendo, as fases tetragonal e monoclínica ocorrem no sentido de acomodar as tensões resultantes durante o resfriamento da fase cúbica. O maior valor de densidade da estrutura tetragonal ($\sim 6,10 \text{ g/cm}^3$), comparado ao da forma monoclínica ($\sim 5,68 \text{ g/cm}^3$), é explicado como sendo consequência do caráter iônico mais acentuado na estrutura tetragonal, permitindo desta forma um arranjo mais compacto ²⁹.

Apesar da estrutura monoclínica ser a fase estável à temperatura ambiente, muitos pesquisadores observaram que a calcinação de certos compostos de zircônio (nitratos, sulfatos, hidróxidos, etc.) em temperaturas relativamente baixas (da ordem de 400 a 500°C) produz uma zircônia com estrutura tetragonal, a qual é geralmente considerada uma forma metaestável do dióxido de zircônio ^{29, 38, 63, 65}.

As mudanças que ocorrem durante o aquecimento do hidróxido de zircônio têm sido estudadas, utilizando-se as técnicas de termogravimetria, análise termodiferencial e difração de raios X. Foi verificado que a temperatura de transformação e a magnitude dos efeitos endotérmicos e exotérmicos diferem para os hidróxidos obtidos a partir de diferentes compostos de zircônio. Apesar disso, pode-se considerar que, de uma maneira geral, as amostras de hidróxidos de zircônio de várias procedências exibem um pico endotérmico largo começando em temperaturas entre 75 e 100°C e estendendo-se até 230 a 325°C, o qual está associado principalmente com a remoção da água. Um pico exotérmico estreito ocorre normalmente à 470°C, sendo atribuído à cristalização do óxido de zircônio amorfo para a fase tetragonal ou monoclínica ^{29, 38, 63, 65}.

CLARK e REYNOLDS ¹⁰ observaram que a estrutura

cristalina da forma metaestável coincide com a forma tetragonal de alta temperatura e a única diferença observável é que os parâmetros cristalinos da forma metaestável são um pouco inferiores ao da forma tetragonal de alta temperatura. Notaram também que a estrutura metaestável se transforma gradativamente em monoclínica com o aumento da temperatura de calcinação, de forma irreversível.

O mecanismo de formação das formas metaestáveis do dióxido de zircônio ainda é um assunto de muita controvérsia, embora a literatura apresente vários aspectos que podem justificar a existência dessas estruturas ^{5, 12, 17, 32, 42, 47, 51, 74}.

GARVIE ³² estudou a estabilização da fase tetragonal metaestável de pós de zircônia preparados por calcinação de sais e hidróxidos de zircônio. Observou que a zircônia tetragonal metaestável é um pó altamente ativo, caracterizado pela presença de cristalitos pequenos com alta superfície específica e excesso de energia. Quando esses pós são aquecidos em temperaturas superiores a 800°C, o tamanho do cristalito aumenta, diminuindo a superfície e o excesso de energia, ocorrendo simultaneamente uma transformação de fase para a estrutura monoclínica. Baseando-se nesses fatos GARVIE ³² considerou que, para a estabilização da fase tetragonal, em baixas temperaturas, a seguinte equação deve ser satisfeita:

$$(8) \quad (G_t - G_m) + S_t \gamma_t - S_m \gamma_m \leq 0$$

onde:

G - energia livre molar num cristal único.

γ = energia superficial

S = superfície específica

Índices: m = monoclínico

t = tetragonal

Os dados experimentais obtidos por GARVIE ³², quando utilizados nesta equação, indicaram a existência de um tamanho crítico do cristalito (~300 Å), acima do qual os cristais, originalmente com estrutura tetragonal metaestável, adquirem estrutura monoclínica.

BAILEY e colaboradores ⁵ confirmaram a hipótese de GARVIE ³², ao verificar que ocorre na zircônia uma transformação da fase monoclinica para tetragonal com o aumento do tempo de moagem, ou seja, devido à diminuição do tamanho da partícula.

CYPRÈS e outros ¹⁷ estudaram a formação da zircônia tetragonal metaestável pela decomposição térmica do hidróxido e do sulfato de zircônio. Concluíram que a estrutura tetragonal metaestável só existe à temperatura ambiente, quando estão presentes ânions de hidroxilas no reticulado cristalino. Esta conclusão foi contestada por GARVIE ³², o qual observou que as amostras de CYPRÈS ¹⁷, ao serem desagregadas em álcool isobutílico, poderiam absorver hidroxilas na superfície das partículas.

Alguns pesquisadores atribuíram a metaestabilidade da zircônia tetragonal à similaridade estrutural entre a fase amorfa e a fase tetragonal. LIVAGE e colaboradores ⁴², após um estudo de difração de raios X e de neutrons a partir da zircônia amorfa, observaram que as distâncias interatômicas Zr - Zr e Zr - O são semelhantes às da estrutura tetragonal. TANI e colaboradores ³⁴, trabalhando com pó de dióxido de zircônio em condições hidrotérmicas, propuseram o mecanismo de formação da estrutura tetragonal no núcleo da zircônia amorfa.

Em publicações recentes têm sido mostrado que os hidróxidos de zircônio, obtidos em diferentes condições, também podem ser responsáveis pela variedade de formas nas quais o dióxido de zircônio se cristaliza ^{16, 18, 58, 70}.

CRUCEAN e RAND ¹⁶ realizaram um estudo detalhado sobre a influência do pH de precipitação do hidróxido de zircônio nas características do pó calcinado. Observaram que a área superficial, o volume e o tamanho médio do poro aumentam com o pH de precipitação, para uma mesma temperatura de calcinação. A estrutura cristalina também foi modificada em função desse parâmetro, e, para temperaturas na faixa de 390 a 420°C, foram obtidas a fase monoclinica em pH igual a 10,

a fase tetragonal metaestável em pH igual a 4 e a mistura das duas fases em pH 6 e 8. Nesses casos não foi notado uma diferença sensível nos valores de tamanho médio de cristalito quando as duas fases coexistem. Isso contraria os trabalhos de GARVIE³² que sugerem a existência da fase tetragonal em função do menor tamanho de cristalito. Um estudo semelhante foi realizado por SRINIVASAN e colaboradores⁷⁰, os quais também notaram que a estrutura cristalina do óxido obtido, após calcinação em baixas temperaturas (400 à 600°C), é função do pH de precipitação do hidróxido de zircônio.

A calcinação de hidróxidos de zircônio heterogêneos foi estudada por SAKHAROV e colaboradores⁶³. Foi observado que a distribuição de tamanho de partícula dos hidróxidos heterogêneos é mantida após calcinação, diferenciando-se desta forma dos óxidos obtidos a partir de hidróxidos homogêneos. Esta característica foi justificada pelos autores, como consequência da presença de ânions residuais no hidróxido homogêneo, que são difíceis de serem removidos devido a seu aspecto gelatinoso, provocando um aumento nas dimensões das partículas.

II.6. OBTENÇÃO DE ZIRCÔNIA GRAU CERÂMICO A PARTIR DE MINÉRIOS DE ZIRCÔNIO

Um pó cerâmico deve apresentar características físicas e químicas que sejam adequadas para obtenção de um produto sinterizado de alta densidade e microestrutura homogênea, facilitando a fabricação de peças com propriedades desejadas^{14, 76}.

Vários estudos têm indicado que o grau de pureza da zircônia, assim como o tamanho de partícula e do aglomerado são fatores que influenciam fortemente a sinterização, a microestrutura e, conseqüentemente, as propriedades finais

do produto. Como essas características são definidas por um grande número de variáveis de processo, a escolha da rota para obtenção de pós de zircônia a partir de seus minérios deve levar em consideração as propriedades do produto final ^{16, 20, 75}.

De uma maneira geral, devem ser consideradas, inicialmente, quatro etapas para obtenção de zircônia: decomposição do minério, que pode ser realizada por meios térmicos ou químicos; tratamento dos produtos da decomposição, por processos físicos ou químicos; purificação dos compostos obtidos e, finalmente, obtenção da zircônia propriamente dita. No caso da zirconita, é necessária uma etapa de remoção da sílica, que é um dos maiores constituintes desse minério. Esta etapa não é realizada quando se utiliza a badeleíta, a qual contém apenas impurezas de ferro e titânio; mas, apesar dessa vantagem, seu alto custo e pequena disponibilidade restringem sua utilização como matéria-prima para produção de compostos químicos de zircônio, sendo utilizada principalmente como óxido de zircônio na sua forma natural ^{14, 20, 72}.

II.6.1. ABERTURA DE MINÉRIOS DE ZIRCÔNIO E TRATAMENTO DOS PRODUTOS DE DECOMPOSIÇÃO

II.6.1.1. DECOMPOSIÇÃO TÉRMICA ^{20, 72, 60}

A zirconita pode ser completamente dissociada por aquecimento em temperaturas da ordem de 1800°C, seguido por um resfriamento rápido.

A literatura descreve alguns processos que utilizam fornos convencionais. Entretanto, apenas quando a dissociação por plasma foi desenvolvida, é que a decomposição térmica tornou-se economicamente viável. Neste processo, a zirconita é injetada na região do plasma, que promove a fusão e a dissociação da mesma em zircônia e sílica. Na câmara de refrigeração a zircônia solidifica-se primeiro na forma dendrí

tica, ocorrendo posteriormente a solidificação da sílica como uma ligação vítrea no espaço interdendrítico da zircônia. Uma lixiviação da massa resultante, em condições controladas, resulta na obtenção da zircônia isenta de sílica.

A zircônia obtida pelo processo plasma apresenta cristallitos muito pequenos ($<0,1\mu\text{m}$) e com a mesma orientação cristalográfica no mesmo aglomerado, cujo tamanho médio está na faixa de 2 a 20 μm . Estas características também são decorrentes da alta velocidade de resfriamento do material fundido.

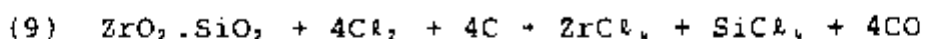
Mais recentemente, foi desenvolvido um processo onde a zirconita é aquecida na faixa de 2100 a 2300°C, temperatura esta em que a sílica torna-se líquida e a zircônia permanece como um sólido. Temos então a zircônia como um agrupamento de cristallitos compactados ao invés de dendritas. Essa modificação da forma física permite uma lixiviação mais rápida.

II.6.1.2. **DECOMPOSIÇÃO QUÍMICA** ^{26, 27, 28}

Os principais processos de abertura química dos minérios de zircônio são: redução carbotérmica, cloração e fusão com hidróxido e carbonato de sódio, óxido de cálcio e fluorossilicato de potássio.

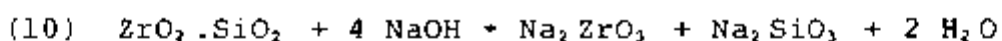
A redução carbotérmica consiste no aquecimento da mistura zirconita e carbono em temperaturas superiores a 2000°C. Nestas condições, o carbono reduz a sílica formando o monóxido de silício que é volatilizado, recuperado e reoxidado na zona fria do forno. O zircônio fica na forma de cianonitreto de zircônio, que pode ser clorado para obtenção de tetracloreto de zircônio ou calcinado para produzir zircônia de baixa pureza.

A mistura zirconita com carbono pode ser clorada diretamente conforme mostra a equação 9:



A reação pode ser realizada em um forno de leito fixo ou fluidizado, em temperaturas na faixa de 800 a 1200°C. O tetracloreto de zircônio formado é recolhido em um condensador mantido entre 150 e 180°C, enquanto que o tetracloreto de silício é recolhido posteriormente em outro condensador. O tetracloreto de zircônio, geralmente contaminado por ferro, titânio, silício e alumínio, pode ser convertido em oxocloreto de zircônio por dissolução com água, para posterior purificação e obtenção de zircônia propriamente dita.

A abertura da zirconita e badeleíta por fusão alcalina é o processo mais utilizado quando se visa a obtenção de compostos químicos de zircônio. Em temperaturas superiores a 600°C ocorre a reação entre hidróxido de sódio e a zirconita formando zirconatos e silicatos de sódio. Um controle cuidadoso da relação zirconita/hidróxido de sódio, assim como dos demais parâmetros da reação, podem promover uma conversão completa, de acordo com a reação 10:



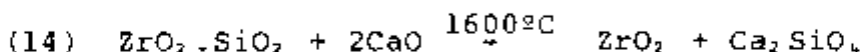
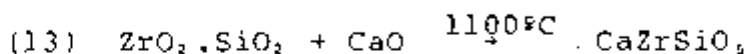
Quando se utiliza o carbonato de sódio, a reação com a zirconita ocorre em uma temperatura na faixa de 1000°C. De acordo com a relação molar zirconita/carbonato de sódio, algumas das reações que podem ocorrer são:



Nesses processos, a sílica pode ser separada dos produtos de decomposição, por lavagens com água ou por tratamentos com ácidos.

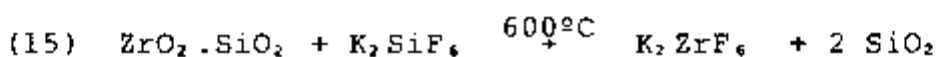
O óxido de cálcio ou dolomita reage com a zirconita, produzindo silicatos cálcicos de zircônio, zirconatos

e silicatos de cálcio ou misturas de óxido de zircônio e silicato de cálcio ou magnésio:



Industrialmente, utiliza-se a temperatura de 1600°C para esta reação, o que permite a obtenção de zircônia logo após a lixiviação dos produtos com ácido clorídrico. A qualidade da zircônia irá depender do controle da reação de decomposição, sendo a sílica a principal impureza.

A zirconita também pode ser decomposta pela reação com fluorossilicatos para formar fluorzirconatos e sílica:



O produto de decomposição é lixiviado com água quente para separação do fluorzirconato de potássio da sílica, sendo que, após resfriamento, o fluorzirconato cristaliza-se novamente.

II.6.2. PURIFICAÇÃO DE COMPOSTOS DE ZIRCÔNIO

A remoção de impurezas presentes no zircônio pode ser realizada por diversos métodos tais como: cristalização, precipitação, destilação ou sublimação. Entretanto, quando o objetivo é a obtenção de zircônia, a literatura têm mostrado que o processo de purificação por precipitação é o mais vantajoso, pois permite a obtenção de um produto sólido com propriedades físicas e químicas controladas^{28, 29, 30}.

Dentre os métodos de purificação por precipitação, industrialmente conhecidos, destaca-se o processo de precipitação do sulfato básico de zircônio a partir de solu

ções ácidas, o qual, além de permitir a obtenção de um produto de alta pureza, é economicamente viável^{28, 29, 33}. De acordo com ZELIKMAN³⁴, este processo pode ser utilizado tanto para soluções sulfúricas como para soluções clorídricas, embora seja muito mais simples isolar o sulfato básico no segundo caso, pois o excesso de íons sulfato na solução pode levar à formação de ânions complexos de zircônio.

A precipitação do sulfato básico de zircônio deve ocorrer em condições controladas, pois este composto pode apresentar composição variada dependendo dos parâmetros de processo. Na literatura é ressaltada a importância do controle da temperatura de reação, do pH e concentração da solução de zircônio e da relação molar sulfato/zircônio^{28, 31, 32, 34, 35}.

Uma das primeiras patentes sobre o processo de preparação do sulfato básico de zircônio foi publicada por PUGH²⁶ em 1921. O procedimento apresentado consiste em se adicionar ácido sulfúrico a uma solução de concentração de 33 g ZrO₂/l, numa relação sulfato/zircônio igual a 0,6, aquecendo-se em seguida esta mistura numa temperatura entre 80 e 100°C. Nestas condições pode-se obter um precipitado isento de ferro, titânio e silício, com composição dada pela seguinte fórmula: 5 ZrO₂ . 3 SO₃ . 13 H₂O. Posteriormente, outras patentes foram publicadas com esse mesmo objetivo^{24, 25}.

NIELSEN e GOVRO³⁶ estudaram o efeito da temperatura, pH e concentração de sulfato na precipitação do sulfato básico de zircônio, em um sistema de laboratório, adaptando-o posteriormente para escala piloto. O procedimento utilizado nas duas escalas consistiu no aquecimento da mistura do agente precipitante (H₂SO₄) com a solução de oxicloreto de zircônio e posterior diluição com água aquecida para se atingir concentrações na faixa de 12,0 a 24,0 g Zr/l. O pH da mistura era então ajustado com hidróxido de amônio. Determinaram, para a faixa de concentração estabelecida, as seguintes condições para se obter um alto rendimento de precipitação, boa purificação e filtrabilidade: relação molar

sulfato/zircônio igual a 0,4, temperatura superior a 90°C e pH 1,4. Para conversão do sulfato básico de zircônio em hidróxido, realizaram dois repolpamentos sucessivos com hidróxido de amônio em pH = 10.

FLAKS e SHEKA¹¹ realizaram um trabalho semelhante ao de NIELSEN e GOVRO¹², procurando estudar as condições de precipitação em pH igual a 1, no sistema $ZrOCl_2 - HCl - H_2SO_4 - H_2O$. As experiências foram realizadas misturando-se as soluções em temperaturas constantes até que o equilíbrio fosse atingido. Observaram que, para concentração de 14,7 g Zr/l, todos os parâmetros estudados influenciavam o rendimento da precipitação. A relação sulfato/zircônio, além de influenciar o rendimento, modificava também a composição do precipitado e sua filtrabilidade. Desta forma, os resultados obtidos mostraram que, para se ter boa filtrabilidade e alto rendimento, em concentrações de 14,7 g Zr/l, as condições ótimas eram: relação molar sulfato/zircônio na faixa de 0,4 a 1,1, temperatura de precipitação igual a 100°C e valores de pH entre 0,39 e 0,86.

KIRAKOSIAN e TANANAEV¹³ estudaram as reações de precipitação à temperatura ambiente, no sistema $ZrOCl_2 - Me_2SO_4 - H_2O$ (onde $Me = H^+, Na^+, NH_4^+, 1/2 Fe^{2+}, 1/3 Al^{3+}$) para relações molares $Me_2SO_4 : ZrOCl_2$ entre 0,1 e 8. Verificaram que a precipitação só ocorre em valores de pH superiores a 1 e que o excesso de íons sulfato favorece a dissolução completa do precipitado.

NAKAMURA, BERGAMASHI e SOOD¹⁴ otimizaram a precipitação do sulfato básico de zircônio em meio clorídrico, considerando o tempo de sedimentação do precipitado (filtrabilidade), rendimento da reação e o aspecto do produto final. Obtiveram menor tempo de sedimentação e perda mínima de zircônio (1 a 5%), nas seguintes condições de operação: relação molar sulfato/zircônio igual a 0,6, temperatura de reação superior a 85°C, pH aproximadamente 1 e concentração de zircônio igual a 20 g/l.

II.6.3. OBTENÇÃO DE ZIRCÔNIA

Existem na literatura vários métodos de preparação de pós de zircônia pura e zircônia estabilizada, entre tanto, muitos deles fornecem pós que não apresentam boa sinterabilidade, devido principalmente à presença de aglomerados^{37,76}.

Os aglomerados são formados nos primeiros estágios do processo de síntese, sendo transformados em aglomerados densos durante tratamentos térmicos como secagem e calcinação. Se os mesmos não são desagregados durante a compactação, ocorre a formação de poros que prejudicam tanto a densificação durante a sinterização como a homogeneidade da microestrutura^{37,76}.

JOHNSON³⁸ revisou várias técnicas de obtenção de pós cerâmicos, classificando-as de acordo com o estado físico dos reagentes, ou seja, reações realizadas no estado sólido, líquido e gasoso.

A preparação de pós cerâmicos a partir de soluções aquosas tem sido largamente utilizada, pois apresenta vantagens como o fácil processamento e rígido controle da composição. Destacam-se nesta categoria as técnicas de evaporação e precipitação^{38,75}.

A técnica de evaporação de soluções, na maior parte das vezes, não é adequada para um sistema multicomponente, pois o produto é heterogêneo devido à diferença de solubilidades dos componentes. Além disso, o pó obtido apresenta uma morfologia inadequada ao processamento cerâmico. Contudo, tem-se utilizado esta técnica em alguns processos não convencionais para obtenção de soluções sólidas homogêneas^{38,75}.

A técnica de precipitação é uma das mais comuns e mais antigas, sendo utilizada tanto em escala de laboratório

rio como em escala industrial. Embora conceitualmente simples, devem ser controlados um grande número de variáveis para se obter um pó altamente reativo e com boa homogeneidade química. O processo de síntese por alcóxidos, o qual consiste na obtenção de um precipitado gelatinoso pela hidrólise de soluções mistas de organometálicos ou sais, utiliza esta técnica^{3,4,5}.

Além da etapa de precipitação propriamente dita, sabe-se que as etapas de tratamento térmico dos hidróxidos também afetam as propriedades dos aglomerados. Durante o processo de secagem em temperaturas elevadas, as forças capilares provocam uma retração significativa no precipitado, resultando na formação de aglomerados de difícil desagregação. Para minimizar esse efeito, geralmente os hidróxidos são tratados previamente com solventes orgânicos adequados ou são utilizados processos alternativos de secagem tais como: secagem por congelamento ("*freeze drying*") ou por atomização ("*spray drying*")^{5,5,6}.

Para o precipitado de zircônia-ítria, HABERKO^{3,5} estudou a influência da lavagem com álcool nas características do pó, no comportamento de densificação e na microestrutura do corpo sinterizado. Foi observado que a calcinação dos géis lavados com álcool resultava num pó com aglomerados mais fracos e porosos quando comparado com o pó proveniente de géis lavados com água. Notou também que esses aglomerados fracos podiam ser facilmente desagregados durante a operação de compactação. Resultados semelhantes já haviam sido observados por DOLE e colaboradores^{2,1}, utilizando acetona e tolueno e como solução de lavagem do hidróxido.

ROOSEN e HAUSNER^{5,1} estudaram as características de pós de zircônia estabilizada com cálcia, cujos hidróxidos foram obtidos por co-precipitação e submetidos a diferentes tratamentos como moagem em álcool seguida por secagem convencional ou por congelamento. Observaram que as forças capilares podem ser reduzidas se o pó for lavado com um líquido de baixa tensão superficial como é o caso do álcool, possi

bilitando assim, a obtenção de pós com aglomerados fracos. Os pós obtidos na secagem por congelamento também apresentaram alta porosidade interna e aglomerados de baixa resistência, pois as partículas são fixadas nas suas posições e seu movimento é evitado pela ausência da fase líquida.

SCOTT e colaboradores⁶⁸ estudaram a influência na microestrutura do compactado à verde e do sinterizado, quando pós de zircônia-ítria, preparados por co-precipitação, foram submetidos a três diferentes condicionamentos: a) lavagem com água; b) moagem em 2-propanol e c) lavagem com água seguida por moagem em 2-propanol. Após esses tratamentos todas as amostras foram secadas à 100°C por 24 horas, desaglomeradas e calcinadas à 500°C por 5 minutos em fluxo de oxigênio para remover a contaminação de carbono. Verificaram que as amostras provenientes de pós lavados com água não atingiram altas densidades após sinterização, mesmo em temperaturas em torno de 1500°C, e apresentaram poros maiores que o tamanho de grão, bem como microestrutura heterogênea. Uma microestrutura mais homogênea foi obtida a partir de pós submetidos aos tratamentos b e c.

VAN DE GRAAF e BURGRAAF⁷⁶ utilizaram vários métodos de obtenção de zircônia estabilizada por via úmida e observaram a influência da estrutura dos aglomerados no desenvolvimento microestrutural. Dentre os processos estudados, foi notado que os pós provenientes de alcóxidos e cloretos apresentavam aglomerados fracos e altamente reativos os quais permitiram boa compactação e obtenção de peças cerâmicas com densidades maiores que 95% e tamanho de grão de 0,3 µm, em baixas temperaturas de sinterização.

Recentemente, outros processos de obtenção de zircônia pura e zircônia estabilizada têm sido mencionados na literatura^{73, 75, 74}. Contudo, em sua maioria, são empregados apenas em escala de laboratório, devido ao alto custo.

Atualmente, o processo industrial mais usado para produção de zircônia pura utiliza como precursor o sulfato básico de zircônio dada a sua viabilidade econômica e às possibilidades de um rígido controle das características do pó. Para a obtenção de zircônia estabilizada tem-se empregado a rota de co-precipitação a partir de soluções clorídricas ou nítricas ^{1*, 2*}.

CAPÍTULO III

MATERIAIS E MÉTODOS

III.1. MATÉRIA-PRIMA E REAGENTES

A matéria-prima utilizada neste trabalho foi uma solução de oxiclureto de zircônio ($ZrOCl_2$), obtida a partir da zirconita A,L fornecida pela NUCLEMON - Nuclebrás de Monzita e Associados Ltda. O processo empregado para abertura desse minério, que apresenta cerca de 65% de ZrO_2 , 33,5% de SiO_2 , 0,05% de Fe_2O_3 , 0,10% de TiO_2 (máximo), foi a fusão alcalina com hidróxido de sódio à 600°C. O produto da fusão, o qual é constituído principalmente de zirconato e silicato de sódio, foi submetido a uma lixiviação aquosa, para eliminação de silicatos solúveis, e solubilizado com ácido clorídrico para obtenção da solução de oxiclureto de zircônio. Utilizando-se este procedimento, foi preparada uma solução de oxiclureto de zircônio, designada bruta, com baixo teor de sílica, mas contendo impurezas de ferro, titânio e alumínio, entre outras.

Utilizou-se o sulfato de amônio grau técnico da Inlab como agente precipitante do sulfato básico de zircônio. Os demais reagentes, tais como, ácidos, bases e etanol são de origem Merck ou similar, todos de grau analítico.

III.2. EQUIPAMENTOS

Os equipamentos utilizados para preparação das

amostras foram os seguintes:

- pHmetro marca Metrohm modelo 632 com escala de 0 a 14;
- estufa FANEN modelo 315 SE;
- forno tipo mufla marca FORLABO, com temperatura máxima de 1200°C e dimensões úteis de 15x15x30 cm;
- moinho vibratório tipo Rotamix com cilindros de alumina como meio de moagem.

Foram também utilizados equipamentos convencionais de laboratório, como por exemplo, chapas aquecedoras, agitadores mecânicos e magnéticos, e bomba de vácuo.

III.3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

O estudo de obtenção de zircônia por precipitação do sulfato básico de zircônio foi dividido em duas etapas, sendo que na primeira, otimizou-se as condições de precipitação do sulfato básico de zircônio para obtenção de zircônia de alta pureza e com propriedades adequadas ao processamento cerâmico. Na segunda parte do trabalho otimizou-se as condições de secagem e calcinação das amostras de hidróxido de zircônio e calcinação do sulfato básico de zircônio, visando a obtenção de zircônia com estrutura monoclinica. Um esquema do procedimento experimental utilizado nesse estudo pode ser observado no fluxograma da figura 4.

Paralelamente, foram preparadas amostras de zircônia utilizando-se a solução bruta de oxicloreto de zircônio como precursor. A finalidade deste estudo foi verificar as características do óxido obtido a partir de uma solução de zircônio não purificada. A rota utilizada também está apresentada na Figura 4.

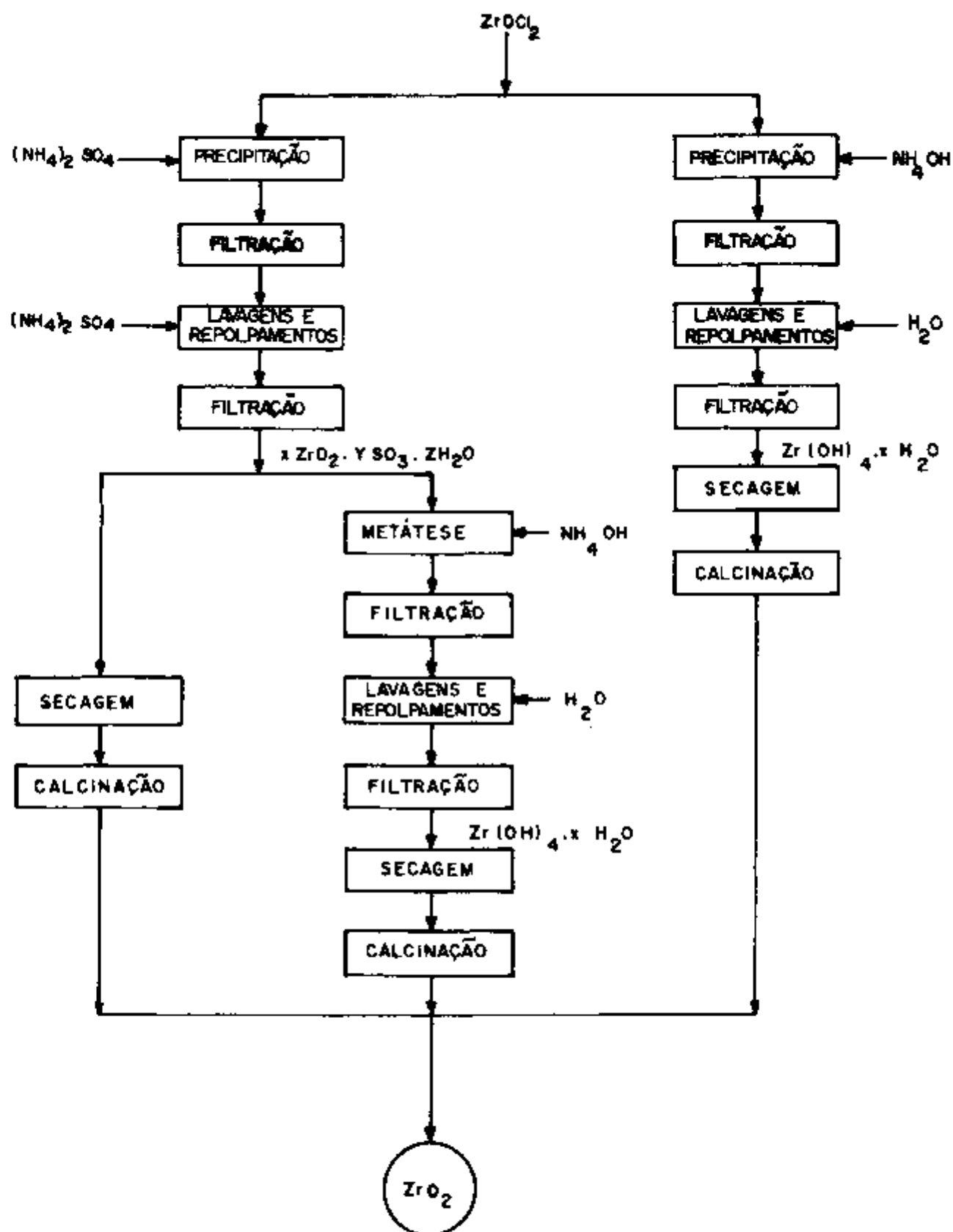


FIGURA 4 - Fluxograma das rotas utilizadas para obtenção de zircônia

III.3.1. OTIMIZAÇÃO DAS CONDIÇÕES DE PRECIPITAÇÃO DO SULFATO BÁSICO DE ZIRCÔNIO

Amostras de sulfato básico de zircônio foram preparadas adicionando-se, lenta e simultaneamente, a uma solução aquecida de ácido clorídrico diluído, o oxiclureto de zircônio e o agente precipitante em vazões na faixa de 2 a 4 ml/min. O ajuste do pH das soluções de oxiclureto de zircônio foi realizado previamente utilizando-se uma solução de NH_4OH 1 M.

Durante o prosseguimento da reação, o reator foi mantido sob agitação e aquecimento em condições préfixadas. Após a adição dos reagentes, o precipitado permaneceu em digestão durante 30 minutos, sendo em seguida filtrado à vácuo, lavado e repulpado com solução acidulada de sulfato de amônio. Parte desse material foi então separado para posterior caracterização.

Visando a preparação das amostras de zircônia, o sulfato básico de zircônio foi submetido à reação com hidróxido de amônio concentrado (*reação de metátese*) até se atingir pH 10. Obteve-se, desta forma, hidróxido de zircônio o qual, após etapas de lavagens e repolpamentos, foi secado em leito fixo, desagregado em almofariz de ágata e calcinado à 1000°C por 1 hora em forno tipo mufla.

As variáveis do estudo de precipitação foram: pH da solução de partida, relação molar sulfato/zircônio, temperatura de precipitação e concentração da solução de oxiclureto de zircônio.

Para avaliar a influência do pH (*1ª série de experiências*) foram realizados testes variando-se o pH da solução de oxiclureto de zircônio no intervalo de 0,10 a 1,50, mantendo-se constantes as seguintes condições: temperatura de precipitação de $85 \pm 3^\circ\text{C}$, concentração 37,3 g ZrO_2 /l e relação molar sulfato/zircônio igual a 0,60.

Na segunda série de experiências variou-se a relação molar sulfato/zircônio na faixa de 0,40 a 0,80, mantendo-se constantes os demais parâmetros. A concentração de zircônio e a temperatura de reação foram as mesmas da série anterior e o pH de precipitação foi de 0,50.

Utilizando-se a relação molar sulfato/zircônio 0,60, pH igual a 0,50 e concentração de 37,3 g ZrO_2 /l, avaliou-se a influência da temperatura no intervalo de 60 a 85°C (3ª série de experiências).

A influência da concentração de zircônio foi estudada tendo como base os parâmetros otimizados nas séries anteriores, ou seja, temperatura de precipitação de 85±3°C, relação molar sulfato/zircônio 0,60 e pH da solução de oxícloreto de zircônio igual a 0,50. A concentração da solução foi variada na faixa de 20,0 a 100,0 g ZrO_2 /l.

Uma amostra de zircônia, obtida em uma condição otimizada, foi submetida a um estudo de moagem em moinho vibratório tipo Rotamix, utilizando-se cilindros de alumina como meio de moagem.

III.3.2. OTIMIZAÇÃO DAS CONDIÇÕES DE SECAGEM E CALCINAÇÃO DAS AMOSTRAS DE HIDRÓXIDO DE ZIRCÔNIO E CALCINAÇÃO DO SULFATO BÁSICO DE ZIRCÔNIO

Para realização desse estudo, o sulfato básico de zircônio foi preparado conforme procedimento descrito no item III.3.1., utilizando-se as condições de operação propostas por NAKAMURA, BERGAMASHI e SOOD¹⁴, ou seja: pH 0,90, relação molar sulfato/zircônio 0,60, temperatura de 85°C e concentração da solução igual a 40,8 g ZrO_2 /l.

O hidróxido de zircônio proveniente do sulfato básico, obtido nas condições acima mencionadas, foi secado em temperaturas de 100 a 300°C até peso constante, para de

terminação das curvas de secagem. Estes testes foram realizados utilizando-se bandejas de aço inox de dimensões de 12x6x3 cm.

Os estudos de calcinação do hidróxido de zircônio foram realizados após secagem deste precipitado à 150°C por 5 horas. O pó obtido foi calcinado em temperaturas de 500, 750 e 1000°C por tempos de 5, 60 e 180 minutos. Esse mesmo procedimento foi utilizado no estudo de calcinação do sulfato básico.

III.3.3. OBTENÇÃO DE ZIRCÔNIA A PARTIR DA SOLUÇÃO DE OXICLORETO DE ZIRCÔNIO

Conforme apresentado no fluxograma da figura 4, o procedimento utilizado consistiu em se gotejar hidróxido de amônio concentrado na solução de oxidloreto de zircônio, mantida sob agitação, até que fosse atingido um valor de pH igual a 8,5. O hidróxido obtido foi então filtrado à vácuo, lavado e repulpado com água destilada até que todo cloreto de amônio residual fosse removido.

Para obtenção de zircônia, o hidróxido foi submetido à secagem à 150°C por 5 horas e posteriormente calcinado à 1000°C por 1 hora.

III.4. TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO UTILIZADAS

III.4.1. ANÁLISE QUÍMICA

A caracterização por análise química foi utilizada com dois objetivos: determinação dos teores de zircônio na solução de oxidloreto de zircônio e nos filtrados obtidos nas etapas de precipitação e determinação dos teores de impurezas nas amostras de zircônia.

Os teores de zircônio das soluções acima mencionadas foram determinados pelo método gravimétrico que utiliza ácido mandélico²⁷. Os resultados obtidos por este método foram utilizados para o cálculo do rendimento das reações de precipitação.

Os teores de impurezas nas amostras de zircônia foram determinados por três técnicas: espectrografia de emissão, fluorescência de raios X e detecção da radiação infravermelho.

A técnica de espectrografia de emissão, que tem como base a medida da densidade óptica das linhas espectrais características de cada elemento, quando a amostra é submetida a excitação por meio de um arco de corrente contínua, foi empregada para determinação de impurezas de silício, ferro, alumínio, sódio, entre outras^{27,28}. O equipamento utilizado foi o espectrógrafo de emissão da Jarrel-Ash Co., com 3,4 m de comprimento.

A técnica de fluorescência de raios X, a qual foi utilizada para determinação de titânio, baseia-se na medida das intensidades das radiações fluorescentes emitidas por elementos presentes na amostra, quando esta é submetida a um feixe primário de raios X^{27,29}. Utilizou-se para esta análise, o espectrômetro de fluorescência de raios X com dispersão de comprimento de onda Rigaku Denki, modelo semi-automático com gerador Geigerflex.

Impurezas de enxofre foram determinadas pelo analisador de carbono e enxofre marca Leco modelo CS-244, o qual detecta a radiação infravermelho desses elementos, na forma de CO₂ e SO₂, após a queima da amostra em um forno de indução.

III.4.2. TERMOGRAVIMETRIA

A termogravimetria foi utilizada para caracteri

zação das amostras de hidróxido e de sulfato básico de zircônio.

Foram obtidos dois tipos de curvas: curva termo gravimétrica (TG), referente à perda de massa em função da temperatura de aquecimento, e curva termogravimétrica derivativa (DTG), que corresponde à primeira derivada da curva termogravimétrica. Nesta última, as inflexões são substituídas por picos que delimitam áreas proporcionais às alterações de massa sofridas pela amostra.

O equipamento utilizado foi o sistema modular de análise térmica da Du Pont Instruments, sendo que as curvas TG e DTG foram obtidas ao ar e velocidade de aquecimento de 10°C/min até 900°C, usando-se o módulo analisador termogravimétrico 951 também da Du Pont.

III.4.3. DIFRAÇÃO DE RAIOS X

A utilização da técnica de difração de raios X teve como finalidade a identificação da estrutura cristalina dos pós de zircônia resultantes da calcinação do sulfato básico e hidróxido de zircônio. Esta técnica consiste em se incidir um feixe de raios X de comprimento de onda λ sobre uma amostra, variando-se o ângulo de incidência (θ), de maneira que, quando o ângulo de incidência iguala-se ao ângulo de reflexão, ou seja, quando a lei de Bragg é obedecida, ocorre um registro gráfico referente a um dos picos de difração^{19, 22}.

No presente trabalho, o equipamento utilizado para esta análise foi o difratômetro Rigaku Denki, modelo SG-8, com tubo de cobre e filtro de níquel. A interpretação dos difratogramas foi feita segundo procedimentos da Powder Diffraction File.

III.4.4. DISTRIBUIÇÃO GRANULOMÉTRICA POR SEDIMENTAÇÃO

Determinou-se a distribuição de tamanho de aglomerados de pós de zircônia, utilizando-se o analisador de tamanho de partículas Sedigraph 5000 D da Micromeritics, o qual mede a concentração de partículas que estão suspensas em um líquido em função do tempo e da altura de sedimentação, por meio de um feixe colimado de raios X de baixa energia. Simultaneamente este equipamento calcula o diâmetro esférico equivalente, para cada concentração medida, pela aplicação da lei de Stokes. Obtem-se, desta forma, o registro gráfico da curva de diâmetro esférico equivalente em relação ao porcentual acumulativo em peso de todas as partículas menores que o tamanho indicado "1", "5".

Neste trabalho, as análises de distribuição granulométrica por sedimentação foram realizadas em água destilada, utilizando-se Darvan como defloculante, sendo que os valores de densidade e viscosidade deste líquido foram estabelecidos conforme a temperatura do momento do ensaio. Para efeito de cálculo a densidade da zircônia foi estabelecida em $5,7 \text{ g/cm}^3$.

III.4.5. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (M.E.V.)

A microscopia eletrônica de varredura é uma técnica que tem sido amplamente utilizada para avaliação da geometria e dimensões dos aglomerados e das partículas primárias. Este aspecto é decorrente do fato de que o microscópio eletrônico de varredura oferece vantagens de maior profundidade focal e maior facilidade de preparação das amostras, quando comparado com outros microscópios eletrônicos.

Basicamente, o microscópio eletrônico de varredura consiste em um canhão emissor de elétrons, que, dirigidos à superfície de uma amostra por lentes magnéticas, produzem elétrons secundários. Estes são captados pelo campo

elétrico de um coletor e utilizados na formação da imagem. Enquanto o feixe eletrônico varre a superfície da amostra, um cinescópio provê sua imagem com um efeito tri-dimensional^{39, 52}.

Tendo em vista a importância da observação da morfologia na caracterização de pós cerâmicos, a técnica de microscopia eletrônica de varredura foi empregada para observação dos pós de sulfato básico de zircônio, hidróxido de zircônio e zircônia. O equipamento utilizado nesta análise foi o microscópio Jeol, modelo JSM 25 S II.

III.4.6. DENSIDADE APARENTE

Densidade aparente de um pó é definida como sendo a massa de pó por unidade de volume, incluindo a porosidade inerente do material. Nesta categoria, podem ser consideradas três tipos de densidades: solta, batida e limite³⁶.

A densidade solta é a relação entre a massa e o volume ocupado pelo pó, sem a ação de qualquer força externa que cause compactação. A densidade batida é a relação entre a massa e o volume ocupado pelo material ao ser vibrado ou compactado por quedas sucessivas. Quando a vibração ou compactação é realizada até volume constante temos a densidade limite³⁶.

Estas relações foram utilizadas para caracterização das amostras de zircônia obtidas no estudo de otimização da precipitação do sulfato básico de zircônio, sendo que o procedimento de execução do ensaio consistiu numa adaptação das normas ASTM B 417-82² e ASTM B 527-81⁴.

III.4.7. ESCOABILIDADE

A escoabilidade de pós é uma característica mui

to importante quando se pensa em escala industrial, principalmente nas etapas de prensagem de peças cerâmicas ou transporte do pó por tubulações.

Para realização deste ensaio, foi adotado o procedimento descrito na norma ASTM B 213-83³. Deve-se destacar, entretanto que, dada à limitação da massa de zircônia disponível, a avaliação da escoabilidade foi apenas qualitativa. Desta forma, a escoabilidade de cada amostra foi classificada como sendo **BOA** ou **RUIM**.

III.4.8. ÍNDICE DE FRICÇÃO DE HAUSNER

O índice de fricção é definido como sendo a relação entre a densidade limite e a densidade do pó solto. Segundo HAUSNER este índice avalia o atrito entre as partículas, de maneira que, quanto maior esta relação, maior é a força de fricção entre as mesmas⁴⁰.

III.4.9. ÁREA DE SUPERFÍCIE ESPECÍFICA POR ADSORÇÃO GASOSA

A adsorção gasosa foi utilizada para a determinação da área de superfície específica das amostras de zircônia obtidas nas condições otimizadas. Esta técnica consiste na medida das alterações sofridas por uma mistura de 10% de nitrogênio em hélio, quando uma amostra é submetida a variações de pressão na temperatura do nitrogênio líquido. Para relacionar a adsorção física das moléculas de nitrogênio sobre o pó com a área específica do mesmo, são utilizadas as equações matemáticas elaboradas por BRUNAUER, EMMETT e TELLER (B.E.T.)^{39,51}.

O equipamento CG 2000 da Equipamentos Científicos do Brasil, utilizado neste trabalho, determina a quantidade de nitrogênio adsorvido na superfície pela variação da condutividade térmica da mistura de gases, devido à mudança nas proporções de N₂/He.

III.4.10. POROSIMETRIA DE MERCÚRIO

A porosimetria de mercúrio foi a técnica empregada para determinação da distribuição de tamanho e volume de poros das amostras de zircônia obtidas a partir do sulfato básico de zircônio precipitado nas condições otimizadas. O porosímetro utilizado foi o Auto-pore II 9220 da Micromeritics, o qual mede tamanho de poros na faixa de 0,003 a 300 μm .

Para realização da análise a amostra é colocada em um tubo de vidro graduado, denominado penetrômetro, que é transferido para uma câmara de pressão onde o mercúrio é forçado a penetrar nos poros. Com o aumento gradativo da pressão, o volume de mercúrio penetrado na amostra é registrado em cada estágio ⁵⁴.

A determinação do perfil de distribuição de tamanho de poros é realizada estabelecendo-se uma relação entre a pressão aplicada e o respectivo diâmetro do poro, segundo a relação de WASHBURN. A curva de distribuição de poros é apresentada em um gráfico monologarítmico, onde coloca-se, na ordenada, o volume de mercúrio penetrado por unidade de massa e seu correspondente diâmetro de poros no eixo das abscissas. A frequência de poros "f" é fornecida pela diferencial do volume de poros em relação ao logaritmo do diâmetro "D" do poro ($f = dV/d \log D$) ^{55, 56, 61}.

CAPÍTULO IV

RESULTADOS E DISCUSSÕES

IV.1. OTIMIZAÇÃO DAS CONDIÇÕES DE PRECIPITAÇÃO DO SULFATO BÁSICO DE ZIRCÔNIO

O objetivo do presente estudo foi definir as condições de precipitação do sulfato básico de zircônio para obtenção de zircônia de alta pureza química, com partículas uniformes de pequeno tamanho, minimizando a presença de aglomerados grandes e de baixa densidade. Procurou-se também de terminar condições que permitissem uma alta recuperação de zircônio no precipitado, ou seja, um elevado rendimento de precipitação.

A seguir serão discutidos, em função de cada parâmetro de estudo, os resultados de rendimento de precipitação bem como os de caracterização física e química dos pós de zircônia e sulfato básico de zircônio.

IV.1.1. INFLUÊNCIA DO pH DE PRECIPITAÇÃO

Os resultados de rendimento de precipitação em função do pH da solução de oxicloreto de zircônio, apresentados na figura 5a, mostram que o rendimento da reação aumenta consideravelmente com o aumento do pH da solução até pH 0,75, mantendo-se constante acima deste valor.

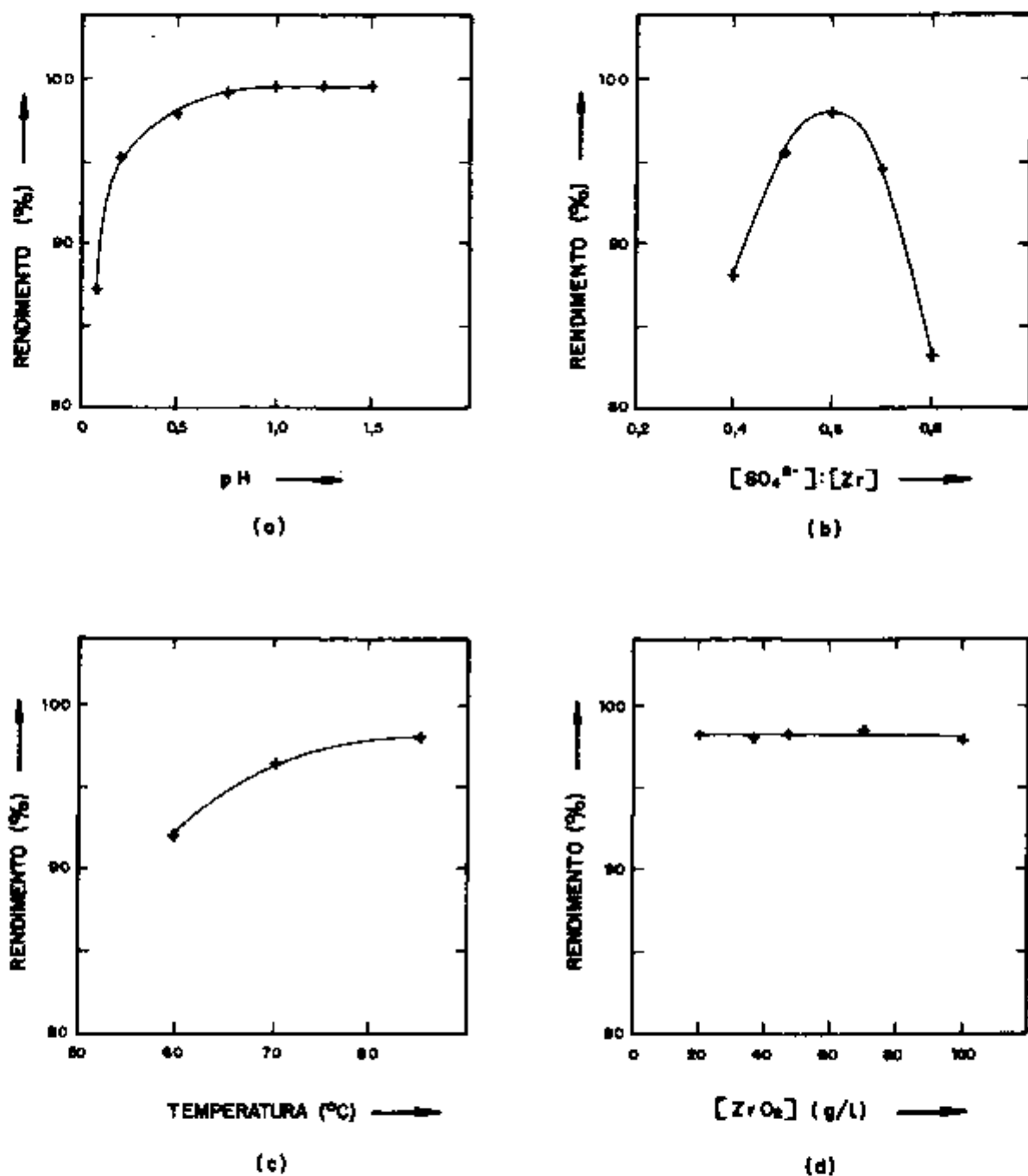
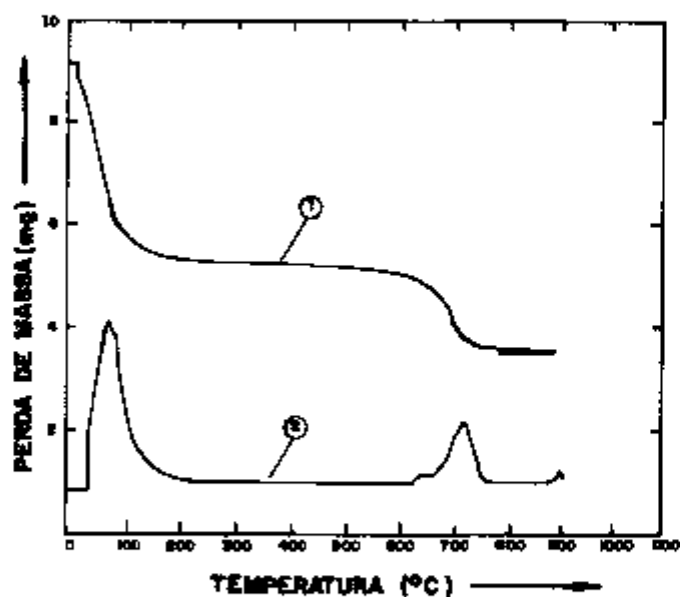


FIGURA 5 - Curvas de rendimento de precipitação do sulfato básico de zircônio em função de: (a) pH da solução de oxicloreto de zircônio; (b) relação molar sulfato zircônio; (c) temperatura de reação ($^{\circ}C$) e (d) concentração (g ZrO_2 /l)

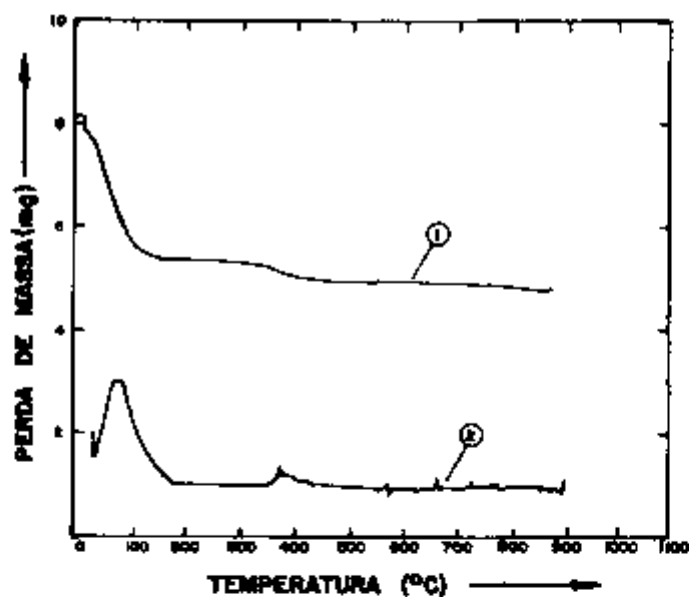
Segundo KIRAKOSYAN e TANANAIEV ¹¹, a diminuição do rendimento da reação de precipitação para baixos valores de pH ($\text{pH} < 0,75$) pode estar relacionada à formação de complexos solúveis de sulfato, ocasionando, desta forma, a presença de íons Zr^{4+} e SO_4^{2-} em solução. Outra hipótese que deve ser analisada é a formação de sulfatos com teores de SO_3 superiores à relação sulfato/zircônio usada nos experimentos. Para avaliar essas duas hipóteses, a composição do sulfato básico de zircônio foi determinada por termogravimetria. Como mostrado na figura 6a, os resultados da análise termogravimétrica permitem diferenciar a perda de massa devido à desidratação e à decomposição desse composto a óxido. A figura 6b corresponde à desidratação e calcinação de uma amostra de hidróxido de zircônio úmido obtida a partir do sulfato básico de zircônio.

A composição das amostras de sulfato básico de zircônio, determinada por termogravimetria, é apresentada na tabela IV para diferentes condições de precipitação. Na série de amostras obtidas no intervalo de pH entre 0,10 e 1,00, para uma relação inicial sulfato/zircônio igual a 0,60, verificamos que esta relação na composição final do sulfato básico variou de 0,61 a 0,64, ou seja, manteve-se praticamente constante. Desta forma, pode-se sugerir que a diminuição do rendimento de precipitação para menores valores de pH está relacionada com a presença de sulfatos solúveis.

A tabela V apresenta os resultados das análises químicas dos pós de zircônia preparados a partir do sulfato básico de zircônio precipitado em diferentes condições de pH. Observa-se que a influência do pH da solução, na concentração de impurezas do precipitado, é muito significativa. Teores de impurezas, principalmente ferro, titânio, alumínio, silício e estanho, aumentam com o aumento do pH, indicando que a diminuição da acidez da solução de oxidoreto de zircônio contribui para a co-precipitação de impurezas com o zircônio. Comparando-se os resultados da tabela V com as



(a)



(b)

FIGURA 6 - Curvas termogravimétricas. (a) sulfato básico de zircônio precipitado em pH 0,50, relação molar sulfato/zircônio 0,60, temperatura 85°C e concentração 37,3 g ZrO₂/l, (b) hidróxido de zircônio úmido proveniente do sulfato básico. (1) TG (Perda de massa); (2) DTG (Curva derivativa)

TABELA IV - COMPOSIÇÃO MOLAR DO SULFATO BÁSICO DE ZIRCÔNIO SECO OBTIDO EM DIFERENTES CONDIÇÕES DE PRECIPITAÇÃO

VARIÁVEIS		COMPOSIÇÃO MOLAR DO SULFATO BÁSICO DE ZIRCÔNIO		
pH	0,10	ZrO ₂	: 0,61	SO ₃ : 1,80 H ₂ O
	0,25	ZrO ₂	: 0,63	SO ₃ : 1,90 H ₂ O
	0,50	ZrO ₂	: 0,64	SO ₃ : 2,11 H ₂ O
	0,75	ZrO ₂	: 0,63	SO ₃ : 2,41 H ₂ O
	1,00	ZrO ₂	: 0,61	SO ₃ : 2,48 H ₂ O
[SO ₄ ²⁻]/[Zr ⁴⁺]	0,40	ZrO ₂	: 0,48	SO ₃ : 1,65 H ₂ O
	0,50	ZrO ₂	: 0,54	SO ₃ : 2,31 H ₂ O
	0,60	ZrO ₂	: 0,64	SO ₃ : 2,11 H ₂ O
	0,70	ZrO ₂	: 0,70	SO ₃ : 1,85 H ₂ O
	0,80	ZrO ₂	: 0,69	SO ₃ : 1,69 H ₂ O
Temperatura (°C)	60	ZrO ₂	: 0,60	SO ₃ : 1,58 H ₂ O
	70	ZrO ₂	: 0,62	SO ₃ : 1,52 H ₂ O
	85	ZrO ₂	: 0,64	SO ₃ : 2,11 H ₂ O
Concentração (g ZrO ₂ /l)	20,0	ZrO ₂	: 0,63	SO ₃ : 1,73 H ₂ O
	37,3	ZrO ₂	: 0,64	SO ₃ : 2,11 H ₂ O
	47,1	ZrO ₂	: 0,60	SO ₃ : 1,62 H ₂ O
	70,0	ZrO ₂	: 0,62	SO ₃ : 1,54 H ₂ O
	100,0	ZrO ₂	: 0,67	SO ₃ : 1,69 H ₂ O

TABELA V - RESULTADOS DAS ANÁLISES QUÍMICAS POR FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X E ESPECTROGRAFIA DE EMISSÃO DOS PÓS DE ZIRCÔNIA PREPARADOS A PARTIR DO SULFATO BÁSICO DE ZIRCÔNIO PRECIPITADO EM DIFERENTES CONDIÇÕES DE pH

ELEMENTO	TEOR (ppm)						
	pH 0,10	0,25	0,50	0,75	1,00	1,25	1,50
Si	~200	~300	~200	~200	~400	≥400	~400
Fe	<10	<10	<10	<10	~200	>400	>400
Ti	520	760	820	880	1070	1250	1230
Al	<20	<20	<20	~35	~30	~120	~150
Na	<30	<30	<30	<30	<30	<30	<30
P	<40ND	<40ND	<40ND	<40ND	<40ND	<40ND	<40ND
Mn	<1	<1	<1	~2,5	~1,5	~2	~2,5
Mg	~3,5	~2,0	~5	~5	~18	~10	~5
Pb	<2,5	<2,5	<2,5	<2,5	~2,5	~3	~3
Sn	<1	~5	~15	~100	~400	~400	≥400
Cr	<2ND	<2ND	<2ND	<2	~10	~50	~20
Bi	<2,5ND	<2,5ND	<2,5ND	<2,5ND	<2,5ND	<2,5ND	<2,5ND
Cu	<1	~1	~5	~2	~5	~2,5	~2
Zn	<20ND	<20	<20	<20	<20	<20	<20
Ni	<2ND	<2ND	<2ND	<2	~10	~12	~2

ND = não detectado

especificações técnicas da zircônia comercial, apresentadas na tabela VI, nota-se que as amostras obtidas em valores de pH superiores a 0,75 são inadequadas para todas as aplicações citadas. Assim sendo, é necessário que o pH de precipitação seja menor ou igual a 0,75 para que a zircônia obtida possa ser utilizada em aplicações na cerâmica convencional e de alta tecnologia.

Nas micrografias apresentadas na figuras 7 e 8 observa-se a influência do pH de precipitação do sulfato na morfologia e no tamanho do aglomerado da zircônia resultante. Os pós de zircônia provenientes do sulfato básico precipitado em pH 0,10, 0,75 e 1,00 (micrografias 8a, 8c e 8d, respectivamente) apresentam-se na forma de aglomerados grandes (maiores que $20 \mu\text{m}$) diferenciando-se das amostras obtidas em valores de pH iguais a 0,25 e 0,50 (micrografias 8b, 7b e 7c, respectivamente), as quais são constituídas de aglomerados menores. Este fato também é observado nas curvas de distribuição granulométrica apresentadas na figura 9.

A caracterização por microscopia eletrônica de varredura dos pós de sulfato básico, de hidróxido e de óxido de zircônio mostrou que a morfologia destes compostos é bastante semelhante. Tal semelhança pode ser observada nas micrografias 7a e 7b, referentes a uma amostra de sulfato básico e seu respectivo óxido. Isto indica que as características das partículas de zircônia são, em grande parte, definidas na etapa de precipitação do sulfato básico de zircônio.

A densidade aparente do aglomerado de zircônia também é influenciada pelo pH de precipitação. As curvas da figura 10a mostram que o maior valor de densidade aparente é encontrado para pH próximo de 0,50, condição esta que proporciona amostras com melhor escoabilidade, como pode ser observado na tabela VII. Nesta tabela nota-se também que as amostras que não apresentam boa escoabilidade, ou seja, obtidas em pH menor que 0,50 ou maior que 0,75, exibem baixos

TABELA VI - ESPECIFICAÇÃO QUÍMICA DA ZIRCÔNIA GRAU CERÂMICO
PARA DIFERENTES APLICAÇÕES ^{7 5}

APLICAÇÃO	TEOR (ppm)		
	Si	Ti	Fe
Pigmento cerâmico	700 a 1800	900	100
Vidros e pedras preciosas	40 a 700	400 a 900	4 a 21
Cerâmica eletrônica	300 a 600	700 a 900	100
Cerâmica mecânica	300 a 700	600 a 900	100

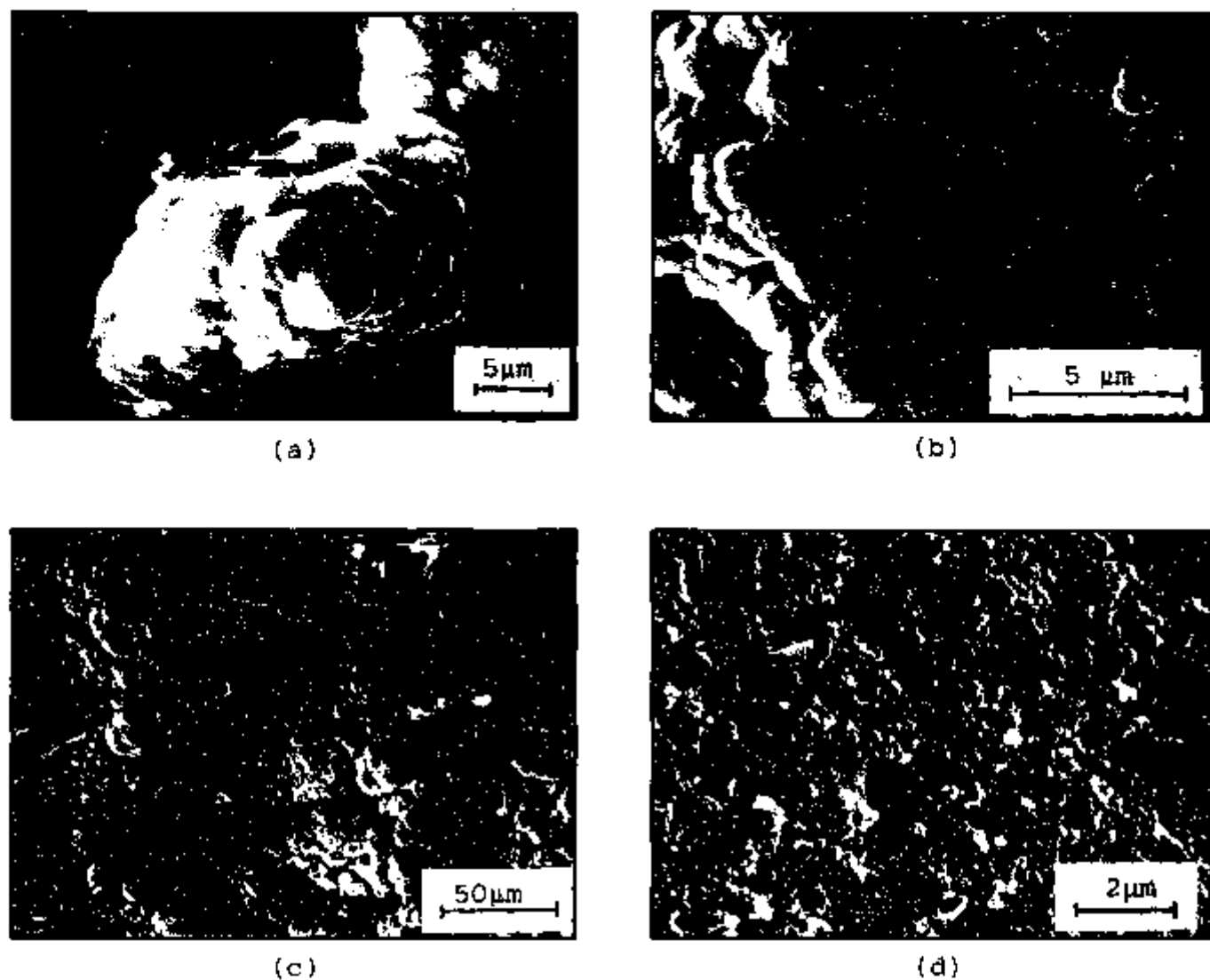
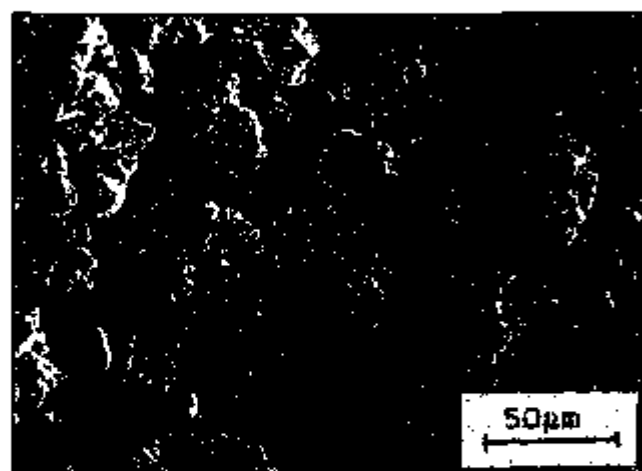
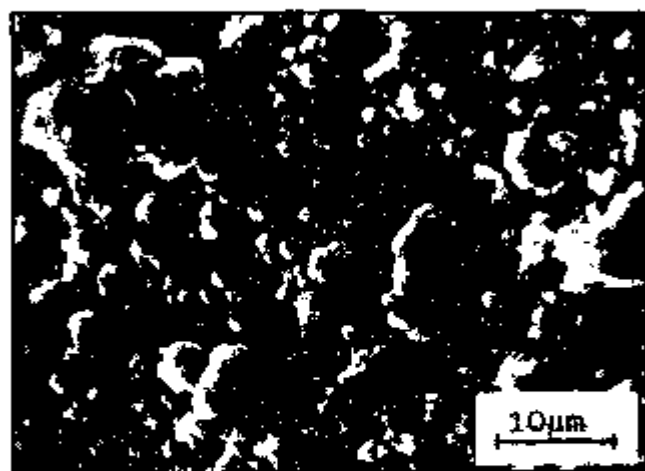


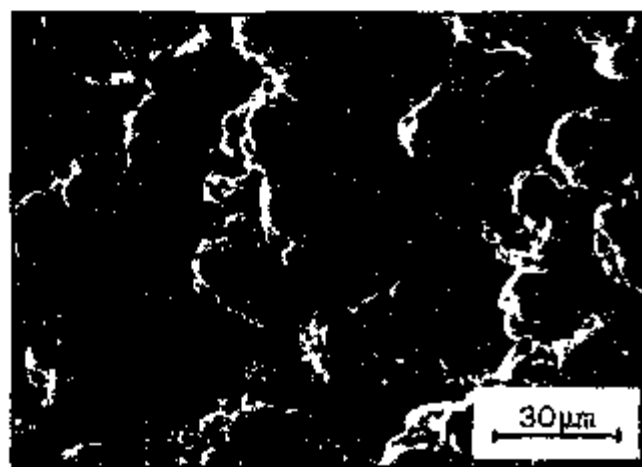
FIGURA 7 - Micrografias das amostras provenientes da precipitação do sulfato básico obtido em $\text{pH} = 0,50$, relação molar sulfato/zircônio 0,60, temperatura de 85°C e concentração de $37,3 \text{ g ZrO}_2/\text{l}$; (a) sulfato básico de zircônio seco, (b) e (c) zircônia calcinada à 1000°C por 1 hora e (d) zircônia calcinada à 1000°C por 1 hora e moída por duas horas.



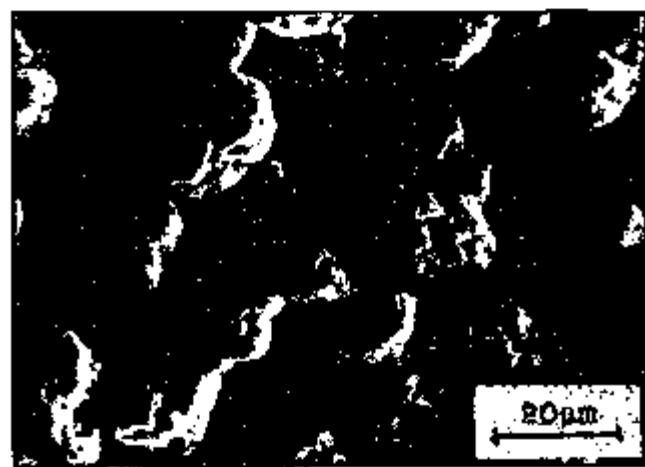
(a)



(b)



(c)



(d)

FIGURA 8 - Micrografias das amostras de zircônia calcinadas a 1000°C por 1 hora, obtidas a partir do sulfato básico precipitado na relação molar sulfato/zircônio 0,60, temperatura de 85°C , concentração de $37,3 \text{ g ZrO}_2/\text{l}$ e valores de pH iguais a: (a) 0,10, (b) 0,25, (c) 0,75 e (d) 1,00.

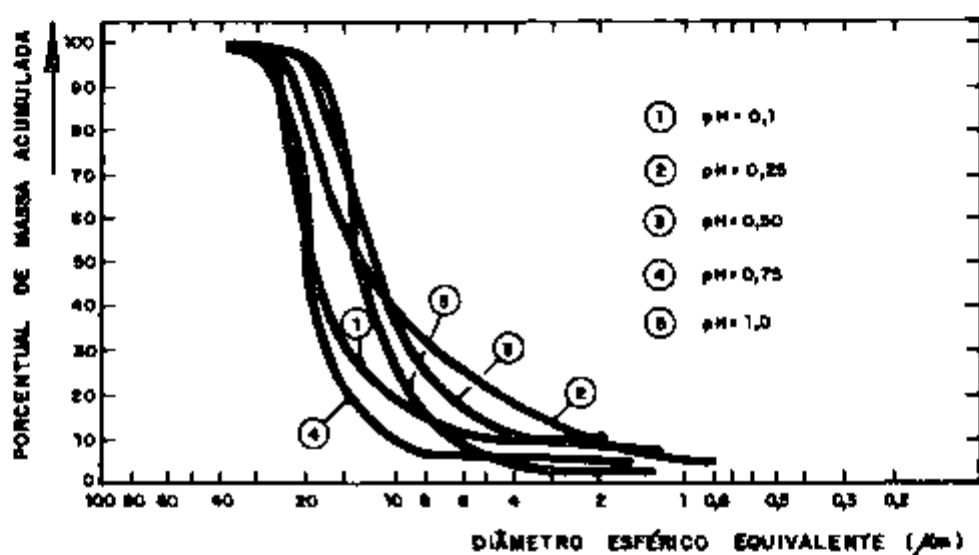


FIGURA 9 - Curvas de distribuição de tamanho de aglomerados de pós de zircônia em função do pH de precipitação do sulfato básico de zircônio

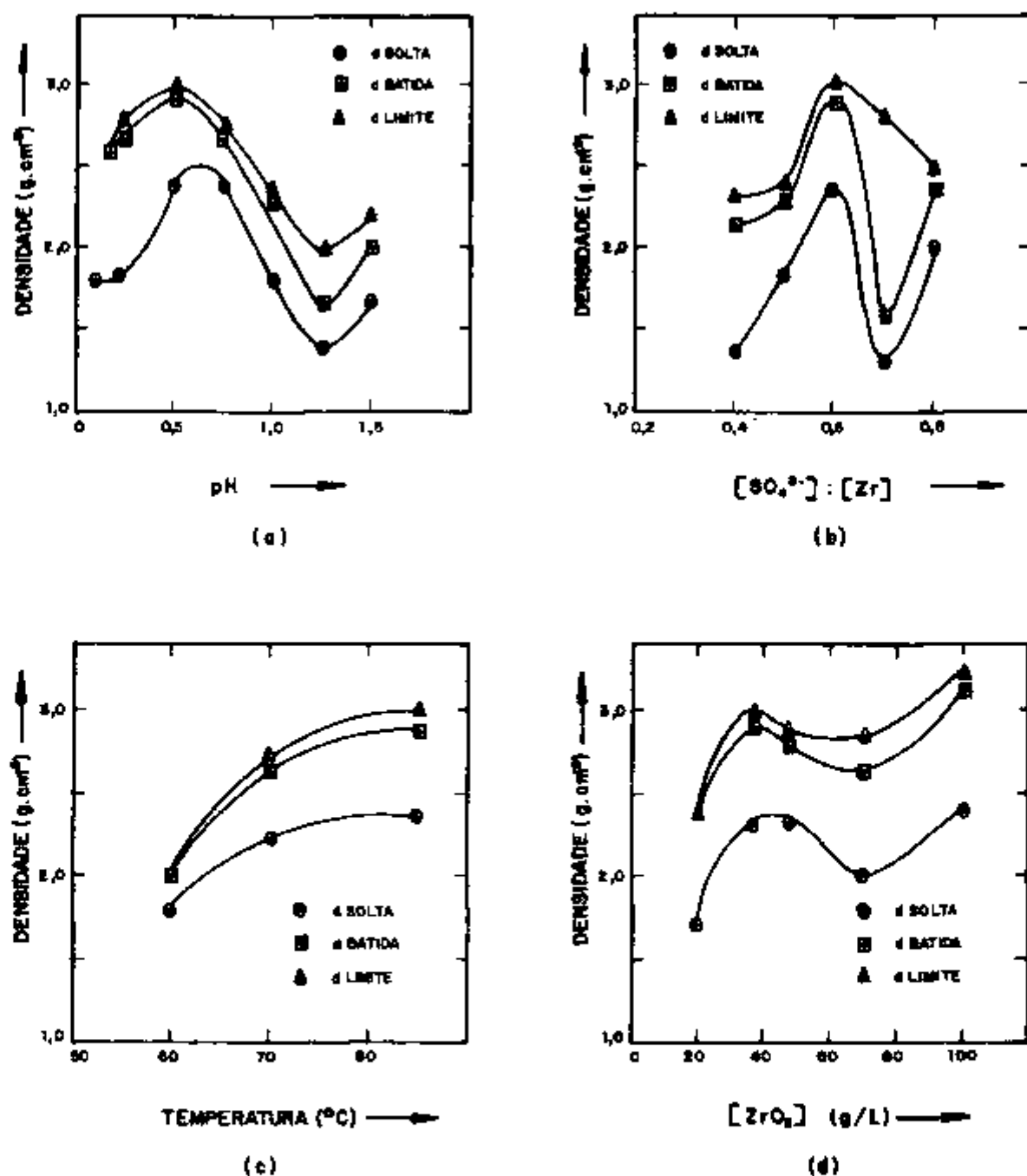


FIGURA 10 - Curvas de densidade aparente de pós de zircônia em função das variáveis de precipitação do sulfato básico de zircônio: (a) pH, (b) relação molar sulfato/zircônio, (c) temperatura (°C) e (d) concentração (g ZrO₂/l)

TABELA VII - ESCOABILIDADE, MEDIDAS DE DENSIDADE APARENTE E ÍNDICE DE FRICÇÃO, DE PÓS DE ZIRCÔNIA PREPARADOS A PARTIR DO SULFATO BÁSICO DE ZIRCÔNIO OBTIDO EM DIFERENTES CONDIÇÕES DE PRECIPITAÇÃO

VARIÁVEIS	ESCOABILIDADE	DS (g.cm ⁻³)	DL (g.cm ⁻³)	IF	
pH	0,10	RUIM	1,80	2,58	1,43
	0,25	RUIM	1,84	2,76	1,50
	0,50	BOA	2,37	2,96	1,25
	0,75	BOA	2,38	2,71	1,14
	1,00	RUIM	1,81	2,33	1,29
[SO ₄ ²⁻] / [Zr ⁴⁺]	0,40	RUIM	1,38	2,31	1,67
	0,50	RUIM	1,85	2,40	1,30
	0,60	BOA	2,37	2,96	1,25
	0,70	RUIM	1,32	2,80	2,12
	0,80	RUIM	2,06	2,47	1,20
Temperatura (°C)	60	BOA	1,79	2,06	1,15
	70	BOA	2,24	2,72	1,21
	85	BOA	2,37	2,96	1,25
Concentração (g ZrO ₂ /l)	20,0	BOA	1,71	2,39	1,40
	37,3	BOA	2,37	2,96	1,25
	47,1	BOA	2,33	2,87	1,23
	70,0	BOA	2,07	2,83	1,37
	100,0	BOA	2,41	3,22	1,34

DS - densidade solta

DL - densidade limite

IF - índice de fricção

valores de densidade solta e, conseqüentemente, alto índice de fricção. Sob este aspecto a melhor condição de precipitação ocorre na faixa de pH entre 0,50 e 0,75.

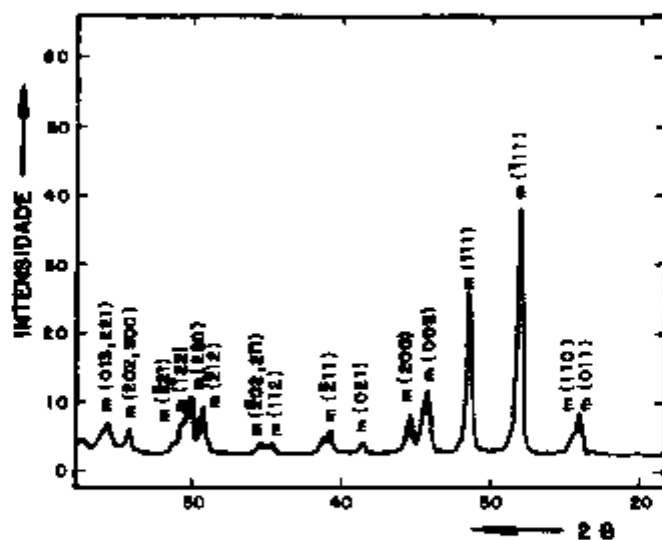
Os resultados das análises de difração de raios X das amostras de zircônia, calcinadas à 1000°C por 1 hora, mostraram que estas apresentam estrutura monoclinica, confirmando as indicações da literatura^{29, 30, 33, 35}. A figura 11 apresenta os difratogramas obtidos para valores de pH iguais a 0,10 e 0,50.

Uma avaliação geral desta primeira série de testes mostrou que a precipitação do sulfato básico de zircônio em pH igual a 0,50, além de apresentar alto rendimento (98%), fornece um produto com boa pureza química (>99,8% em peso) e boa filtrabilidade. O sulfato básico obtido nessas condições de precipitação gera uma amostra de zircônia com melhor escoabilidade, maior densidade aparente e menor tamanho de aglomerado. Tendo como base estes resultados, definiu-se o valor de pH igual a 0,50 para o estudo das demais variáveis.

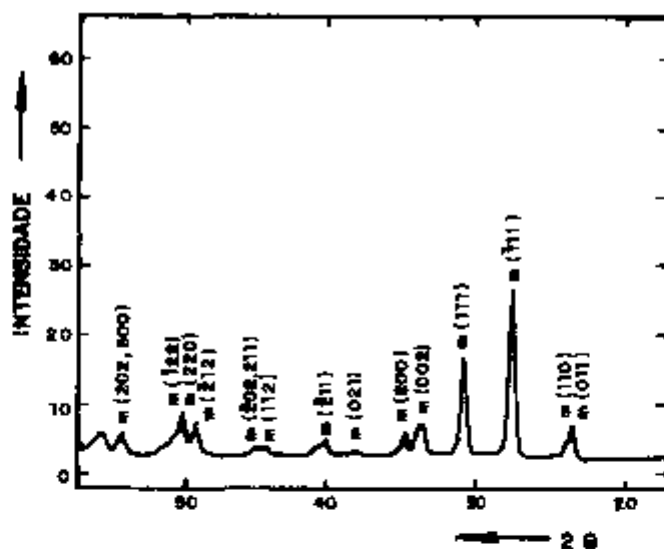
IV.1.2. INFLUÊNCIA DA RELAÇÃO MOLAR SULFATO/ZIRCÔNIO

A influência da relação molar sulfato/zircônio no rendimento da reação é apresentada na figura 5b. Nota-se que o rendimento máximo atingido foi de 98% para a relação sulfato/zircônio igual a 0,60. Nas demais condições testadas o rendimento decresce significativamente.

Para explicar o comportamento da curva de rendimento em função da relação molar sulfato/zircônio, foi também determinada, por termogravimetria, a composição das amostras de sulfato básico de zircônio. Os resultados da tabela IV, mostram que, quando se utiliza uma relação sulfato/zircônio entre 0,50 e 0,70, é gerado um produto com relação sulfato/zircônio muito próxima à correspondente inicial. Quando a



(a)



(b)

FIGURA 11 - Difractogramas de pós de zircônia obtidos pela calcinação, à 1000°C por 1 hora, do hidróxido de zircônio proveniente do sulfato básico precipitado em pH: (a) 0,10 e (b) 0,50

relação é 0,40, o rendimento diminui significativamente, pois forma-se um precipitado cujo teor de sulfato é muito maior que a relação inicial, com parte do zircônio permanecendo em solução. Para valores de relação sulfato/zircônio superiores a 0,70, forma-se um precipitado, cujo teor de sulfato é menor que a relação inicial. Neste caso é possível que haja formação de complexos solúveis que permanecem no filtrado, diminuindo, desta maneira, o rendimento da precipitação.

Os teores de impurezas do pó de zircônia mantiveram-se constantes quando a relação inicial sulfato/zircônio foi variada de 0,40 a 0,80, correspondendo aos valores apresentados na tabela V para pH igual a 0,50 e relação molar 0,60.

A filtrabilidade do precipitado de sulfato básico de zircônio modifica-se acentuadamente com a variação da relação sulfato/zircônio. Verificou-se que, para a relação igual a 0,40, forma-se um precipitado gelatinoso de difícil filtração. Para relações maiores que 0,40, os precipitados apresentam aspecto cristalino, melhorando consideravelmente a filtrabilidade. Cabe ressaltar que este comportamento foi mais significativo quando comparado ao efeito da variação de pH da solução de oxicloreto de zircônio.

As curvas de distribuição granulométrica dos pós, preparados em diferentes relações sulfato/zircônio (figura 12), diferem das obtidas na série de variação pH (figura 9), pois algumas amostras apresentam uma ampla faixa de tamanho de aglomerado.

Observando-se as micrografias das figuras 7b e 7c verifica-se que os aglomerados formados para a relação molar 0,60 são constituídos de partículas de aproximadamente 5µm, que apresentam boa escoabilidade (tabela VII) e alta densidade aparente (figura 10b). Por outro lado, as micrografias apresentadas na figura 13 revelam que os aglomerados obtidos para as demais relações sulfato/zircônio são forma

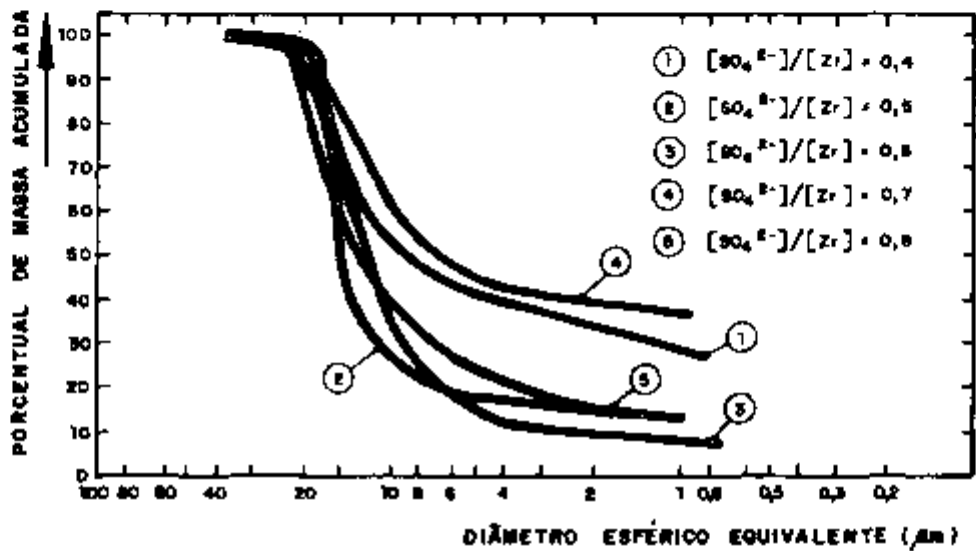
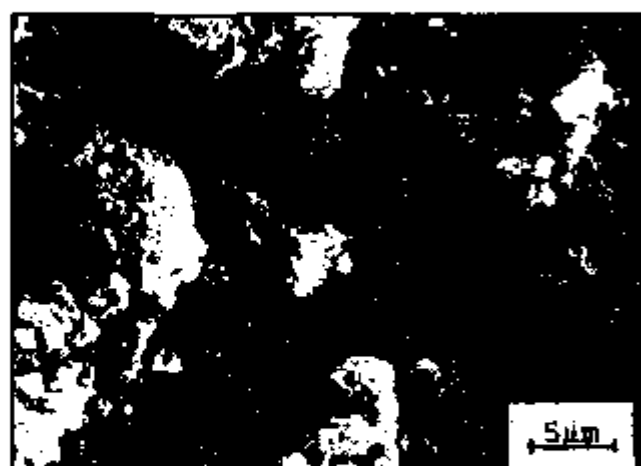
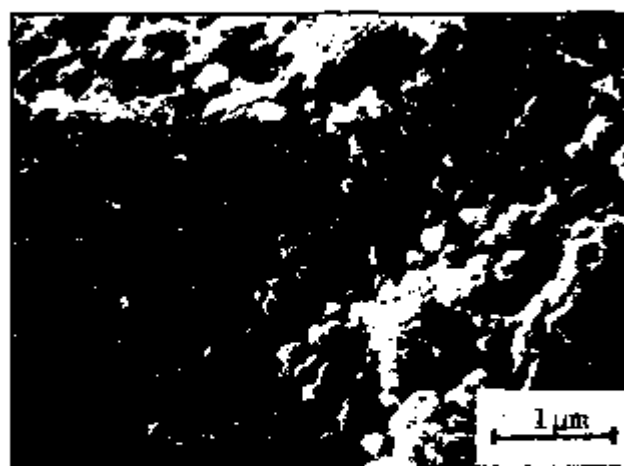


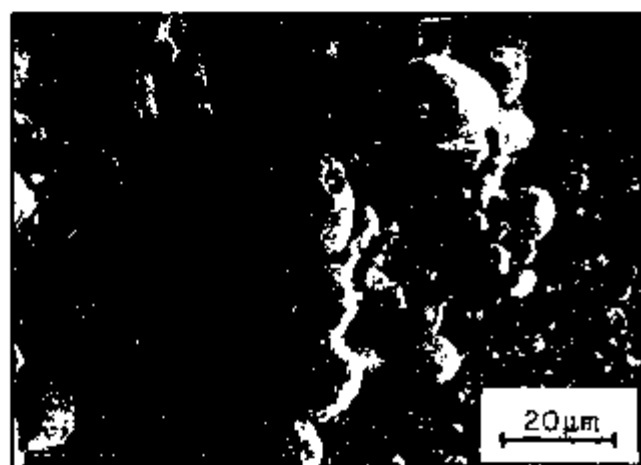
FIGURA 12 - Curvas de distribuição de tamanho de aglomerados de pós de zircônia em função da relação molar sulfato/zircônio utilizada na preparação do sulfato básico de zircônio



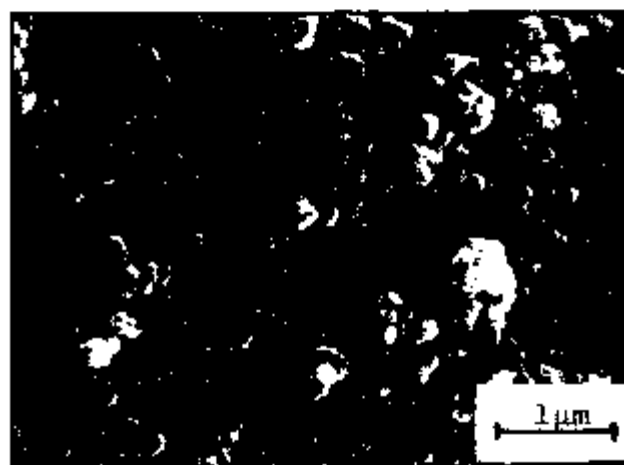
(a)



(b)



(c)



(d)

FIGURA 13 - Micrografias das amostras de zircônia calcinadas à 1000°C por 1 hora, obtidas a partir do sulfato básico precipitado em $\text{pH} = 0,50$, temperatura de 85°C, concentração de 37,3 g ZrO_2 /l e valores de relação molar sulfato/zircônio iguais a: (a) 0,40, (b) e (c) 0,50 e (d) 0,70.

dos por partículas com diâmetro inferior a $1\mu\text{m}$.

Analisando-se os resultados apresentados, observa-se que a relação sulfato/zircônio igual a 0,60 é adequada não só pelo alto rendimento de precipitação (~98%), como também pelas características químicas e físicas da zircônia obtida. Deve-se destacar que as amostras obtidas nas relações 0,50 e 0,70 são constituídas de partículas muito pequenas ($<0,5\mu\text{m}$) embora o rendimento da reação seja ligeiramente inferior (~95%).

IV.1.3. INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA DE PRECIPITAÇÃO

Na figura 5 nota-se que o rendimento da reação de precipitação aumenta com a temperatura. Para se atingir um rendimento de precipitação superior a 95% a temperatura deve ser mantida acima de 70°C .

Observando os resultados da tabela IV verifica-se que o teor de sulfato no precipitado permanece quase que inalterado quando comparado à relação sulfato/zircônio inicial (0,60). Desta forma, a presença de íons zircônio e sulfato no filtrado está fortemente associada a aspectos cinéticos da reação de precipitação. O grau de pureza da zircônia também não apresentou alteração, sendo a composição química a mesma da série anterior.

Quanto às propriedades físicas do produto final, verificou-se que, dentre as variáveis estudadas, a temperatura é a que exerce menor influência nessas características. A figura 14 indica que o diâmetro médio dos aglomerados de zircônia obtidos nesta série, varia entre 10 e $20\mu\text{m}$. Observações por microscopia eletrônica de varredura mostram que estes aglomerados são semelhantes aos apresentados nas micrografias das figuras 7b e 7c. Todas as amostras apresentam boa escoabilidade e, de acordo com a figura 10c, a densidade aparente aumenta com a temperatura.

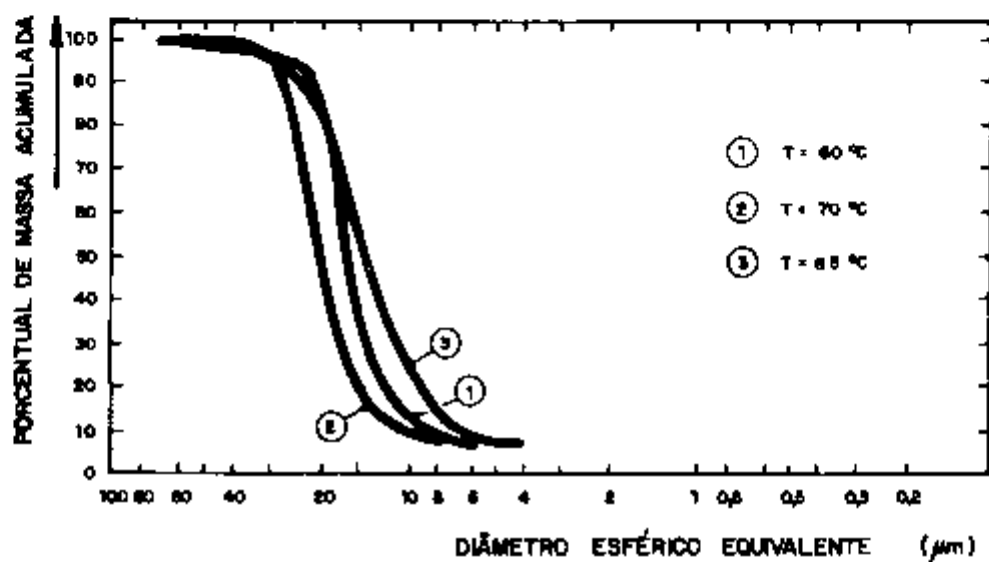


FIGURA 14 - Curvas de distribuição de tamanho de aglomerados de pós de zircônia em função da temperatura de precipitação do sulfato básico de zircônio

IV.1.4. INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO DA SOLUÇÃO DE OXICLORETO DE ZIRCÔNIO

A variação da concentração de zircônio na solução de oxiclreto influenciou, principalmente, o tamanho das partículas e dos aglomerados da zircônia. Este fato pode ser observado nas curvas de distribuição granulométrica da figura 15 e nas micrografias da figura 16. Deve-se ressaltar também que essas amostras apresentam boa escoabilidade e valores de densidade superiores ao das demais séries (figura 10d).

O rendimento de precipitação do sulfato básico foi praticamente constante em todos os testes, mantendo-se em torno de 98% conforme mostra a figura 5d. Os teores de impurezas das amostras, como nas duas últimas séries, corresponde aos valores apresentados para pH 0,50 da tabela V. Quanto à composição molar dos sulfatos de zircônio, verificou-se, pelos resultados da tabela IV, que o teor de sulfato é muito próximo ao da relação inicial, com exceção da amostra correspondente à concentração de 100 g ZrO_2 /l, em que a relação final é ligeiramente superior à inicial.

A partir dos resultados obtidos, pode-se verificar que valores de concentração de zircônio inferiores a 37,3 g ZrO_2 /l resultam num pó com propriedades físicas e químicas adequadas, ou seja, zircônia com elevado grau de pureza (>99,8% em peso), com alta densidade e que apresenta tamanho de partículas e aglomerados inferiores às demais amostras.

Em todas as condições de concentração testadas obteve-se pós com boa escoabilidade (tabela VII), embora em alguns casos, a densidade solta seja relativamente baixa. Nesta mesma tabela pode-se notar outras discrepâncias tais como alta densidade solta e conseqüentemente baixo índice de fricção referentes a pós com escoabilidade ruim. Isto mostra que a densidade solta e limite e o índice de fricção nem sempre podem ser usados como critério para avaliação da qualidade de pós.

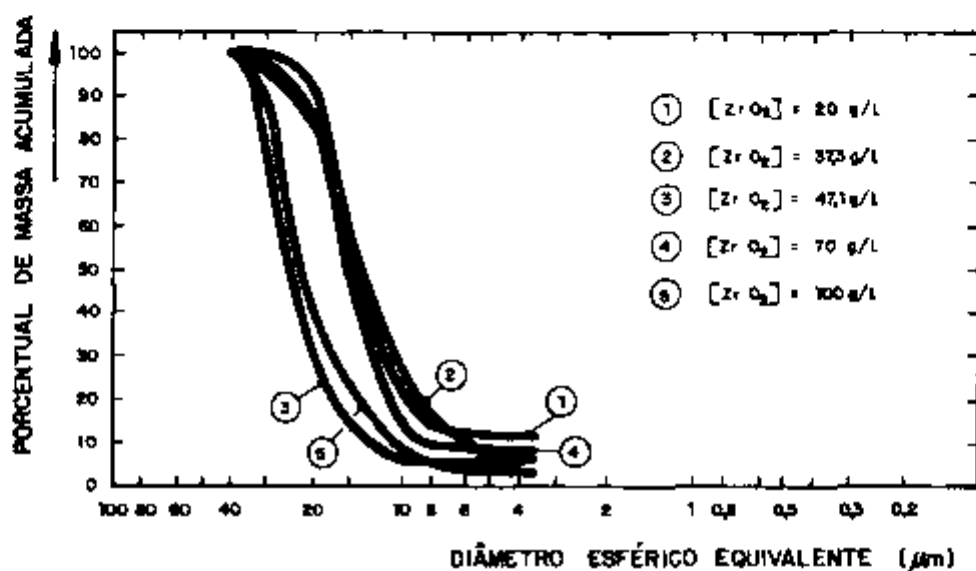
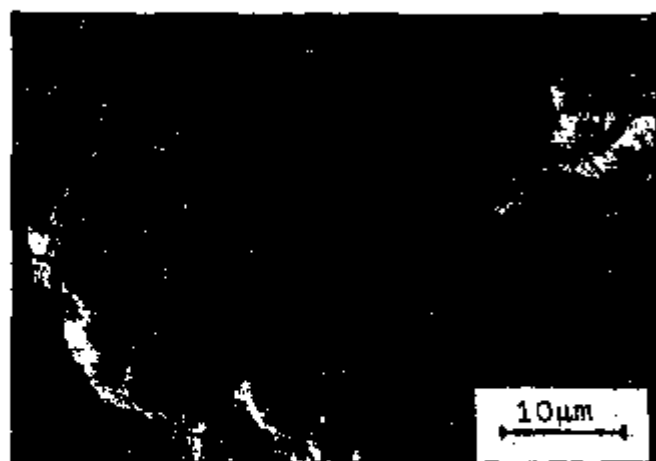


FIGURA 15 - Curvas de distribuição de tamanho de aglomerados de pó de zircônia em função da concentração da solução de oxiclreto de zircônio utilizada na preparação do sulfato básico de zircônio



(a)



(b)



(c)

FIGURA 16 - Micrografias das amostras de zircônia calcinadas à 1000°C por 1 hora, obtidas a partir do sulfato básico precipitado em pH = 0,50, relação molar sulfato/zircônio 0,60, temperatura de 85°C e valores de concentração iguais a: (a) 20,0, (b) 47,1 e (c) 100,0 g ZrO₂/l.

IV.1.5. AVALIAÇÃO GERAL DOS RESULTADOS DE PRECIPITAÇÃO DO SULFATO BÁSICO DE ZIRCÔNIO

Considerando-se os resultados apresentados no item IV.1. verifica-se ser possível a obtenção de zircônia de pureza elevada, com alta densidade e boa escoabilidade a partir do sulfato básico de zircônio precipitado nas seguintes condições: pH 0,50; relação molar sulfato/zircônio igual a 0,60; temperatura de 85°C e concentração de zircônio inferior a 37,3 g ZrO₂/l. A amostra de zircônia obtida nas condições acima citadas e calcinada à 1000°C por 1 hora apresentou, além das características já mencionadas anteriormente, uma área de superfície específica de $6,6 \pm 0,8$ m²/g. Com a mesma amostra foi realizada uma análise de distribuição de tamanho de poros por porosimetria de mercúrio, cujos resultados estão apresentados na figura 17. As curvas obtidas revelam duas faixas de tamanho de poros: a primeira, na faixa de 1 a 10 µm, refere-se, provavelmente, à porosidade interaglomerado, enquanto que a segunda (*diâmetro de poro menor que 0,02µm*), corresponde à porosidade intraaglomerado ou intrapartícula¹⁵.

Conforme pode ser visualizado nas micrografias das figuras 7b e 7c, a zircônia obtida nas condições acima mencionadas é constituída de aglomerados grandes contendo partículas em torno de 5 µm. Um teste de moagem à úmido foi conduzido para avaliar a resistência à desagregação. A partir dos resultados apresentados na figura 18 pode-se observar que, após 240 minutos de moagem, obtem-se um pó com 0,6 µm de diâmetro médio. A morfologia da amostra obtida após 120 minutos de moagem (*figura 7d*), também demonstra o quanto a etapa de moagem foi efetiva.

Utilizando-se as mesmas condições de pH, temperatura e concentração descritas acima, mas alterando-se a relação molar para 0,50 ou 0,70, o rendimento da reação diminuiu para 95%. Obtem-se, entretanto, partículas de zircônia com diâmetro médio inferior a 1 µm, podendo ser dispensada a etapa de moagem. A amostra de zircônia obtida a partir do sulfato

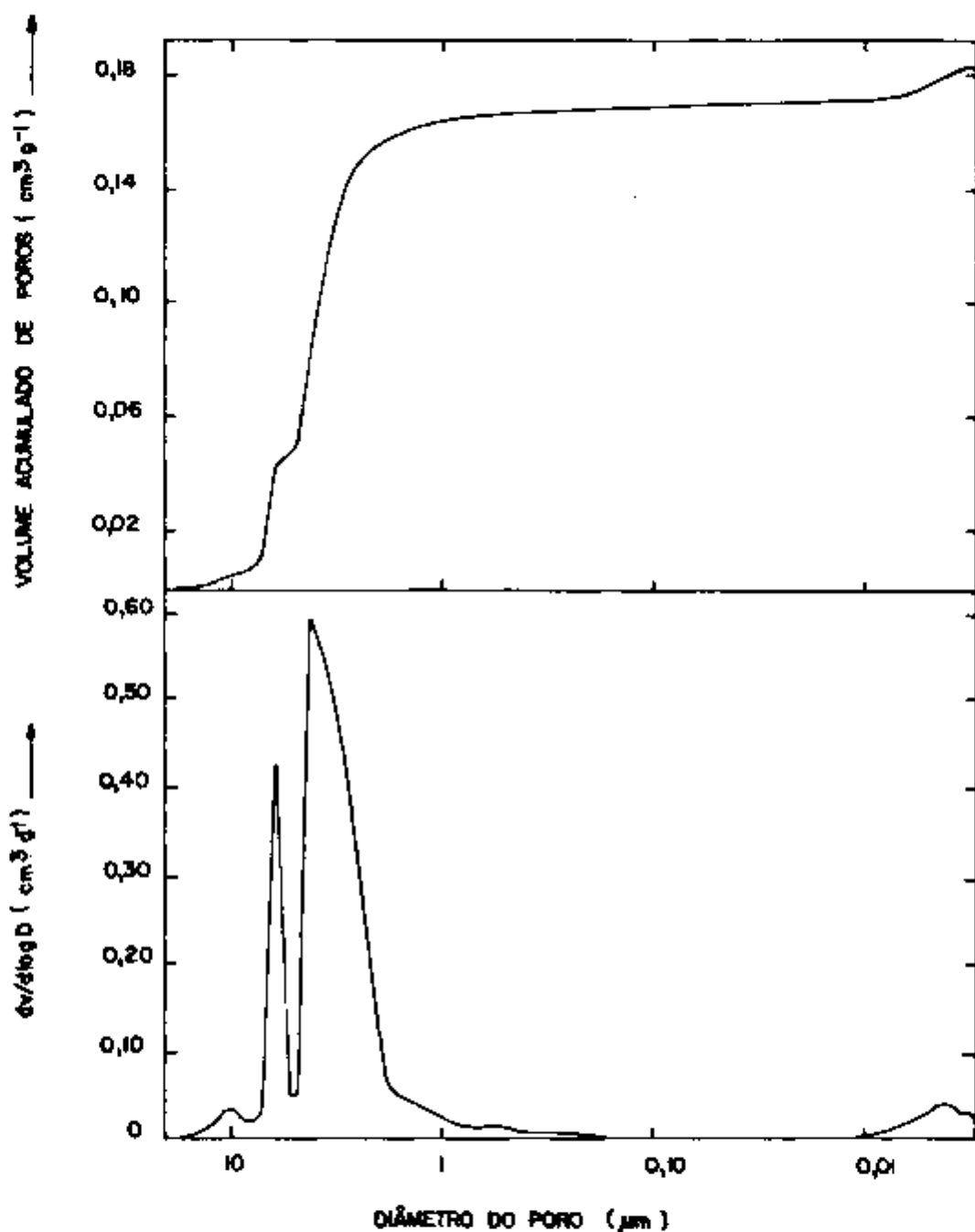


FIGURA 17 - Curvas de distribuição e frequência de tamanho de poros para uma amostra de zircônia obtida a partir de sulfato básico precipitado em pH 0,50, relação molar sulfato/zircônio 0,60, temperatura 85°C e concentração 37,3 g ZrO_2 / l

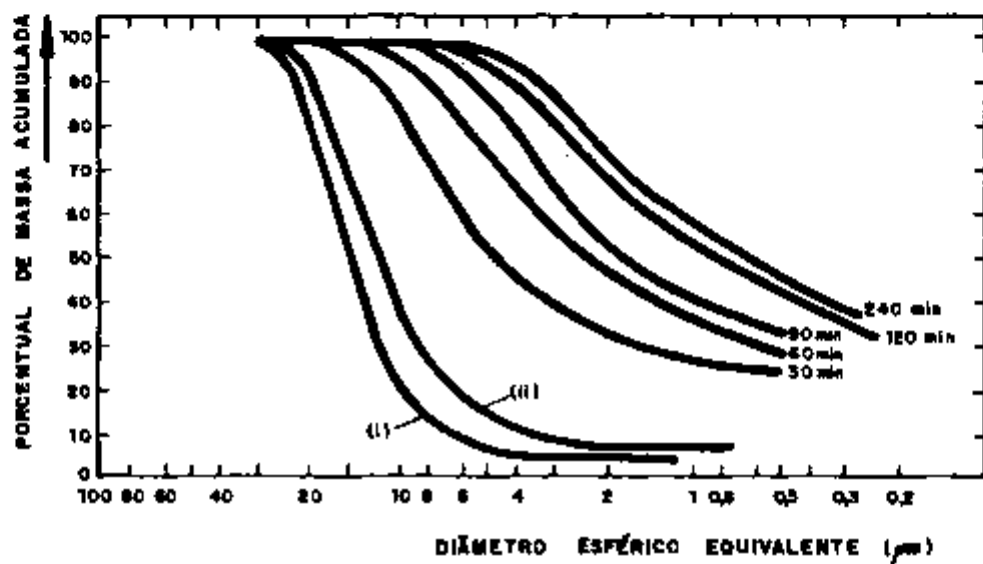


FIGURA 18 - Curvas de distribuição de tamanho de partículas em função do tempo de moagem. Material: zircônia proveniente do sulfato básico precipitado em pH 0,50, relação molar sulfato/zircônio 0,60, temperatura 85°C e concentração 37,3 g ZrO₂/l. (i) material desagregado em almofariz de ágata, (ii) material desagregado no SPEX MIXER por 15 minutos.

básico de zircônio preparado na relação molar sulfato/zircônio igual a 0,70, apresentou uma área de superfície específica igual a $4,9 \pm 0,5$ m²/g e uma distribuição de tamanho de poros conforme apresentado na figura 19.

IV.2. OTIMIZAÇÃO DAS CONDIÇÕES DE SECAGEM E CALCINAÇÃO DO PRECIPITADO DE HIDRÓXIDO DE ZIRCÔNIO E CALCINAÇÃO DO SULFATO BÁSICO DE ZIRCÔNIO

Os estudos de secagem e calcinação do hidróxido de zircônio foram realizados em leito fixo, com o material proveniente do sulfato básico precipitado em pH 0,90, relação molar sulfato/zircônio 0,60, temperatura de 85°C e concentração de 40,8 g ZrO₂/l. Esta condição também foi adotada para preparação do precipitado utilizado no estudo de obtenção de zircônia por decomposição térmica do sulfato básico.

IV.2.1. SECAGEM DO HIDRÓXIDO DE ZIRCÔNIO

Os resultados do estudo de secagem do hidróxido de zircônio estão apresentados na figura 20. As curvas de secagem, obtidas nas temperaturas de 100 a 300°C, mostram que o teor de água livre desse material é de aproximadamente 50%. O menor tempo de secagem, para a massa em questão (~200g), foi de 150 minutos para as temperaturas de 250 e 300°C. Observou-se também que a temperatura de 100°C é insuficiente para esta etapa, pois, mesmo após 500 minutos de secagem, não foi possível a remoção de toda água livre do material.

Os resultados da análise termogravimétrica, os quais estão apresentados na figura 21, mostram que a maior perda de água (~54%) ocorre até aproximadamente 200°C, embora seja notada uma pequena perda de massa acima desta temperatura, provavelmente devido à liberação da água ligada.

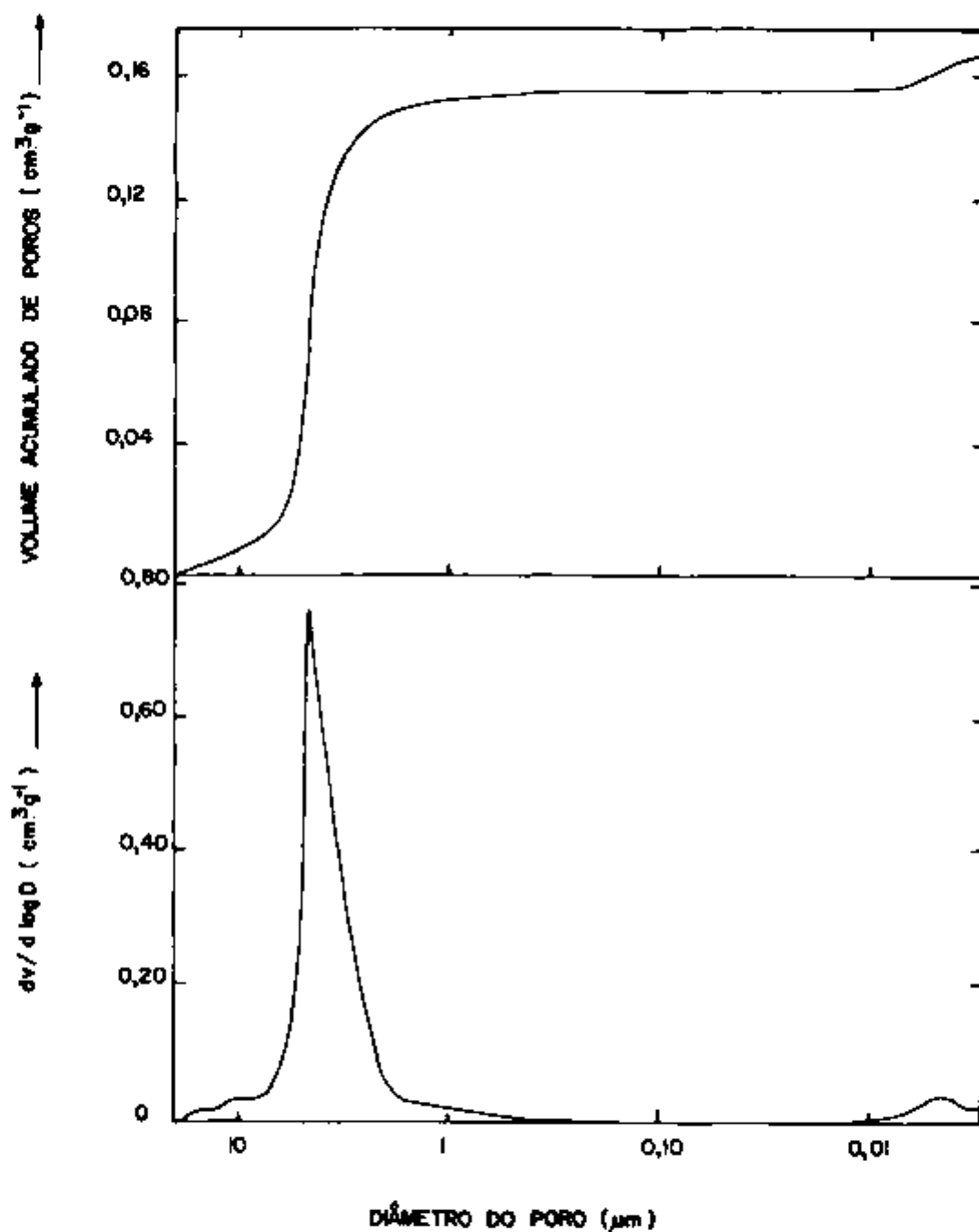


FIGURA 19 - Curvas de distribuição e frequência de tamanho de poros para uma amostra de zircônia obtida a partir do sulfato básico precipitado em pH 0,50, relação molar sulfato/zircônio 0,70, temperatura 85°C e concentração 37,3 g ZrO_2 /l

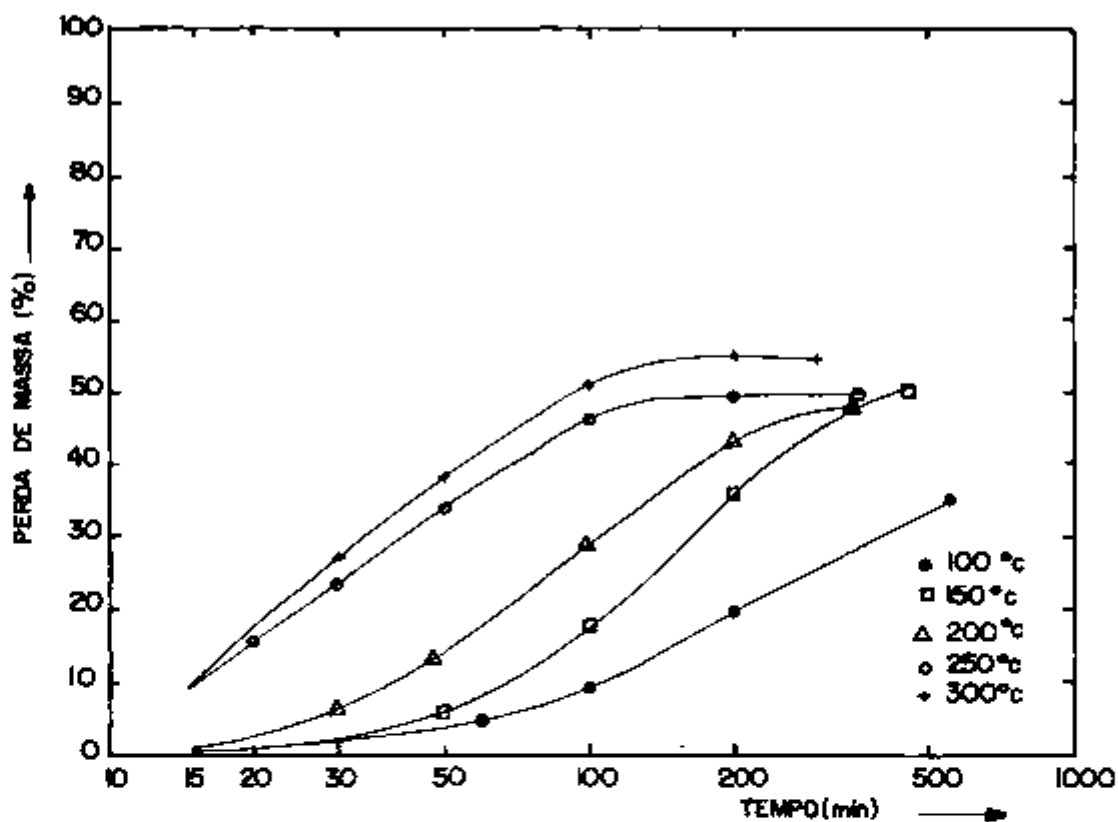


FIGURA 20 - Curvas de secagem do hidróxido de zircônio obtido a partir do sulfato básico precipitado em pH 0,90, relação molar sulfato/zircônio 0,60, temperatura 85°C e concentração 40,8 g ZrO_2 /l

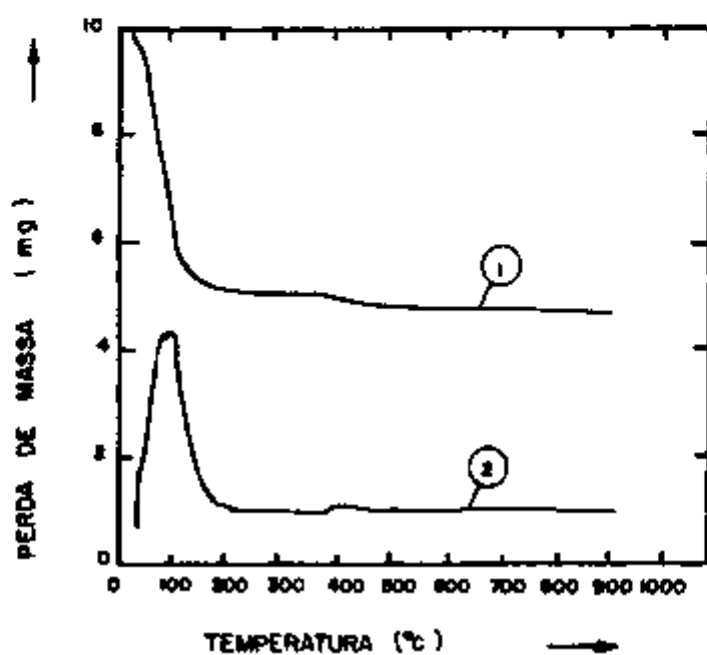


FIGURA 21 - Curvas termogravimétricas do hidróxido de zircônio úmido proveniente do sulfato básico precipitado em pH 0,90, relação molar sulfato/zircônio 0,60, temperatura 85°C e concentração 40,8 g ZrO₂/l. (1) TG (perda de massa); (2) DTG (curva derivativa)

IV.2.2. CALCINAÇÃO DO HIDRÓXIDO DE ZIRCÔNIO

Sabe-se, da literatura, que a calcinação de sulfatos e hidróxidos de zircônio em temperaturas relativamente baixas (da ordem de 400 a 500°C) produz zircônia com estrutura tetragonal metaestável, a qual, por aquecimento em temperaturas mais elevadas, se transforma na estrutura monocliníca ^{29, 30, 33, 35}.

A zircônia com estrutura tetragonal metaestável, por apresentar maior densidade, sofre uma expansão de volume ao se transformar para a estrutura monocliníca. Desta maneira, para a maioria das aplicações da zircônia com alto grau de pureza, como por exemplo obtenção de tetracloreto de zircônio ou fabricação de PZT, capacitores, etc, é conveniente que seja utilizada a zircônia com estrutura monocliníca. Tendo em vista este fato, o hidróxido de zircônio, proveniente do sulfato básico de zircônio, foi calcinado variando-se o tempo e a temperatura de calcinação. Os óxidos obtidos foram caracterizados por difração de raios X. O hidróxido de partida, após secagem à 200°C por 3 horas, era amorfo à difração de raios X.

Conforme pode ser observado na tabela VIII e nos difratogramas apresentados nas figuras 22 a 24, os seguintes resultados foram obtidos:

- A amostra calcinada à 500°C por 5 minutos é amorfa à difração de raios X. Aumentando-se o tempo de calcinação para 60 ou 180 minutos, começam a aparecer os picos referentes à estrutura tetragonal da zircônia e outros referentes à estrutura monocliníca, sendo que o mais intenso corresponde à estrutura tetragonal.

- À 750°C também observa-se a presença de uma mistura de fases. Entretanto, a intensidade do pico correspondente à estrutura monocliníca aumenta com o tempo de calcinação, quando comparado ao pico da estrutura tetragonal.

TABELA VIII - ESTRUTURA CRISTALINA DA ZIRCÔNIA OBTIDA EM DIFERENTES CONDIÇÕES DE CALCINAÇÃO, A PARTIR DO HÍDRÓXIDO E DO SULFATO BÁSICO DE ZIRCÔNIO

CONDICÃO DE CALCINAÇÃO	MATERIAL DE PARTIDA	HIDRÓXIDO DE ZIRCÔNIO	SULFATO BÁSICO DE ZIRCÔNIO
500°C/5 min		Amorfo	Amorfo
500°C/60 min		T + M	Amorfo
500°C/180min		T + M	Amorfo
750°C/5 min		T + M	Amorfo
750°C/60 min		T + M	T + M
750°C/180min		T + M	T + M
1000°C/5 min		T + M	T + M
1000°C/60 min		M	M
1000°C/180min		M	M

T = tetragonal

M = monoclinico

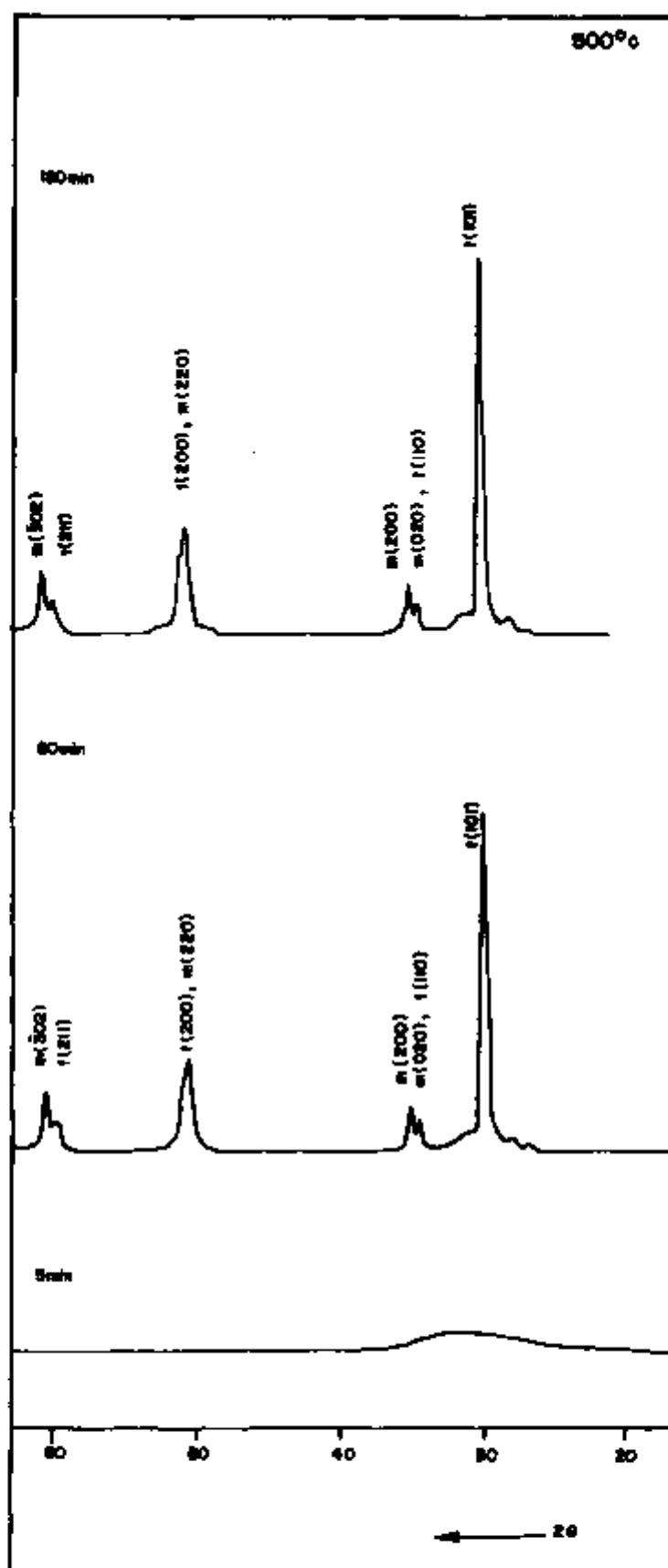


FIGURA 22 - Difratoogramas da zircônia obtida pela calcinação, à 500°C, do hidróxido de zircônio proveniente do sulfato básico precipitado em pH 0,90, relação molar sulfato/zircônio 0,60, temperatura 85°C e concentração 40,8 g ZrO_2 /l

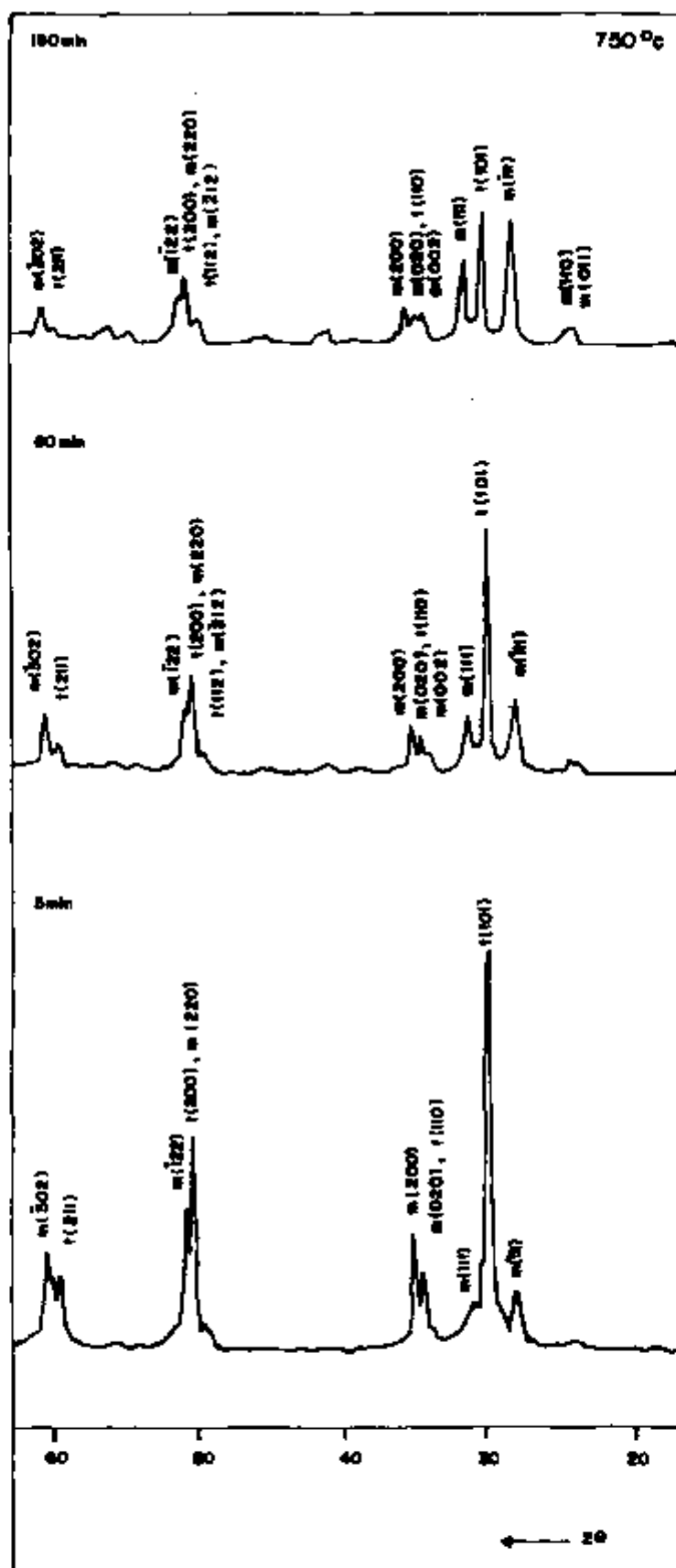


FIGURA 23 - Difrátogramas da zircônia obtida pela calcinação, à 750°C, do hidróxido de zircônio proveniente do sulfato básico precipitado em pH 0,90, relação molar sulfato/zircônio 0,60, temperatura 85°C e concentração 40,8 g ZrO₂/l

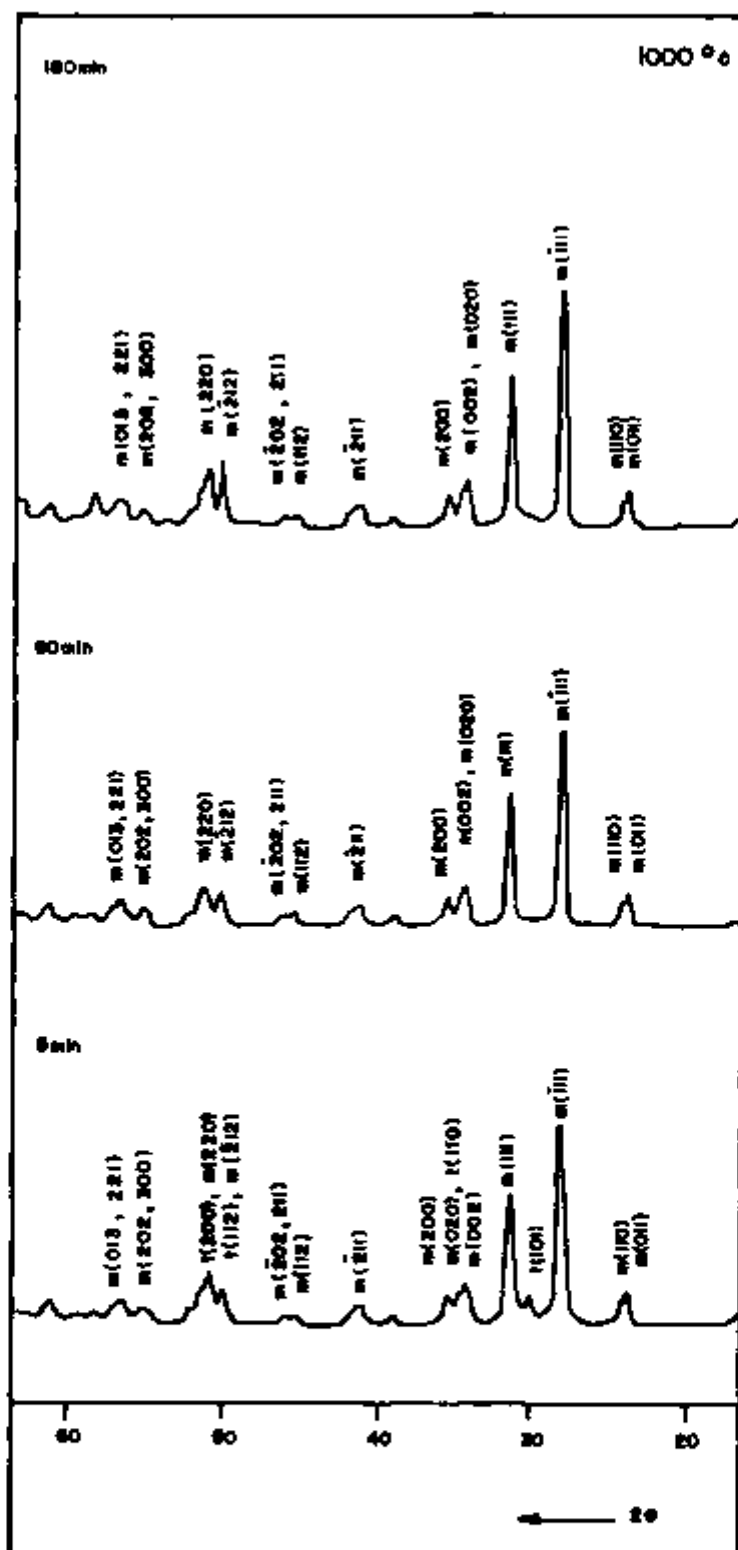
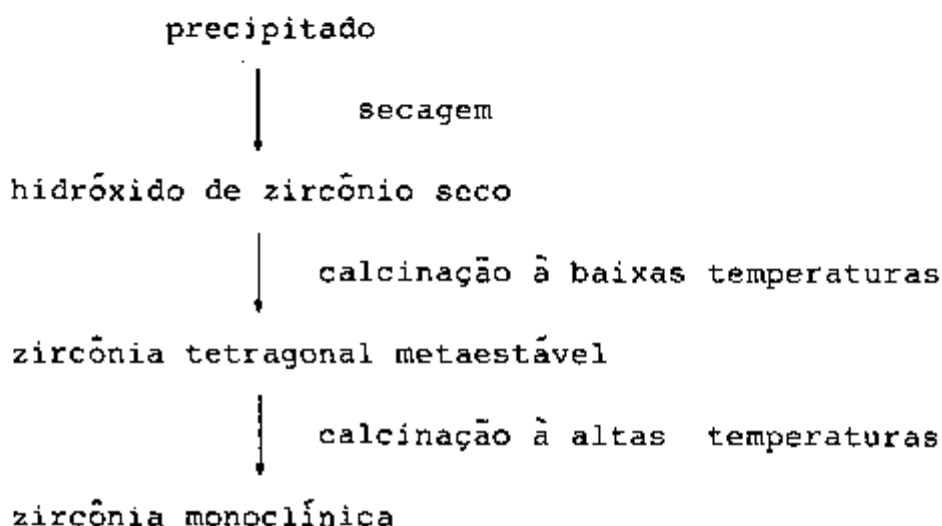


FIGURA 24 - Difratoqramas da zircônia obtida pela calcinação, à 1000°C, do hidróxido de zircônio proveniente do sulfato básico precipitado em pH 0,90, relação molar sulfato/zircônio 0,60, temperatura 85°C e concentração 40,8 g ZrO₂/l

- A amostra calcinada à 1000°C por 5 minutos ainda apresenta uma mistura de fases, embora o pico mais intenso seja o correspondente ao da estrutura monoclinica. Quando se aumenta o tempo de calcinação para 60 ou 180 minutos nota-se a presença de uma estrutura predominantemente monoclinica.

Resumindo, pode-se dizer que as transformações ocorridas durante o aquecimento do hidróxido de zircônio se dão de acordo com a seguinte sequência:



Baseando-se nessas observações, pode-se estabelecer que, dentre as condições estudadas, a calcinação à 1000°C por 60 minutos é adequada para obtenção de zircônia monoclinica. Contudo, como a estrutura cristalina da zircônia é função tanto da temperatura como do tempo de calcinação, é possível obter a forma monoclinica em temperaturas mais baixas, aumentando-se o tempo de tratamento térmico da amostra.

Os resultados acima descritos não permitem a identificação do mecanismo de formação da fase metaestável e posterior transformação para a fase monoclinica estável. Verificou-se, entretanto, que a hipótese proposta por GARVIE¹² não é adequada para explicação desse fenômeno quando se trata de um hidróxido obtido a partir do sulfato básico. Esta constatação é decorrente do fato de que, neste caso, a morfologia e tamanho de partícula das amostras de zircônia não são altera

das com o aumento da temperatura e tempo de calcinação, conforme verificado anteriormente nas micrografias da figura 7. O que ocorre na realidade, é uma maior tendência de aglomeração das partículas devido às etapas de tratamento térmico, provocando uma diminuição do valor da área de superfície específica com o aumento da temperatura e do tempo de calcinação.

Outras hipóteses para explicação da metaestabilidade da zircônia, embora não possam ser confirmadas neste trabalho, não devem ser descartadas. Como exemplo, temos as hipóteses sugeridas por CYPRÈS¹⁷ e LIVAGES¹², as quais atribuem a existência da fase metaestável à presença de ânions hidroxilas no reticulado da estrutura tetragonal ou à similaridade estrutural entre a fase amorfa e a fase tetragonal, respectivamente.

IV.2.3. CALCINAÇÃO DO SULFATO BÁSICO DE ZIRCÔNIO

A decomposição térmica do sulfato básico de zircônio foi estudada para avaliar a possibilidade de se adotar esta rota para obtenção de zircônia, uma vez que, utilizando-se este procedimento pode-se eliminar algumas etapas de processo anteriormente descritas (item IV.1.). Os resultados das análises de difração de raios X obtidas neste estudo, indicaram que o sulfato básico de zircônio seco, bem como calcinado à 500°C por 5, 60 e 180 minutos, e 750°C por 5 minutos, é amorfo. As amostras calcinadas à 750°C por 60 e 180 minutos apresentam uma mistura de fases (*tetragonal mais monoclinica*), sendo o pico tetragonal o mais intenso. O sulfato básico de zircônio, quando calcinado à 1000°C por 5 minutos, apresenta uma mistura de fases predominando a estrutura tetragonal. Aumentado-se o tempo de calcinação a estrutura torna-se monoclinica. Esses resultados estão mostrados nas figuras 25 e 26 e na tabela VIII.

Na figura 6a, as curvas obtidas por análise termogravimétrica para o sulfato básico mostram que até 200°C ocor

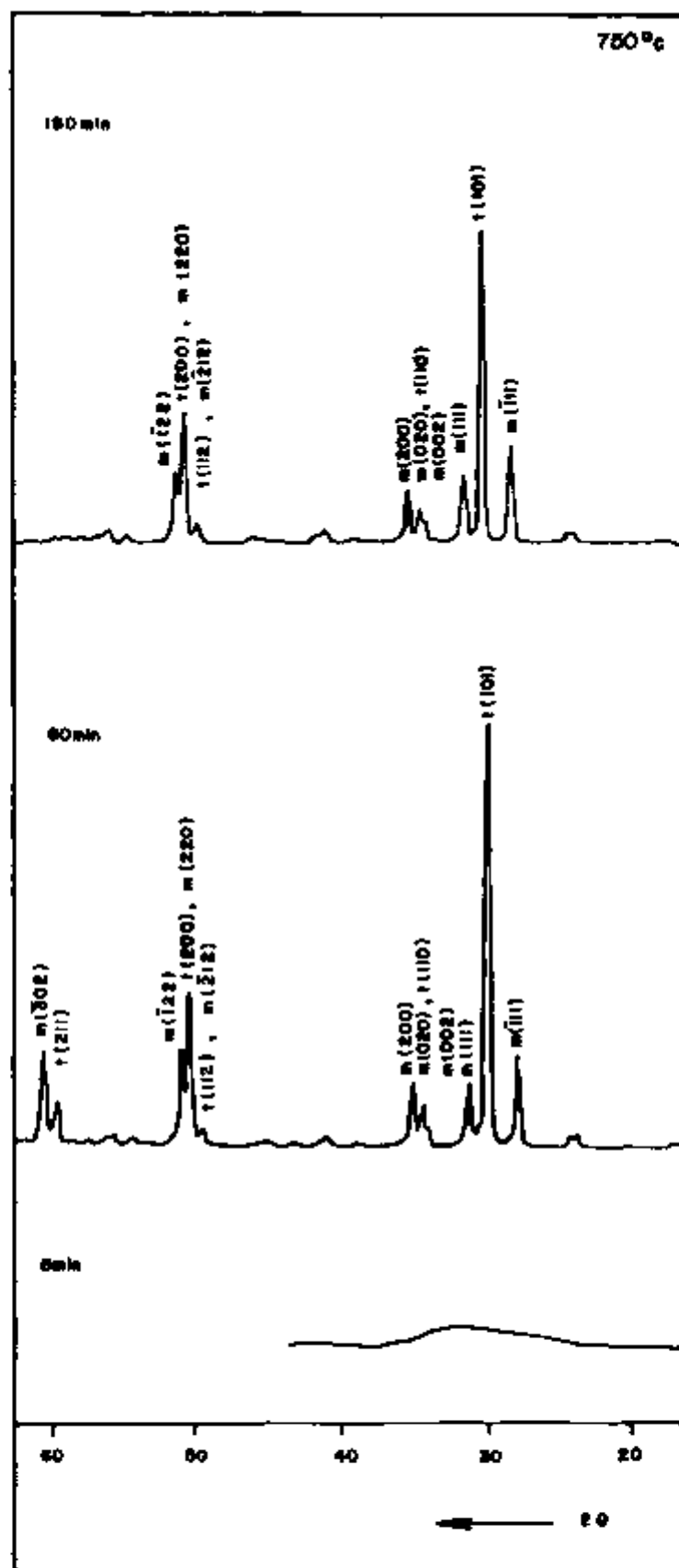


FIGURA 25 - Difratoogramas da zircônia obtida pela calcinação, à 750°C, do sulfato básico precipitado em pH 0,90, relação molar sulfato/zircônio 0,60, temperatura 85°C e concentração 40,8 g ZrO₂/l

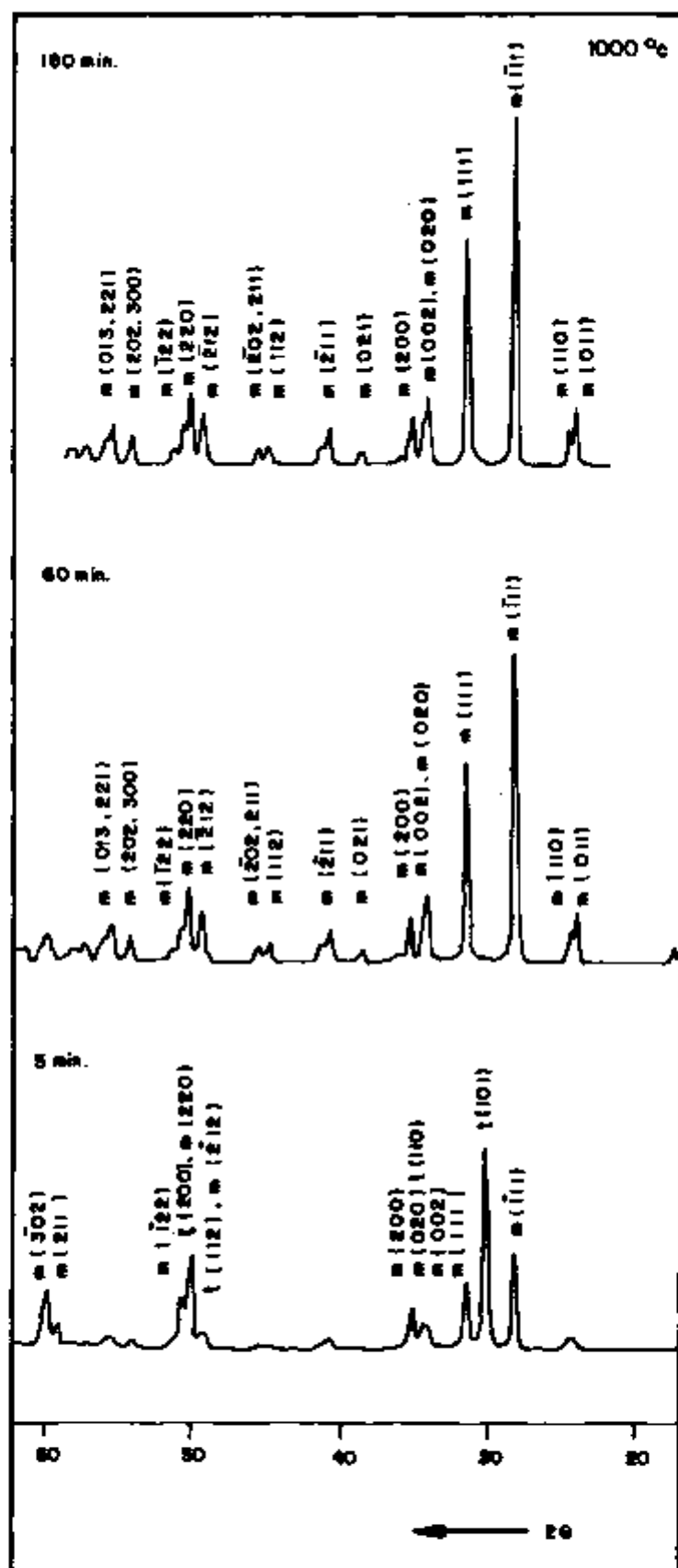


FIGURA 26 - Difratogramas da zircônia obtida pela calcinação, à 1000°C, do sulfato básico precipitado em pH 0,90, relação molar sulfato/zircônio 0,60, temperatura 85°C e concentração 40,8 g ZrO₂/l

re uma perda de massa devido à liberação de água livre. Em temperaturas na faixa de 600 a 800°C, o sulfato se decompõe a ZrO_2 , liberando SO_3 . Portanto, os resultados obtidos por difração de raios X e termogravimetria indicam que a cristalização da zircônia só ocorre após a eliminação de quase todo o sulfato presente na amostra, fato este já mencionado nos estudos realizados por CHUKHLANTSEV e GALVIN⁹.

Fazendo-se uma comparação entre as duas rotas de obtenção de zircônia:

- (a) precipitação do sulfato básico, obtenção de hidróxido por reação de metátese, secagem e calcinação;
- (b) precipitação do sulfato básico, secagem e calcinação;

observou-se que os dois processos possibilitam a obtenção de zircônia com estrutura monoclínica após a calcinação à 1000°C por 60 ou 180 minutos. Entretanto, observou-se também que, durante a calcinação do sulfato básico, ocorre uma grande liberação de SO_3 , implicando na necessidade de um sistema de tratamento de gases caso se utilize este procedimento. As curvas da figura 27 confirmam este fato, ao mostrar que o teor de enxofre das amostras calcinadas a partir do sulfato básico decresce acentuadamente com o aumento da temperatura de calcinação. Nas amostras provenientes do hidróxido de zircônio, o teor de enxofre é baixo e permanece praticamente constante em todas as condições de calcinação. Considerando-se esses fatos, pode-se concluir que a rota de obtenção de zircônia via hidróxido de zircônio (rota a) é a mais adequada. Neste caso, a reação de metátese do sulfato básico com hidróxido de amônio forma sulfato de amônio e hidróxido de zircônio com baixo teor de enxofre residual. Além disso, o sulfato de amônio gerado pode ser reaproveitado na etapa de precipitação do sulfato básico.

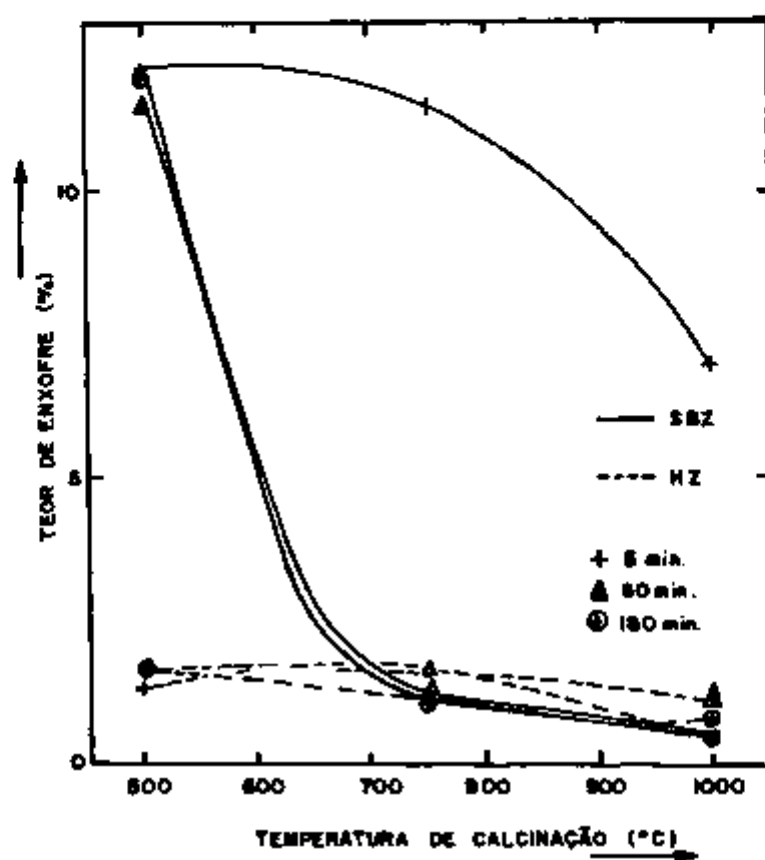


FIGURA 27 - Teor de enxofre da zircônia em função da temperatura de calcinação do sulfato básico de zircônio (SBZ) e do hidróxido de zircônio (HZ)

IV.3. OBTENÇÃO DE ZIRCÔNIA A PARTIR DA SOLUÇÃO DE OXICLORETO DE ZIRCÔNIO

Nos itens anteriores foram apresentadas diversas características da zircônia proveniente de uma solução bruta de oxiclreto de zircônio, a qual foi submetida ao processo de purificação por precipitação do sulfato básico de zircônio. Neste ítem, procurou-se determinar as propriedades da zircônia obtida diretamente a partir da solução bruta de oxiclreto de zircônio, ou seja, sem a realização da etapa de purificação.

A reação em pH 8,5 entre o oxiclreto de zircônio e o hidróxido de amônio produz um precipitado gelatinoso de hidróxido de zircônio, de difícil filtração. Este precipitado apresenta um teor elevado de água (~88%), conforme pode ser observado nos resultados da análise termogravimétrica da figura 28.

Após secagem à 200°C por 5 horas e calcinação à 1000°C por 1 hora, a zircônia resultante se apresenta na forma monoclinica, com espectro de difração de raios X semelhante ao da figura 24/60 minutos. Entretanto, como pode ser observado nas figuras 29 e 30, a curva de distribuição granulométrica e a morfologia das partículas diferem daquelas apresentadas anteriormente. As partículas são densas, apresentam morfologia heterogênea e larga faixa de distribuição granulométrica. Os teores de impurezas desta amostra de zircônia são bastante elevados, fato este comprovado pelos resultados das análises químicas da tabela IX (coluna 1). Para efeito de comparação é apresentada na coluna 2 desta tabela, os teores de impurezas de uma zircônia obtida pelo processo de purificação por precipitação do sulfato básico de zircônio.

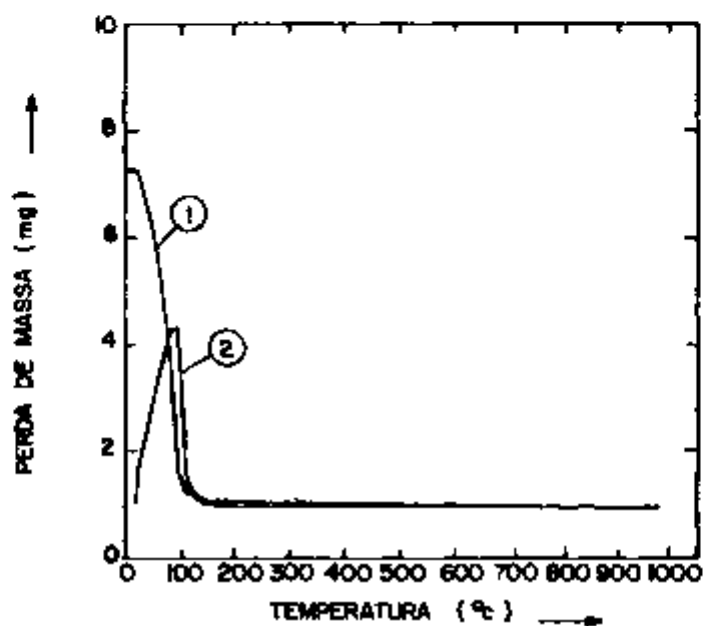


FIGURA 28 - Curvas termogravimétricas do hidróxido de zircônio precipitado a partir de uma solução de oxicloreto de zircônio (1) TG (perda de massa), (2) DTG (curva de derivativa)

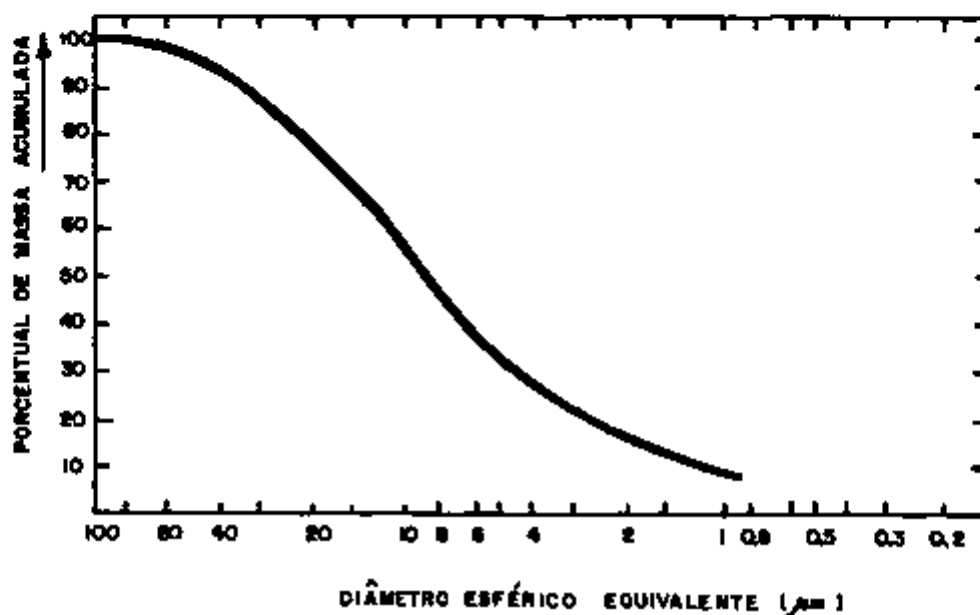


FIGURA 29 - Curva de distribuição de tamanho de aglomerados do pó de zircônia proveniente do hidróxido de zircônio precipitado a partir de uma solução de oxiclreto de zircônio



FIGURA 30 - Micrografia da amostra de zircônia proveniente do hidróxido de zircônio precipitado a partir da solução de oxicloreto de zircônio.

TABELA IX - RESULTADOS DAS ANÁLISES QUÍMICAS POR FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X E ESPECTROGRAFIA DE EMISSÃO DOS PÓS DE ZIRCÔNIA PREPARADOS A PARTIR DE UMA SOLUÇÃO BRUTA DE OXICLORETO DE ZIRCÔNIO E A PARTIR DO SULFATO BÁSICO DE ZIRCÔNIO

ELEMENTO	TEOR (ppm)	
	(1)	(2)
Si	1200	~200
Fe	2600	<10
Ti	1500	820
Al	2300	<20
Na	<30	<30
P	<40ND	<40ND
Mn	~50	<1
Mg	~70	~5
Pb	~100	<2,5
Sn	~40	~15
Cr	~20	<2ND
Bi	~2,5	<2,5ND
Cu	~4	~5
Zn	<20	<20
Ni	≤2	<2ND

(1) Zircônia preparada a partir de uma solução bruta de oxiclreto de zircônio

(2) Zircônia preparada a partir do sulfato básico de zircônio precipitado nas condições otimizadas

ND = não detectado

CAPÍTULO V

CONCLUSÕES

Os resultados obtidos neste trabalho permitem as seguintes conclusões:

1. A precipitação do sulfato básico de zircônio é um processo bastante seletivo para purificação de soluções de zircônio, sendo possível a obtenção de pós de zircônia de alto grau de pureza (>99,8% *em peso*). As propriedades físicas da zircônia são também estabelecidas por este processo.
2. As condições otimizadas para precipitação do sulfato básico, visando a obtenção de pós de zircônia de alto grau de pureza, alta densidade e constituídos por partículas uniformes de pequeno tamanho, são:
 - a) . pH = 0,50
 . relação molar sulfato/zircônio = 0,60
 . temperatura = 85°C
 . concentração de zircônio = 37,3 g ZrO₂/l
 - b) . pH = 0,50
 . relação molar sulfato/zircônio = 0,50 ou 0,70
 . temperatura = 85°C
 . concentração de zircônio = 37,3 g ZrO₂/l

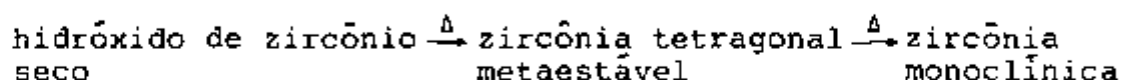
Na condição a atinge-se um alto rendimento de precipitação (-98%), embora as partículas de zircônia sejam relativamente grandes (-5µm), necessitando de uma etapa de moagem após

a calcinação. Na condição b o rendimento de precipitação é da ordem de 95%, porém as partículas formadas são bem menores ($<1\mu\text{m}$), dispensando a etapa de moagem. Para escolha de uma dessas condições deve-se levar em consideração o custo do processamento bem como as características requeridas para uma dada aplicação da zircônia.

3. Partindo-se do sulfato básico, a rota mais adequada para obtenção de zircônia é via preparação do hidróxido de zircônio por reação de metátese. Esta rota, quando comparada à calcinação direta do sulfato básico, apresenta as seguintes vantagens:

- a) menor teor de enxofre residual na zircônia;
- b) não há liberação de gases tóxicos durante a etapa de calcinação;
- c) permite o reaproveitamento do sulfato de amônio gerado como subproduto da reação de metátese.

4. Na etapa de secagem do hidróxido de zircônio, a temperatura mínima para eliminação da água livre é 200°C . O tempo varia com a massa e com o sistema de secagem utilizado.
5. A estrutura cristalina da zircônia depende do tempo e da temperatura de calcinação do hidróxido de zircônio, tendo sido observada a seguinte tendência durante o aquecimento:



6. Quando o hidróxido de zircônio é obtido diretamente a partir de uma solução não purificada de oxicloreto de zircônio, o mesmo se apresenta numa forma gelatinosa de difícil filtração e resulta num pó de zircônia contendo partículas densas de morfologia heterogênea, larga faixa de distribuição granulométrica e com menor grau de pureza (98,6% em peso) quando comparado aquela obtida na precipitação do sulfato básico.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ADAMS, W.T. Zirconium and hafnium. In: U.S. BUREAU OF MINES. *Mineral facts and problems*. Washington, U.S. Government, 1985. p.941-56. (Bulletin 675).
2. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Standard test method for apparent density of non-free-flowing metal powders. Feb. 26, 1982. (ASTM-B-417-82). In: 1983 ANNUAL book of ASTM standards, section 2: nonferrous metal products. v.02.05: Metallic and inorganic coating; metal powders, sintered P/M structural parts. p.210-1.
3. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Standard test method for flow rate of metal powders. March 25, 1983. (ASTM-B-213-83). In: 1983 ANNUAL book of ASTM standards, section 2: nonferrous metal products. v.02.05: Metallic and inorganic coating; metal powders, sintered P/M structural parts. p.61-2.
4. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Standard test method for tap density powders of refractory metals and compounds by tap-pack volumeter. July 31, 1981. (ASTM-B-527-81). In: 1983 ANNUAL book of ASTM standards, section 2: nonferrous metal products. v.02.05: Metallic and inorganic coating; metal powders, sintered P/M structural parts. p.342-3.
5. BAILEY, J.E.; LEWIS, D.; LIBRANT, Z.M.; PORTER, L.J. Phase transformations in milled zirconia. *Trans. J. Brit. Ceram. Soc.*, 71:25-30, 1972.
6. BLUMENTHAL, W.B. *The chemical behaviour of zirconium*. Princenton, D. Van Nostrand, 1958.

7. BLUMENTHAL, W.B. Zirconium chemistry in industry. *J. Chem. Educ.*, 39(12):604-10, 1962.
8. BUTTLER, E.P. & HEUER, A.H. Grain-boundary phase transformations during aging of partially stabilized ZrO₂. A liquid-phase analogue of diffusion-induced grain boundary migration. (DIGM)(?). *J. Am. Ceram. Soc.*, 68(4):197-202, 1985.
9. CHUKLANTSEV, V.G. & GALKIN, Yu. M. Thermal decomposition of basic zirconium sulphate. *Russ. J. Inorg. Chem.*, 18(6):770-1, 1973.
10. CLARK, G.L. & REYNOLDS, D.H. Chemistry of zirconium dioxide: X-ray diffraction studies. *Ind. Eng. Chem.*, 29(6):711-5, 1937.
11. CLARK, R.J.H.; BRADLEY, D.C.; THORNTON, P. *The chemistry of titanium, zirconium and hafnium*. Oxford, Pergamon, 1973.
12. CLEARFIELD, A. Crystalline hydrous zirconia. *Inorg. Chem.*, 3(1):146-8, 1964.
13. CLEARFIELD, A. Structural aspects of zirconium chemistry *Rev. Pure Appl. Chem.*, 14:91-108, 1964.
14. CLOUGH, D.J. ZrO₂ powders for advanced and engineering ceramics. In: SMOTHERS, W.J. *Ceramics engineering and science: proceedings of a conference on...*, held in Alabama, 11-12 February, 1985, v.6: raw materials for advanced and engineered ceramics. The American Ceramic Society, Columbus, 1985. p.1244-60.
15. COOPE, B.M. Zircon - in a good shape after a turbulent decade. *Industrial Minerals*, 195:19-33, 1983.

16. CRUCEAN, E. & RAND, B. Calcination of zirconia gels. *Trans. J. Brit. Ceram. Soc.*, 78:58-64, 1979.
17. CYPRÈS, R.; WOLLAST, R.; RAUQ, J. Contribution on the polymorphic conversion of pure zirconia. *Ber Deut. Keram. Ges.*, 40(9):527-32, 1963.
18. DAVIS, H.B. Effect of pH on crystal phase of ZrO_2 precipitated from solution and calcined at 600°C. *J. Am. Ceram. Soc.*, 67(8):C-168, 1984.
19. DEPARTAMENTO NACIONAL DE PRODUÇÃO MINERAL (DNPM). *Anuário mineral brasileiro*. Brasília, 1985.
20. DEPARTAMENTO NACIONAL DE PRODUÇÃO MINERAL (DNPM). *Anuário mineral brasileiro*. Brasília, 1986.
21. DOLE, S.L.; SCHEIDECKER, R.W.; SHIERS, L.E.; BERARD, M. F.; HUNTER Jr, D. Technique for preparing highly-sinterable oxide powders. *Mater. Sci. Eng.*, 32:277-81, 1978.
22. DRENNAN, J. & HANNINK, R.H.J. Effect of SrO additions on the grain-boundary microstructure and mechanical properties of magnesia-partially-stabilized zirconia. *J. Am. Ceram. Soc.*, 69(7):541-6, 1986.
23. ELISON, S.V. & PETROV, K.I. *The analytical chemistry of zirconium and hafnium*. Moscow, Izd. Nauka, 1965.
24. ESTADOS UNIDOS. U.S. Patent 2.387.046. *Preparation of zirconium dioxide*. WAINER, E. Oct. 16, 1945.
25. ESTADOS UNIDOS. U.S. Patent 2.564.522. *Process for preparing zirconium compounds*. ROHDEN, C.; KASTNER, M.; PAQUET, M. Aug. 14, 1951.

26. ESTADOS UNIDOS. U.S. Patent 1.376.161. *Process of making basic zirconium sulphate.* PUGH, E.J. Apr. 26, 1921.
27. EWING, G.W. *Métodos instrumentais de análise química.* São Paulo, Edgard Blucher, 1972, v.1.
28. FARWORTH, F.; JONES, S.L.; McALPINE, I. *The production, properties and uses of zirconium chemicals.* U.K., Magnesium Elektron. (Special publication nº 40).
29. FERRÃO, L.P.C. *Contribuição à química do zircônio - Estruturas polimórficas da zircônia formadas a partir da decomposição térmica do hidróxido de zircônio.* São Paulo, 1969. (Dissertação de mestrado, Escola Politécnica, Universidade de São Paulo).
30. FISHER, G. Zirconia: Ceramic engineering's toughness challenge. *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 65(10):1355-60, 1986.
31. FLAKS, S.M. & SHEKA, I.A. Interaction of zirconium oxychloride with sulfuric acid in aqueous solution. *Zhur. Prikl. Kim.*, 42(8):1747-54, 1969.
32. GARVIE, R.C. The occurrence of metastable tetragonal zirconia as a crystallite size effects. *J. Phys. Chem.*, 69(4):1238-43, 1965.
33. GHONEIM, N.M.; HANAFI, S.; ABO EL-ENEIN, S.A. Characteristics and effect of thermal treatment on surface texture of ultrafine zirconia powders. *J. Mater. Sci.*, 22(3):791-7, 1987.
34. GIMBLETT, G.; RAHMAN, A.A.; SING, K.S.W. Thermal and related studies of some zirconia gels. *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, 30:51-64, 1980.

35. HABERKO, K. Characteristics and sintering behaviour of zirconia ultrafine powders. *Ceramurgia Int.*, 5(4):148-54, 1979.
36. HAERTLEIN, J. & SACHSE, J.F. The apparent density of metal powders. In: POSTER, A.R. *Handbook of metal powders*. New York, Reinhold, 1966. p.56-8.
37. HAHN, R.B. Zirconium and hafnium. In: KULTHOFF, I.M. & ELVING, P. *Treatise on analytical chemistry, v.5: Analytical chemistry of the elements*. New York, Interscience, 1961. p.61-138.
38. JOHNSON Jr., D.W. Nonconventional powder preparation techniques. *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 60(2):221-4, 1981.
39. KATS, R.M. Characterization of ceramic powders. In: WANG, F.F.Y. *Treatise on materials science and technology v.9: Ceramic fabrication processes*. New York, Academic, 1976. p.35-49.
40. KIM, Y.S. Effects of powder characteristics. In: WANG, F.F.Y. *Treatise on materials science and technology v.9: Ceramic fabrication processes*. New York, Academic, 1976. p.51-70.
41. KIRAKOSYAN, A.K. & TANANAIEV, I.V. Reaction of zirconium oxide chloride with sulphuric acid and with ammonium, sodium, iron and aluminium sulphates. *Russ. J. Inorg. Chem.*, 6(8):923-6, 1961.
42. LIVAGE, J.; DOI, K.; MAZIÈRES, C. Nature and thermal evolution of amorphous hydrated zirconium oxide. *J. Am. Ceram. Soc.*, 51(6):349-53, 1968.
43. LYND, L.E. Zirconium and hafnium. In: U.S. BUREAU OF MINES. *Mineral facts and problems*. Washington, U.S. Government, 1980. p.1045-60. (bulletin 671).

44. MALLINCKRODT, D.; REYNEN, P.; ZOGRAFOU, C. The effect of impurities on sintering and stabilization of ZrO_2 (CaO). *Interceram.*, (2):126-9, 1982.
45. MAZDIYASNI, K.S. Powder synthesis from metal-organic precursors. *Ceram. Inter.*, 8(2):42-56, 1982.
46. MELLOR, J.W. *A comprehensive treatise on inorganic and theoretical chemistry*. London, Longmans, 1947.
47. MITSUHASHI, T.; ICHIHARA, M.; TATSUKE, U. Characterization and stabilization of metastable tetragonal ZrO_2 . *J. Am. Ceram. Soc.*, 57(2):97-101, 1974.
48. NAKAMURA, A.T.O.; BERGAMASCHI, V.S.; SOOD, S.P. *Otimização das condições de precipitação de sulfato básico de zircônio*. São Paulo, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN-CNEN/SP), Junho 1987. (Publicação IPEN-87).
49. NIELSEN, R.H. & GOVRO, R.L. *Zirconium purification using a basic sulphate precipitation*. Albany, Oreg., U.S. BUREAU OF MINES, March 1956. (BM-RI-5214).
50. ORR Jr., C. Physical characterization techniques for particles. In: ONODÁ Jr, G.Y. & HENCH, L.L. *Ceramic processing before firing*. New York, John Wiley & Sons, 1978. p.39-60.
51. OSENDI, M.I.; MOYA, J.S.; SERNA, C.J.; SORIA, J. Metastability of tetragonal zirconia powders. *J. Am. Ceram. Soc.*, 68(3):135-9, 1985.
52. PADILHA, A.F. & AMBROZIO Fº, F. *Técnicas de análise microestrutural*. São Paulo, Hemus, 1985.
53. PASCAL, P. *Nouveau traité de chimie minérale*. Paris, Masson, 1963. v.9.

54. PASCHOAL, J.O.A. A posição brasileira no mercado internacional de minérios e produtos de zircônio. In: REVISTA MINÉRIOS E REMETÁLICA. *Minerais e metais estratégicos: proceedings of the 1st international symposium on...held in Rio de Janeiro, 18-19 march, 1987.* Rio de Janeiro, 1987.
55. PENTECOST, J.L. Powder preparation processes. In: WANG, F.F.Y. *Treatise on materials science and technology v.9: Ceramic fabrication processes.* New York, Academic, 1976. p.1-14.
56. REY, H.F. High performance ceramics - II The materials. *Interceram*, (6):56-61, 1986.
57. RHODES, W.H. Agglomerate and particle size effects on sintering yttria-stabilized zirconia. *J. Am. Ceram. Soc.*, 64(1):19-22, 1981.
58. RITJEN, H. Formation preparation and properties of hydrous zirconia. In: LINSEN, B.G. *Physical and chemical aspects of absorbents and catalysts.* London, Academic, 1970. p.315-72.
59. ROOSEN, A. & HAUSNER, H. Sintering kinetics of ZrO_2 powders. In: CLAUSSEN, N.; RÜLE, M.; HEUER, A.H., eds. *Science and technology of zirconia II: proceedings of the 2nd international conference on..., held in Stuttgart, 21-22 June, 1983, v.12: Advances in ceramics.* Columbus, The American Ceramic Society, 1984. p.715-26.
60. ROOSEN, A. & HAUSNER, H. Techniques for agglomeration control during wet-chemical powder synthesis. *Adv. Ceram. Mater.*, 3(2):131-7, 1988.

61. ROOSEN, A. & HAUSNER, H. The influence of processing conditions on the sintering behaviour of coprecipitated calcia-stabilized zirconia powders. In: VICENZINI, P. ed. *Ceramic powders: proceedings of the 5th international meeting on modern ceramics technologies held in Lignano Sabbiadoro, 14-19 June, 1982.* Amsterdam, Elsevier Scientific, 1983. p.773-82.
62. RUER, R. & LEVIN Z. *Anorg. Chem.*, 46:2531, 1905 apud PASCAL, P. *Nouveau traité de chimie minérale.* Paris, Masson, 1963. v.9. p.583.
63. SAKHAROV, V.V.; ZAITSEV, L.M.; ZABELIN, V.N.; APRAKSIN, I.A. Properties of hafnium and zirconium hydroxides. *Russ. J. Inorg. Chem.*, 17(9):1248-52, 1972.
64. SANTOS, P.S. *Contribuição à química do zircônio - Estudos sobre os óxidos de zircônio hidrosos.* São Paulo, 1961. (Tese de livre-docência, Escola Politécnica, Universidade de São Paulo).
65. SATO, T.; OZAWA, F.; NAKAMURA, T.; WATANABE, H.; IKOMA, S. Thermal decomposition of zirconium hydroxide. *Thermochim. Acta*, 34(2):211-20, 1979.
66. SCOTT, C.E. & REED, J.S. Effect of laundering and milling on the sintering behaviour of stabilized ZrO₂ powders. *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 58(6):587-90, 1979.
67. SEN, J.P. Future looks bright for high-performance ceramics. *Res./Dev.*, 28(7):66-8, 1986.
68. SHEINFAIN, R.Yu.; STAS, O.P.; MAKOVSKAYA, T.F.; IL'IN, V.G. Effect of aging conditions of zirconium hydroxides on its pore structure. *Colloid*, 36(6):1082-5, 1974.

69. SILVA, L.G.O. Zircônio. In: DEPARTAMENTO NACIONAL DE PRODUÇÃO MINERAL (DNPM). *Balanço mineral brasileiro, v.1.: materiais metálicos*. Brasília, 1980. p.372-85.
70. SRINIVASAN, R.; DE ANGELIS, R.; DAVIS, B.H. Factors influencing the stability of tetragonal form of zirconia. *J. Mater. Res.*, 1(4): 583-8, 1986.
71. STEPHENS, W.W. Extractive metallurgy of zirconium - 1945 to the present. In: FRANKLIN, D.G. & ADAMSON, R.B. *Zirconium in the nuclear industry: proceedings of the 6th international symposium on... held in Vancouver, 28 Jun. 1 Jul., 1982*. The American Society for Testing Materials, Philadelphia, 1984. p.5-36.
72. STEVENS, R. *Zirconia and zirconia ceramics*. U.K., Magnesium Elektron, 1986. (Publication n° 113).
73. TANANAIEV, I.V. & DEICHMAN, E.N. *Izvestiya A N SSSR, chem. ser.*, n° 6, 593. 1947 apud ELINSON, S.V. & PETROV, K.I. *The analytical chemistry of zirconium and hafnium*. Moscow, Izd. Nauka, 1965. p.19.
74. TANI, C.; YOSHIMURA, M.; SŌMIYA, S. Formation of ultrafine tetragonal ZrO₂ powder under hydrothermal conditions. *J. Am. Ceram. Soc.*, 66(1):11-4, 1983.
75. TECHNICAL Specifications United Kingdom, Magnesium Elektron, 1984. (catálogo comercial).
76. VAN DE GRAAF, M.A.C.G. & BURGRAAF, A.J. Wet-chemical preparation of zirconia powders: their microstructure and behaviour. In: CLAUSSEN, N.; RÜHLE, M.; HEUER, A. H. *Science and technology of zirconia II: proceedings of the 2nd international conference on... held in Stuttgart, 21-23 June, 1983, v.12: advances in ceramics*. Columbus, The American Ceramic Society, 1984. p.744-65.

77. ZAITSEV, L.M. Zirconium hydroxides. *Russ. J. Inorg. Chem.*, 11(7):900-4, 1966.
78. ZAITSEV, L.M. & BOCHKAREV, G.S. *Zh N Kh* 7:765, 1962
apud ELINSON, S.V. & PETROV, K.I. *The analytical chemistry of zirconium and hafnium*. Moscow, Izd. Nauka, 1965. p.18.
79. ZAITSEV, L.M.; ZABELIN, V.N.; SAKHAROV, V.V.; POLISHCHUK, N.D.; KLYUCHNIKOV, V.M.; APRAKSIN, I.A. Production of lowly hydrated zirconium hydroxide. *Russ. J. Inorg. Chem.*, 17(1):31-4, 1972.
80. ZELIKMAN, A.N.; KREIN, O.E.; SAMSONOV, G.V. *Metallurgy of rare metals*. Jerusalem, IPST, 1966.

09 DEZ 1994