

BRL 93 31123

ISSN 0101-3084



**CNEN/SP**

---

**ipen** Instituto de Pesquisas  
Energéticas e Nucleares

GOVERNO DO BRASIL

**TERMIGRAVIMETRIA NA OTIMIZAÇÃO DE SEPARAÇÕES  
PIROHIDROLÍTICAS DE CLORETO EM MATRIZ  
ZIRCÔNIA-MAGNÉSIA**

**Maria Aparecida Faustino PIRES e Elizabeth Sonoda Keiko DANTAS**

**IPEN-Pub-373**

---

**AGOSTO/1992**

**SÃO PAULO**

**IPEN-Pub-373**

**AGOSTO/1992**

**TERMOGRAVIMETRIA NA OTIMIZAÇÃO DE SEPARAÇÕES PIROHIDROLÍTICAS  
DE CLORETO EM MATRIZ ZIRCÔNIA-MAGNÉSIA**

**Maria Aparecida Faustino PIRES e Elizabeth Sonoda Keiko DANTAS**

**COORDENADORIA DE CARACTERIZAÇÃO DE MATERIAIS**

**CNEN/SP  
INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES  
SÃO PAULO – BRASIL**

**Série PUBLICAÇÃO IPEN**

**INIS Categories and Descriptors**

**B11.00**

**CHLORIDES**

**ION CHROMATOGRAPHY**

**ION SELECTIVE ELECTRODE ANALYSIS**

**MAGNESIUM OXIDES**

**ZIRCONIUM OXIDES**

**PYROLYSIS**

**THERMAL GRAVIMETRIC ANALYSIS**

---

**IPEN-Doc-4351**

**Aprovado para publicação em 03/04/92**

**Note: A redação, ortografia, conceitos e revisão final são de responsabilidade do(s) autor(es).**

TERMOGRAVIMETRIA NA OTIMIZAÇÃO DE SEPARAÇÕES  
PIROHIDROLÍTICAS DE CLORETO EM MATRIZ ZIRCÔNIA-MAGNÉSIA\*

Maria Aparecida Faustino PIRES  
Elizabeth Sonoda Keiko DANTAS

COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR - SP  
INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES  
CAIXA POSTAL 11049 - PINHEIROS  
05499 - SÃO PAULO - BRASIL

RESUMO

A zircônia tem-se revelado um material cerâmico sem precedentes. Sua obtenção através do processo gel químico (co-precipitação dos hidróxidos a partir dos cloretos de zirconila e de magnésio) tem despertado grande interesse pois, além da simplicidade do processo, tem-se pós de elevado grau de pureza e sinterabilidade. Em todo o processo, a presença de cloreto residual deve ser controlada pois este é prejudicial tanto no pó quanto na peça cerâmica. Dessa forma, estudou-se neste trabalho, um método rápido e preciso para a determinação de cloreto em matriz zircônia-magnésia. O método consiste na pirohidrólise dos óxidos por trinta minutos a 900°C em aparelho de quartzo e posterior determinação do cloreto, destilado e coletado, por eletrodo seletivo ou pela técnica de cromatografia de ions. O limite de detecção obtido é de 5 µg/g. A partir das curvas termogravimétricas dos óxidos e dos oxicloretos dos metais, procurou-se obter informações como a temperatura de evolução do ion cloreto e a influência da presença de aceleradores pirohidrolíticos ( $U_2O_8$ ) nessa evolução.

\* Trabalho Apresentado no Simpósio Franco-Brasileiro de Ciência dos Materiais - 16 a 21 de Março de 1991 - Ouro Preto - MG - Brasil (Anais pg 80)

USE OF THERMOGRAVIMETRY FOR THE OPTIMIZATION OF CHLORIDE  
ION PYROHYDROLITIC SEPARATIONS IN ZIRCONIA-MAGNESIA MATRIX\*

Maria Aparecida Faustino PIRES  
Elizabeth Sonoda Keiko DANTAS

COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR - SP  
INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES  
CAIXA POSTAL 11049 - PINHEIROS  
05499 - SÃO PAULO - BRASIL

ABSTRACT

Zirconia has been showing an unprecedented ceramic material. There has been an increasing interest in its gel chemical process of obtention (co-precipitation of the hydroxides from zirconyl and magnesium chloride) due to simplicity of the process together with a powder of high purity and sinterability obtained. In this process, the residual chloride must be controlled, because it's injurious to the powder and the ceramic material. A fast and accurate method for chloride ion determination in zirconia-magnesia matrix was studied. The method consists in the pyrohydrolysis of the oxides at 900°C, using a quartz apparatus, during thirty minutes and further determination of the chloride ion collected by means of either ion-selective electrode or ion chromatography. The detection limit found is 5µg/g for both techniques. The thermogravimetric curves (TG curves) of the metal oxides and oxichlorides provide all the information about the chloride ion evolution temperature and the influence of pyrohydrolytic accelerators ( $U_2O_8$ ) on ion evolution.

\*Paper presented at French-Brazilian Materials Sciences Symposium, March 16-21, 1992 - Ouro Preto - Minas Gerais - Brazil

## INTRODUÇÃO

A zircônia (9) tem-se revelado nos últimos dez anos um material cerâmico sem precedentes não só como cerâmica fina, cerâmica de engenharia ou cerâmica de alta tecnologia, mas também, como material estrutural e funcional onde é necessário uma cerâmica de alta resistência

É utilizada comumente na indústria mecânica, como peças de alta performance, na produção de materiais refratários especiais, na indústria eletrônica, em células de combustíveis a altas temperaturas e fabricação de sensores de oxigênio usados na monitoração de processos na indústria siderúrgica, metalúrgica e química (7,9)

Para tais finalidades a zircônia deve ser usada em presença de aditivos (óxidos do tipo  $Y_2O_3$ ,  $CaO$  ou  $MgO$ ) para produzir a estabilização parcial ou total da fase cúbica, evitando assim as dificuldades provenientes da transformação da fase tetragonal para monoclinica, que ocorre na zircônia pura entre 1000 e 1200°C

A condutividade dessas cerâmicas parcialmente estabilizadas (PSZ) depende dentre outros fatores, da concentração do material dopante (9)

Na preparação dos eletrólitos sólidos de cerâmica de zircônia-magnésia, o método químico da co-precipitação de misturas de hidróxidos (gel) (5), tem despertado grande interesse, uma vez que, além de sua simplicidade, obtém-se pós com elevado grau de homogeneidade e alta sinterabilidade. A co-precipitação é feita a partir dos cloretos de zircônio e cloreto de magnésio com hidróxido de amônio ou ainda, uma mistura deste com ácido clorídrico (6)

Após a obtenção do gel (6) por co-precipitação, o material precipitado é lavado várias vezes com água deionizada e coletado por filtração a vácuo. É feito teste de cloreto com solução de nitrato de prata. Em seguida, o material é lavado com álcool etílico, seco a 110°C e calcinado a 600°C por 30 minutos.

No pó, devem ser controlados o teor de impurezas metálicas (espectrografia) e de cloreto.

A presença de cloreto nessas cerâmicas é prejudicial devido ao efeito de corrosão nos fornos de sinterização e na própria peça cerâmica, pois causa deformações e liberação de gases.

Dos diferentes métodos existentes, de determinação de cloreto em óxidos, óxidos refratários ou amostras geológicas cromatografia de ions, espectrofotometria, análise por ativação, eletrodo seletivo, a

cromatografia de ions acoplada a separações pirohidrolíticas (4,8,10) tem mostrado ser um método rápido e sensível. O limite de detecção para cloreto na solução a ser medida é de  $5 \times 10^{-2}$  mg/L

### PIROHIDRÓLISE

O método de pirohidrólise consiste em passar vapor superaquecido (900 - 1000°C) sobre a amostra sólida contendo o haleto. Dados termodinâmicos indicam que em temperaturas altas as constantes de equilíbrio de reações hidrolíticas favorecem a formação dos haletos e óxidos de metal, melhor do que o metal-haleto e água (10). Dessa forma, o ácido halogenídrico é volatilizado, condensado e absorvido em uma solução tampão. O tubo de reação pode ser de platina, níquel, monel ou quartzo, sendo este último o mais recomendado. A amostra é colocada em uma navicula de platina para a combustão.

Esta técnica é aplicada em análise de fluoretos e cloretos facilmente hidrolisáveis (em matrizes de urânio, térbio, alumínio, bismuto, magnésio, zinco e terras raras).

Fluoretos e cloretos de metais leves são muito pouco susceptíveis a sofrerem pirohidrólise mas, se misturados a aceleradores, tais como  $U_3O_8$  e  $Al_2O_3$ , são facilmente pirohidrolisados.

### TERMOGRAVIMETRIA

Uma caracterização detalhada do comportamento térmico dos óxidos e oxicloretos pode ser estabelecida pelo uso de técnicas termogravimétricas.

Pelas curvas TG podem-se determinar as temperaturas ótimas de secagem, temperatura de evolução de voláteis, estabilidade térmica, fases intermediárias formadas, teor de voláteis e óxidos metálicos formados.

Neste trabalho estudou-se um procedimento para a determinação do cloreto presente em cerâmicas de zircônio parcialmente estabilizada com 3% de mangésia (Mg-PSZ). Por meio da termogravimetria (TGA) verificou-se a temperatura de evolução do ion cloreto nessas cerâmicas, a influência da adição de  $U_3O_8$  (acelerador pirohidrolítico) na liberação desse ion, assim como o comportamento de outros sais de cloreto na presença de MgO.

## PARTE EXPERIMENTAL

### 1 EQUIPAMENTOS UTILIZADOS

- Cromatógrafo de ions DIONEX, modelo 10, equipado com colunas analíticas para análise de ânions (HPIC ASI), coluna supressora e detector condutimétrico
- Termobalanca METTLER TG 50
- Difratorômetro de Raios-X RIGAKU
- Homogeneizador mecânico WIG-L-BUG, CRESCENT-DENTAL MFG CO
- Sistema para separação pirohidrolítica (8) constituído de

Medidor de fluxo para oxigênio

Manômetro para oxigênio

Balão de fundo redondo usado como gerador de vapor

Manta de aquecimento

Forno tubular de 2 KW (220 V) temperatura máxima de 1200°C

Tubo de quartzo (600mm x 30mm) com condensador

Navícula de platina para combustão (39mm de comprimento, 12mm de largura e 9mm de profundidade)

Frasco de coleta: 2 "traps" em série, com 150mL de capacidade cada

### 2 REAGENTES

Todos os reagentes utilizados neste trabalho são de grau analítico: NaCl,  $ZrOCl_2$ ,  $BH_3O$ ,  $Al_2O_3$ , MgO,  $MgSO_4$ ,  $NaHCO_3$ ,  $Na_2CO_3$  e  $H_2SO_4$ .

Os óxidos de urânio ( $UO_2$  e  $U_3O_8$ ) foram produzidos nos departamentos do IPEN/CNEN-SP.

Utilizou-se água destilada de condutividade específica  $3MS\ cm^{-1}$  na preparação do eluente cromatográfico.

### 3 PARÂMETROS EXPERIMENTAIS

- Preparação das amostras

As amostras, os óxidos, os padrões e os catalisadores, previamente secos em estufa a 100°C por 2 horas, foram pesados, colocados em "vials" e homogeneizados por um período de 30 minutos em homogeneizador mecânico.



- Curvas termogravimétricas:

Nos experimentos 1 ( $U_3O_8 + NaCl$ ) e 2 ( $Al_2O_3 + NaCl$ ) procurou-se estudar a influência do  $Al_2O_3$  e  $U_3O_8$  sobre a evolução do ion  $Cl^-$  do  $NaCl$

Nos experimentos 4 ( $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ ) e 5 ( $ZrOCl_2 + MgO$ ) e 6 ( $MgO + NaCl$ ) verificou-se a influência do  $MgO$  sobre a evolução do ion  $Cl^-$  do oxiclreto de zircônio e cloreto de sódio

Estudou-se também, o comportamento do ion cloreto na presença de U (IV) ( $NaCl + UO_2$ ) e U (U(IV)+U(VI)) ( $NaCl + U_3O_8$ )

Fez-se também uma curva TG para saber a temperatura inicial de evolução do ion sulfato

Registraram-se as curvas TG/DTG em presença de um fluxo de ar sintético de 20mL/min, com taxa de aquecimento de 10°C/min

Foi realizada análise por difração de Raios-X de alguns resíduos obtidos por TG, para identificar os compostos formados

- Separações pirohídrolíticas:

Utilizando-se do equipamento de pirohídrolise e, com o auxílio das curvas termogravimétricas estudaram-se as condições para se otimizar a recuperação de cloreto em compostos  $ZrO_2/MgO$

Fizeram-se ensaios com oxiclreto de zircônio, óxido de magnésio, mistura de ambos, mistura dos óxidos com cloreto de sódio e adição de catalisadores ( $U_3O_8$  e  $Al_2O_3$ )

A concentração de cloreto foi determinada por cromatografia de ions podendo também ser determinada por meio de eletrodo seletivo ao ion cloreto

Na tabela 1 estão as condições de operação do cromatógrafo de ions

Procedimento para separação do cloreto por pirohídrolise:

- 1 Pesam-se analiticamente de 1 a 2 gramas de amostra ( $ZrO_2/MgO$ ).
- 2 Transfere-se a amostra quantitativamente para a navícula de platina
- 3 Coloca-se a navícula com a amostra no tubo de quartzo

TABELA 1

CONDICÕES APLICADAS AO CROMATÓGRAFO DE IONS PARA A  
DETERMINAÇÃO DE ANIÕES

ELUENTE	NaHCO <sub>3</sub> 3,0mM/Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 2,4mM
PRESSÃO DA BOMBA	500 PSI
FLUXO	138ML/MIN
COLONAS ANALÍTICAS	PRÉ-COLUNA (3 x 50mm) E SEPARADORA ANIÔNICA CONTENDO RESINA PELICULAR AMINADA-HPIC AS1 (3 x 25mm)
COLUNA SUPRESSORA	NA FORMA R-H, 60 x 100mm
SOLUÇÃO REGENERADORA	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1M
SENSIBILIDADE DO DETECTOR	ESCALA VARIÁVEL DE 1 a 30nS
VOLUME DE INJEÇÃO	100nL
AJUSTE DE SENSIBILIDADE DO REGISTRADOR	100mV a 5V

- 4 Liga-se a água de refrigeração do condensador.
- 5 Abastece-se o reservatório de água do gerador de vapor e aquece-se até aproximadamente 80°C
- 6 Ajusta-se o fluxo de  $O_2$  para 2L/min
- 7 Aquece-se o forno a 950°C  $\pm$  50°C e mantém-se a temperatura por 30 minutos
- 8 Recolhe-se o condensado em 20mL de solução eluente ( $NaHCO_3$  0,024M/ $Na_2CO_3$  0,003) Transfere-se essa solução para balão volumétrico de 100mL e completa-se o volume com água destilada

OBS Deve-se fazer uma pirohidrólise como prova em branco e, sempre que necessário, fazer uma pirohidrólise com uma amostra padrão, para verificar possíveis perdas no sistema

Uma alíquota da solução coletada é injetada no cromatógrafo de íons e registra-se o cromatograma. A determinação é feita por comparação das alturas dos picos do cloreto da amostra e de um padrão

Estudou-se o efeito da temperatura de pirohidrólise na recuperação do cloreto em amostras de oxícloreto de zircônio (Tabela 2) Observou-se que a 800°C, a recuperação é de 93,2%. Por essa razão, a temperatura deve ser mantida no mínimo a 900°C, para que a recuperação seja 100% (Figura 1)

Para estudar a eficiência de recuperação fez-se uma série de separações pirohidrolíticas com teores conhecidos de cloreto Os resultados estão na Tabela 3

Fizeram-se experimentos também com amostras contendo sulfato, visando a possibilidade de uma análise quantitativa de possível presença de sulfato Observou-se que a recuperação do sulfato não é quantitativa uma vez que a temperatura de evolução do sulfato como  $SO$  ou  $SO_2$  é superior à temperatura que se obtém no forno utilizado. Pode ser observado na Figura 2, que a temperatura do início da evolução do íon sulfato é de 840°C, portanto, para uma recuperação total de sulfato, nas condições utilizadas, o tempo de pirohidrólise deveria ser bem maior.

TABELA 2

EFEITO DA TEMPERATURA DE PIROHIDRÓLISE NA RECUPERAÇÃO DE  
CLORETO EM AMOSTRAS DE ZIRCÔNIO

TEMPERATURA °C	CLORETO RECUPERADO ( % )
200	12,7
300	25,8
400	54,2
500	74,1
600	86,2
700	92,7
800	93,2
900	100,0
950	100,0

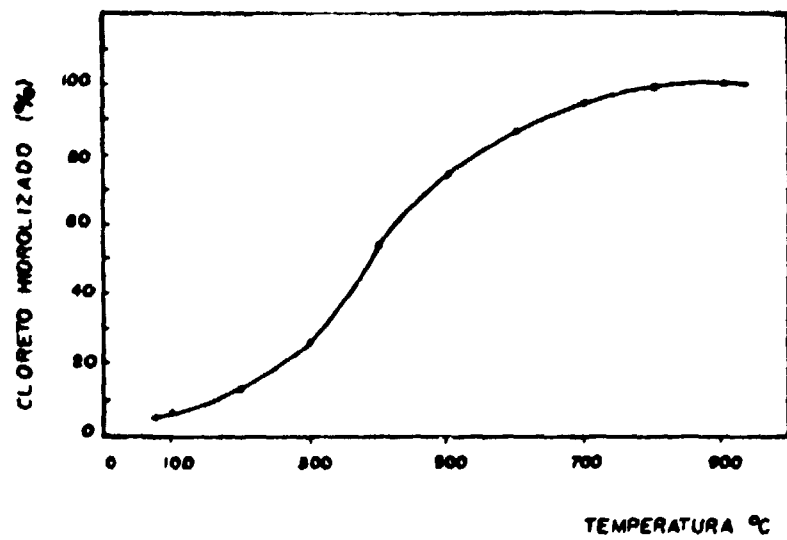


FIGURA 1 - EFEITO DA TEMPERATURA NA EVOLUÇÃO DO CLORETO, NA PIROHIDRÓLISE DO OXICLORETO DE ZIRCÔNIO.

TABELA 3

REPRODUTIBILIDADE DA SEPARAÇÃO DE CLORETO POR PIROHIDRÓLISE  
E DETERMINAÇÃO POR CROMATOGRAFIA DE ÍONS

AMOSTRA	CLORETO (%)		RECUPERAÇÃO (%)
	TEÓRICO	ENCONTRADO	
ZrOCl <sub>2</sub> · 8H <sub>2</sub> O	22,0	21,8	99,09
		21,2	96,36
		21,8	99,09
		22,3	101,36
		21,6	98,18
	Média ± DPR	21,7 ± 0,4	
MgO/NaCl	0,0050	0,0054	101,40
		0,0045	90,00
		0,0060	120,00
		0,0050	100,00
		0,0048	96,00
	Média ± DPR	0,0051 ± 0,0006	
ZrO <sub>2</sub> /MgO/NaCl	0,0020	0,0023	115,00
		0,0025	125,00
		0,0015	75,00
		0,0018	90,00
		0,0022	110,00
	Média ± DPR	0,0021 ± 0,0004	

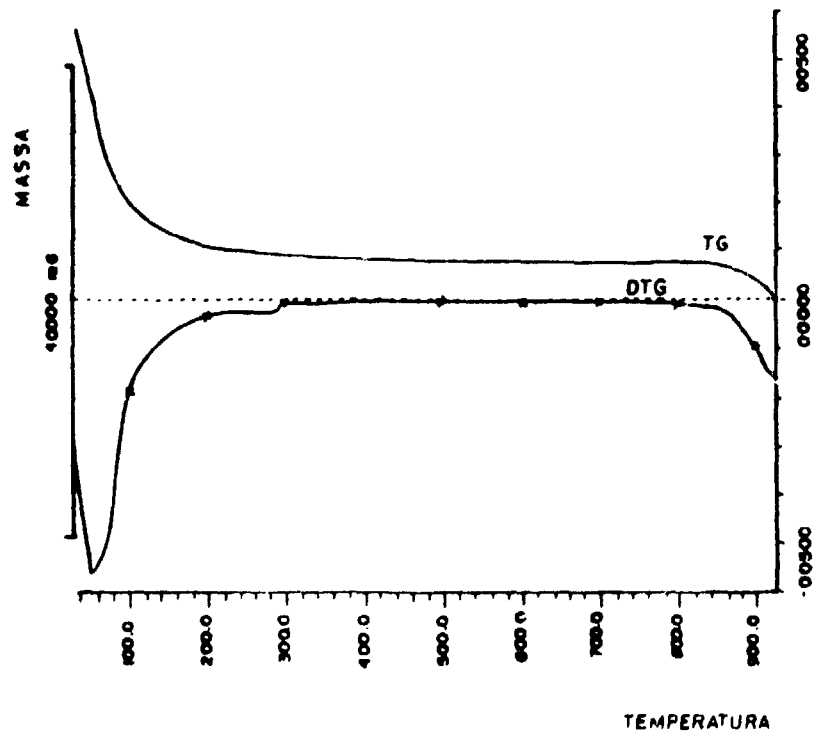


FIGURA 2 - CURVAS TG E DTG DA DECOMPOSIÇÃO TÉRMICA DO  $MgSO_4 \cdot 7H_2O$

## RESULTADO E DISCUSSÃO

A partir das curvas TG e DTG procurou-se explorar todas as informações que estas podem fornecer.

Estudamos inicialmente a influência dos chamados aceleradores pirohidrolíticos na evolução do íon cloreto no NaCl.

Segundo Duval (3), o NaCl é estável até 880°C, após perda do excesso de ácido e água em torno de 407°C.

Pela Figura 3 pode-se afirmar que o  $U_2O_7$  é mais eficiente como acelerador pirohidrolítico, pois a evolução do íon cloreto ocorre de maneira mais rápida e a 800°C já houve a formação de um composto estável.

Na presença de  $U_2O_7$  a reação presumida sobre a pirohidrólise é:



em que o U(VI) é essencial para a aceleração.

Por meio da difração de Raios-X, foi comprovado a formação do diuranato de sódio.

A evidência desse fato pode ser comprovada nas Figuras 3 e 4.

Na Figura 3 temos o NaCl na presença de  $U_2O_7$ , isto é, U(VI) e na Figura 4 temos NaCl na presença de  $UO_2$ , U(IV).

Na caracterização térmica do  $UO_2$  (2), pode-se comprovar que a oxidação do  $UO_2$  ocorre em 2 passos. O primeiro, de 100 a 320°C, é associado à formação de  $U_2O_7$ , por meio de reação exotérmica. A segunda reação, também exotérmica, ocorre na faixa de 320 a 550°C e é associada à formação do  $U_2O_8$ .

Esse fato, explica a Figura 4, em que inicialmente houve a oxidação do  $UO_2$  presente na amostra para  $U_2O_7$  e posterior ação catalítica do óxido formado sobre a evolução do íon cloreto, comprovando assim que é o U(VI) o responsável pela aceleração. A oxidação do  $UO_2$  a  $U_2O_7$  também foi confirmada pela difração de Raios-X.

Já com o  $Al_2O_3$ , a perda de cloreto é mais lenta e não se completa até 920°C, como pode ser observado na Figura 5, o que está de acordo com a literatura (10) que diz que



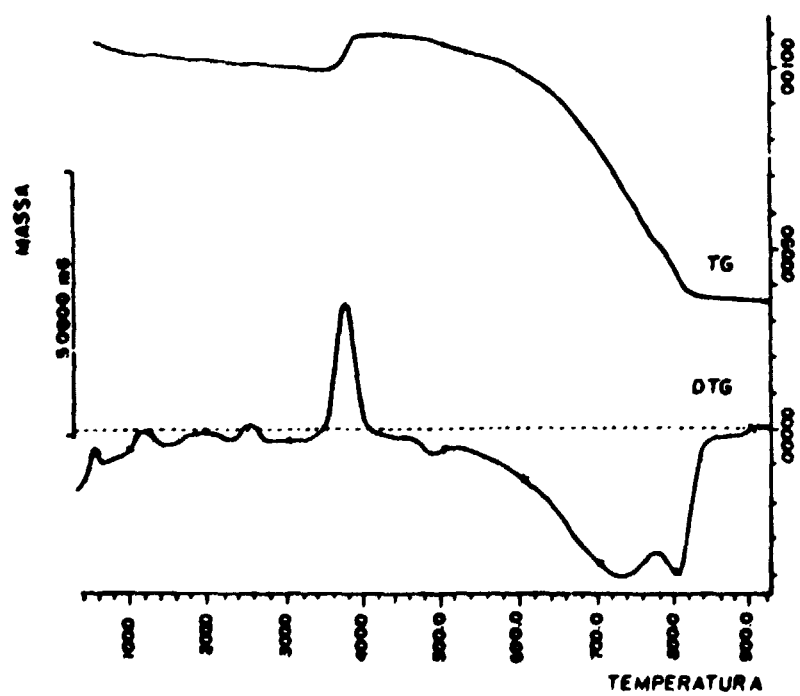


FIGURA 3 - CURVAS TG E DTG DA DECOMPOSIÇÃO TÉRMICA DA MISTURA NaCl + U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>

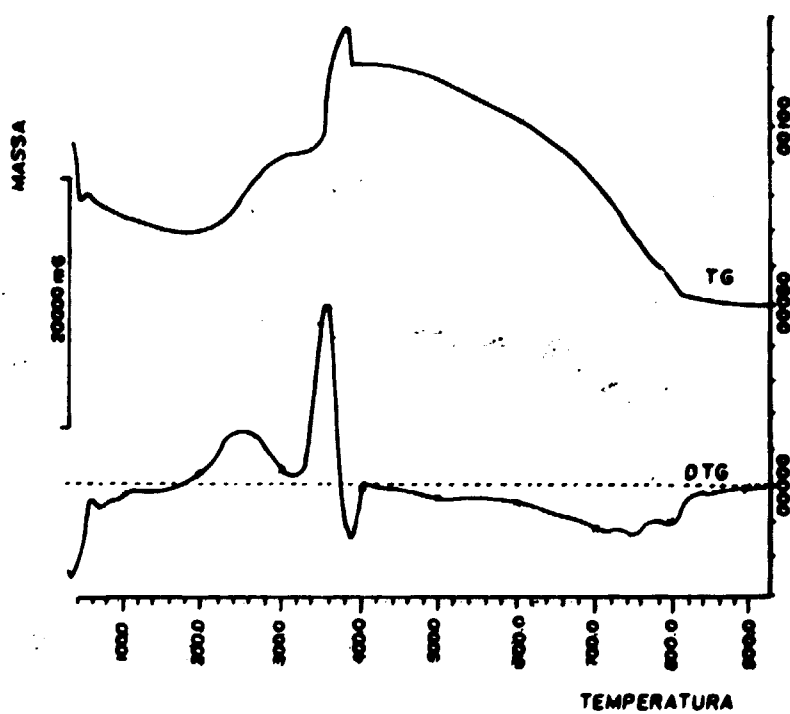


FIGURA 4 - CURVAS TG E DTG DA DECOMPOSIÇÃO TÉRMICA DA MISTURA NaCl + UO<sub>2</sub>

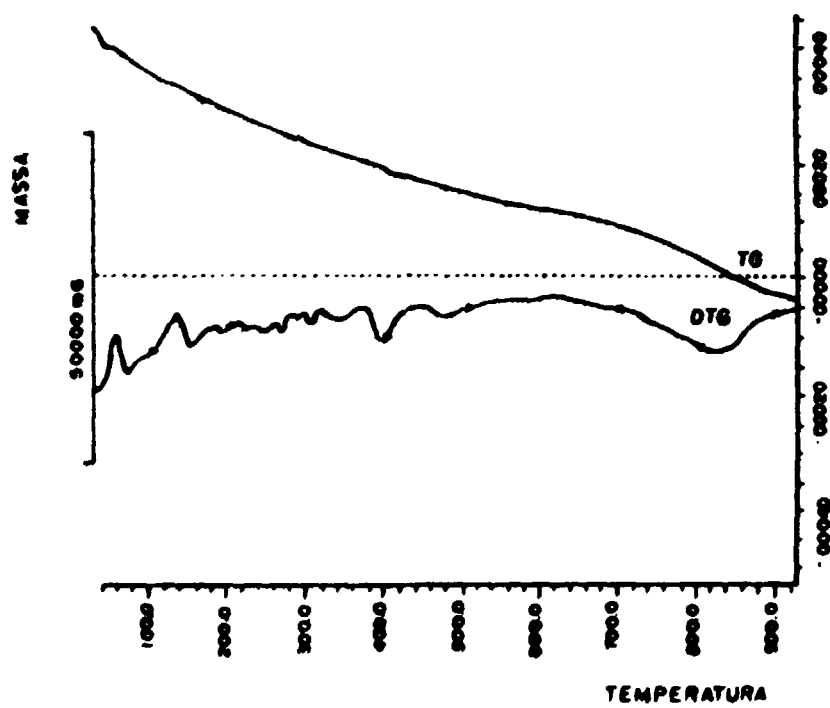


FIGURA 5 - CURVAS TG E DTG DA DECOMPOSIÇÃO TÉRMICA DA MISTURA  $\text{NaCl} + \text{Al}_2\text{O}_3$ .

quando se usa alumina como acelerador pirohidrolítico o tempo de hidrólise deve ser aumentado

Comparando-se as Figuras 6 e 7 pode-se observar que a presença de aceleradores é dispensável na liberação do cloreto em amostras de óxido de zircônio e magnésio, primeiro porque a temperatura de liberação do cloreto é relativamente baixa (aproximadamente 350°C) além do fato do próprio MgO funcionar como um acelerador pirohidrolítico, pois diminui a temperatura inicial de evolução do cloreto de 350°C para 259°C

O fato do MgO funcionar como acelerador pirohidrolítico pode ser confirmado pela Figura 8, em que a evolução do cloreto do NaCl, tem início a 710°C, quando a literatura cita que o composto é estável até 880°C (3).

#### CONCLUSÕES

Pelas curvas TG (Figuras 6 e 7) pode-se comprovar que a evolução do ion cloreto no sistema  $ZrO_2$ -MgO ocorre em duas etapas num intervalo de temperatura de 260-500°C, porém para que a evolução seja total, num tempo relativamente curto, é recomendável que se faça a pirohidrólise a 900°C.

O método proposto, além de ser relativamente rápido e preciso, apresenta uma série de vantagens sobre os outros métodos:

- o processo de preparação da amostra é minimizado ao contrário dos métodos espectrofotométricos, cuja preparativa é demorada, além disso, não se tem problemas de contaminação da amostra,

- os padrões são facilmente preparados, não havendo necessidade de preparar um padrão para cada lote de pastilhas,

- se o conteúdo de cloreto for grande, o que comprometeria a pastilha, não há alteração do método de determinação, que pode ser utilizado tanto para micro quanto para macro análise, o que não é o caso do método da fluorescência de Raios-X,

- nas separações pirohidrolíticas, pode-se obter uma pré-concentração do ion cloreto, trabalhando-se com massas relativamente maiores, aumentando-se assim o limite de determinação,

- consegue-se detectar, se presentes, outros ions voláteis, como o fluoreto (quantitativo), o brometo (quantitativo), o nitrato e o sulfato.

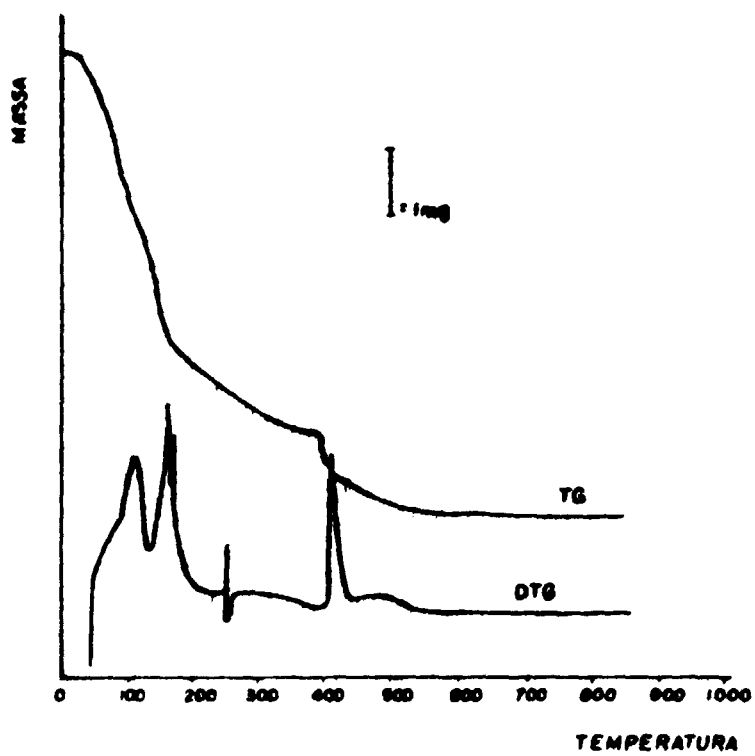


FIGURA 6 - CURVAS TG E DTG DA DECOMPOSIÇÃO TÉRMICA DO  $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ .

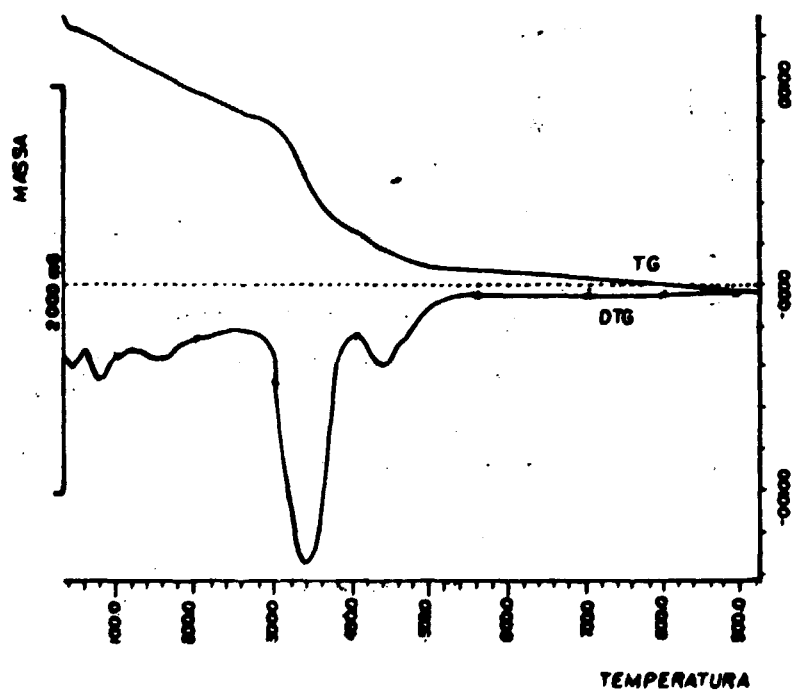


FIGURA 7 - CURVAS TG E DTG DA DECOMPOSIÇÃO TÉRMICA DA MISTURÁ  $ZrOCl_2 + MgO$

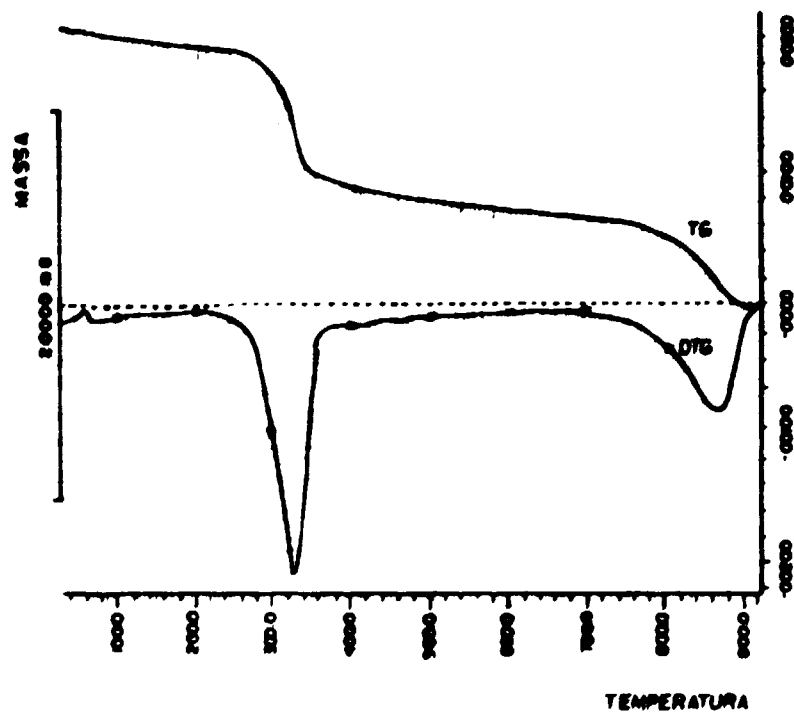


FIGURA 8 - CURVAS TG E DTG DA DECOMPOSIÇÃO TÉRMICA DA MISTURA NaCl + MgO.

**AGRADECIMENTOS**

Os autores são gratos pela colaraboração dos Drs. IVO GIOLITO e GIVALDO ROSÁRIO DE MATOS, do Instituto de Química - USP, pela obtenção das curvas termogravimétricas.



## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

01. ARMARANTE JUNIOR, A. & LOPES, A. B. Contribuição para o estudo da obtenção e comportamento geológico de suspensões de zircônia e magnésia para colagem em moldes de gesso. In ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CERÂMICA. Cerâmica: anais do 32º congresso brasileiro de cerâmica, realizado em Natal, RN, 1988. V. 1, p. 45-64.
02. DANTAS, E. S. K. & DANTAS, J. M. ABRÃO, A. O uso de termogravimetria (TG) e calorimetria exploratória diferencial (DSC) na caracterização dos compostos de urânio. In ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE QUÍMICA. Química: anais do 26º congresso brasileiro de química, realizado em Fortaleza, CE, 7 - 11 de outubro, 1985.
03. DUVAL, C. Inorganic thermogravimetric analysis. Amsterdam: Elsevier, 1953.
04. EVANS, K. I. & MOORE, C. B. Combustion ion chromatographic determination of chloride in silicate rocks. Anal. Chem., 52, 1908-12, 1980.
05. LEE, R. R. & HEUER, A. H. In situ martensitic transformations in a ternary  $MgO-Y_2O_3-ZrO_2$  alloy II: Transformation in tetragonal  $ZrO_2$  precipitates. J. Am. Ceram. Soc., 71(8) 701-706, 1988.
06. MUCCILLO, F. N. S. Preparação e caracterização do sistema  $ZrO_2-MgO$ . In ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CERÂMICA. Cerâmica: anais do 32º congresso brasileiro de cerâmica, realizado em Natal, RN, 1988. V. 1, p. 99-109.
07. MUCCILLO, F. N. S. Pesquisa e desenvolvimento de eletrólitos sólidos à base de zircônio e tório para a fabricação de sensores de oxigênio. Cerâmica, 31(161) 1, 1985.
08. PIRES, M. A. F., BRANDÃO, F. D., ABRÃO, A. Separação de halogênios dos compostos de urânio por pirohidrólise e sua determinação por cromatografia de íons. São Paulo: Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, 1987. (IPEN-Dir: 109).
09. STEVENS, R. An introduction to zirconia-magnesium. 2 ed. UK, 1986. (Elektron Publications, nº 113).
10. WARE, J. J., CLINE, W. D. & TEVERAUGH, R. Pyrohydrolysis in the determination of fluoride and other halides. Anal. Chem., 26, 342-6, 1954.