

BRL 93 31123

ISSN 0101-3084



CNEN/SP

ipen Instituto de Pesquisas
Energéticas e Nucleares

GOVERNO DO BRASIL

**TERMÓGRAVIMETRIA 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 pirohídrolíticos (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 5×10^{-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 pirolítica (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 ₃ 3,0mM/Na ₂ CO ₃ 2,4mM
PRESSÃO DA BOMBA	500 PSI
FLUXO	138ML/MIN
COLUNAS 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 ₂ SO ₄ 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

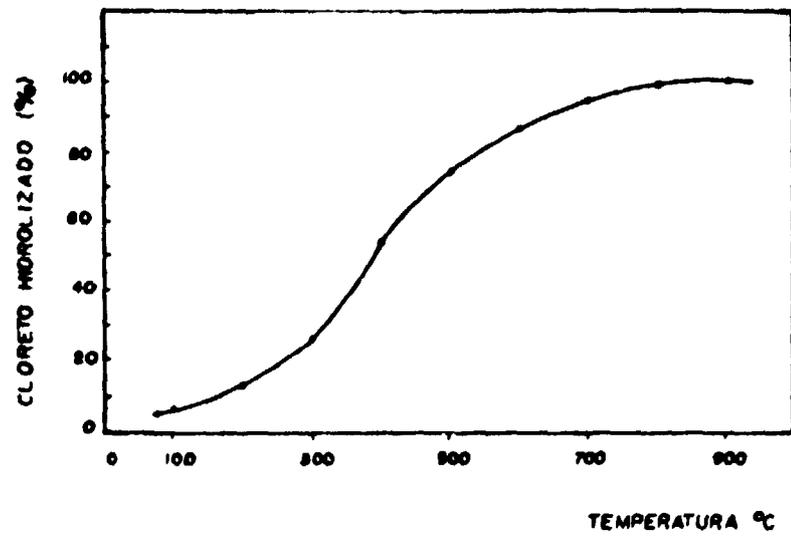


FIGURA 1 - EFEITO DA TEMPERATURA NA EVOLUÇÃO DO CLORETO, NA PIROHIDRÓLISE DO OXICLORETO DE ZIRCÔNIO.

TABELA 3

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

AMOSTRA	CLORETO (%)		RECUPERAÇÃO (%)
	TEÓRICO	ENCONTRADO	
ZrOCl ₂ · 8H ₂ 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 ₂ /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	

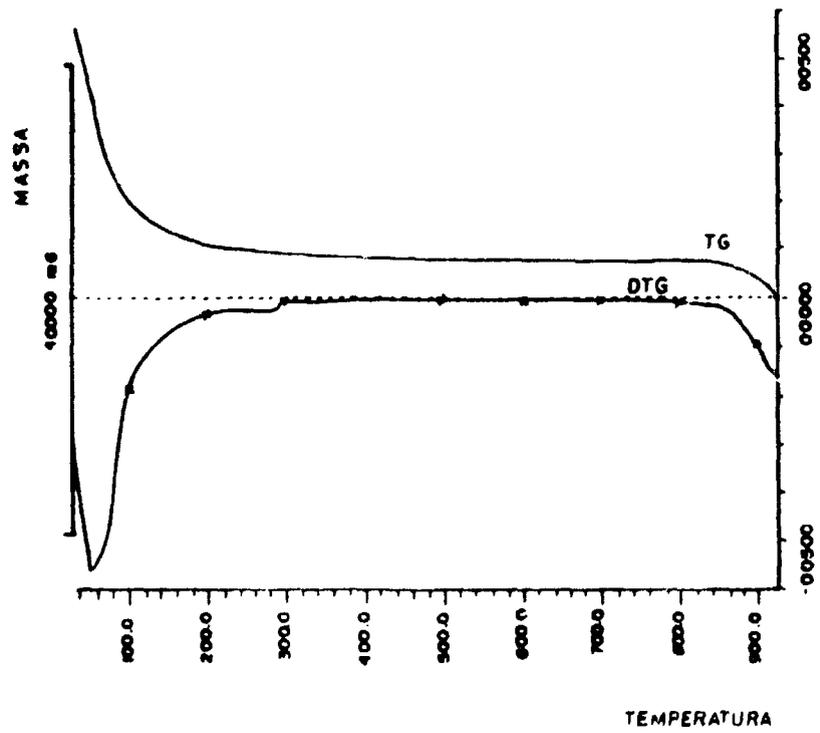


FIGURA 2 - CURVAS TG E DTG DA DECOMPOSIÇÃO TÉRMICA DO $MgSO_4 \cdot 7H_2O$

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

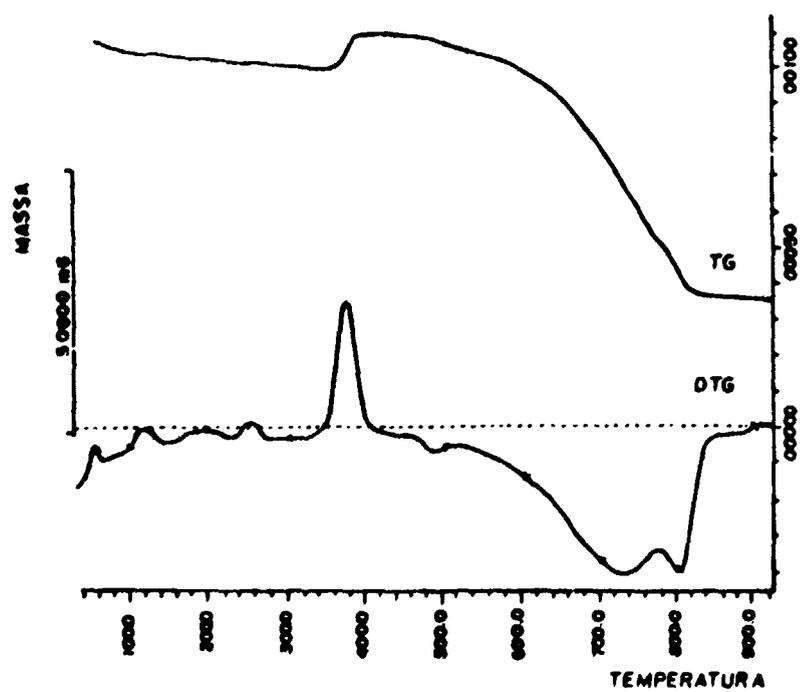


FIGURA 3 - CURVAS TG E DTG DA DECOMPOSIÇÃO TÉRMICA DA MISTURA NaCl + U₃O₈

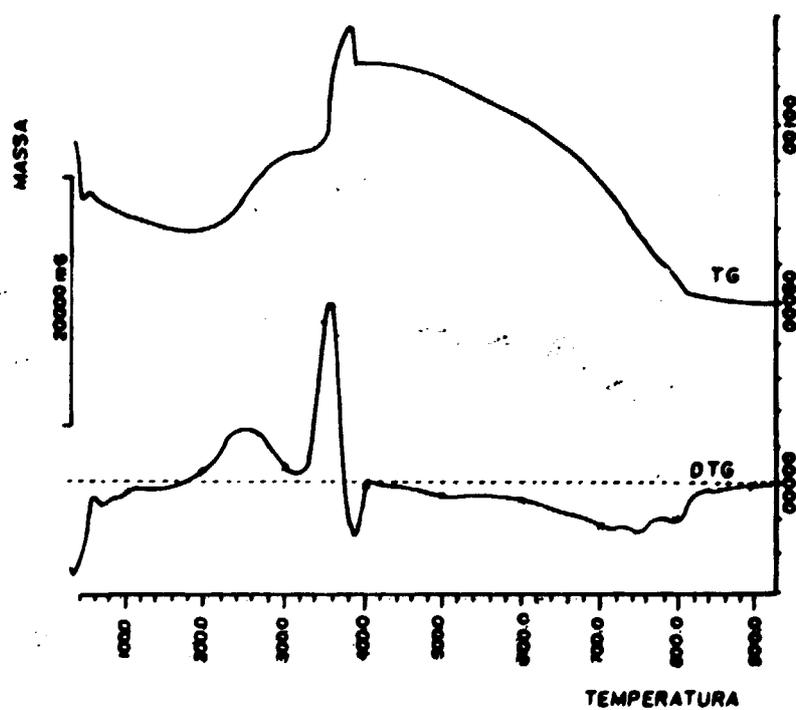


FIGURA 4 - CURVAS TG E DTG DA DECOMPOSIÇÃO TÉRMICA DA MISTURA NaCl + UO₂

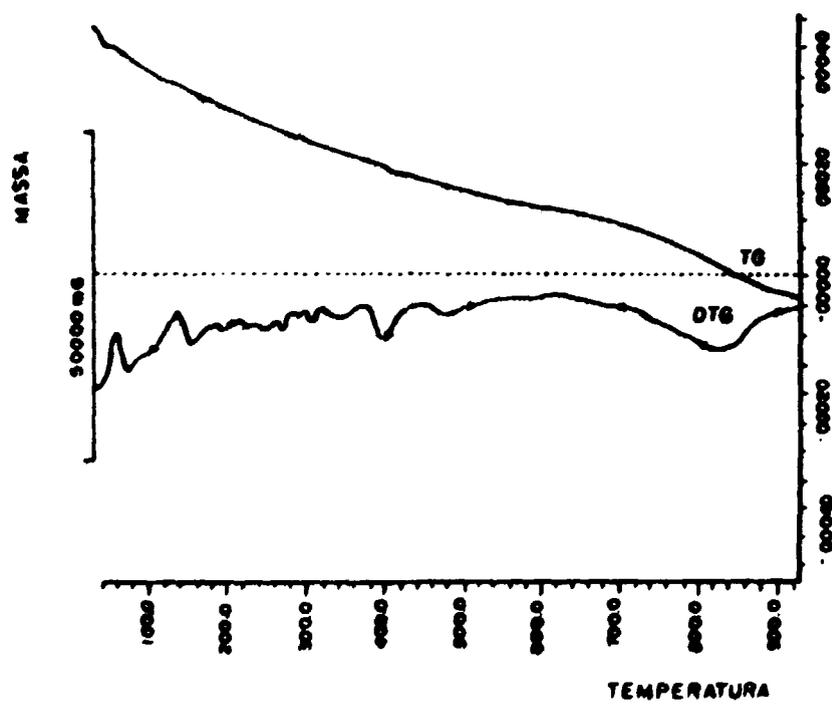


FIGURA 5 - CURVAS TG E DTG DA DECOMPOSIÇÃO TÉRMICA DA MISTURA NaCl + Al₂O₃.

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.

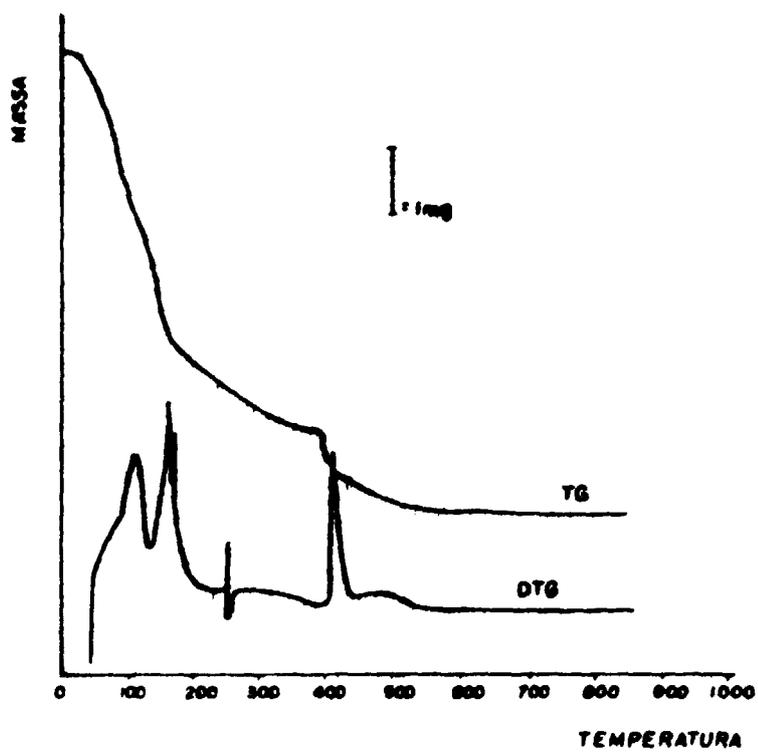


FIGURA 6 - CURVAS TG E DTG DA DECOMPOSIÇÃO TÉRMICA DO $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$.

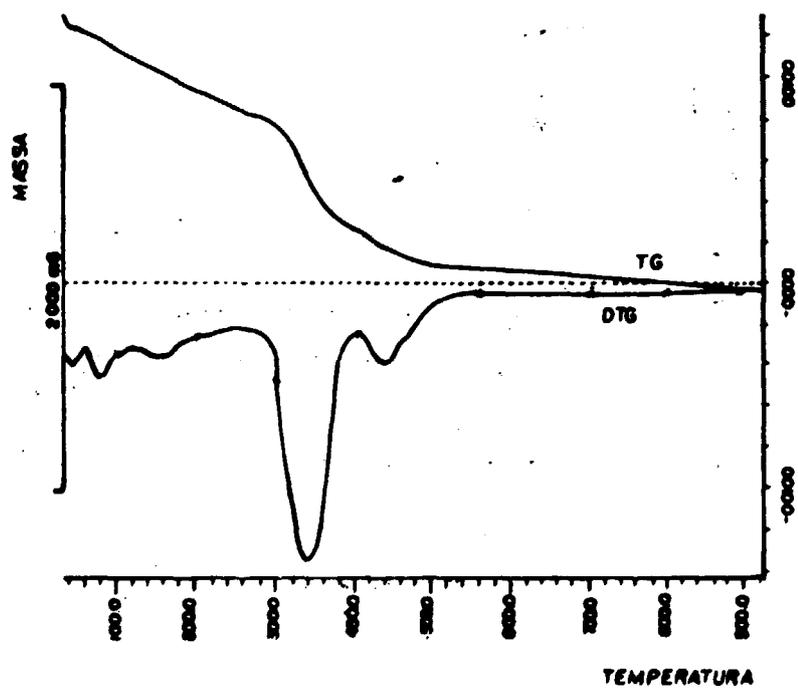


FIGURA 7 - CURVAS TG E DTG DA DECOMPOSIÇÃO TÉRMICA DA MISTURÁ $ZrOCl_2 + MgO$

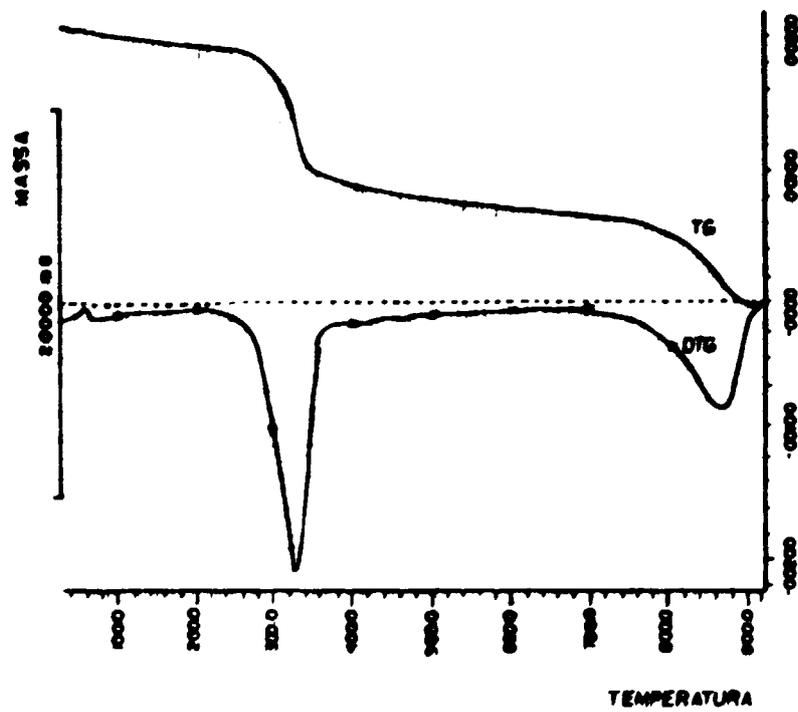


FIGURA 8 - CURVAS TG E DTG DA DECOMPOSIÇÃO TÉRMICA DA MISTURA NaCl + MgO.

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 , 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 , 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 , realizado em Natal, RN, 1988. V. 1, p. 99-109.
07. MUCCILLO, R. 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., CLINE, W. D., TEVETBAUGH, R. Pyrohydrolysis in the determination of fluoride and other halides. Anal. Chem., 26, 342-6, 1954.