

Otimização das condições de obtenção de zircônia por precipitação do sulfato básico de zircônio (*)

DOLORES RIBEIRO RICCI
JOSÉ OCTAVIO ARMANI PASCHOAL
Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares
Comissão Nacional de Energia Nuclear/SP
Caixa Postal 11049
05347 São Paulo SP

ABSTRACT

Optimization of the conditions for producing zirconia by the basic zirconium sulfate precipitation

The process of precipitation of the basic sulfate from zirconium oxychloride solutions has been optimized in order to obtain zirconia of high purity as well as suitable for ceramic processing. The main parameters studied were the pH and the concentration of the initial oxychloride solution, the sulfate/zirconium molar ratio and the reaction temperature. The following experimental procedure has been carried out: a) reaction of each precipitate with ammonium hydroxide followed by drying at 150°C/5h and calcination at 1000°C/1h, yielding the final product (zirconia). b) product characterization by means of spectrographic, X-ray fluorescence and diffractometry analysis, determination of grain size distribution and of apparent density, and morphology study by scanning electron microscopy. The yielding of the overall reaction has been determined by chemical analysis and the composition of the basic zirconium sulfate by thermogravimetric analysis.

INTRODUÇÃO

Nos últimos dez anos tem havido um grande interesse em relação a tecnologia da zircônia, particularmente para fabricação de materiais com alta resistência mecânica para uso em baixa e alta temperatura e para aplicações eletrônicas. Entretanto, apesar das suas excelentes propriedades mecânicas, elétricas, térmicas e químicas, pesquisas recentes neste campo tem demonstrado que o comportamento das cerâmicas à base de 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. Esses estudos indicam que a sinterização, a microestrutura e as propriedades finais 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).

Dentre os minérios de zircônio, a zirconita ($ZrSiO_4$) é a principal matéria-prima utilizada para a produção de zircônia. Desta forma, são necessárias várias etapas de processo, que incluem desde a decomposição do minério até a obtenção do produto final, que devem proporcionar alternativas para o controle da qualidade do pó. Uma das

etapas mais importantes nesse sentido é o processo de purificação das soluções de zircônio obtidas após a abertura do minério, soluções estas que geralmente contém impurezas como titânio, ferro, silício e alumínio (3). A remoção dessas impurezas é fundamental na fabricação de cerâmicas especiais à base de zircônia, pois a maioria delas podem formar uma fase líquida com o aditivo estabilizante durante a etapa de sinterização, afetando a performance do corpo cerâmico (4).

Pascal (5) fez uma ampla revisão sobre os métodos de purificação de zircônio, incluindo processos de purificação por cristalização, precipitação e destilação. Muitos pesquisadores tem considerado o processo de purificação por precipitação como sendo um dos mais vantajosos, já que este possibilita a obtenção de um produto sólido cujas propriedades físicas e químicas podem ser rigorosamente controladas (3,6). Destaca-se, entre os métodos de purificação industrialmente conhecidos, o processo de precipitação do sulfato básico de zircônio a partir de soluções ácidas, o qual, além de ser economicamente viável, permite a obtenção de um produto de alta pureza e uma completa recuperação do zircônio. Este processo pode tanto ser utilizado para soluções sulfúricas como para soluções clorídricas, embora seja muito mais simples isolar o sulfato básico de soluções clorídricas, pois o excesso de íons sulfato na solução pode causar dificuldades relacionadas com a formação de ânions complexos de zircônio (7).

O sulfato básico de zircônio pode ser descrito pela fórmula: $xZrO_2 \cdot ySO_3 \cdot zH_2O$, onde a relação x:y é maior que 1. Esta relação pode ser variada, dependendo das condições de precipitação, o que indica uma necessidade de controle dos parâmetros da reação. Alguns dos poucos trabalhos existentes na literatura ressaltam a importância do controle da temperatura, do pH, da relação molar sulfato/zircônio e da concentração de zircônio na solução, para obtenção de um produto sólido com alta pureza, boa filtrabilidade e com máximo teor de zircônio (8 à 11). Além destes, outro aspecto importante é a correlação entre os parâmetros do processo de precipitação com as características químicas e físicas da zircônia, aspecto este pouco comentado na literatura.

Com base nessas observações, procurou-se no presente trabalho otimizar as condições de precipitação do sulfato básico de zircônio e correlacioná-las com as propriedades da zircônia obtida.

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Materiais utilizados

A matéria-prima utilizada neste trabalho foi o oxiclreto de zircônio ($ZrOCl_2$) obtido a partir da zirconita A₂L fornecida pela firma Nuclemon. Como agente precipitante do sulfato básico de zircônio utilizou-se sulfato de amônio industrial. Para obtenção do hidróxido de zircônio utilizou-se hidróxido de amônio grau P.A.

Método de preparação das amostras

Amostras de sulfato básico de zircônio foram preparadas adicionando-se, lenta e simultaneamente a uma solução aquecida de ácido clorídrico diluído, o oxiclreto de zircônio e o agente precipitante em vazões que variaram entre 2 a 4ml/min. 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, lavado e repolpado com solução acidulada de sulfato de amônio.

O sulfato básico de zircônio obtido foi dividido em duas partes: uma delas foi submetida à secagem em temperatura de 150°C por 5 horas e a outra reagida com hidróxido de amônio (metátese) para obtenção do hidróxido de zircônio o qual foi posteriormente submetido à secagem em leito fixo, desagregação em almofariz de ágata e calcinação a 1000°C por uma hora em forno tipo mufla.

As variáveis de estudo incluíram: pH, relação molar sulfato/zircônio, temperatura da precipitação e concentração da solução de oxiclreto de zircônio.

Para avaliar a influência do pH (1ª série de experiências) foram realizados os testes variando-se o pH da solução de oxiclreto de zircônio no intervalo de 0,1 a 1,5, mantendo-se constantes as seguintes condições: temperatura de precipitação igual a $85 \pm 3^\circ C$, concentração da solução de oxiclreto de zircônio de 37,3g de ZrO_2 /l e relação molar sulfato/zircônio de 0,6. O ajuste do pH das soluções foi realizado utilizando-se uma solução de NH_4OH 1,7M e o controle do mesmo foi feito em um pHmetro marca Metrohm — modelo 632.

Na segunda série de experiências variou-se a relação molar

(*) Trabalho apresentado ao 32º Congresso Brasileiro de Cerâmica. Recebeu da Associação Brasileira de Cerâmica, o prêmio "Prof. Dr. Francisco de Salles Vicente de Azevedo", 1988.

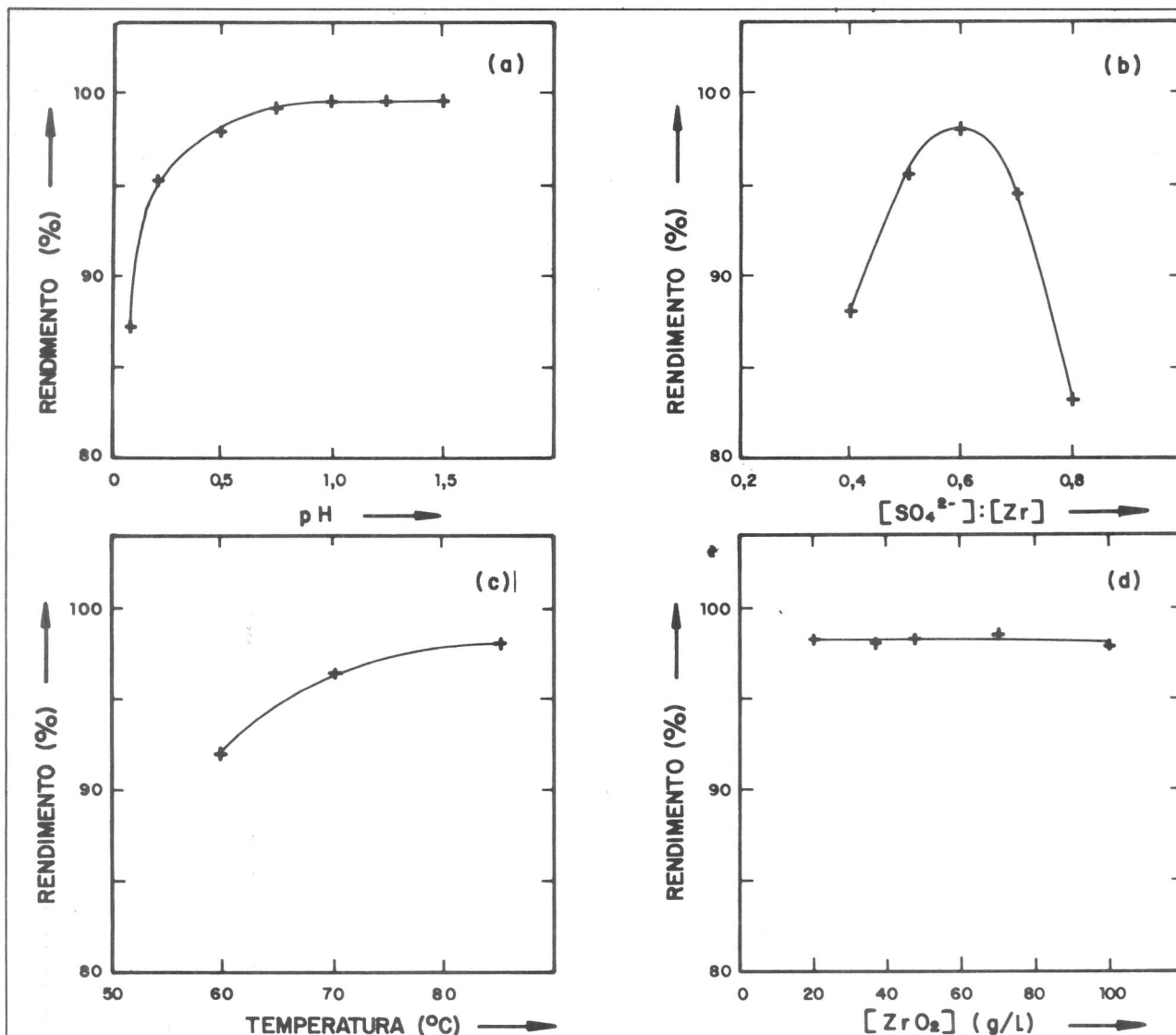


Figura 1 — Curvas de rendimento da precipitação do sulfato básico de zircônio em função de: a) pH da solução inicial de oxicloreto de zircônio; b) relação molar sulfato/zircônio; c) temperatura de reação (°C); d) concentração (g de ZrO_2/l).

sulfato/zircônio na faixa de 0,4 a 0,8, mantendo-se constantes os demais parâmetros. A concentração da solução de oxicloreto de zircônio e a temperatura de operação foram as mesmas da série anterior e o pH de precipitação foi de 0,5.

Utilizando-se a relação molar sulfato/zircônio 0,6, pH igual a 0,5 e concentração de 37,3g de ZrO_2/l , avaliou-se a influência da temperatura no intervalo de 60 a 85°C (3ª série de experiências).

O estudo de variação da concentração da solução de oxicloreto de zircônio foi realizado tendo como base os parâmetros otimizados nas séries anteriores, ou seja, temperatura de precipitação de $85 \pm 3^\circ C$, relação molar sulfato/zircônio 0,6 e pH da solução de oxicloreto de zircônio igual a 0,5. A concentração da solução foi variada na faixa de 20 a 100g de ZrO_2/l .

A amostra de zircônia, obtida nas condições otimizadas, foi submetida a um estudo de moagem à úmido em moinho vibratório tipo Rotamix com cilindros de alumina como meio de moagem.

Técnicas de caracterização utilizadas

O rendimento das reações de precipitação foi determinado analisando-se o teor de zircônio no filtrado pelo método gravimétrico que utiliza ácido mandêlico (12). A composição do sulfato básico de zircônio, obtido em cada experiência, foi determinada por análise termo-gravimétrica, técnica esta também utilizada para caracterização do hidróxido de zircônio úmido.

Os pós de zircônia foram caracterizados por análise espectrográfica, fluorescência e difração de raios X, por determinação da distribuição granulométrica pela técnica de sedimentação, densidade apa-

rente segundo a norma ASTM B 212-82 e B 329-76 e observação da morfologia por microscopia eletrônica de varredura.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados de rendimento das reações de precipitação do sulfato básico de zircônio em função das variáveis de estudo citadas anteriormente, bem como os resultados de caracterização física e química dos pós de zircônia e sulfato básico de zircônio obtidos, são apresentados nas figuras 1 a 11 e tabelas I e II.

Estes resultados serão discutidos a seguir em função de cada parâmetro de estudo, procurando-se desta forma definir condições de processo para obtenção de zircônia de alta pureza química, com partículas uniformes de pequeno tamanho e minimizando a presença de aglomerados grandes e de baixa densidade. Contudo, tendo em vista a viabilidade econômica do processo procurou-se escolher condições que permitissem uma alta recuperação de zircônio na etapa de precipitação do sulfato básico.

Influência do pH de precipitação

Observando-se a figura 1a pode-se notar que o rendimento da reação aumenta consideravelmente com o aumento do pH da solução de oxicloreto de zircônio até $pH = 0,75$, mantendo-se constante acima deste valor. Segundo Kirakosyan e Tananaev (9), isto ocorre devido à formação de sulfatos solúveis para menores valores de pH. Poderia se imaginar que a diminuição do rendimento da reação estaria vinculada à formação de sulfatos com teores de SO_3 superiores à relação