

# 32º CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA

FORTALEZA DOS REIS MAGOS

NATAL-RN 24 A 27 DE ABRIL DE 1988 CENTRO DE CONVENCÇÕES DE NATAL

---

ANAIS



**ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CERÂMICA**

Volume II

---

OTIMIZAÇÃO DAS CONDIÇÕES DE OBTENÇÃO DE ZIRCÔNIA POR  
PRECIPITAÇÃO DO SULFATO BÁSICO DE ZIRCÔNIO

DOLORES RIBEIRO RICCI - Engenheiro  
JOSÉ OCTAVIO ARMANI PASCHOAL - Doutor em Engenharia  
IPEN/CNEN/SP  
CAIXA POSTAL : 11049 SP/SP

RESUMO

Para obtenção de zircônia de alta pureza e com propriedades adequadas ao processamento cerâmico, foi otimizado neste trabalho o processo de precipitação do sulfato básico à partir de solução de oxiclreto de zircônio. Os parâmetros de estudo foram : pH e concentração da solução inicial de oxiclreto de zircônio, relação molar sulfato/zircônio e temperatura de reação. Os precipitados obtidos em cada experiência foram submetidos à reação com hidróxido de amônio, secagem à 150°C/5 horas e calcinação à 1000°C/1 hora para obtenção de zircônia, cuja caracterização foi feita por análise espectrográfica, fluorescência e difração de raios X, por determinação da distribuição granulométrica e densidade aparente, e observação da morfologia por microscopia eletrônica de varredura. O rendimento da reação foi determinado por análise química via úmida e a composição do sulfato básico de zircônio por análise termogravimétrica.

OPTIMIZATION OF THE CONDITIONS FOR PRODUCING ZIRCONIA BY THE  
PRECIPITATION OF BASIC ZIRCONIUM SULFATE

ABSTRACT

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 of this study were obtained from the determination of the pH and of the concentration of the initial oxychloride solution, of the sulfate/zirconium molar ratio and of 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 / 5 h and calcination at 1000°C / 1 h, yielding the final product (zirconia) b) product characterization by means of spectrographic, X - ray fluorescence and diffractometry analyses, 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.

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 contêm 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 à partir de soluções ácidas, o qual, além de ser economicamente viável, é um processo que 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:  $x \text{ZrO}_2 \cdot y \text{SO}_3 \cdot z \text{H}_2\text{O}$ , onde a relação  $x:y$  é maior que 1. Esta relação pode ser variada, dependendo das condições em que foi realizada a 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 (8-11). 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.

## 2.1. MATERIAIS UTILIZADOS

A matéria-prima utilizada neste trabalho foi o oxi cloreto de zircônio ( $ZrOCl_2$ ) obtido à partir da zirconita A,L for necida pela firma Nuclemon. Como agente precipitante do sulfato bá sico de zircônio utilizou-se sulfato de amônio industrial. Para ob tenção do hidróxido de zircônio utilizou-se hidróxido de amônio grau P.A.

## 2.2. MÉTODO DE PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

Amostras de sulfato básico de zircônio foram prepa radas adicionando-se, lenta e simultaneamente à uma solução aqueci da de ácido clorídrico diluído, o oxidocloreto de zircônio e o agen te precipitante em vazões que variaram entre 2 à 4ml/min. Durante o pro sseguimento da reação, o reator foi mantido sob agitação e a quecimento em condições pré-fixadas. Terminada a adi ção dos reagen tes, o precipitado permaneceu em digestão durante 30 minutos, sen do em seguida filtrado, lavado e repulpado 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  $150^{\circ}C$  por 5 horas e a outra reagida com hidróxido de amônio ( metá tese ) para obtenção do hidróxido de zircônio o qual foi posterior mente submetido à secagem em leito fixo, desagregação em almofariz de ágata e calcinação à  $1000^{\circ}C$  por uma hora em forno tipo mufla.

As variáveis de estudo incluíram: pH, relação molar sulfato/zircônio, temperatura da precipitação e concentração da so lução de oxidocloreto 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 à 1,5, mantendo-se constantes as seguintes condições: temperatura de precipitação igual à  $85 \pm 3^\circ\text{C}$ , concentração da solução de oxiclreto de zircônio igual à 37,3g de  $\text{ZrO}_2/\text{l}$  e relação molar sulfato/zircônio de 0,6. O ajuste do pH das soluções foi realizado utilizando-se uma solução de  $\text{NH}_4\text{OH}$  1,7M e o controle do mesmo foi feito em um pH metro marca Me trohm - modelo 632.

Na segunda série de experiências variou-se a relação molar sulfato/zircônio na faixa de 0,4 à 0,8, mantendo-se constantes os demais parâmetros. A concentração da solução de oxiclreto 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 à 0,5 e concentração de 37,3g de  $\text{ZrO}_2/\text{l}$ , verificou-se a influência da temperatura entre 60 e  $85^\circ\text{C}$  (3ª série de experiências).

O estudo de variação da concentração da solução de oxiclreto de zircônio foi realizado tendo como base os parâmetros otimizados nas séries anteriores, ou seja, temperatura de precipitação igual à  $85 \pm 3^\circ\text{C}$ , relação molar sulfato/zircônio 0,6 e pH da solução de oxiclreto de zircônio igual à 0,5. A concentração da solução foi variada na faixa de 20 à 100g de  $\text{ZrO}_2/\text{l}$ .

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.

O rendimento das reações de precipitação foi determinado analisando-se o teor de zircônio no filtrado pelo método gravimétrico que utiliza ácido mandélico (12). A composição do sulfato básico de zircônio, obtido em cada experiência, foi determinada por análise termogravimétrica, 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 aparente segundo a norma ASTM B 212-82 e B 329-76 e observação da morfologia por microscopia eletrônica de varredura.

### 3. 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 à 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, para que o processo fosse considerado economicamente viável, procurou-se escolher condições que permitissem uma alta recuperação de zircônio durante a reação de precipitação do sulfato básico.

### 3.1. INFLUÊNCIA DO pH DE PRECIPITAÇÃO

Observando-se a figura la pode-se notar que o rendimento da reação aumenta consideravelmente com o aumento do pH da solução de oxicloreto de zircônio até  $\text{pH} = 0,75$ , mantendo-se constante acima deste valor. Segundo KIRAKOSYAN e TANANAIEV (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  $\text{SO}_3$  superiores à relação usada nestes experimentos e consequente presença de zircônio não reagido. Porém, os resultados da composição do sulfato, determinados por termogravimetria e apresentados na Tabela I, indicam que os precipitados obtidos em diferentes condições de pH praticamente não diferem. A análise termogravimétrica é adequada para determinação da composição do sulfato, pois permite diferenciar a perda de massa devida à desidratação e decomposição deste composto à zircônia, como mostrado na figura 2a. A figura 2b corresponde à desidratação e decomposição do hidróxido de zircônio úmido obtido à partir do sulfato básico de zircônio.

A Tabela II, apresenta os resultados das análises químicas dos pós de zircônia preparados à partir do sulfato básico de zircônio precipitado em diferentes condições de pH. Observa-se que os teores de impurezas (principalmente Fe, Ti, Al, Si e Sn) aumentam com o aumento do pH indicando que a diminuição da acidez da solução de oxicloreto de zircônio contribui para a co-precipitação de impurezas juntamente com o zircônio. Para o uso da zircônia em cerâmica de alta tecnologia, a purificação é um aspecto muito importante, pois conforme mencionado anteriormente, teores elevados de certas impurezas podem influenciar negativamente a etapa de sinterização. Fazendo-se uma comparação entre os resultados mostrados

apresentadas na Tabela III, nota-se que as amostras obtidas em pH maiores que 0,75 são inadequadas para todas as aplicações citadas.

Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura mostraram que a morfologia do pó de sulfato (figura 6a), de hidróxido e de óxido de zircônio (figura 6b) são semelhantes.

Este fato indica que a etapa de precipitação do sulfato define a morfologia final da zircônia obtida. Observando-se as demais micrografias das figuras 6 e 7, pode-se verificar que o pH de precipitação do sulfato é um parâmetro que exerce uma grande influência 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 apresenta-se na forma de aglomerados grandes (maiores que  $20\mu\text{m}$ ) diferenciando-se desta forma das amostras precipitadas em valores de pH correspondentes à 0,25 e 0,50, as quais são constituídas de aglomerados menores. Este fato também é observado nas curvas de distribuição granulométrica apresentadas na figura 3a.

A densidade aparente do aglomerado de zircônia também é influenciada pelo pH de precipitação. As curvas de densidade aparente apresentadas na figura 8a indicam que o maior valor é encontrado para o pH em torno de 0,50, condição esta que também proporciona amostras com maior escoabilidade.

Em relação a estrutura cristalina das amostras de zircônia, após calcinação à  $1000^{\circ}\text{C}/\text{lh}$ , observou-se que estas se apresentam na estrutura monoclínica. A figura 11 apresenta os difratogramas obtidos para valores de pH iguais à 0,1 e 0,5.

Fazendo-se uma avaliação geral dos resultados obtidos na primeira série de experiências, observou-se que a precipita

ção do sulfato básico de zircônio em pH igual a 0,5 além de apresentar alto rendimento (98%), fornece um produto com excelente pureza química e boa filtrabilidade. As características físicas da zircônia obtida nessas condições de precipitação indicam que esse pó apresenta melhor escoabilidade, maior densidade aparente e menor tamanho de aglomerado. Tendo como base esses fatos, escolheu-se o valor de pH correspondente a 0,5 para o estudo das demais variáveis.

### 3.2. INFLUÊNCIA DA RELAÇÃO MOLAR SULFATO/ZIRCÔNIO

A influência da relação molar sulfato/zircônio no rendimento da reação está mostrado na figura 1b, onde nota-se que o rendimento máximo atingido foi de 98% para a relação sulfato/zircônio de 0,6. O rendimento decresce significativamente para as outras relações testadas. Na tentativa de explicar esse comportamento, também foram realizadas análises termogravimétricas para a determinação da composição do sulfato básico de zircônio. Observa-se, pelos resultados da Tabela I, que as composições dos sulfatos de zircônio são próximas às relações usadas experimentalmente quando a relação sulfato/zircônio for entre 0,5 e 0,7. Quando a relação experimental é de 0,4 o rendimento diminui bastante, pois forma-se um precipitado cuja composição de sulfato é muito maior que a experimental e conseqüentemente, parte do zircônio permanece na solução na forma não reagida. Para valores de relação sulfato/zircônio superiores à 0,7, formam-se precipitados cuja composição é menor que a experimental. Neste caso é possível que haja formação de complexos solúveis que permanecem no filtrado diminuindo, desta forma, o rendimento da reação.

sulfato básico de zircônio modifica-se acentuadamente com a variação da relação sulfato/zircônio. Para a relação sulfato/zircônio igual a 0,4 forma-se, um precipitado gelatinoso de difícil filtração, enquanto que, para valores maiores que 0,4, a filtrabilidade melhora consideravelmente. Este comportamento não foi muito significativo em relação a variação de pH da solução de oxiclreto de zircônio.

Os resultados das análises químicas dos pós de zircônia não variaram nas diferentes relações sulfato/zircônio, correspondendo aos valores apresentados para pH igual à 0,5 da Tabela I. A variação de granulometria encontrada para esses mesmos pós (figura 3b) difere da obtida na primeira série de experiências (figura 3a). De acordo com as curvas apresentadas na figura 3b, nota-se que algumas amostras se apresentam com uma larga distribuição granulométrica de aglomerados.

Observando-se as micrografias das figuras 6b e 6c, verifica-se que os aglomerados formados para relação molar 0,6 são constituídos de partículas de aproximadamente 5 $\mu$ m. Estes aglomerados apresentam baixa porosidade, boa escoabilidade e consequentemente alta densidade aparente ( figura 10b ). Por outro lado, as micrografias apresentadas na figura 8 revelam que os aglomerados obtidos para as demais relações sulfato/zircônio são porosos e formados de partículas finas com diâmetro inferior a 1 $\mu$ m.

Com os resultados apresentados pode-se considerar que a relação sulfato/zircônio igual à 0,6 é adequada devido não só ao alto rendimento da reação mas também as boas características químicas e físicas da zircônia. Quanto as outras amostras devemos destacar também as obtidas nas relações 0,5 e 0,7, as quais são

constituídas de partículas pequenas embora o rendimento da reação seja menor (~ 95%).

### 3.3. INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA DE PRECIPITAÇÃO

Dentre as variáveis de estudo, verificou-se que a temperatura é o parâmetro que exerce a menor influência nas características do produto final. A figura 4a indica que o diâmetro médio dos aglomerados varia entre 10 e 20  $\mu\text{m}$  e as observações, pelo microscópio eletrônico de varredura, mostram que estes aglomerados são semelhantes aos apresentados nas figuras 6b e 6c. Todas as amostras apresentaram boa escoabilidade e, de acordo com a figura 10c, a densidade aparente aumenta com o aumento da temperatura.

Para se alcançar um rendimento de reação superior à 95% deve-se manter a temperatura acima de 70°C (figura 1c). Quanto a composição do sulfato básico de zircônio, observou-se que esta permaneceu praticamente inalterada em relação ao valor experimental. A composição química também permaneceu inalterada, sendo a mesma que a da série anterior.

### 3.4. INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO DA SOLUÇÃO DE OXICLORETO DE ZIRCÔNIO

Dos resultados obtidos nesta série, verificou-se que a concentração da solução de oxiclreto de zircônio é um parâmetro que influencia principalmente o tamanho do aglomerado. Este fato pode ser observado nas curvas de distribuição granulométrica da figura 4b e nas micrografias da figura 9. Nota-se uma tendência de se obter aglomerados maiores para maiores concentrações de

zircônio. Outro aspecto importante é que essas amostras apresentam boa escoabilidade e valores de densidade superiores aos das demais séries (figura 10d).

A pureza química das amostras é excelente como nas séries anteriores e a composição dos sulfatos de zircônio é semelhante ao valor utilizado experimentalmente, com exceção da amostra correspondente à concentração de 100g de  $ZrO_2/1$ . O rendimento químico foi praticamente constante em todas as experiências, mantendo-se em torno de 98% conforme mostra a figura 1d.

### 3.5. TESTE DE MOAGEM DA ZIRCÔNIA OBTIDA NA CONDIÇÃO OTIMIZADA

Considerando-se todos os resultados apresentados é possível se obter zircônia de alto grau de pureza, alta densidade e boa escoabilidade precipitando-se o sulfato básico de zircônio nas seguintes condições : pH igual à 0,5, relação molar sulfato / zircônio 0,6, temperatura igual à 85°C e concentração da solução de oxicloreto de zircônio igual à 37,3g de  $ZrO_2/1$ . Entretanto, o pó proveniente deste processo é constituído por aglomerados grandes que apresentam partículas em torno de 5  $\mu m$ . Tendo em vista este fato, realizou-se um teste de moagem à úmido com a amostra de zircônia obtida nesta condição.

A figura 5 apresenta as curvas de distribuição granulométrica obtidas para vários tempos de moagem, onde verifica-se que, após 240 minutos, obtém-se um pó com 0,6  $\mu m$  de diâmetro médio. A morfologia da amostra obtida após 120 minutos de moagem está mostrada na figura 6d indicando desta maneira o quanto a etapa de moagem foi efetiva.

#### 4. CONCLUSÕES

Pode-se concluir com os resultados obtidos neste trabalho que algumas condições de precipitação do sulfato básico de zircônio são adequadas para obtenção de zircônia de alta pureza química e que apresenta alta densidade e partículas uniformes de pequeno tamanho. Para o valor de pH igual à 0,5, relação molar sulfato/zircônio 0,6, temperatura de 85°C e concentração de 37,3g de  $ZrO_2$ /l, atinge-se um alto rendimento de precipitação (~98%) embora as partículas de zircônia sejam relativamente grandes (~5 $\mu$ m), necessitando assim de uma etapa de moagem após calcinação. Utilizando-se as mesmas condições de pH, temperatura e concentração descritas acima mas alterando-se a relação molar para valores correspondentes à 0,5 ou 0,7 o rendimento de reação diminui (~95%) e obtêm-se partículas pequenas, não necessitando portanto da etapa de moagem.

#### AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à MSc. Júlia Satie Morita Nobre, pesquisadora do IPEN/CNEN/SP, pela colaboração na discussão dos resultados obtidos neste trabalho, e ao Eng<sup>o</sup> Alexandre Afonso, da firma METAL LEVE, pela realização dos ensaios de distribuição granulométrica e de microscopia eletrônica de varredura.

## 5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Clough, D.J. - ZrO<sub>2</sub> powders for advanced and engineering ceramics. In : Smothers, W.J. (ed.) - Ceram. Eng. Sci. Proc. V.6 : Raw Materials for advanced and engineering ceramics. Columbus, Ohio, The Am. Ceram. Soc, 1985. p. 1244-60.
2. Van de Graaf. M.A.C.G.; Burggraaf, A.J. - Wet-Chemical preparation of zirconia powders : their microstructure and behavior. In : Claussen, N.; Ruhle, M.; Heuer, A.H. (eds). - Advances in ceramics V.12 : Science and technology of zirconia II. Columbus, Ohio, The Am. Ceram. Soc., 1984. p. 744-65.
3. Farworth, F.; Jones, S.L.; Mc Alpine, I. - The production, properties and uses of zirconium chemicals. U.K., Magnesium Elektron, ( Special Publication Nº 40 )
4. Fisher, G. - Zirconia : Ceramic Engineering's toughness challenge. - Ceram. Bull. 65(10) 1355-60, (1986).
5. Pascal, P. - Nouveau Traite de Chimie Mineralæ. Paris, Maison et Cie, (1963), V.9.
6. Nielsen, R.H.; Govro, R.L. - Zirconium purification using a basic sulfate precipitation. U.S. Bureau of Mines, March 1956 ( BM - RI 5214 ).
7. Zelikman, A.N.; Krein, D.E.; Sansonov, G.H. - Metallurgy of rare metals. Jerusalem, IPST, (1966).
8. Estados Unidos. US Patent 1376161. Process of making basic zirconium sulphate. Pugh, E.J. Apr. 26, 1921.
9. Kirakosyan, A.K.; Tananaev, I.V. - Reactions of zirconium oxychloride with sulfuric acid and ammonium, iron and sodium sulfates. - Russ. J. Inorg Chem. 6 (8) 923-6, (1961).
10. Flaks, S.M.; Sheka, I.A. - Interation of zirconium oxychloride with sulfuric acid in aqueous solutions. - Zhur. Prikl. Khim. 42 (8) 1747-54, (1969).

11. Nakamura, A.T.O.; Bergamashi, V.S.; Sood, S.P. - Otimização das condições de precipitação do sulfato básico de zircônio. São Paulo IPEN/CNEN, (1987) (IPEN - Pub - 87).
12. Manual de análises químicas por via úmida. São Paulo, IPEN / CNEN, Dpto. de Processos Especiais, 1986. (publicação interna)
13. Technical Specifications. U.K., Magnesium Elektron, (1984) (catálogo comercial).

TABELA I - 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 <sub>2</sub> : 0,61	SO <sub>3</sub> : 1,80	H <sub>2</sub> O
	0,25	ZrO <sub>2</sub> : 0,63	SO <sub>3</sub> : 1,90	H <sub>2</sub> O
	0,50	ZrO <sub>2</sub> : 0,64	SO <sub>3</sub> : 2,11	H <sub>2</sub> O
	0,75	ZrO <sub>2</sub> : 0,63	SO <sub>3</sub> : 2,41	H <sub>2</sub> O
	1,00	ZrO <sub>2</sub> : 0,61	SO <sub>3</sub> : 2,48	H <sub>2</sub> O
[SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ]/[Zr]	0,4	ZrO <sub>2</sub> : 0,48	SO <sub>3</sub> : 1,65	H <sub>2</sub> O
	0,5	ZrO <sub>2</sub> : 0,54	SO <sub>3</sub> : 2,31	H <sub>2</sub> O
	0,6	ZrO <sub>2</sub> : 0,64	SO <sub>3</sub> : 2,11	H <sub>2</sub> O
	0,7	ZrO <sub>2</sub> : 0,70	SO <sub>3</sub> : 1,85	H <sub>2</sub> O
	0,8	ZrO <sub>2</sub> : 0,69	SO <sub>3</sub> : 1,69	H <sub>2</sub> O
Temperatura (°C)	60	ZrO <sub>2</sub> : 0,60	SO <sub>3</sub> : 1,58	H <sub>2</sub> O
	70	ZrO <sub>2</sub> : 0,62	SO <sub>3</sub> : 1,52	H <sub>2</sub> O
	85	ZrO <sub>2</sub> : 0,64	SO <sub>3</sub> : 2,11	H <sub>2</sub> O
Concentração (g ZrO <sub>2</sub> /l)	20	ZrO <sub>2</sub> : 0,63	SO <sub>3</sub> : 1,73	H <sub>2</sub> O
	37,3	ZrO <sub>2</sub> : 0,64	SO <sub>3</sub> : 2,11	H <sub>2</sub> O
	47,14	ZrO <sub>2</sub> : 0,60	SO <sub>3</sub> : 1,62	H <sub>2</sub> O
	70	ZrO <sub>2</sub> : 0,62	SO <sub>3</sub> : 1,54	H <sub>2</sub> O
	100	ZrO <sub>2</sub> : 0,67	SO <sub>3</sub> : 1,69	H <sub>2</sub> O

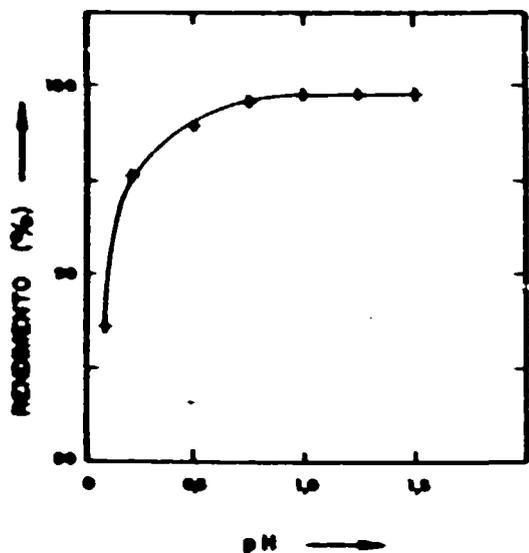
**TABELA II - RESULTADOS DAS ANÁLISES QUÍMICAS OBTIDAS POR FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X E ESPECTROGRAFIA DE EMISSÃO DOS PÓS DE ZIRCÔNIA PREPARADOS À PARTIR DO SULFATO BÁSICO DE ZIRCÔNIO PRECIPITADOS EM DIFERENTES CONDIÇÕES DE pH.**

ELEMENTO \ pH	TEOR (ppm)						
	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

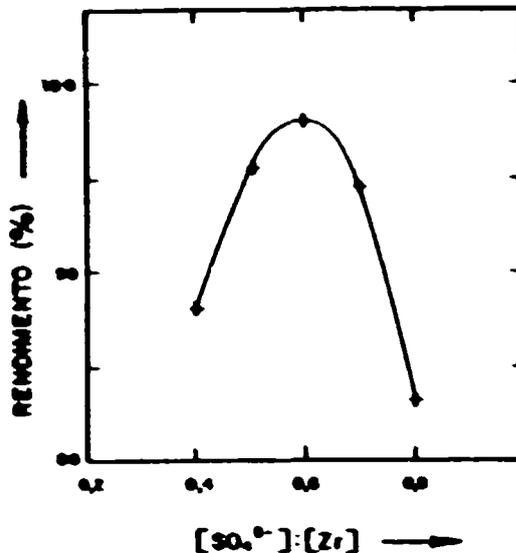
**TABELA III - ESPECIFICAÇÃO QUÍMICA PARA ZIRCÔNIA GRAU CERÂMICO**

(13)

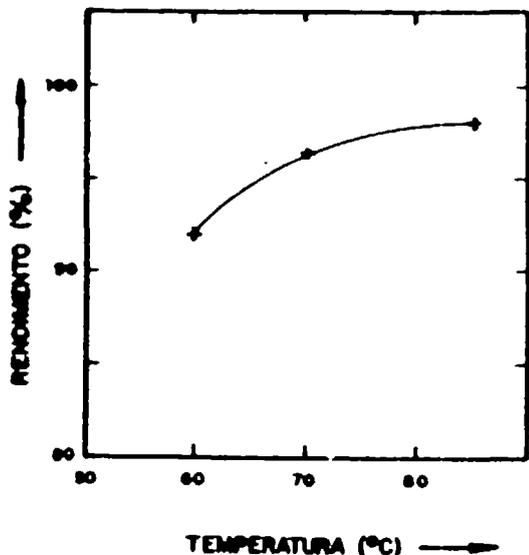
APLICAÇÃO	TEOR (ppm)		
	Si	Ti	Fe
Pigmento cerâmico	700 à 1800	900	100
Vidros e pedras preciosas	40 à 700	400 à 900	4 à 21
Cerâmica eletrônica	300 à 600	700 à 900	100
Cerâmica mecânica	300 à 700	600 à 900	100



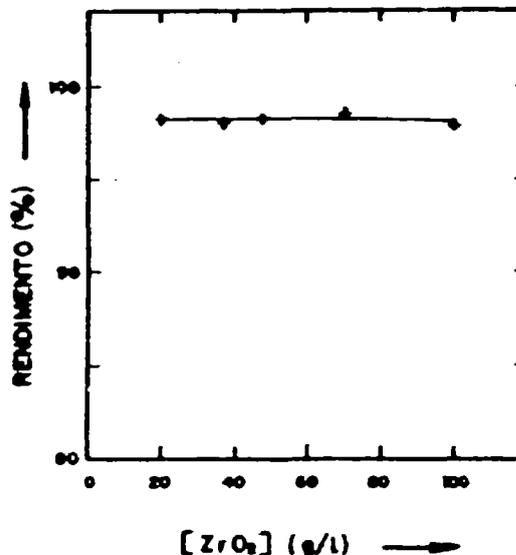
(a)



(b)

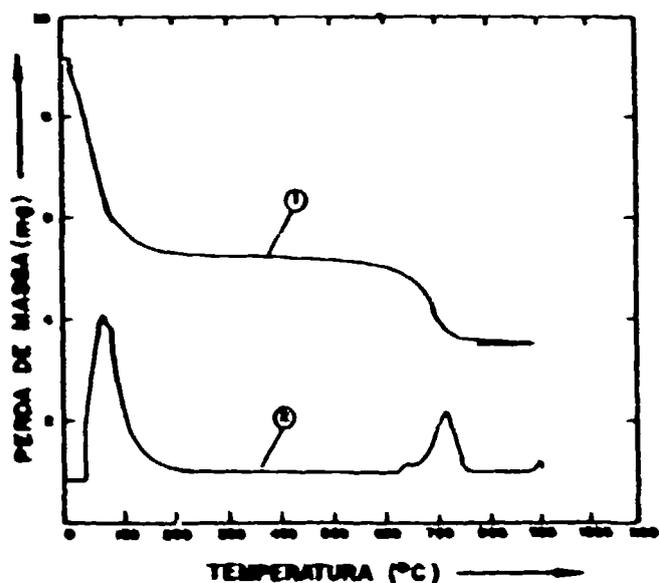


(c)

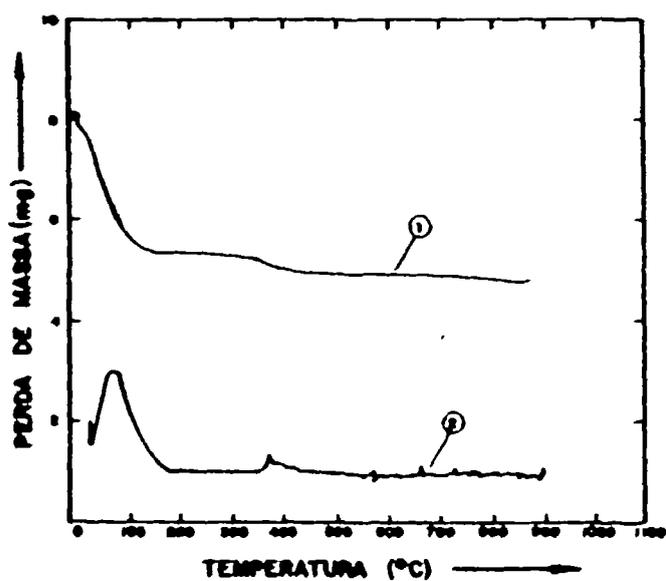


(d)

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<sub>2</sub>/L).



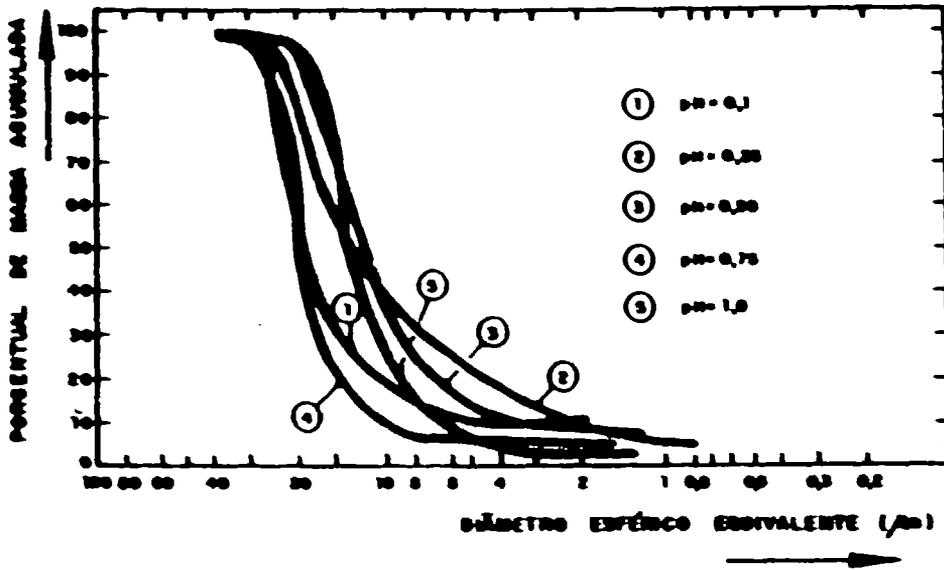
(a)



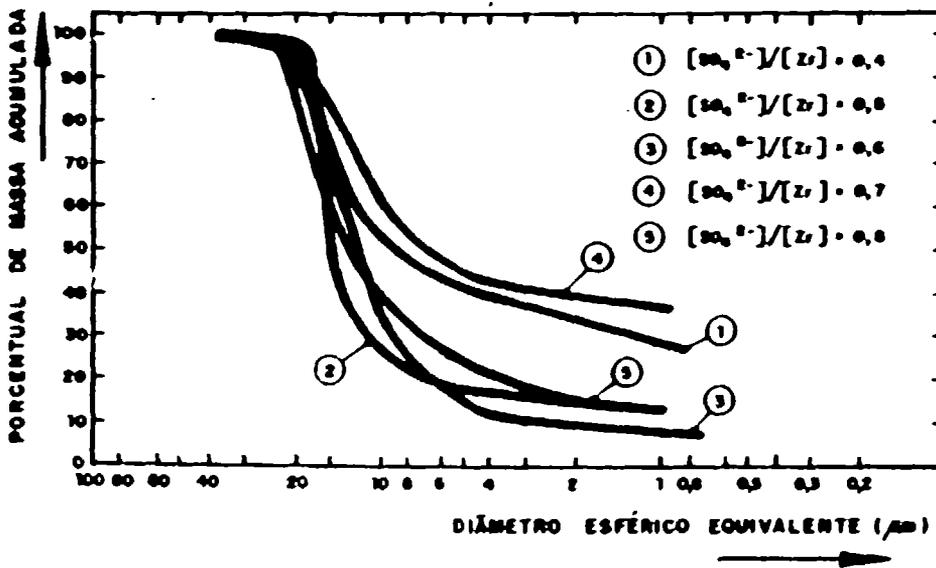
(b)

FIGURA 2- CURVAS DE PERDA DE MASSA EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA OBTIDAS POR TERMOGRAVIMETRIA.

(a) SULFATO BÁSICO DE ZIRCÔNIO PRECIPITADO EM  $\text{pH} = 0,5$ , RELAÇÃO MOLAR SULFATO/ZIRCÔNIO 0,6, TEMPERATURA DE  $85^\circ\text{C}$  E CONCENTRAÇÃO DE  $37,3\text{g}$  DE  $\text{ZrO}_2/\text{L}$  E (b) HIDRÓXIDO DE ZIRCÔNIO ÚMIDO PROVENIENTE DO SULFATO BÁSICO. (1) PERDA DE MASSA (2) CURVA DERIVATIVA.

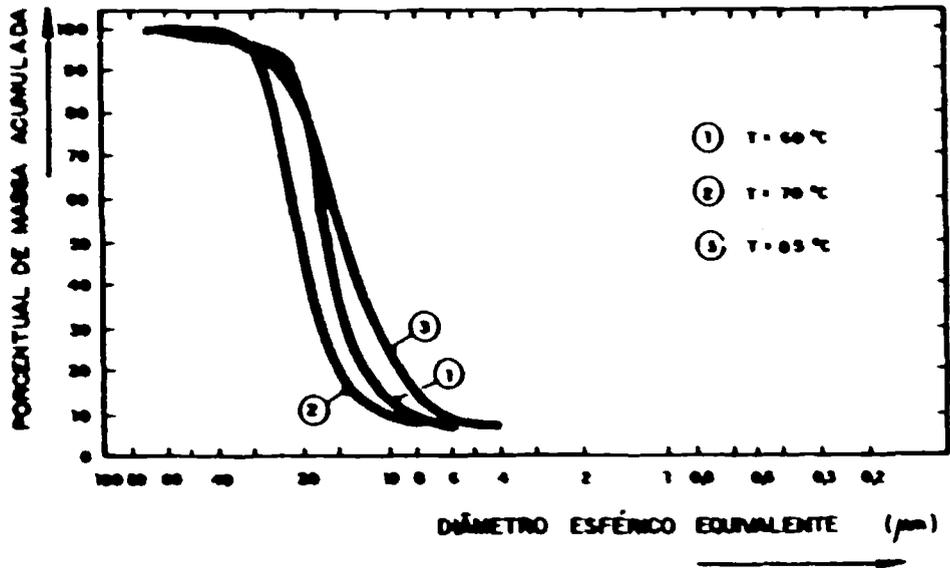


(a)

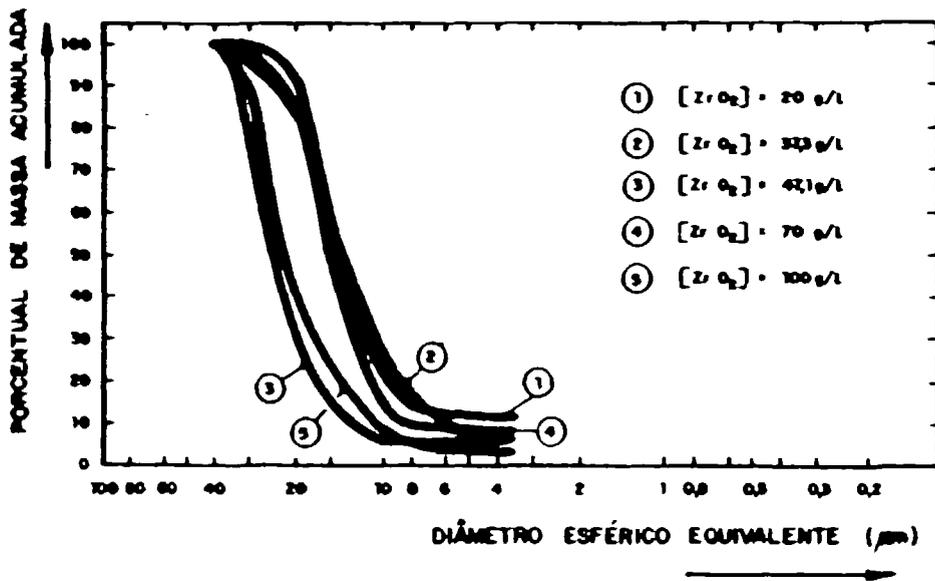


(b)

3- CURVAS DE DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHO DE AGLOMERADOS DE PÓS ZIRCÔNIA EM FUNÇÃO DE (a) pH DE PRECIPITAÇÃO DO SULFATO BÁSICO DE ZIRCÔNIO E (b) RELAÇÃO MOLAR SULFATO / ZIRCÔNIO.



(a)



(b)

FIGURA 4- CURVAS DE DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHO DE AGLOMERADOS DE PÓS DE ZIRCÔNIA EM FUNÇÃO DE: (a) TEMPERATURA DE PRECIPITAÇÃO DO SULFATO BÁSICO DE ZIRCÔNIO E (b) CONCENTRAÇÃO DA SOLUÇÃO INICIAL DE OXICLORETO DE ZIRCÔNIO.

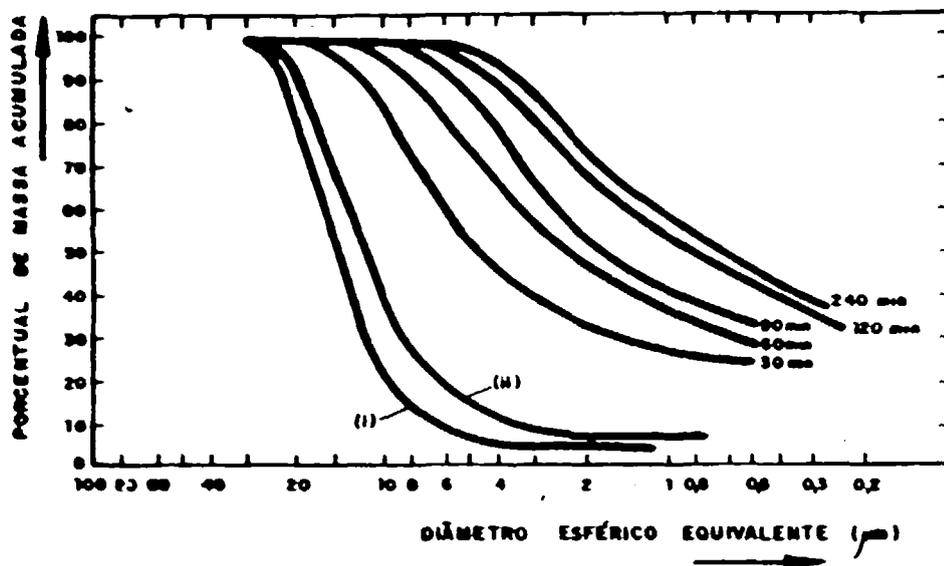
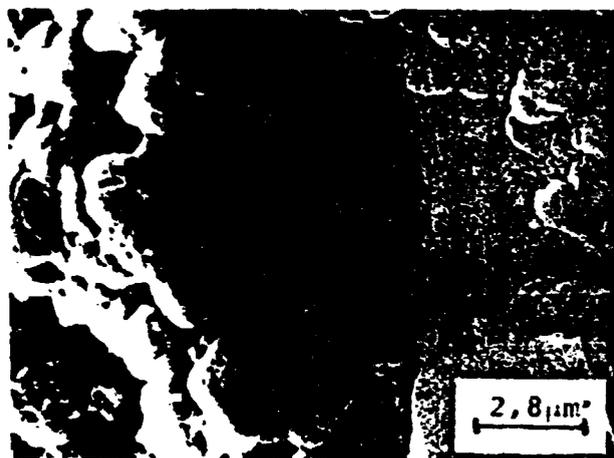


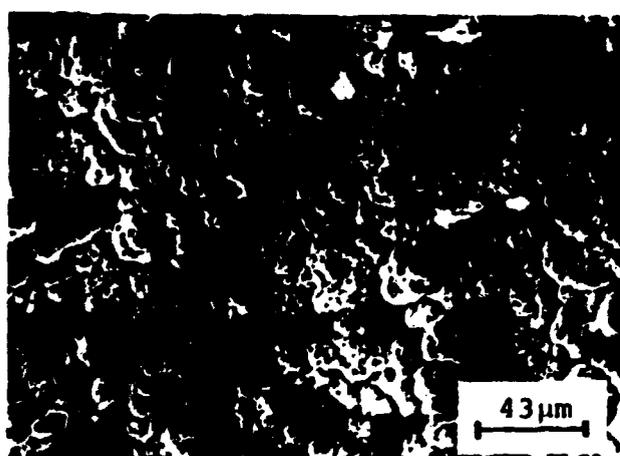
FIGURA 5 - CURVAS DE DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHO DE PARTÍCULAS EM FUNÇÃO DO TEMPO DE MOAGEM. MATERIAL : ZIRCÔNIA PROVENIENTE DO SULFATO BÁSICO PRECIPITADO EM  $\text{pH} = 0,5$ , RELAÇÃO MOLAR SULFATO / ZIRCÔNIO 0,6, TEMPERATURA DE  $85^{\circ}\text{C}$  E CONCENTRAÇÃO DE  $37,3\text{g}$  DE  $\text{ZrO}_2/\text{L}$ .  
 (i) MATERIAL DESAGREGADO EM ALMOFARIZ DE ÁGATA,  
 (ii) MATERIAL DESAGREGADO NO SPEX MIXER POR 15 MINUTOS.



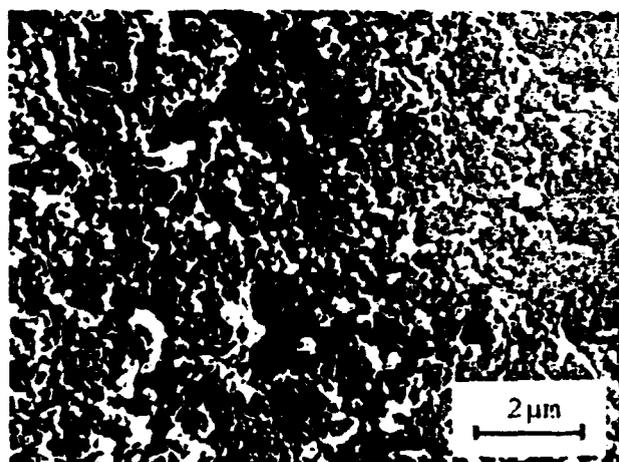
(a)



(b)

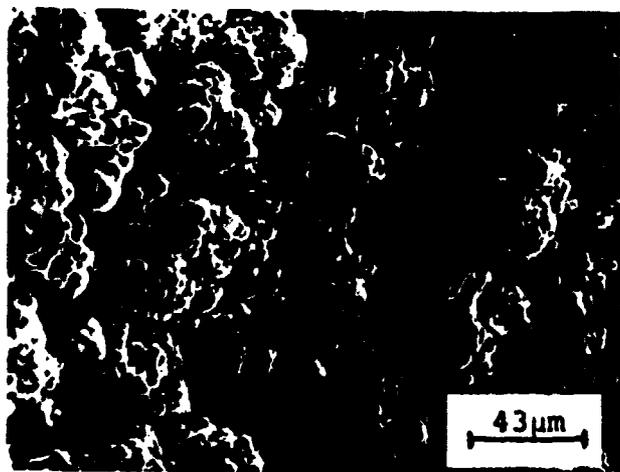


(c)

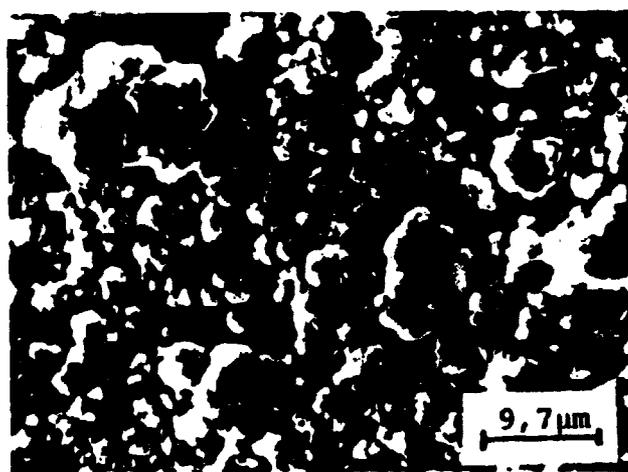


(d)

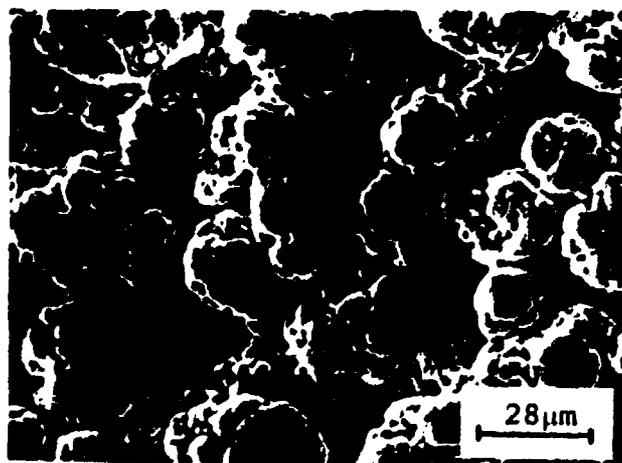
FIGURA 6. Micrografias referentes às amostras provenientes da precipitação do sulfato básico obtido em  $\text{pH}=0,5$ , relação molar sulfato/zircônio  $0,6$ , temperatura  $85^{\circ}\text{C}$  e concentração  $37,3\text{g de ZrO}_2/\text{l}$ ; (a) sulfato básico seco, (b) e (c) zircônia calcinada à  $1000^{\circ}\text{C}/1\text{h}$  e (d) zircônia calcinada e moída por 2 horas.



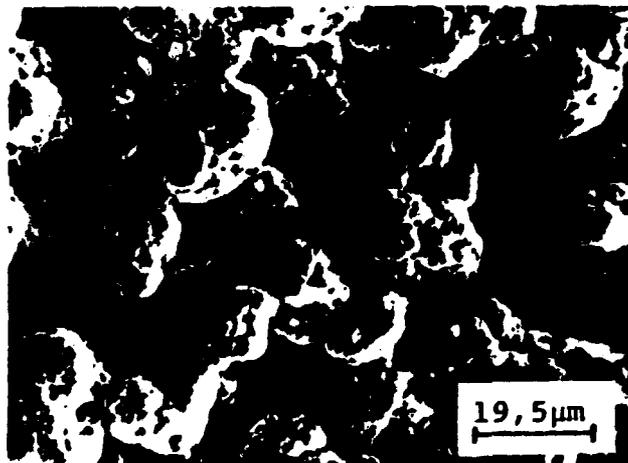
(a)



(b)

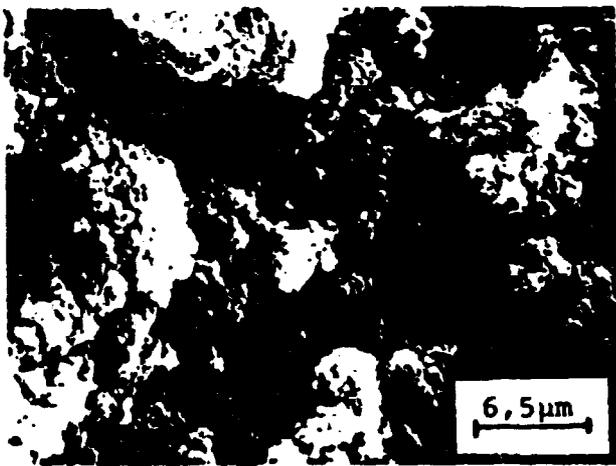


(c)

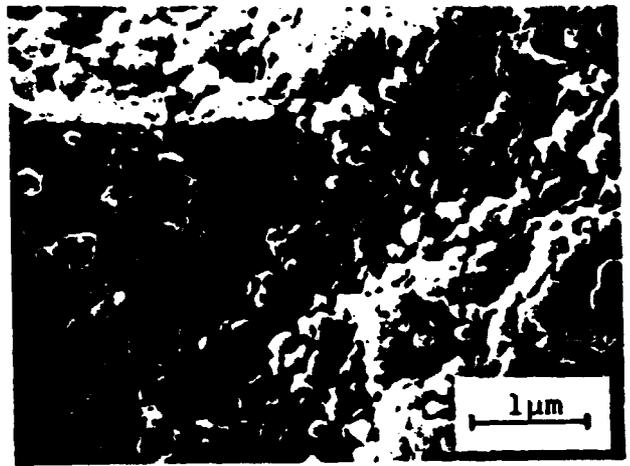


(d)

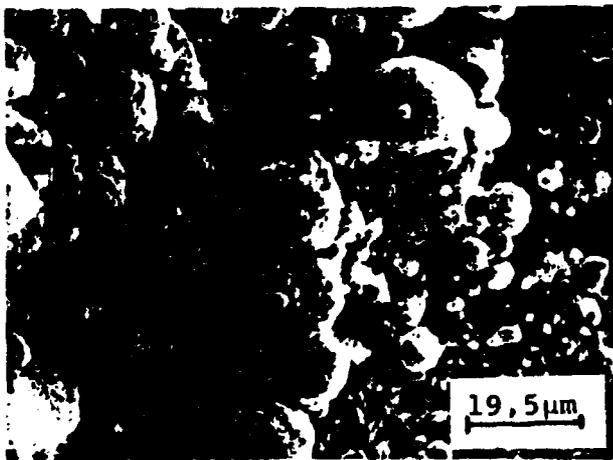
FIGURA 7. Micrografias referentes às amostras zircônia calcinadas à 1000°C/1h, as quais foram obtidas à partir do sulfato básico precipitado na relação molar sulfato/zircônio 0,6, temperatura de 85°C, concentração de 37,3g de  $ZrO_2$ /l e valores de pH iguais à : (a) 0,1, (b) 0,25, (c) 0,75 (d) 1,00.



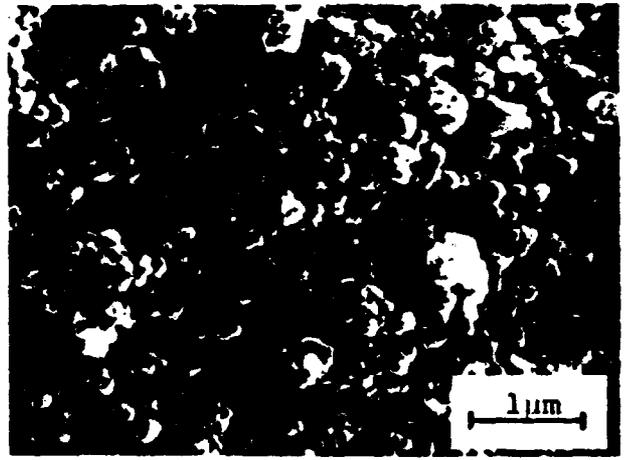
(a)



(b)



(c)



(d)

FIGURA 8. Micrografias referentes às amostras de zircônia calcinadas à 1000°C/1h, as quais foram obtidas à partir do sulfato básico precipitado em pH=0,5, temperatura de 85°C, concentração de 37,3g de ZrO<sub>2</sub>/l e valores de relação molar sulfato/zircônio iguais à: (a) 0,4, (b) 0,5, (c) e (d) 0,7



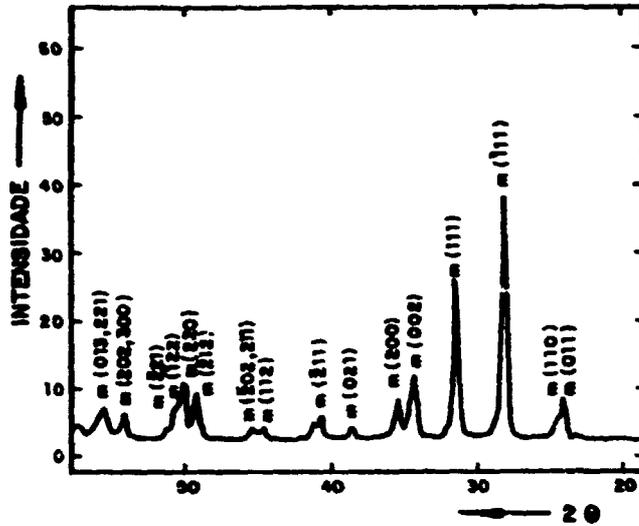
(a)

(b)

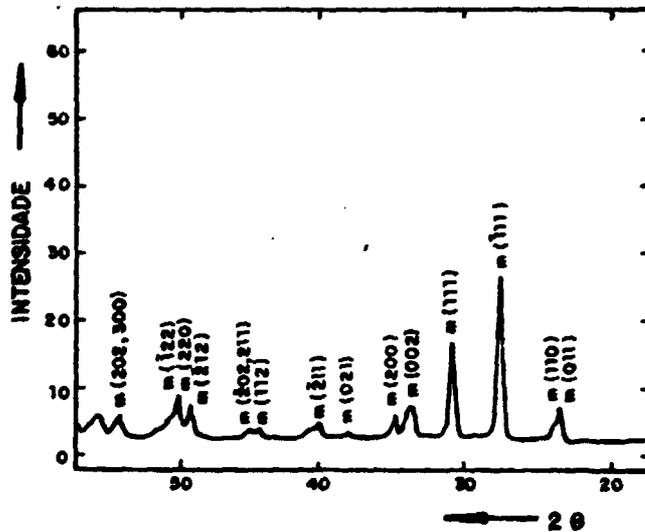


(c)

FIGURA 9. Micrografias referentes às amostras de zircônia calcinadas à 1000°C/1h, as quais foram obtidas à partir do sulfato básico precipitado em pH=0,5, relação molar sulfato/zircônio 0,6, temperatura de 85°C, e valores de concentração iguais à: (a) 20, (b) 47,14 e (c) 100g de ZrO<sub>2</sub>/1.

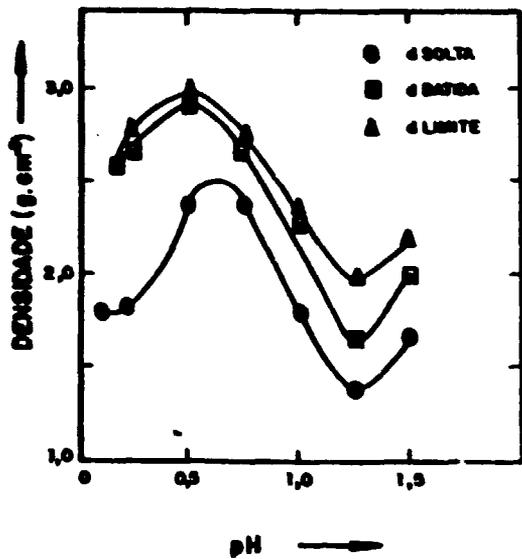


(a)

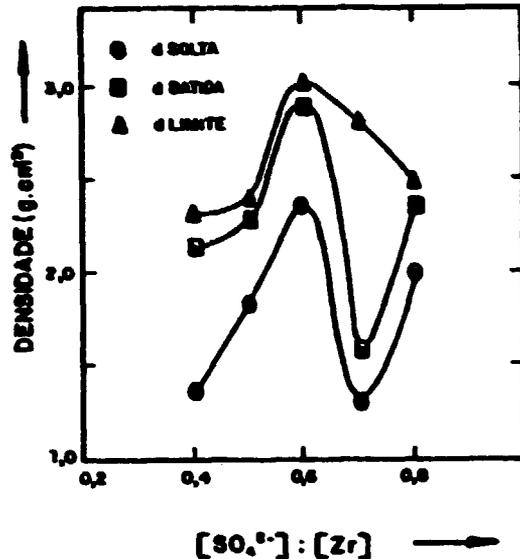


(b)

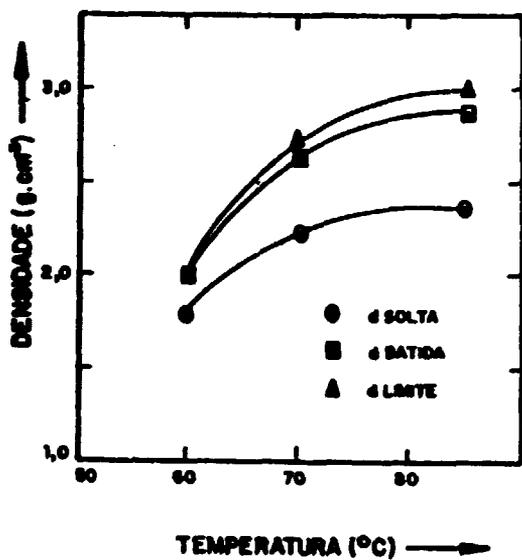
FIGURA 11- DIFRATOGRAMAS DE PÓS DE ZIRCÔNIA CALCINADOS À 1000°C/1h OBTIDOS A PARTIR DO SULFATO BÁSICO DE ZIRCÔNIO PRECIPITADO EM pH: (a) 0,1 e (b) 0,5



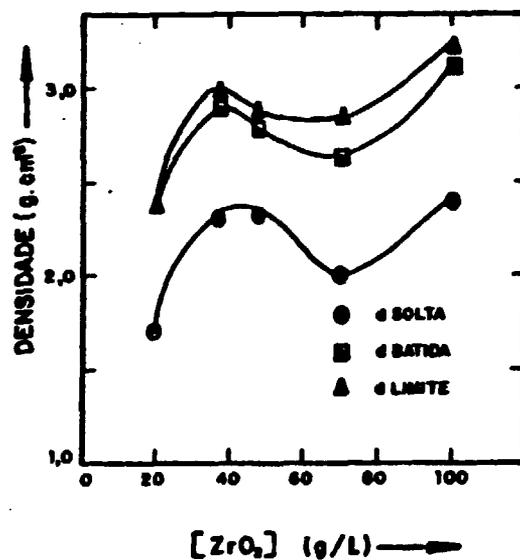
(a)



(b)



(c)



(d)

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 de  $ZrO_2/L$ ).