

OBTENÇÃO DE CARBONATO DE ZIRCÔNIO, UM PRECURSOR PARA A ZIRCÔNIA

BERGAMASCHI, V. S.¹ ; PASCHOAL, J.O.A.² ; USSUI, V.³

¹ Depto. de Engenharia Química, Divisão de Tecnologia Química
Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo/SP, Brasil, 05508-900
Fone (0XX11) 816-9333, Fax (0XX11) 816-9325

^{2,3} Depto. de Engenharia de Materiais, Divisão de Processos Especiais
Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo/SP, Brasil, 05508-900
Fone (0XX11) 816- 9354

vsberga@net.ipen.br, paschoal@net.ipen.br, vussui@net.ipen.br

Resumo – Dentro de uma grande diversidade de compostos de zircônio, o carbonato de zircônio se destaca como sendo um material de partida para a produção de zircônia e compostos de zircônio. O presente trabalho apresenta um estudo para a obtenção de carbonato de zircônio e a verificação da influência dos parâmetros de precipitação nas características físicas e química utilizando três rotas distintas. Rota 1 – precipitação do carbonato básico de zircônio, a partir do sulfato básico de zircônio, Rota 2 – precipitação do carbonato de zircônio a partir de uma solução de oxiclreto de zircônio e Rota 3 – precipitação do carbonato de zircônio a partir de uma solução de sulfato de zircônio. Nestas rotas foram avaliados os parâmetros como agente precipitante e tempo de filtração do produto final. Para a caracterização das amostras obtidas, foram utilizadas diversas técnicas, tais como, espectrometria de fluorescência de raios-X, radiação de infravermelho para determinação do elemento enxofre, análise termogravimétrica, espectrometria de absorção de infravermelho, difração de raios-X. Os resultados indicaram que foi possível obter carbonato de zircônio por todas as rotas, mas a rota 1 apresentou produtos com características superiores, a ser utilizado como matéria prima para obtenção da zircônia e compostos de zircônio.

Palavras – chave : Carbonatos, Caracterização, Compostos de Zircônio.

Abstract – Among a great diversity of zirconium compounds, the zirconium carbonate stands out as being the initial material for the zirconia production and zirconium compounds. The present work describe a study to obtain zirconium carbonates and observes the influences of the precipitation parameters in the physical and chemical characteristics, using three different routes. Route 1 – precipitation of zirconium carbonate starting from a basic zirconium sulfate. Route 2 – precipitation of zirconium carbonate, starting from a zirconium oxychloride solution and Route 3 – precipitation of zirconium carbonate, starting from a zirconium sulfate solution. In these routes it was evaluated the parameters as precipitant agent and filtration time of the final product. For the sample characterization, several techniques were used, such as X-ray spectrometry fluorescence, infra-red radiation for determination of sulfur element, thermogravimetric study, infrared spectrometry absorption, X-ray diffraction. The results indicated that it was possible to obtain zirconium carbonate by all routes, but the route 1 demonstrated products with superior characteristics to be used as raw material for obtaining the zirconia and zirconium compounds.

Key-words: Carbonates, Characterization, Zirconium Compounds

INTRODUÇÃO

Dentro de uma grande diversidade de compostos de zircônio, podemos destacar, em termos de aplicações industriais, os produtos como óxido de zircônio (zircônia), sulfato de zircônio, tetracloreto de zircônio e carbonato de zircônio. Dentre esses produtos, o carbonato de zircônio tem sido relativamente pouco investigado. Somente recentemente surgiu um maior interesse no seu emprego na indústria, destacando-se como um composto de zircônio de grande importância comercial, que apresenta melhores condições para se obter outros compostos à base de zircônio como o nitrato de zircônio, oxicloreto de zircônio, ácido fluorzircônio, acetato de zircônio, estearato de zircônio, oxalato de zircônio, etc. Estes compostos, embora não sejam utilizados em larga escala em aplicações industriais, apresentam elevado valor relativo. Suas aplicações são crescentes em áreas como revestimentos poliméricos, têxtil, papel, catálise, fotográficas, tintas, e principalmente, nas áreas de cerâmicas^{[1], [2]}.

Dentre os materiais cerâmicos de alto desempenho, poucos apresentam potencial de aplicação tão notável quanto aqueles à base de zircônio, devido as suas propriedades térmicas, mecânicas, químicas elétricas e ópticas.

A zircônia pura possui três formas cristalográficas: monoclinica, tetragonal e cúbica. A fase monoclinica é estável até 1170 °C, transformando-se em tetragonal, que é estável até 2370 °C, quando se transforma em cúbica, estável até seu ponto de fusão a 2680 °C^{[1], [2], [3]}. Contudo por meio da adição de aditivos (Y₂O₃, MgO, etc) é possível estabilizar parcialmente ou totalmente as fases tetragonal ou cúbica até a temperatura ambiente, com notável ganho nas propriedades cerâmicas.

As cerâmicas de zircônia parcialmente estabilizadas são consideradas como uma importante alternativa para aplicações em cerâmicas avançadas estruturais. Estas cerâmicas para que apresentem o desempenho desejado, necessitam que seus precursores apresentem características como partículas finas, uniformemente distribuídas, e com homogeneidade química^{[1], [3], [4]}, considerados fatores importantes para o seu processamento cerâmico.

Existem muitas técnicas que permitem a obtenção de materiais homogêneos, em sistema contendo mais de um componente, como a mistura mecânica de pós e a co-precipitação de soluções aquosas, entre outras.^{[1], [3]}

No processo de co-precipitação é necessária a utilização de compostos solúveis de zircônio, para obtenção da zircônia estabilizada. Os compostos normalmente utilizados são sulfato de zircônio, hidróxido de zircônio e carbonato de zircônio.

Dentre estes compostos, o carbonato de zircônio apresenta certas vantagens, como alta solubilidade em ácidos fortes e fracos a temperatura ambiente^[5], estabilidade química ao envelhecimento e possibilidade de obtenção de zircônia e compostos de zircônio de alta pureza. Tendo em vista a importância que representa para a qualidade dos produtos à base de zircônio, o presente trabalho teve como objetivo estudar e otimizar as condições de precipitação do carbonato de zircônio, visando sua utilização como matéria prima para obtenção de zircônia e compostos de zircônio.

METODOLOGIA

Os materiais utilizados na preparação das amostras foram minério zirconita (silicato de zircônio) , hidróxido de sódio, ácido clorídrico, ácido sulfúrico, sulfato de amônio, carbonato de sódio, carbonato de amônio e carbonato de potássio.

O minério zirconita utilizado neste trabalho apresenta cerca de 65% de ZrO_2 , 31% de SiO_2 , 0,3% de Fe_2O_3 e o restante são impurezas como alumínio, titânio, cálcio, etc.

A etapa de abertura do minério zirconita, por fusão alcalina, consiste em se misturar hidróxido de sódio e zirconita e aquecer esta mistura a uma temperatura de aproximadamente 600 °C^{[1], [2]}. Nestas condições, a estrutura da zirconita é rompida, formando o silicato de zircônio e o zirconato de sódio.

Após a etapa de abertura do minério, utilizou-se três rotas distintas para obtenção do carbonato de zircônio, conforme figura 1, sendo:

Rota 1 – Precipitação do carbonato básico de zircônio (CBZ), a partir do sulfato básico de zircônio (SBZ).

Esta rota consiste em utilizar o produto da fusão alcalina, em seguida realizar uma lixívia aquosa, onde a remoção dos silicatos solúveis é praticamente completa, facilitando assim a remoção do restante do silício na próxima etapa que é a dissolução clorídrica. O produto da dissolução clorídrica é uma solução de oxiclreto de zircônio, com baixo teor de sílica, mas contendo varias impurezas, principalmente o ferro, que é extraído na etapa de precipitação do sulfato básico de zircônio^{[1], [6]}. Esta etapa consiste em se adicionar à uma solução mãe de ácido clorídrico diluído, a solução de oxiclreto de zircônio e o agente precipitante sulfato de amônio. A partir desta etapa, visando a preparação dos pós de zircônia, a próxima etapa foi estudar e otimizar as condições de precipitação do carbonato básico de zircônio^[7], utilizando com meio precipitante o carbonato de sódio, amônio e potássio.

Rota 2 – Precipitação do carbonato de zircônio, a partir da solução de oxiclreto de zircônio impura.

A solução de oxiclreto de zircônio foi submetida a uma etapa de purificação, pelo método de cristalização fracionada^{[8], [9]}, em solução de ácido clorídrico com concentração ao redor de 8 M em HCl, na qual se formam cristais de oxiclreto de zircônio octa-hidratado. Esses cristais, contendo zircônio, são separados das impurezas por filtração. Esta etapa se repete por várias vezes até atingir o grau de pureza desejável. O oxiclreto de zircônio purificado foi precipitado com carbonato de sódio obtendo-se o carbonato de zircônio^[10].

Rota 3 – Precipitação do carbonato de zircônio a partir de uma solução de sulfato de zircônio.

O zirconato de sódio proveniente da fusão alcalina foi submetido a uma dissolução sulfúrica. O produto dessa dissolução é uma solução de sulfato de zircônio. A partir desta solução obteve-se o carbonato de zirconio^[11], usando, como meio precipitante, o carbonato de sódio.

Técnicas Usadas para Caracterização:

- Espectrometria de Fluorescência de Raios X – Os teores de impurezas nas amostras de zircônia foram determinados pela técnica de fluorescência de raios X, a qual, baseia-se na medida das intensidades das radiações fluorescentes emitidas por elementos presentes na amostra, quando esta é submetida a um feixe primário de raios – X. Utilizou-se um espectrômetro de FRX com dispersão de comprimento de onda Rigaku modelo RIX 3000.
- Radiação de infravermelho – Teores de enxofre foram determinados pelo analisador de enxofre marca Leco modelo CS-400, o qual detecta a radiação infravermelho do elemento, após a queima da amostra em um forno de indução.

- Análise Termogravimétrica – Para avaliar a perda de massa do carbonato básico de zircônio em função da temperatura de aquecimento foi utilizada a técnica de análise termogravimétrica e o equipamento usado foi uma termo-balança modelo STA- 409C, sendo que as curvas TG e DTA foram obtidas utilizando ar sintético a uma velocidade de aquecimento de 10 °C/min .

Espectrometria de Absorção de Infravermelho – A técnica de espectrometria de infravermelho consiste na identificação de grupos funcionais, para avaliação da formação dos diferentes compostos obtidos. Foi usado um espectrofotômetro Bomem modelo MB-102 para registrar os espectros de absorção na região do infravermelho, na faixa de 4000 a 400 cm^{-1} .

- Difração de Raios-X – Utilizou-se a difração de raios-X para identificar as fases cristalinas presentes nos pós de zircônia, resultantes da calcinação do carbonato básico de zircônio. O equipamento utilizado para esta análise foi o difratômetro da Rigaku, modelo Geiger Flex e a identificação das fases cristalinas nos difratogramas das amostras foi realizado segundo o procedimento da Joint Committed on Powder Diffraction Standards (JCPDS).

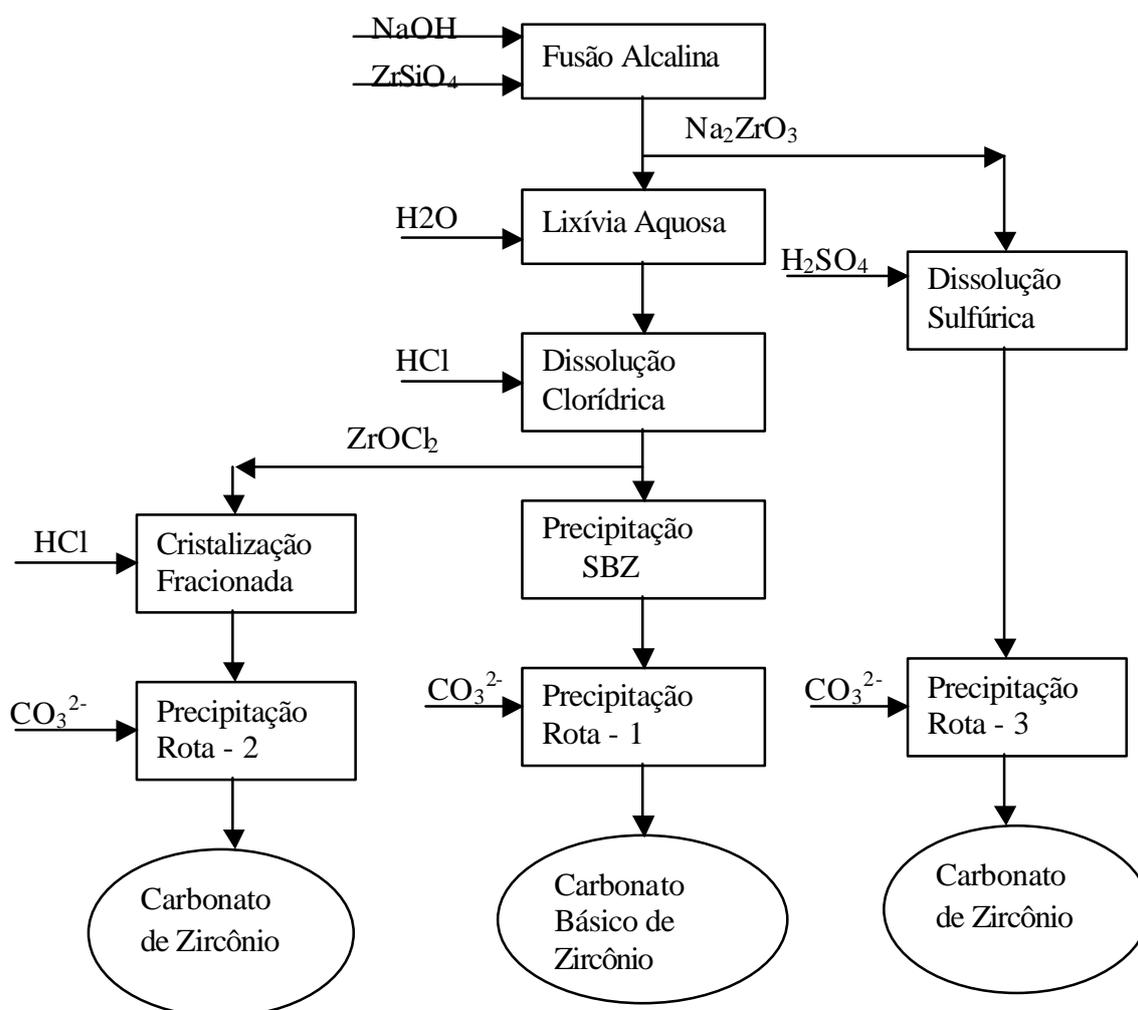


Figura 1 – Fluxograma de obtenção do carbonato de zircônio

RESULTADOS

Numa primeira etapa foram avaliadas as impurezas presentes nos pós de zircônia e as taxas de filtração dos precipitados de carbonato.

A tabela 1 apresenta os resultados das análises químicas por espectrometria de fluorescência de raios-X dos pós de zircônia preparados a partir das rotas 1, 2, 3. Observa-se que a amostra da rota 1, comparada com as amostras das rotas 2 e 3, apresenta um menor teor de impurezas.

Tabela 1 – Resultados das análises químicas dos pós de zircônio

compostos	Rota 1 (%)	Rota 2 (%)	Rota 3 (%)
ZrO ₂	97,6	79,0	95,0
HfO ₂	2,01	1,76	2,16
Fe ₂ O ₃	0,032	0,037	0,45
SiO ₂	0,063	0,08	0,11
CaO	0,03	0,03	0,079
Al ₂ O ₃	0,012	0,12	0,30
Na ₂ O	0,16	8,70	1,61
Cl ⁻	0,008	10,2	0,001

A tabela 2 mostra as taxas de filtração do carbonato básico de zircônio obtido na rota 1, utilizando o carbonato de sódio, amônio e potássio, como meio precipitante.

Cada precipitante apresenta características próprias, o precipitado preparado com carbonato de potássio apresentou uma taxa de filtração menor em relação ao carbonato de sódio e amônio. Levando-se em consideração que os carbonatos de sódio e amônio apresentam taxas de filtrações semelhantes, o critério escolhido nesta etapa foi a avaliação econômico, visto que o carbonato de amônio custa três vezes mais em relação ao carbonato de sódio. Em vista dos resultados descritos acima, o meio precipitante escolhido para dar seqüência nos estudos de otimização do carbonato de zircônio foi o carbonato de sódio.

Tabela 2 . Taxas de filtração do carbonato de zircônio, utilizando como meio precipitante carbonato de sódio, amônio e potássio.

Meio Precipitante	Taxa de Filtração (l/min . m ²)
Carbonato de Sódio	13,8
Carbonato de amônio	13,8
Carbonato de potássio	5,5

A tabela 3 apresenta as taxas de filtração do carbonato de zircônio utilizando, como meio precipitante, o carbonato de sódio nas rotas 1, 2 e 3. Observa-se que as taxas de filtração das rotas 2 e 3 são menores em relação a rota 1, além disso, os produtos obtidos apresentam aspectos gelatinosos, de difícil filtração e lavagem. Já a rota 1 apresentou bons resultados de filtração, sendo o produto obtido um material solto e de fácil filtração e lavagem.

Tabela 3 . Taxas de filtração do carbonato de zircônio usando como meio precipitante o carbonato de sódio nas rotas 1, 2 e 3

Rotas	Taxa de Filtração (l / min . m ²)
1	13,8
2	0,9
3	0,9

Em vista dos resultados apresentados nas tabelas 1, 2 e 3, foi escolhida a rota 1, e o carbonato de sódio como meio precipitante para dar seqüência aos estudos de otimização do carbonato básico de zircônio .

Numa segunda etapa foram avaliadas as condições de obtenção do carbonato básico de zircônio, analisando os teores de enxofre presentes nas amostra pela radiação de infravermelho , a perda de massa por aquecimento pela análise termogravimétrica , a ligação do grupo carbonato com o zircônio por espectrometria de absorção de infravermelho e a transformação cristalográfica da zircônia por difração de raios-X.

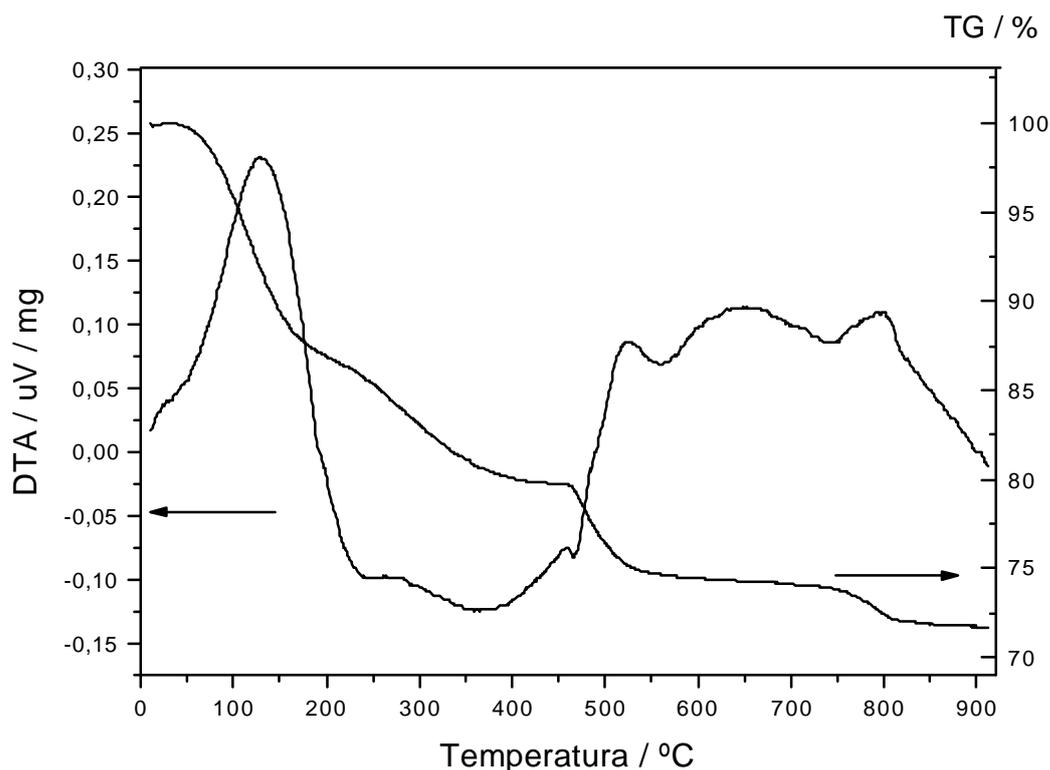
Tabela 4. Teor de enxofre do sulfato básico de zircônio e carbonato básico de zircônio em função da temperatura de aquecimento

Temperatura	SBZ	CBZ
^o C	S %	S%
100	4,575	0,0728
300	5,496	0,0731
450	4,639	0,0705
600	0,485	0,0700
900	0,311	0,0345

A tabela 4 apresenta os teores de enxofre obtidos a partir das amostras de sulfato básico de zircônio e carbonato básico de zircônio nas temperaturas de aquecimento de 100, 300, 450, 600 e 900 ^oC , para um tempo de aquecimento de 5 horas para cada amostra. Observa-se que os teores de enxofre decrescem acentuadamente com o aumento da temperatura de aquecimento. Comparando-se os resultados das análises entre o sulfato básico de zircônio e o carbonato

básico de zircônio podemos observar que o segundo apresenta condições mais favoráveis para obtenção da zircônia e compostos de zircônio por apresentar teores de enxofre mais baixos.

De acordo com o resultado do ensaio termogravimétrico apresentado na figura 2 observa-se um forte efeito endotérmico na região de 200 °C devido a desidratação dos hidroxicarbonatos. Próximo à temperatura de 300 °C existe uma decomposição do carbonato com formação do



dióxido de carbono. Já na faixa de temperatura entre 450 °C e 550 °C existe uma perda de massa resultante da decomposição do carbonato de zircônio para óxido de zircônio. E na temperatura em torno de 790 °C existe outro efeito endotérmico acompanhado por uma perda de massa, provavelmente decorrente da eliminação total de carbono e enxofre, sendo que a perda de massa total para se chegar ao óxido de zircônio está em torno de 70 % .

Figura 2 . Resultados do ensaio termogravimétrico obtido a partir do carbonato básico de zircônio.

Os espectros do composto de carbonato obtidos por espectrometria de infravermelho, apresentados na figura 3 , mostram que o grupo dos íons carbonatos estão presentes nas bandas 1601, 1340, 1069, 874, 662 cm^{-1} , indicando a ligação do grupo carbonato com o zircônio. Já o espectro na banda 3403 cm^{-1} indica o grupo hidroxila e água.

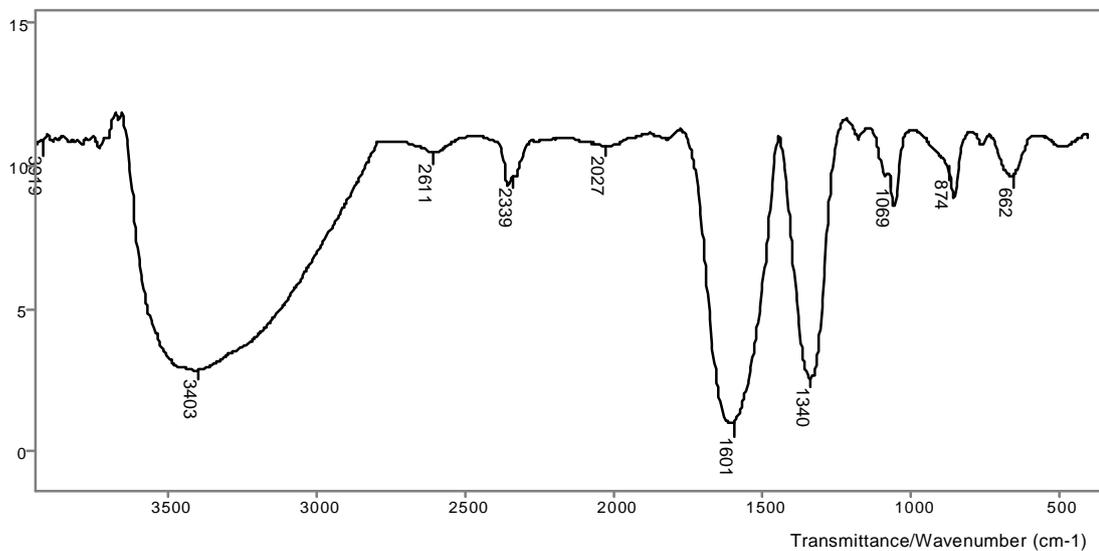


Figura 3 . Espectrometria de absorção de infravermelho do carbonato básico de zircônio

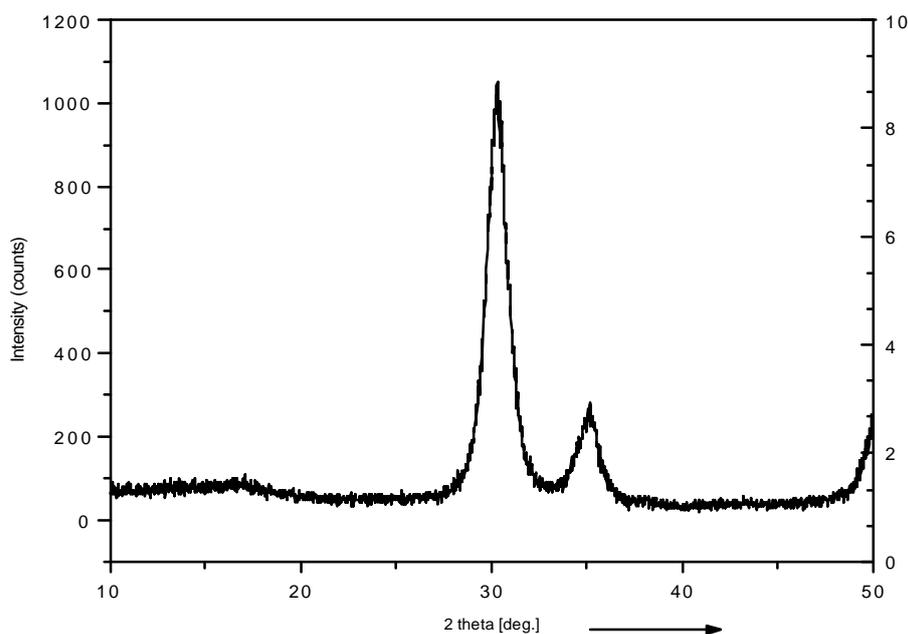


Figura 4 . Difratoograma da zircônia a partir do carbonato básico de zircônio

A análise da difração de raios-X, figura 4 indica que o carbonato básico de zircônio, aquecido a 450 °C por 5 horas, é amorfo . Quando aquecido a 900 °C por 5 horas, figura 5 o carbonato básico de zircônio transforma-se em zircônia monoclinica, conforme comparado ao JCPDS.

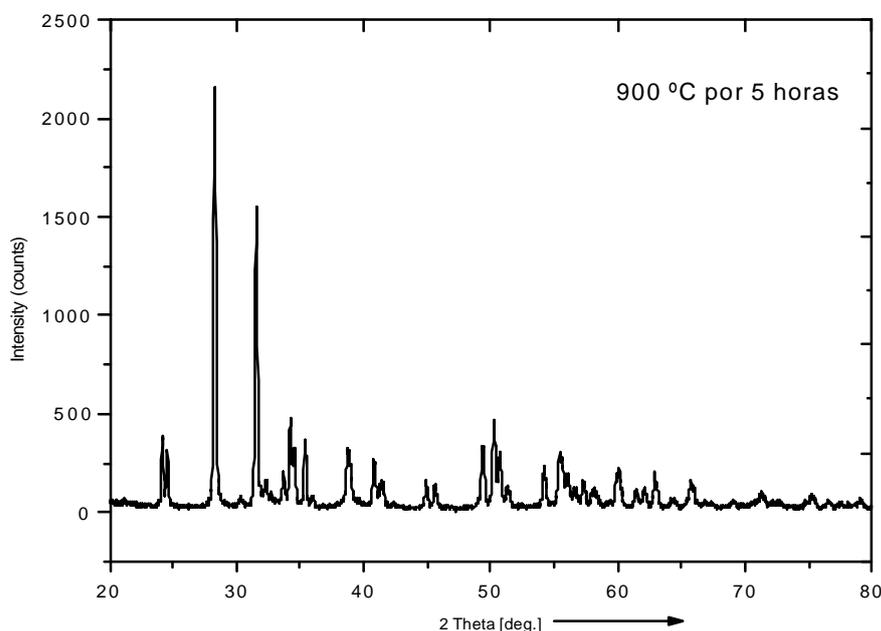


Figura 5 . Difratogramas da zircônia a partir do carbonato básico de zircônio

DISCUSSÃO E CONCLUSÃO

No presente trabalho observamos que o método de purificação do zircônio via sulfato básico de zircônio (rota 1) apresentou resultados superiores na etapa de purificação, com a obtenção de zircônia com alto grau de pureza (99,7 % em peso) e boa filtração, quando comparado com a rota 2, que apresentou grau de pureza de 80,76 % em peso , e a rota 3 97,16 % em peso .Foi então escolhida a rota 1 para a continuação dos estudos . Além disso, observou-se também que, quando os precipitados de carbonato de zircônio são obtidos diretamente a partir das soluções de oxiclreto de zircônio (rota 2) e de sulfato de zircônio (rota 3), os precipitados apresentam uma forma gelatinosa e de difícil filtração.

As condições otimizadas para a precipitação do carbonato básico de zircônio são: agente precipitante carbonato de sódio , para uma taxa de filtração de 13,8 (l / min . m²), resultando um teor de enxofre residual na zircônia na ordem de 0,03 %.

Os resultados obtidos nas análises de espectrometria de infravermelho indicam a ligação do íon carbonato com o zircônio com formação do carbonato básico de zircônio.

Pela análise termogravimétrica, a temperatura mínima para eliminação de água está em torno de 200 °C e a perda de massa foi da ordem de 70 % .

A partir dos ensaios de difração de raios-X podemos concluir que à temperatura de 450 °C o material é amorfo, já na temperatura de 900 °C observa-se a formação de zircônia na fase monoclinica.

Dentro das condições experimentais em que se realizou este trabalho, concluiu que:

- Pode-se obter o óxido de zircônio a partir da zircônia com grau de pureza igual a 99,7 % em peso com boa filtrabilidade.
- Foi possível confirmar a formação do carbonato de zircônio, com teor de ZrO_2 em 30 % e 0,03 % em enxofre.
- A temperatura de calcinação do carbonato de zircônio determina a estrutura cristalina da zircônia.

Para a continuidade do trabalho estão previstos estudos visando a obtenção de zircônia com melhores características físicas para aplicações em cerâmicas estruturais.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] FARWORTH, F. ; JONES, S.L. ; McALPINE, I. The production, properties and uses of zirconium chemicals. U.K., Magnesium Elektron. (nº 40) .
- [2] STEVENS, R. Zirconia and zirconia ceramics. U.K. , Magnesium Elektron, (nº 113)
- [3] CLOUGH, D.J. ZrO_2 powders for advanced and engineering ceramics. The American Ceramic Society, Columbus, 1985. p.1244-60.
- [4] REY, H. F. High performance ceramics – I I The materials. Interceram, (6) : 56-61, 1986.
- [5] KIRK, O. Encyclopedia of Chemical Technology – Vol.22, p.639.
- [6] NIELSEN, R.H. & GOVRO, R.L. Zirconium purification using a basic sulphate precipitation. U.S. BUREAU OF MINES, March 1956.
- [7] KERINA, V.R. ; BARYSHNIKOV, N.V. Formation of basic zirconium carbonate from the basic sulfate. J. of Applied Chemistry of the URSS 57 (6) 1124-1126 , 1984.
- [8] BLUMENTAL, W.B. The Chemical Behaviour of Zirconium, New Jersey, 1958.
- [9] BERGSTRANS, L.O. Contribuição à Química do Zircônio. EPUSP – São Paulo, 1955.
- [10] KARLYSHEVA, K.F. ; CHUMAKOVA, L.S. ; MALINKO, L.A. Interaction of zirconium and hafnium oxychlorides with sodium carbonate in solution. Russian J. of Inorganic Chemistry, 27 (11) , 1982.
- [11] MALINKO, L.A. ; CHUNAKOVA, L.S. The interaction of Zirconium Sulphate with Sodium Carbonate in Solution. Russian J. of Inorganic Chemistry, 25 (8) 1980.