



AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE
DE SÃO PAULO

**INFLUÊNCIA DE PARÂMETROS DE PRECIPITAÇÃO
NAS CARACTERÍSTICAS FÍSICAS E QUÍMICAS DO
CARBONATO DE ZIRCÔNIO**

VANDERLEI SÉRGIO BERGAMASCHI

Dissertação apresentada como parte
dos requisitos para obtenção do Grau
de Mestre em Ciências na Área de
Tecnologia Nuclear - Materiais

Orientador:
Dr. José Octávio Armani Paschoal

**São Paulo
2000**

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Autarquia associada à Universidade de São Paulo

**INFLUÊNCIA DE PARÂMETROS DE
PRECIPITAÇÃO NAS CARACTERÍSTICAS FÍSICAS
E QUÍMICAS DO CARBONATO DE ZIRCÔNIO**

VANDERLEI SÉRGIO BERGAMASCHI



Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do grau de Mestre em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear - Materiais

Orientador:
Dr. José Octavio Armani Paschoal

SÃO PAULO

2000

Aos meus pais Ana e Arnaldo ("in memorium"),
pela formação

A minha esposa Suzete,
pelo incentivo e compreensão

Aos meus filhos Marcos Vinícius e Leonardo,
pelo carinho

AGRADECIMENTOS

Ao Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, pela oportunidade da realização deste trabalho.

Ao Dr. José Octavio Armani Paschoal pela orientação, dedicação e apoio em todos os momentos.

Ao Químico Valter Ussui pelas discussões e contribuição técnica.

Ao técnico de laboratório João Batista de Andrade pela ajuda na execução dos experimentos.

A todos os pesquisadores e técnicos envolvidos na etapa de análise de caracterização

Ao Instituto de Química da USP/SP pela realização dos ensaios de análise de espectrometria de infravermelho.

Aos meus colegas de trabalho, Edgar, Jamil, Kátia, Martha e Paulo, por todas as dicas quanto ao uso do computador, que melhoraram na elaboração desta dissertação.

Ao pessoal do laboratório de insumos do departamento de metalurgia, pelas sugestões na execução dos experimentos realizados.

A todos os colegas do IPEN, que direta ou indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho.

INFLUÊNCIA DE PARÂMETROS DE PRECIPITAÇÃO NAS CARACTERÍSTICAS FÍSICAS E QUÍMICAS DO CARBONATO DE ZIRCÔNIO

Vanderlei Sérgio Bergamaschi

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 outros 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 suas características físicas e químicas, 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: relação molar carbonato/zircônio, agente precipitante e tempo de filtração do precipitado, também foram avaliados a temperatura de calcinação da zircônia e os parâmetros de dissolução dos precipitados de zircônio, tais como: tempo de agitação, temperatura de dissolução e relação mássica - ácido/precipitado de zircônio. Para a caracterização das amostras obtidas, foram utilizadas diversas técnicas, tais como: espectrometria de fluorescência de raios-X, radiação de infravermelho para determinação dos elementos carbono e enxofre, análise térmica, espectrometria de absorção de infravermelho, difração de raios-X, adsorção gasosa (BET) para avaliação da área de superfície específica, distribuição granulométrica por sedimentação, microscopia eletrônica de varredura. Os resultados indicaram que foi possível obter carbonato de zircônio por todas as rotas estudadas, mas a rota 1, apresentou produtos com características superiores em relação às demais, sendo indicada como a mais apropriada para obtenção de zircônia e compostos de zircônio.

INFLUENCE OF THE PRECIPITATION PARAMETERS IN THE PHYSICAL AND CHEMICAL CHARACTERISTICS OF THE ZIRCONIUM CARBONATE

Vanderlei Sérgio Bergamaschi

ABSTRACT

Among a great diversity of zirconium compounds, the zirconium carbonate stands out as being the initial material for the zirconia production and others zirconium compounds. The present work describe a study to obtain zirconium carbonates and observes the influences of the precipitation parameters in its physical and chemical characteristics, using three different routes. Route 1 – Precipitation of zirconium carbonate starting from a basic zirconium sulphate. Route 2 – Precipitation of zirconium carbonate, starting from a zirconium oxychloride solution and Route 3 – Precipitation of zirconium carbonate, starting from a zirconium sulphate solution. In these routes it was evaluated the parameters such as: molar ratio carbonate/zirconium, precipitant agent and filtration time of the precipitate, as well as the evaluated the calcination temperature of the zirconia and dissolution parameters of the precipitates of zirconium such as: agitation time, dissolution temperature and massic rate acid/zirconium precipitate. For the sample characterization, several techniques were used, such as: X –ray spectrometry fluorescence, infrared radiation for determination of of the carbon and sulfur element, thermal analysis, infrared spectrometry absorption, X-ray diffraction, gas adsorption (BET) for evaluation of specific surface area, sedimentation particle size distribution, scanning electron microscopy. The results indicated that it was possible to obtain zirconium carbonate by all studied routes, but the route 1, demonstrated products with superior characteristics in relation to the others, being indicated as the more appropriated for obtaining the zirconia and zirconium compounds.

SUMÁRIO

	Página
1 – INTRODUÇÃO.....	1
1.1 - Aspectos Gerais.....	1
1.2 – Objetivo.....	2
2- CONSIDERAÇÕES GERAIS.....	3
2.1 – Histórico do Elemento Zircônio	3
2.2 – Minérios de Zircônio – Reservas, Produção e Consumo.....	5
2.3 – Química dos Elementos Zircônio e Háfnio.....	10
2.4 – Compostos de Zircônio.....	15
2.4.1 – Carbonatos.....	15
2.4.2 – Cloretos.....	19
2.4.3 – Sulfatos.....	21
2.4.4 – Nitratos.....	23
2.4.5 – Acetatos.....	23
2.4.6 – Hidróxidos.....	24
2.4.7 – Óxidos.....	25
2.5 – Aplicações de Zircônio.....	27
2.5.1 – Aplicações da Zirconita.....	27
2.5.2 – Aplicações do Zircônio Metálico.....	27
2.5.3 – Aplicações da Zircônia.....	29
2.5.4 – Aplicações de Produtos Químicos de Zircônia.....	31
2.5.4.1 – Compostos Inorgânicos de Zircônio.....	32
2.5.4.2 – Compostos Orgânicos de Zircônio.....	34
2.6 – Precipitação do Carbonato de Zircônio, Um Precursor Para a Zircônia.....	35
2.6.1 – Abertura de Minérios de Zircônio por Decomposição Química.....	36
2.6.2 – Purificação de Compostos de Zircônio.....	37
2.6.3 – Obtenção de Carbonato de Zircônio.....	40
2.6.4 – Obtenção de Zircônia.....	46
2.7 – Obtenção de Produtos Químicos de Zircônio.....	47
2.8 – Metodologia Aplicada à Filtração.....	48
3 – MATERIAIS E MÉTODOS.....	49
3.1 – Matéria-Prima e Reagentes.....	49
3.2 – Equipamentos.....	50

3.3 – Procedimento Experimental.....	51
3.3.1 – Abertura do Minério Zirconita por Fusão Alcalina.....	53
3.3.2 – Processos de Purificação.....	54
3.3.3 – Processos de Precipitação.....	56
3.3.4 – Secagem e Calcinação das Amostras de Carbonato Básico de Zircônio e Carbonato de Zircônio.....	62
3.3.5 – Dissolução Ácida dos Precipitados de Zircônio para Obtenção de Compostos Químicos de Zircônio.....	63
3.3.6 – Taxa de Filtração.....	66
3.4 – Técnicas de Caracterização Utilizadas.....	67
3.4.1 – Análise Química.....	67
3.4.2 – Análise Térmica.....	68
3.4.3 – Espectrometria por Absorção de Infravermelho.....	69
3.4.4 – Difração de Raios X.....	69
3.4.5 – Microscopia Eletrônica de Varredura.....	70
3.4.6 – Distribuição Granulométrica por Sedimentação.....	70
3.4.7 – Área de Superfície Específica por Absorção Gasosa.....	71
4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	72
4.1 – Caracterização da Matéria Prima Zirconita.....	72
ROTA 1	
4.2 – Precipitação do Carbonato Básico de Zircônio, a partir do Sulfato Básico de Zircônio.....	74
4.2.1 – Preparação do Sulfato Básico de Zircônio.....	74
4.2.2 – Precipitação do Carbonato Básico de Zircônio.....	79
4.3 – Resultados das Análises do Carbonato Básico de Zircônio.....	80
4.3.1 – Resultados das Análises Químicas, por Fluorescência de Raios X.....	80
4.3.2 – Resultados das Análises dos Elementos Carbono e Enxofre, por Radiação de Infravermelho.....	85
4.3.3 – Resultados das Análises Térmicas.....	86
4.3.4 – Resultados das Análises por Espectrometria de Absorção de Infravermelho.....	92
4.4 – Resultados dos Experimentos para Determinação da Taxa de Filtração do Carbonato Básico de Zircônio.....	95
4.5 – Avaliação dos Resultados de Análises do Carbonato Básico de Zircônio.....	96
4.6 – Resultados de Análises dos Estudos de Secagem e Calcinação do Carbonato Básico de Zircônio.....	97
4.6.1 – Resultados de Análise por Radiação de Infravermelho do Enxofre.....	98
4.6.2 – Resultados das Análises por Espectrometria de Absorção de Infravermelho.....	99

Página

4.6.3 – Resultados das Análises por Difração de Raios X.....	106
4.6.4 – Resultados das Análises de Distribuição de Tamanhos de Partículas.....	112
4.6.5 – Resultados das Análises por Microscopia Eletrônica de Varredura.....	114
4.7 – Resultados das Condições de Dissolução Ácida do Carbonato Básico de Zircônio.....	117
4.8 – Avaliação Geral dos Resultados Apresentados na Rota 1.....	121

ROTA 2

4.9 – Precipitação do Carbonato de Zircônio, a Partir da Solução de Oxidocloreto de Zircônio.....	122
4.9.1 – Caracterização da Solução de Oxidocloreto de Zircônio.....	122
4.9.2 – Determinação do pH de Precipitação do Carbonato de Zircônio....	122
4.10 – Determinação da Taxa de Filtração do Carbonato de Zircônio.....	125
4.11 – Resultados das Análises dos Precipitados de Carbonato de Zircônio, Obtidos na Rota 2.....	126
4.11.1 – Resultados das Análises, por Fluorescência de Raios X.....	126
4.11.2 – Resultados das Análises Químicas dos Elementos Carbono e Enxofre, por Radiação de Infravermelho.....	129
4.11.3 – Resultados das Análises, por Espectrometria de Absorção de Infravermelho.....	130
4.11.4 – Resultados das Análises Térmicas.....	133
4.12 – Secagem e Calcinação do Carbonato de Zircônio, Obtido na Rota 2.....	135
4.12.1 – Resultados das Análises, Por Difração de Raios X.....	135
4.12.2 – Resultados das Análises de Distribuição de Tamanhos de Partículas e Microscopia Eletrônica de Varredura.....	137
4.13 – Avaliação Geral dos resultados Apresentados na rota 2.....	140

ROTA 3

4.14 – – Precipitação do Carbonato de Zircônio, a Partir de uma Solução de Sulfato de Zircônio.....	141
4.14.1 – Caracterização da Solução de Sulfato de Zircônio.....	141
4.14.2 – Determinação do pH de Precipitação do Carbonato de Zircônio..	142
4.15 – Determinação das Taxas de Filtração do Carbonato de Zircônio....	144
4.16 – Resultados das Análises dos Precipitados de Carbonato de Zircônio, Obtidos na Rota 3.....	145
4.16.1 – Resultados das Análises, por Fluorescência de Raios X.....	145
4.16.2 – Resultados das Análises Química dos Elementos Carbono e Enxofre, por Radiação de Infravermelho.....	148
4.16.3 – Resultados das Análises, por Espectrometria de Absorção de Infravermelho.....	149
4.16.4 – Resultados das Análises Térmicas.....	151
4.17 – Secagem e Calcinação do Carbonato de Zircônio, Obtido na Rota 3.....	152
4.17.1 – Resultados das Análises por Difração de Raios X.....	152

	Página
4.17.2 – Resultados das Análises de Distribuição de Tamanho de Partícula.....	153
4.17.3 – Resultados das Análises por Microscopia Eletrônica de Varredura.....	154
4.18 – Avaliação Geral dos Resultados Apresentados na Rota 3.....	155
5 – CONCLUSÕES.....	156
6 – SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	158
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	159

LISTA DE TABELAS

Tabela	Título	Página
1	Reservas mundiais de zircônio	6
2	Reservas brasileiras de zircônio.	7
3	Produção mundial de zircônio em concentrado de zirconita...	9
4	Algumas características dos elementos zircônio e háfnio.....	11
5	Espécies de zircônio em solução na ausência de ligantes.....	13
6	Principais aplicações de zircônio.....	28
7	Resultado da análise química por fluorescência de raios X da zirconita.	73
8	Análise química por fluorescência de raios X do pó de zircônia a partir do sulfato básico de zircônio.	76
9	Resultados das análises químicas por fluorescência de raios X dos pós de zircônia preparados a partir do carbonato básico de zircônio precipitado com carbonato de sódio em diferentes relações carbonato/zircônio.	82
10	Resultados das análises químicas por fluorescência de raios X dos pós de zircônia preparados a partir do carbonato básico de zircônio precipitado com carbonato de potássio em diferentes relações carbonato/zircônio.	83
11	Resultados das análises químicas por fluorescência de raios X dos pós de zircônia preparados a partir do carbonato básico de zircônio precipitado com carbonato de amônio em diferentes relações carbonato/zircônio.	84
12	Resultados das análises químicas por radiação de infravermelho do carbono e enxofre, obtidos a partir das amostras, de carbonato básico de zircônio utilizando como meio precipitante carbonato de sódio, potássio e amônio.	85
13	Taxas de filtração do carbonato básico de zircônio, utilizando como meio precipitante carbonato de amônio, de sódio e de potássio, nas seguintes relações molares carbonato/zircônio: 0,5; 0,9; 1,5 e 2,0.	95

Tabela	Página
14 Resultados das análises químicas por radiação de infravermelho do enxofre, obtido a partir das amostras de sulfato básico de zircônio e carbonato básico de zircônio, em função da temperatura de aquecimento.	98
15 Resultados da relação mássica: ácido/precipitado de zircônio, otimizada para dissolução do carbonato básico de zircônio à temperatura ambiente e hidróxido de zircônio/sulfato básico de zircônio a 90 °C.	119
16 Resultados das análises químicas das soluções de zircônio obtidas da dissolução do carbonato básico de zircônio e hidróxido de zircônio, na relação mássica otimizada, utilizando-se os seguintes ácidos: nítrico, sulfúrico, clorídrico e acético.	120
17 Taxas de filtração do carbonato de zircônio (rota 2), utilizando como meio precipitante carbonato de sódio, de potássio e de amônio.	125
18 Resultados das análises químicas por fluorescência de raios X dos pós de zircônia preparados a partir do carbonato de zircônio precipitado com carbonato de sódio, utilizando como material de partida:	
1 - Solução de oxiclreto de zircônio impuro.	127
2 - Solução de oxiclreto de zircônio purificado.....	127
19 Resultados das análises químicas por fluorescência de raios X dos pós de zircônia preparados a partir do carbonato de zircônio precipitado com carbonato de amônio, utilizando como material de partida:	
1 - Solução de oxiclreto de zircônio impuro.	128
2 - Solução de oxiclreto de zircônio purificado.....	128
20 Resultados das análises químicas do carbono e enxofre por radiação de infravermelho das amostras de carbonato de zircônio, utilizando como meio precipitante carbonato de sódio e de amônio.	
1 – Carbonato de zircônio impuro.....	129
2 – Carbonato de zircônio purificado.....	129
21 Taxas de filtração do carbonato de zircônio (rota 3), utilizando como meio precipitante carbonato de sódio, de potássio e de amônio.	144

Tabela	Página
22	Resultados das análises químicas por fluorescência de raios X dos pós de zircônia preparados a partir do carbonato de zircônio precipitado com carbonato de sódio, utilizando como material de partida:
	1 - Solução de sulfato de zircônio impuro. 146
	2 - Solução de sulfato de zircônio purificado 146
23	Resultado da análise química por fluorescência de raios X do pó de zircônia preparado a partir do carbonato de zircônio, precipitado com carbonato de amônio, utilizando como material de partida:
	1 - Solução de sulfato de zircônio impuro. 147
24	Resultado das análises químicas do carbono e enxofre, por radiação de infravermelho da amostra de carbonato de zircônio, obtido a partir de uma solução de sulfato de zircônio impuro, utilizando como meio precipitante carbonato de sódio e de amônio. 148

LISTA DE FIGURAS

Figura	Legenda	Página
1	Compostos de Zircônio obtidos a partir do carbonato básico de zircônio.	31
2	Princípio de funcionamento de um filtro.	48
3	Esquema do arranjo experimental para a precipitação do carbonato básico de zircônio e do carbonato de zircônio.	51
4	Fluxograma de preparação dos produtos de partida a serem utilizados nas rotas 1, 2 e 3.	52
5	Fluxograma de obtenção do carbonato básico de zircônio utilizando como meio precipitante carbonato de sódio, de potássio e de amônio.	57
6	Fluxograma de obtenção do carbonato de zircônio, a partir de uma solução de oxiclreto de zircônio, utilizando como meio precipitante o carbonato de sódio de potássio e de amônio.	59
7	Fluxograma de obtenção do carbonato de zircônio, a partir de uma solução de sulfato de zircônio, utilizando como meio precipitante carbonato de sódio de potássio e de amônio.	61
8	Fluxograma de obtenção do óxido de zircônio via carbonato básico de zircônio (rota 1) e carbonato de zircônio (rota 2 e 3).....	62
9	Esquema do arranjo experimental na dissolução do precipitado para obtenção de compostos de zircônio.	64
10	Fluxograma de obtenção de compostos de zircônio a partir da dissolução dos precipitados de zircônio como: carbonato básico de zircônio, sulfato básico de zircônio e hidróxido de zircônio.....	65
11	Esquema do arranjo experimental para filtração do precipitado de carbonato básico de zircônio e do carbonato de zircônio.....	66
12	Análise térmica do sulfato básico de zircônio precipitado em pH 0,5; relação molar sulfato/zircônio 0,6.	77
13	Análise por espectrometria de absorção de infravermelho do sulfato básico de zircônio.	78
14	Análise térmica do carbonato básico de zircônio, utilizando como meio precipitante carbonato de sódio, nas relações carbonato/zircônio 0,5; 0,9; 2,0.	89

Figura	Página
15	Análise térmica do carbonato básico de zircônio, utilizando como meio precipitante carbonato de potássio, nas relações carbonato/zircônio 0,5; 0,9; 2,0. 90
16	Análise térmica do carbonato básico de zircônio, utilizando como meio precipitante carbonato de amônio nas relações carbonato/zircônio 0,5; 0,9; 2,0. 91
17	Análise de espectrometria de absorção de infravermelho do carbonato básico de zircônio, na relação molar carbonato/zircônio 0,9, utilizando como meio precipitante carbonato de sódio. 93
18	Análise de espectrometria de absorção de infravermelho do carbonato básico de zircônio, na relação molar carbonato/zircônio 0,9, utilizando como meio precipitante carbonato de potássio. 94
19	Análise de espectrometria de absorção de infravermelho do carbonato básico de zircônio, na relação molar carbonato/zircônio 0,9, utilizando como meio precipitante carbonato de amônio. 94
20	Análise de espectrometria de absorção de infravermelho do carbonato básico de zircônio, utilizando como meio precipitante carbonato de sódio na relação carbonato/zircônio 0,9. Temperatura de aquecimento: a) 300 °C; b) 450 °C. 101
21	Análise de espectrometria de absorção de infravermelho do carbonato básico de zircônio, utilizando como meio precipitante carbonato de sódio na relação molar carbonato/zircônio 0,9. Temperatura de aquecimento: a) 600 °C ; b) 900 °C. 102
22	Análise de espectrometria de absorção de infravermelho do carbonato básico de zircônio, utilizando como meio precipitante carbonato de amônio na relação molar carbonato/zircônio 0,9. Temperatura de aquecimento: a) 300 °C ; b) 450 °C. 104
23	Análise de espectrometria de absorção de infravermelho do carbonato básico de zircônio, utilizando como meio precipitante carbonato de amônio na relação molar carbonato/zircônio 0,9. Temperatura de aquecimento: a) 600 °C ; b) 900 °C. 105
24	Difratograma de raios X da zircônia a partir do carbonato básico de zircônio, utilizando como meio precipitante carbonato de sódio na relação molar carbonato/zircônio 0,9, nas temperaturas de aquecimento de: a) 300 °C por 2 horas; b) 450 °C por 2 horas. 107

Figura	Página
25 Difratoograma de raios X da zircônia a partir do carbonato básico de zircônio, utilizando como meio precipitante carbonato de sódio na relação molar carbonato/zircônio 0,9, nas temperaturas de aquecimento de: a) 600 °C por 2 horas; b) 900 °C por 2 horas.	108
26 Difratoograma de raios X da zircônia a partir do carbonato básico de zircônio, utilizando como meio precipitante carbonato de amônio na relação molar carbonato/zircônio 0,9, nas temperaturas de aquecimento de: a) 300 °C por 2 horas; b) 450 °C por 2 horas.	110
27 Difratoograma de raios X da zircônia a partir do carbonato básico de zircônio, utiliznado como meio precipitante carbonato de amônio na relação molar carbonato/zircônio 0,9, nas temperaturas de aquecimento de: a) 600 °C por 2 horas; b) 900 °C por 2 horas.	111
28 Curvas de distribuição do tamanho de partículas da zircônia proveniente do sulfato básico de zircônio; e do carbonato básico de zircônio, utilizando como meio precipitante: a) carbonato de sódio, b) carbonato de amônio.	113
29 Micrografia da amostra de zircônia calcinada a 900 °C proveniente do sulfato básico de zircônio precipitado em pH 0,5, relação molar sulfato/zircônio 0,6, temperatura de precipitação de 85 °C, e concentração de 80 g.L ⁻¹ ZrO ₂	115
30 Micrografia das amostras de zircônia calcinada a 900 °C provenientes do carbonato básico de zircônio, na relação molar carbonato/zircônio 0,9, utilizando como meio precipitante: a) carbonato de sódio; b) carbonato de amônio.	116
31 Tempo de agitação do precipitado de zircônio, em função da sua solubilização, a temperatura ambiente	118
32 pH de precipitação do carbonato de zircônio a partir da solução de oxicloreto de zircônio impuro, utilizando como meio precipitante carbonato de sódio, de potássio e de amônio.	124
33 pH de precipitação do carbonato de zircônio a partir da solução de oxicloreto de zircônio purificada por cristalização fracionada, utilizando como meio precipitante carbonato de sódio, de potássio e de amônio.	124

Figura	Página
34	Espectrometria de absorção de infravermelho do carbonato de zircônio, utilizando como meio precipitante carbonato de sódio
	a) solução de oxiclreto de zircônio impuro. 131
	b) solução de oxiclreto de zircônio purificado. 131
35	Espectrometria de absorção de infravermelho do carbonato de zircônio, utilizando como meio precipitante carbonato de amônio:
	a) solução de oxiclreto de zircônio impuro. 132
	b) solução de oxiclreto de zircônio purificado. 132
36	Análise térmica do carbonato de zircônio, utilizando como meio precipitante carbonato de sódio, a partir da solução:
	a) solução de oxiclreto de zircônio impuro. 134
	b) solução de oxiclreto de zircônio purificado. 134
37	Difratogramas de raios X da zircônia obtida da calcinação a 900 °C por 2 horas do carbonato de zircônio, utilizando como material de partida:
	a) solução de oxiclreto de zircônio impuro. 136
	b) solução de oxiclreto de zircônio purificado. 136
38	Curvas de distribuição de tamanho de partículas do pó de zircônio proveniente do carbonato de zircônio, utilizando como meio precipitante carbonato de sódio
	a) solução de oxiclreto de zircônio impuro. 138
	b) solução de oxiclreto de zircônio purificado. 138
39	Micrografias das amostras de zircônia calcinada a 900 °C por 2 horas proveniente do carbonato de zircônio, utilizando como meio precipitante carbonato de sódio
	a) solução de oxiclreto de zircônio impuro. 139
	b) solução de oxiclreto de zircônio purificado. 139
40	pH de precipitação do carbonato de zircônio, a partir da solução de sulfato de zircônio impuro, utilizando como meio precipitante carbonato de sódio, de potássio e de amônio. 143
41	Espectrometria de absorção de infravermelho do carbonato de zircônio, a partir de uma solução de sulfato de zircônio impuro, utilizando como meio precipitante:
	a) carbonato de sódio; b) carbonato de amônio. 150
42	Análise térmica do carbonato de zircônio, precipitado a partir de uma solução de sulfato de zircônio impuro, utilizando como meio precipitante carbonato de sódio. 151

Figura		Página
43	Difratograma de raios X da zircônia, obtida da calcinação a 900 °C do carbonato de zircônio, precipitado a partir de uma solução de sulfato de zircônio impuro	152
44	Curva de distribuição de tamanho de partícula do pó de zircônia proveniente do carbonato de zircônio, precipitado a partir de uma solução de sulfato de zircônio impuro, utilizando como meio precipitante carbonato de sódio.	153
45	Micrografia da amostra de zircônia calcinada a 900 °C por 2 horas, proveniente do carbonato de zircônio precipitado a partir de uma solução de sulfato de zircônio impuro, utilizando como meio precipitante carbonato de sódio.	154

1. INTRODUÇÃO

1.1. Aspectos Gerais

A combinação das propriedades térmicas, mecânicas, químicas, elétricas e ópticas proporciona ao zircônio, seja na forma metálica ou de um composto químico, inúmeras aplicações em uma vasta gama de setores industriais.

Dentro da grande diversidade de compostos de zircônio são destacados, em termos de aplicações industriais, os produtos como óxido de zircônio, sulfato de zircônio, tetracloreto de zircônio e carbonato de zircônio. Dentre esses produtos, o carbonato de zircônio foi relativamente pouco investigado ao longo dos tempos. Recentemente surgiu um maior interesse no seu emprego na indústria, destacando-se como um composto precursor para zircônia, de grande importância comercial, e também apropriado para se obter outros compostos à base de zircônio, como o nitrato de zircônio, oxiclreto 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 comercial.

A principal fonte mineral de zircônio é o do silicato de zircônio, também conhecido como zirconita, que apresenta várias opções de tratamento e de purificação. Sabe-se que, para preparação de sais ou óxidos de zircônio de alta pureza, necessita-se romper a estrutura do silicato e obter um produto solúvel que possibilite sua purificação. Existem vários métodos já consagrados que possibilitam tal purificação. Contudo, o tratamento mais indicado está diretamente ligado ao uso a que este material se destina. Quando usado em aplicações nucleares o zircônio deve estar isento de impurezas como silício, ferro, alumínio, titânio, e principalmente háfnio. Para aplicações não nucleares, não é necessário a separação de háfnio do zircônio.

A obtenção de compostos de zircônio de alta pureza química para aplicações comerciais é de grande importância, permitindo a sua utilização nas indústrias têxtil, de papel, de catálise, de fotografia, de tintas e principalmente, em diversas áreas como cerâmica avançada.

A principal rota de purificação, do ponto de vista industrial, é a precipitação. Neste sentido, as rotas de precipitação utilizadas na obtenção de carbonato de zircônio tem proporcionado alternativas para obtenção de compostos de zircônio com vários níveis de pureza compatíveis com a sua utilização. Deste modo, as várias etapas de processo, que incluem desde a abertura do minério até a preparação do produto final, têm sido otimizadas para se obter zircônia e compostos de zircônio para suas diferentes aplicações.

O processo de obtenção do carbonato básico de zircônio, usando como material de partida o precipitado de sulfato básico de zircônio, destaca-se entre os diferentes métodos de precipitação, pois é considerado, técnica e economicamente, viável e permite a obtenção de um produto de alta pureza química.

1.2. Objetivo

Atualmente, o Brasil ocupa a 6ª posição das reservas mundiais de zircônio correspondendo a 2,5 milhões de toneladas de ZrO_2 , equivalente a 4% na participação global. Tendo em vista a grande reserva mineral de zircônio existente no Brasil e a importância tecnológica e econômica que representa a qualidade dos compostos de zircônio procurou-se, no presente trabalho, estudar e otimizar as condições de precipitação do carbonato de zircônio, bem como a etapa de dissolução ácida para obtenção de compostos de zircônio e as etapas de secagem e calcinação, visando a obtenção e caracterização de zircônia e outros compostos de zircônio.

2. CONSIDERAÇÕES GERAIS

2.1. Histórico do Elemento Zircônio

O zircônio foi descoberto por KLAPROTH, em 1789, que isolou o dióxido de zircônio a partir do minério zircão (ortossilicato de zircônio). O zircão utilizado sofreu um tratamento químico, que incluía uma fusão alcalina com hidróxido de sódio, seguida de uma extração com ácido clorídrico. A solução obtida, quando tratada com uma base, originava um produto insolúvel o qual, após calcinação, dava origem a um novo óxido (BLUMENTHAL, 1958).

BERZELIUS (1824) isolou o metal zircônio, após a redução do fluorzirconato de potássio com sódio metálico (FARWORTH 1984). Com a teoria da estrutura eletrônica dos átomos concebida por BORN (1922), tornou-se incontestável a existência de um elemento de número atômico 72 ainda não descoberto. Cientes desse fato, HEVESY E COSTER, nesse mesmo ano, investigaram minérios de zircônio utilizando a técnica de espectroscopia de raios-X e descobriram novas linhas de raios X, que coincidiram com as linhas características calculadas para o elemento de número atômico 72 (THOMAS e HAYES, 1955). Um ano depois, anunciaram a descoberta desse elemento que foi denominado háfnio. Desde então, estudos foram realizados, visando estabelecer métodos de separação e purificação desses dois elementos.

Em 1925, BERZELIUS preparou $ZrOCO_3 \cdot 2ZrO_2 \cdot 8H_2O$ passando dióxido de carbono através de uma suspensão de hidróxido de zircônio. WEIBULL isolou este produto, mas com duas moléculas de água e HERMANN, com seis moléculas de água (POSPELOVA & ZAITSEV, 1966).

VAN ARKEL e DE BOER (1925) desenvolveram um processo de preparação de metais puros por meio da dissociação de seus iodetos num filamento aquecido a altas temperaturas. Com isso obtiveram, pela primeira vez, zircônio e háfnio, o que permitiu avaliar suas propriedades, como ductilidade e

resistência aos agentes químicos. Esse processo existe até hoje como um dos métodos de purificação de esponjas de zircônio e háfnio (ELISON e PETROV, 1965).

KROLL (1947), contribuiu de maneira decisiva à metalurgia extrativa de elementos como zircônio e háfnio, ao desenvolver um método de obtenção de metais de alta pureza por meio da redução magnesiotérmica dos compostos na forma de tetracloreto em atmosfera inerte (LUSTMAN & KERZE, 1955; TRICOT, 1992). O processo KROLL foi desenvolvido no Bureau of Mines em Albany, Oregon, e tem sido utilizado industrialmente sem grandes alterações, (AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, 1977; TRICOT, 1992). Nesta época, o zircônio foi reconhecido como excelente material estrutural para utilização em reatores nucleares devido à sua baixa seção de choque de absorção de nêutrons (0,185 barn), alta resistência mecânica e alta resistência à corrosão. Já o háfnio, em vista de sua alta seção de choque de absorção de nêutrons térmicos (118 barn), passou a figurar como material componente das barras de controle de reatores nucleares.

Na década de 1950, as pesquisas sobre o zircônio tiveram um grande incremento, em virtude do desenvolvimento da tecnologia nuclear e do grande interesse da aplicação da zirconita e da zircônia na indústria cerâmica convencional. Neste mesmo período foram implantadas as primeiras unidades de obtenção de zircônia e zircônio metálico (FERRÃO, 1969; ADANS, 1985).

O interesse pelos compostos de zircônio, principalmente o carbonato de zircônio, tem sido crescente nos últimos anos tendo em vista outras aplicações industriais do zircônio.

2.2. Minérios de Zircônio - Reservas, Produção e Consumo

A presença de zircônio na crosta terrestre é considerada extensa (0,028 %), sendo mais abundante que o cobre, zinco, estanho, níquel e chumbo (ELISON e PETROV, 1965). O elemento háfnio está associado em todas as ocorrências minerais de zircônio, numa concentração que varia de 0,5 a 3,0 % em peso (CLARK et al., 1973).

Dentre os aproximadamente vinte minerais conhecidos de zircônio, a principal fonte industrial de zircônio, segundo (ELISON e PETROV, 1969; FARWORTH et al, 1984), tem sido a zirconita (ortossilicato de fórmula $ZrSiO_4$), que contém cerca de 65% de ZrO_2 , 2,0% HfO_2 e 30% SiO_2 , com impurezas de Fe_2O_3 , CaO e Al_2O_3 . Originalmente associada a depósitos ígneos, a zirconita é encontrada em grandes depósitos nas areias das praias, juntamente com outros minerais densos como rútilo, ilmenita e monazita.

A badeleíta, dióxido de zircônio com cerca de 94,0% em ZrO_2 e 1,2% em HfO_2 , é o segundo minério de zircônio em termos de importância. É obtida como subproduto da exploração de cobre, ferro e fosfatos sendo, após beneficiamento, constituída de dióxido de zircônio praticamente puro. Quando associada à zirconita, a badeleíta constitui-se num minério denominado caldasito, que contém em média 75% de $ZrSiO_4$ e 25% de ZrO_2 (SILVA, 1980; FARWORTH et al, 1984; REY, 1986). Os minérios de zirconita e badeleíta constituem as principais fontes de exploração comercial de zircônio e háfnio (SKIDMORE, 1993).

Com relação à distribuição dos depósitos minerais de zircônio, observa-se, pela tabela 1, que Austrália e África do Sul detêm juntos aproximadamente 65 % das reservas mundiais. As reservas brasileiras de zircônio de maior expressão são apresentadas na tabela 2. A zirconita encontra-se associada à cassiterita no estado do Amazonas, nos depósitos de areias monazíticas litorâneas dos estados

Tabela 1 – Reservas mundiais de zircônio

Pais	Reservas ^(*)	Participação (%)
Austrália	27,0	42,1
África do Sul	14,3	22,3
URSS/CEI	6,0	9,4
Estados Unidos	5,3	8,3
Índia	3,8	5,9
Brasil	2,5	4,0
China	1,0	1,6
Outros	4,1	6,4
Total	64,0	100,0

Fonte: Anuário Mineral Brasileiro – 1998

(*) – milhões de toneladas de ZrO_2 contido no minério

Tabela 2 – Reservas brasileiras de zircônio

Estado	Reservas (*) (t)	ZrO ₂ contido (t)	Participação (%)
Amazonas	1.025.790	592.394	45,59
Paraíba	379.384	255.439	16,87
Ceará	266.771	142.866	11,85
Minas Gerais	187.826	116.060	8,35
Rio de Janeiro	187.366	121.394	8,32
Bahia	142.327	91.842	6,33
Rio Grande do Norte	49.240	32.006	2,18
São Paulo	11.415	6.766	0,51
Total	2.250.119	1.358.767	100

Fonte: Anuário Mineral Brasileiro - 1996

(*) quantidades medidas nos minérios

da Paraíba e Rio de Janeiro. Além da zirconita, destaca-se o caldasito, encontrado no planalto de Poços de Caldas, em Minas Gerais (ANUÁRIO MINERAL BRASILEIRO - DEPARTAMENTO NACIONAL DE PRODUÇÃO MINERAL – AMB/DNPM, 1996).

A tabela 3 apresenta a produção mundial de concentrado de zircônio, estimada para 1997. A produção mundial apresentou um crescimento de apenas 5 % em relação a 1996. A Austrália vem mantendo sua posição de maior produtora de concentrado de zircônio, seguida da África do Sul que, por sua vez, tem apresentado participação crescente no mercado produtor (AMB/DNPM, 1998). Já a produção brasileira representou apenas 1,0 % da produção mundial. Em relação a 1996, a produção nacional permaneceu no mesmo nível. Três são as empresas que atualmente estão produzindo zircônio no Brasil: MINEGRAL, em Minas Gerais e São Paulo, RIB – Rutilo e Ilmenita do Brasil, na Paraíba, e NUCLEMON, no Rio de Janeiro. A RIB foi responsável por 98,8 % da produção registrada em 1997.

Nas estimativas do consumo de zircônio no mundo ocidental, os principais setores consumidores são: o setor de cerâmica, que continua sendo o mais representativo (45%), seguido do setor de fundição (30%), refratário (15%), ficando 10% para os setores de vidros, ótica, químico, eletroeletrônico, tintas e soldas. Os países que mais se destacaram como consumidores de zircônio foram o Japão e Estados Unidos, seguidos pelos países da Europa, (AMB/DNPM, 1998).

No Brasil, o consumo de zircônio é predominante na forma de minérios zirconita e badeleita. Os principais setores consumidores são os de fundição, refratários e cerâmica, os quais representam quase que 90% do consumo total. Os demais setores que consomem zircônio são os de química, solda, tinta, ótica e eletro-eletrônica. Para suprir o consumo interno de compostos químicos à base de zircônio, o Brasil sempre recorreu às importações (PASCHOAL, 1987).

Tabela 3 – Produção mundial de zircônio em concentrado de zirconita

Pais	Produção ^(*) (t)	Participação (%)
Austrália	500.000	50,97
África do Sul	265.000	27,02
Estados Unidos	85.000	8,67
Ucrânia	55.000	5,60
Índia	21.000	2,15
China	15.000	1,52
Brasil	10.000	1,02
Outros países	30.000	3,05
Total	981.000	100,00

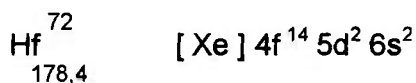
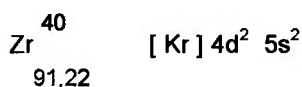
Fonte: Anuário Mineral Brasileiro - 1998

(*) – estimada

2.3. Química dos Elementos Zircônio e Háfio

O zircônio e o háfio são elementos químicos do subgrupo IV B da tabela periódica de números atômicos 40 e 72 respectivamente, O estado de oxidação mais estável desses elementos é o +4, embora seja citada na literatura a existência de compostos bivalentes e trivalentes no estado sólido (HAHN, 1961).

Os compostos de háfio são notadamente similares aos de zircônio tanto química como estruturalmente. A origem dessa similaridade pode ser atribuída às configurações eletrônicas dos dois elementos:



Apesar de haver uma grande semelhança nas propriedades químicas do zircônio e háfio, estes dois elementos apresentam comportamento bastante distinto do ponto de vista nuclear. Enquanto o zircônio possui uma seção de choque para nêutrons térmicos, bastante reduzida (0,185 barn), o háfio é considerado um elemento absorvedor de nêutrons, apresentando uma elevada seção de choque da ordem de 118 barn. Desta forma, para aplicação do zircônio metálico como material estrutural do combustível nuclear em reatores de potência se faz necessário a separação desses elementos. A concentração máxima permitida de háfio em zircônio, de acordo com a norma é de 100 ppm, (AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS – ASTM - STP 639, 1977).

A tabela 4 apresenta algumas das similaridades observadas nos dois elementos químicos. Tais valores são indicativos da química, praticamente idêntica, exibida pelos elementos zircônio e háfnio explicando, portanto, a origem da similaridade entre seus compostos (ELISON e PETROV, 1969; WANG e STEVENS, 1992).

Tabela 4 – Algumas características dos elementos zircônio e háfnio

Características	Zircônio	Háfnio
Raio atômico (nm)	0,1454	0,1442
Raio iônico (M^{4+}) (nm)	0,083	0,084
Volume atômico (nm)	1,397	1,342
Eletronegatividade	1,22	1,23

Desta forma no presente trabalho são apresentadas e discutidas apenas as propriedades do zircônio, entendendo serem idênticas a do háfnio.

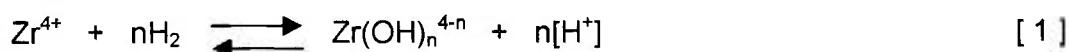
Os números de oxidação do zircônio são +2, +3, +4, sendo esse último o mais característico. Quanto maior a valência, mais estável será o composto considerado (ELISON e PETROV, 1969).

O zircônio não manifesta nenhuma preferência estereoquímica e, por apresentar uma alta razão carga/raio iônico, exibe um número de coordenação elevado (6, 7 e 8), assim como uma grande variedade de poliedros de coordenação. Como consequência da elevada razão entre carga e o raio iônico, a química das soluções aquosas de zircônio é caracterizada pela hidrólise e pela formação de espécies polimerizadas (FARWORTH et al, 1984). O aquecimento da solução, o tempo de armazenamento (envelhecimento), bem como o aumento

da acidez e da concentração de zircônio, contribuem consideravelmente para a formação de espécies polimerizadas (ELISON e PETROV, 1965).

O processo de polimerização pode estar relacionado com a formação dos chamados "olated compounds" (complexos nos quais os átomos de metais estão ligados a grupos OH através de pontes). O processo de formação desses complexos, a partir de compostos contendo grupos hidroxilas, é chamado "olação", e a conversão para grupos de oxigênio com a perda de um próton de todas hidroxilas, é chamado "oxolação". A reação de olação ocorre em condições definidas de concentração de zircônio e acidez da solução, conduzindo à formação de íons poliméricos, sendo que as hidroxilas podem ser substituídas por ânions presentes na solução. De uma maneira geral, o grau de substituição é determinado pela concentração relativa dos reagentes, pelo poder de coordenação do ânion penetrante, pelo grupo a ser substituído e pelo tempo de envelhecimento da solução (ELISON e PETROV, 1965).

Segundo D'ANS e EICK (1969), a complexidade do comportamento do zircônio em solução aquosa é acentuada pelo fato de que, em muitos casos, o estado de equilíbrio de seus compostos pode levar um longo tempo para ser atingido. Sais de zircônio como os tetrahalogenetos e o tetranitrato reagem violentamente com água dando origem a soluções fortemente ácidas. Dependendo da concentração dos íons hidrogênio, estabelece-se o seguinte equilíbrio em soluções aquosas (equação 1).



Altos valores de acidez implicam na presença de íons Zr^{4+} ; baixas concentrações de íons hidrogênio favorecem o aumento do número de hidroxigrupos em solução (ELISON e PETROV, 1969).

Os estudos de hidrólise e polimerização indicam a existência de monômeros $[\text{Zr}(\text{OH})_4]^{(4-n)+}$ (onde $n = 0, 1, 2, 3$ ou 4) e de trímeros ou tetrâmeros, os quais dependem da concentração de zircônio e acidez da solução. A transição do zircônio de um estado para outro pode ser considerada função do tempo de preparo (envelhecimento) da solução. Esse processo é acompanhado por uma mudança no pH da solução, pelo aumento no grau de hidrólise e polimerização, variação na viscosidade, conversão de sol para gel, entre outros (ELISON e PETROV, 1969). A tabela 5 apresenta algumas das possíveis formas do zircônio em solução aquosa para várias faixas de pH.

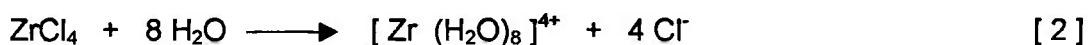
Tabela 5 – Espécies de zircônio em solução na ausência de ligantes

pH	Íons e moléculas
< 0	Zr^{4+} , $\text{Zr}(\text{OH})^{3+}$ (monômeros)
0 - 1	Zr^{4+} , $\text{Zr}(\text{OH})^{3+}$, $\text{Zr}(\text{OH})_3^+$, $\text{Zr}(\text{OH})_4^0$ (monômeros)
1,0 – 1,5	$\text{Zr}(\text{OH})^{3+}$, $\text{Zr}(\text{OH})_4^0$ (monômeros)
1,5 – 4,0	$\text{Zr}(\text{OH})_4^0$ (monômero), $[\text{Zr}(\text{OH})_x]^{4-x}$ (polímeros, pseudo-colóides)
4,0 - 12	$[\text{Zr}(\text{OH})_4]_n$ (cristais verdadeiros)
> 12	Zirconatos

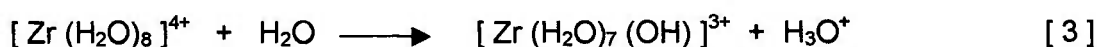
CLEARFIELD (1964) apresentou uma evidência da existência das espécies polimerizadas por estudos de difração de raios-X nos halogenetos de zirconilo. Esse autor mostrou que a fase estável, que cristaliza a partir desses compostos em meio aquoso, tem a composição $ZrOX_2 \cdot 8 H_2O$, onde $X = Cl, Br, I$, e que o íon zirconilo é na realidade um tetrâmero de fórmula: $[Zr(OH)_2 \cdot 4 H_2O]_4^{8+}$

RITJEN (1970), em seu trabalho de revisão, propôs reações de formação de soluções de zircônio a partir de seus sais. Como exemplo, temos as reações (2, 3 e 4) de hidratação, hidrólise e polimerização, respectivamente:

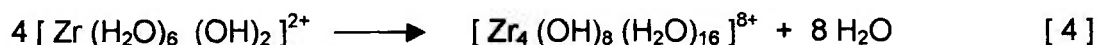
Hidratação



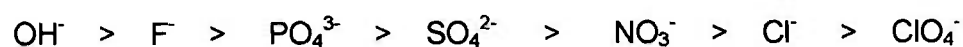
Hidrólise



Polimerização



A neutralização dessas soluções pela adição de hidróxidos provoca um aumento no grau de polimerização, de forma que, a partir de pH 3, inicia-se a precipitação que se completa em pH 9. Assume-se nestas situações que, durante o processo de neutralização das soluções de cloreto de zirconilo, ocorre uma polimerização contínua, resultando na formação do precipitado de hidróxido de zircônio (RITJEN, 1970). Um outro aspecto importante da química do zircônio é que este elemento pode formar um grande número de íons complexos. De acordo com essa tendência alguns ligantes inorgânicos podem ser classificados na seguinte ordem (HAHN, 1961; ELISON e PETROV, 1965).



2.4. Compostos de Zircônio

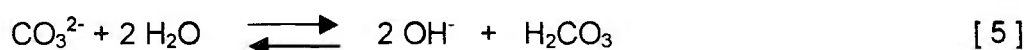
Estudos das reações de formação dos complexos em soluções contendo íons carbonatos, cloretos, sulfatos, nitratos, acetatos e hidróxidos, são de interesse para a tecnologia das sínteses de compostos de zircônio puros.

2.4.1. Carbonatos

A denominação de carbonato básico é dada quando o carbonato de zircônio é proveniente do sulfato básico de zircônio e simplesmente carbonato de zircônio quando é obtido pela precipitação direta de soluções de zircônio com soluções de carbonato.

Todos os carbonatos normais, com exceção dos metais alcalinos e de amônio, são insolúveis em água e decompõem-se facilmente com o calor, resultando gás carbônico e óxido metálico (VOGEL, 1974).

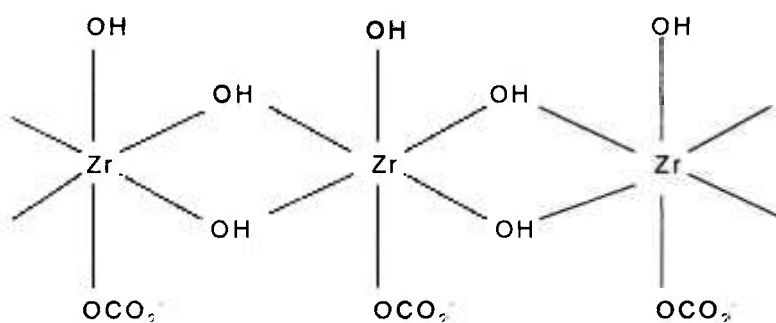
Sendo constituídos de base forte e ácido fraco, os carbonatos solúveis hidrolisam-se produzindo soluções básicas de acordo com a reação 5.



Por este motivo, reagem com ácidos mais fortes, resultando em sais de sódio, de potássio e de amônio e desprendendo gás carbônico. Reagem também com metais, desde que haja formação do carbonato com os metais, mostrado na reação 6.



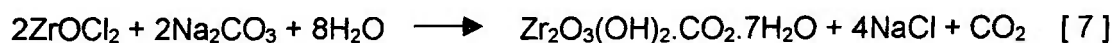
Estes produtos têm importância industrial porque, em excesso de carbonato, são sais alcalinos de zircônio solúveis. O sal de amônio é produzido como uma solução, mas os sais de potássio e sódio são produzidos como um sólido solúvel em água (FARNWORTH, 1984). Espécies de soluções aniônicas de zircônio estão presentes nestes produtos e podem ser representadas como:



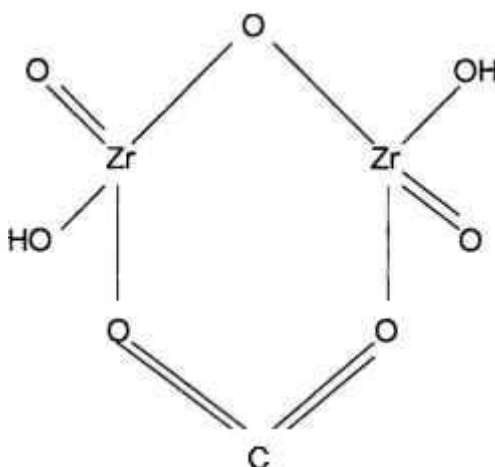
A estabilidade hidrolítica destas soluções é muito importante, isto pode ser realizado por substituição do carbonato por ligantes (STEWART, apud FARNWORTH, 1984).

Quando um carbonato é adicionado a uma solução de oxicloreto de zircônio, o íon complexo $Zr_2O_3^{++}$ é formado em solução e hidroxicarbonato é precipitado. A mesma substância é precipitada quando a solução de oxicloreto de zircônio é adicionada a uma solução de carbonato.

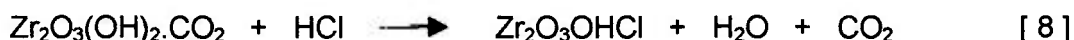
CHAUVENET apud BLUMENTHAL (1958) representou esta substância como $Zr(CO_3)_4 \cdot 8H_2O$, e a considerou como um ortocarbonato básico. Contudo, depois de alguns anos, afirmou que não existe a substituição de um verdadeiro orto carbonato ou de cátion tetravalente de zircônio, e a presente perspectiva indica que a reação 7 deve ser escrita como:



e o produto, designado carbonato (trioxidizircônio hidróxido heptahidratado), mais conhecido como zircônia hidrosa, com estrutura do tipo:



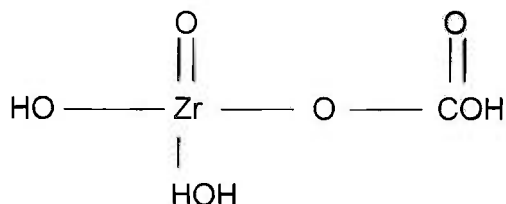
Quando dois átomos de zircônio estão presentes em uma molécula simples é mostrada a conversão para um derivado monohalogênio, de acordo com a reação 8.



A ausência de um íon carbonato no composto é devido à estabilidade na torta aquosa, para pH < 3,5, considerando que todos os carbonatos conhecidos são decompostos por ácidos.

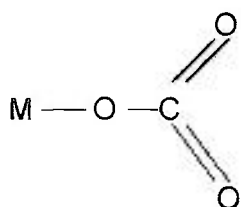
De acordo com CHAUVENET apud BLUMENTHAL (1958), o aquecimento deste precipitado perde CO₂, e é impossível obter um carbonato anidro. Observou-se que tanto dióxido como hidróxido de zircônio em suspensão na água absorvem uma pequena quantidade de dióxido de carbono (3%), mas não formam, um composto de composição definida. Entretanto, a ação do CO₂ à alta pressão (30 – 40 atm), o ZrOCO₃ . 2ZrO₂ . n H₂O resulta em ZrOCO₃ . 2H₂O.

Nenhum detalhe das estruturas destes compostos, são conhecidas, mas foi sugerida a seguinte representação.

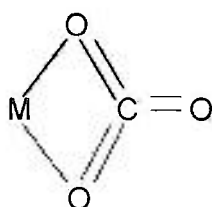


BACHELOT E BOUSSERES apud BLUMENTHAL (1958), indicaram empiricamente que o CO_2 é ligado somente ao átomo de zircônio se o grupo hidroxil ou aquo está presente.

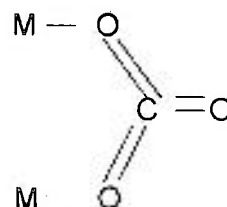
Existem três maneiras de indicar a ligação do grupo carbonato com o zircônio, que são indicadas esquematicamente abaixo:



estrutura 1



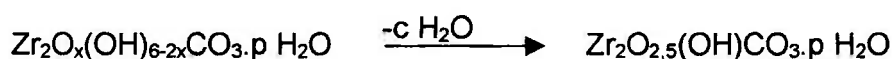
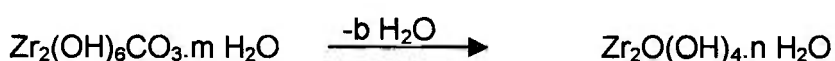
estrutura 2



estrutura 3

Os três átomos de oxigênio livres (isto é aqueles não ligados diretamente ao átomo central) do grupo carbonato em todas as três estruturas podem certamente formar ligações adicionais (fracas e fortes) com outros átomos (metal), ou com protons de água e grupos OH por pontes de hidrogênio (KHARITONOV, 1967).

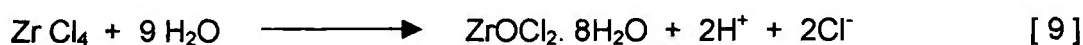
Estudos realizados quanto à natureza das formas hidrolisadas de zircônio, mostram que ocorre a seguinte seqüência durante o envelhecimento do carbonato básico de zircônio (POKHODENKO et al., 1972).



Diferenciando-se dos carbonatos de zircônio obtidos a partir de soluções aquosas, os compostos preparados pela adição de carbonatos solúveis com sais de zircônio (carbonato básico de zircônio) apresentam baixo teor de água, boa filtrabilidade e fácil dissolução em ácidos, mesmo após envelhecimento.

2.4.2. Cloretos

O cloreto de zirconilo ($\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$), de massa molar 322,26 g/mol, é obtido a partir da dissolução aquosa do ZrCl_4 , cuja reação pode ser representada, pela equação 9.



A dissolução do ZrCl_4 em água é caracterizada por sua rapidez e violência, conduzindo a uma completa decomposição da estrutura original, não sendo possível retorná-la a partir da solução obtida. As espécies de zircônio que se formam dependem da concentração da solução, evidenciando-se a ocorrência das formas hidratadas dos íons ZrOOH^+ , ZrO^{2+} , ZrOH^{3+} , Zr^{4+} e $\text{Zr}_4(\text{OH})_8^{8-}$, em ordem crescente de acidez.

Se a solução obtida é evaporada à secura, cristaliza-se um sólido de composição empírica $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ conhecido na literatura como oxicloreto de zircônio ou cloreto de zirconilo (BLUMENTHAL, 1958; ELISON e PETROV, 1969; TRICOT, 1992).

O cloreto de zirconilo é muito solúvel em água e adicionando-se ácido clorídrico à solução (20 °C), sua solubilidade diminui até atingir um mínimo, correspondente a uma solução 8,5 M em HCl (BLUMENTHAL, 1958; ELISON e PETROV, 1969).

A estrutura do íon zirconilo (ZrO^{2+}) foi objeto de várias pesquisas para comprovação de sua existência, tanto em soluções aquosas como nos compostos sólidos de zircônio (CHAUVENET, 1969; SOLOVKIN e TSVETKOVA, 1969).

Dados obtidos por CLEARFIELD e VAUGHAN (1956), mostraram que a estrutura cristalina do cloreto de zirconilo ($ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$) não contém ligações $Zr=O$, sendo representada pela fórmula de um tetrâmero $[Zr_4(OH)_8 \cdot 16 H_2O]^{8+}$. Investigações a respeito da estrutura dos íons presentes em solução aquosa do cloreto de zirconilo estão incluídas na publicação de (MUHA e VAUGHAN, 1960). Os dados de difração de raios-X obtidos demonstraram a existência, em solução, de um complexo de fórmula $[Zr_4(OH)_8 (H_2O)_{16}] Cl_8$, de estrutura bastante similar ao encontrado nos oxihaleto de zircônio cristalinos.

As conclusões a respeito da ausência do grupo $Zr=O$ na estrutura do cloreto de zirconilo, tanto no estado sólido como em solução aquosa, foram confirmadas pelos estudos do espectro de absorção do infravermelho obtido para o composto. A presença do grupo $Zr=O$ é caracterizada pelo aparecimento de intensas bandas de absorção na região de $800 - 1000 \text{ cm}^{-1}$, o que não foi observado no espectro do composto em questão (BURKOV et al., 1982).

2.4.3. Sulfatos

Soluções de zircônio, contendo sulfato, apresentam um comportamento característico em relação às demais pois, o íon sulfato complexa fortemente o zircônio, quando comparado com íons cloretos, nitratos e percloratos (CLEARFIELD,1964).

Segundo PASCAL (1963), essa complexidade da química dos sulfatos de zircônio é traduzida pelo grande número de compostos isolados com diferentes graus de hidratação e também pela diversidade de fórmulas propostas à mesma composição estequiométrica, bem como várias denominações a um mesmo composto.

A denominação de sulfato neutro, ácido ou básico foi dada por RUER em 1905. Essa terminologia é baseada na função do componente SO_3 como ácido e ZrO_2 como base. Portanto, quando o sulfato de zircônio em questão apresenta uma relação SO_3/ZrO_2 menor que os chamados sulfatos normais ou neutros [$\text{Zr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$], têm-se os compostos chamados de sulfatos básicos.

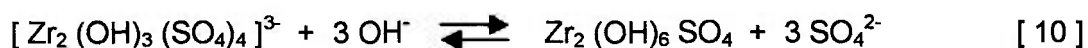
BLUMENTHAL (1958) questionou a nomenclatura proposta por RUER ao afirmar que o termo sal básico implica em um composto contendo um cátion básico e um ou mais ânions básicos como O^{2-} ou OH^- . Assim sendo, esse termo não poderia ser aplicado a alguns compostos de zircônio com baixo teor de sulfato e que não contenham cátions ou ânions básicos. Essa nomenclatura adotada consiste em considerar os sulfatos ácidos e neutros como sendo ácidos polissulfato zircônicos, representados pela fórmula $\text{H}_n \text{Zr}_m \text{O}_p (\text{SO}_4)_q \cdot r \text{H}_2\text{O}$ (onde $m = 1$). Os sulfatos básicos foram descritos como sendo ácidos polissulfato polizircônicos ($m > 1$).

PASCAL (1963) considerou as duas nomenclaturas para classificar esses compostos e assumiu que a fórmula global é dada por: $a \text{ZrO}_2 \cdot b \text{SO}_3 \cdot c \text{H}_2\text{O}$. Vários tipos de sulfatos de zircônio foram discutidos na literatura. Entre os ácidos polissulfato zircônicos (sulfato ácido e neutro) destacam-se o ácido dissulfato zircônico trihidratado [$\text{H}_2\text{ZrO}(\text{SO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$], ácido trissulfato zircônico

monohidratado $[H_3 ZrOH (SO_4)_3 \cdot H_2O]$ e o pirossulfato de zircônio $[ZrOS_2O_7]$. Na categoria dos sulfatos básicos, considera-se que os compostos mais importantes são os de composição $5 ZrO_2 \cdot 3 SO_3 \cdot 13 H_2O$ e $5 ZrO_2 \cdot 2 SO_3 \cdot 14 H_2O$, devido à sua importância para obtenção da zircônia de alta pureza (BLUMENTHAL, 1958; BLUMENTHAL, 1962; PASCAL, 1963).

CLEARFIELD (1964) apresentou algumas considerações estruturais para compreensão dos sulfatos. No caso dos sulfatos básicos, tais informações indicam que as hidroxilas estão presentes como pontes entre os átomos de zircônio, e cada sulfato é ligado à pelo menos dois átomos de zircônio. Como exemplo, o autor citou a estrutura do sulfato básico de composição $ZrO_2 \cdot SO_3 \cdot H_2O$, obtido a partir do sulfato neutro de zircônio. Neste caso, considerou que o composto consiste de cadeias de $[Zr (OH)_2]_n^{2+}$, nas quais cada átomo de zircônio é ligado a quatro hidroxilas.

São também conhecidos sulfatos básicos, cuja fórmula é resultado da hidrólise das soluções de sulfatos. Como exemplo temos a reação 10, em que a tendência de deslocamento para a direita é maior para altas concentrações de íons hidroxilas (CLEARFIELD, 1964).



Um estudo sobre a decomposição de sulfato básico de zircônio foi realizado por CHUKHLANTSEV e GALVIN (1973). Utilizando as técnicas de análise térmica diferencial, difração de raios-X e análise química, os autores verificaram que, quando esse composto é aquecido em temperaturas até 600 °C, ocorre apenas uma desidratação, acompanhada pela formação de um produto anidro e amorfo. A partir de 600 °C, este se decompõe com a liberação de SO_3 e formação de ZrO_2 cristalino.

2.4.4. Nitratos

A formação do nitrato de zircônio em soluções aquosas é muito complexa, por causa da falta de conhecimento do tipo de nitrato de zircônio presente na solução, pois são vários os produtos de hidrólise formados pela dissolução do zircônio pelo ácido nítrico.

Segundo CHAUVENET e NICOLLE, apud BROWN (1972), o nitrato de zircônio de composição química, $ZrO(NO_3)_2 \cdot 2 H_2O$, é o composto mais comum obtido em soluções aquosas contendo zircônio e íons nitrato, pois é o produto de hidrólise de nitrato de zircônio pentahidratado. O nitrato de zircônio também sofre hidrólise formando um outro nitrato de zircônio, com a seguinte composição química, $ZrO(NO_3)_2 \cdot ZrO_2 \cdot x H_2O$.

LISTER e McDONALD, apud BROWN (1972) investigaram a possibilidade da existência de íons e moléculas presentes em soluções de zircônio no meio nítrico com relação à variação NO_3^- / Zr . No intervalo de 2 a 4, há formação dos seguintes íons: $[Zr(OH)(NO_3)_2]^+$, $[Zr(NO_3)_2]^{2+}$ e $[Zr(OH)_2(NO_3)_4]^{2-}$ e das moléculas: $Zr(OH)_2(NO_3)_2$ e $Zr(NO_3)_4$, respectivamente.

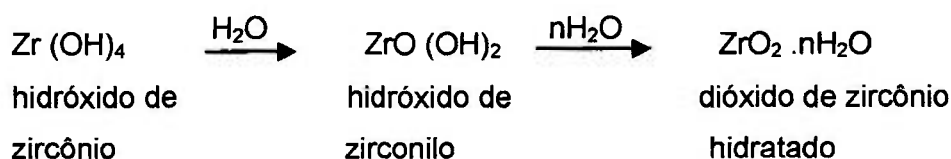
2.4.5. Acetatos

Se produzidos do carbonato básico de zircônio como uma solução de ácido acético, havendo uma relação molar de acetato para zircônio de 2:1. A reação do carbonato básico de zircônio com outros ácidos orgânicos gera produtos tais como: 2-etil hexanoato de zircônio, estearato de zircônio, propionato de zircônio os quais são solúveis em solventes orgânicos (FARWORTH, 1984).

2.4.6. Hidróxidos

Como no caso do carbonato, também existem duas formas para obtenção de precipitados de hidróxidos de zircônio: adição de hidróxidos solúveis à soluções de sais de zircônio (reação homogênea) e reação de hidróxidos solúveis com sais de zircônio (reação heterogênea), (SAKHAROV et al., 1972).

A adição de soluções alcalinas à soluções aquosas de sais de zircônio provocam a formação de um precipitado amorfo gelatinoso de cor branca, correspondente ao hidróxido de zircônio ELISON e PETROV (1969), que possui baixa solubilidade em ácidos e praticamente ausência de grupos OH (ZAITSEV 1966). Em relação à estrutura do hidróxido de zircônio, a atração entre o átomo de zircônio e oxigênio de um dos grupos hidroxil pode desencadear um rearranjo levando à formação de um grupo oxi e outro aquo (BLUMENTHAL, 1958). Assim, o hidróxido de zircônio pode ser representado como um dióxido de zircônio hidroso ou hidratado ($ZrO_2 \cdot x H_2O$), onde a água aparece fracamente ligada e em proporções não estequiométricas (BLUMENTHAL, 1958; ELISON e PETROV, 1969). Estudos relacionados à natureza das formas hidrolisadas de zircônio, realizados por ZAITSEV e BOCHKAREV (1969), mostraram que ocorre a seguinte seqüência durante o envelhecimento do hidróxido de zircônio.



Como mostra a reação acima, o hidróxido de zircônio após a precipitação contém quatro grupos hidroxilas para cada átomo de zircônio. Esse precipitado pode existir sem envelhecimento, por algumas horas, como uma suspensão aquosa ou uma massa amorfa gelatinosa, dependendo da temperatura e do meio. O hidróxido armazenado em água por alguns dias envelhece e é convertido a hidróxido de zirconilo, o qual contém dois grupos hidroxilas para cada átomo de zircônio. O dióxido de zircônio hidratado é obtido após secagem do hidróxido de

zircônio e não contém grupos hidroxilas (ELISON e PETROV, 1965; ZAITSEV, 1966).

Quando o hidróxido de zircônio é precipitado a partir de soluções aquecidas fortemente ácidas ($\text{HCl} > 1\text{N}$), onde uma parte considerável do zircônio está presente como Zr^{4+} , o precipitado obtido é próximo ao $\text{Zr}(\text{OH})_4$ em composição e estrutura. Por outro lado, se o precipitado é obtido a partir de soluções aquecidas fracamente ácidas ($0,01\text{ N}$), onde o zircônio está presente principalmente como polímero, o precipitado corresponderá à fórmula $\text{ZrO}(\text{OH})_2$ (ELISON e PETROV, 1969).

Diferenciando dos hidróxidos de zircônio obtidos a partir de soluções aquosas, os compostos preparados por reações heterogêneas apresentam baixo teor de água, boa filtrabilidade e partículas de contornos definidos. Além desses aspectos, não são observadas mudanças na superfície das partículas, mesmo por um longo período de tempo em solução sob exposição ao ar. Após secagem, apesar do pó obtido ser finamente disperso e com aspecto cristalino, os hidróxidos heterogêneos também são amorfos à difração de raios-X, (SAKHAROV et al., 1972; ZAITSEV et al., 1972).

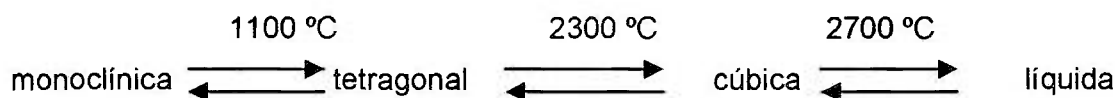
2.4.7. Óxidos

São citados na literatura cinco tipos de óxidos de zircônio: ZrO , Zr_2O_3 , ZrO_2 , Zr_2O_5 e ZrO_3 . Destes, somente o dióxido de zircônio (ZrO_2), também denominado zircônia, se encontra sob forma estável (CLARK e REYNOLDS, 1937; MELLOR, 1947).

A zircônia pura, massa molar $123,22\text{ g/mol}$, é um composto de cor branca, cristalino, altamente refratário, com ponto de fusão de aproximadamente $2700\text{ }^\circ\text{C}$. Seu método de preparação é função do grau de pureza requisitado, (ELISON e PETROV, 1969). Industrialmente, a zircônia pode ser obtida mediante a decomposição da zirconita por ignição a $1400\text{ }^\circ\text{C}$ com carbono num forno elétrico, pela ignição do sulfato de zircônio, como também pela calcinação do hidróxido de

zircônio ou carbonato de zircônio a temperatura de 800 °C, (BLUMENTHAL, 1958; ELISON e PETROV, 1969; BENEDICT et al., 1981).

O polimorfismo é um dos aspectos mais importantes da zircônia. À temperatura e pressão ambiente, a estrutura estável é a monoclinica, que sofre uma transformação em torno de 1100 °C, adquirindo uma estrutura tetragonal. A 2300 °C, a forma tetragonal se transforma na cúbica, tipo fluorita, a qual é estável até o ponto de fusão 2700 °C (CLOUGH, 1985; STEVENS, 1986). Essas transformações de fases são apresentadas segundo o esquema:



Apesar da estrutura monoclinica ser a fase estável à temperatura ambiente muitos pesquisadores observaram que a calcinação de certos compostos de zircônio (nitratos, sulfatos, carbonatos, hidróxidos) em temperaturas relativamente baixas (da ordem de 400 a 500 °C) produz uma zircônia com estrutura tetragonal, a qual é geralmente considerada uma forma metaestável do dióxido de zircônio (FERRÃO, 1969; RITJEN, 1970; SAKHAROV et al., 1972; SATO et al., 1979).

2.5. Aplicações de Zircônio

Pode-se classificar o zircônio em quatro linhas básicas de aplicações: aplicações da zirconita, do zircônio metálico, da zircônia e dos compostos químicos de zircônio. Atualmente, vários compostos químicos de zircônio satisfazem diversas aplicações, como mostra a tabela 6.

2.5.1. Aplicações da Zirconita

Aplicações tradicionais de zirconita incluem o uso direto dos concentrados em fundições, refratários, abrasivos e também no processamento desses minérios para produção de zircônia e compostos de zircônio.

2.5.2. Aplicações do Zircônio Metálico

a) Aplicações não nucleares

O zircônio metálico, devido à sua excelente resistência à corrosão e propriedades mecânicas, possui aplicações como material de construção na indústria química. Nesse caso, ligas de zircônio são empregadas na fabricação de equipamentos, trocadores de calor, reatores químicos e outros componentes (ADAMS, 1985; HEDRICK, 1989).

Para usos eletrônicos, o metal é conhecido como excelente retentor na remoção de traços de oxigênio e nitrogênio dos tubos a vácuo; é também empregado como inibidor de emissão, geralmente na forma de uma cobertura de pó de hidreto de zircônio (BENEDICT et al., 1981; HEDRICK, 1989). Na metalurgia, várias ligas são utilizadas. Estas incluem ligas de ferro-zircônio e ferro-silício-zircônio, como desoxidantes e de elemento na produção de aço, respectivamente.

Tabela 6 – Principais aplicações de zircônio

Compostos	Usos
Zirconita	Fundições, refratários, abrasivos.
Zircônio metálico	Elementos de ligas em aço-inox, tubos de vácuo, material estrutural de equipamentos.
Zircônia	Refratários, abrasivos, corantes cerâmicos, vidros, esmaltes, materiais piezoelétricos, capacitores cerâmicos, isoladores elétricos.
Zircônia estabilizada	Refratários especiais, revestimentos e meios de moagem, ferramentas de corte, componentes de máquinas e motores, cadinhos, matrizes de conformação de metais, sensores, gemas artificiais.
Carbonato básico de zircônio	Aglutinante, secante, fungicida e na preparação de zircônia e outros compostos de zircônio.
Carbonato de zircônio (meio amônio)	Sal alcalino solúvel de zircônio, usado como aglutinante, fungicida, bactericida, secante, adesivo
Carbonato de zircônio (meio potássio)	Sal alcalino solúvel de zircônio, usado em tintas e argamassas tixotrópicas.
Oxicloreto de zircônio e Nitrato de zircônio	Agentes tixotrópicos, estabilizantes para argilas, antiperspirantes, produtos para indústria fotográfica, pigmentos.
Sulfato de zircônio	Curtume de couros, pigmentos, produto para indústria fotográfica.
Acetato de zircônio	Tratamento de fibras de papéis e têxteis para torná-los repelentes à água, bacteriostáticos.
Fluorzirconato de potássio	Tratamento de metais, tratamento para tornar produtos têxteis à prova de chama.

b) Aplicações na área nuclear

Para o zircônio metálico, a principal aplicação continua relacionada à indústria nuclear. O combustível nuclear, usado em reatores de potência, é revestido por ligas de zircônio. Estas ligas de zircônio se destacam nesta aplicação, por apresentarem propriedades como baixa seção de choque de absorção de neutrons térmicos (0,185 barn), excelente resistência à corrosão e elevada resistência mecânica, o que justificam seu uso na tecnologia nuclear (LUSTMAN e KERZE, 1955; ADAMS, 1985). Nessa área, são requeridas ligas de zircônio de alta pureza, contendo teor de háfnio abaixo de 100 ppm, (WANG e STEVENS 1992). Nessas condições, ligas de zircônio (zircalloys) são utilizadas como encamisantes e componentes estruturais de elementos combustíveis de reatores nucleares tipos PWR e BWR.

2.5.3. Aplicações da Zircônia

Nos últimos anos, tem-se observado uma participação maior na utilização dos concentrados de zircônio para produção de insumos, tanto no segmento da cerâmica avançada (cerâmica mecânica e eletro-eletrônica) como no campo da cerâmica convencional (FULLER, 1980; GADSDEN, 1985; METAL & MINERALS ANNUAL REVIEW, 1990).

A zircônia tem sido usada como cerâmica de alto desempenho mecânico para aplicações estruturais, principalmente em altas temperaturas, como componentes de máquinas, ferramentas e motor de combustão interna (CLOUGH, 1985).

As propriedades elétricas da zircônia proporcionam uma série de aplicações na indústria eletro-eletrônica, como isolante de alta voltagem, condutores iônicos, dispositivos para radar, capacitores, porcelanas, materiais piezoelétricos e elemento de resistência de fornos (STEVENS, 1986).

A fabricação de corantes cerâmicos representa a atividade de maior consumo industrial da zircônia no Brasil. Esses corantes são usados em azulejos, pisos e artigos sanitários.

A zircônia estabilizada tem sido usada como material refratário devido ao seu alto ponto de fusão (2700 °C), integridade estrutural e estabilidade química. Fibras refratárias de zircônia têm sido aplicada como isolamento térmico em baterias aeroespaciais, filtros de gases quentes e diafragma para eletrólise (FARWORTH, 1984; STEVENS, 1986).

A indústria de vidro tem usado a zircônia não só como refratário, como também na formulação de alguns tipos de vidros, como vidros ópticos, lentes fotocromáticas e fibras de vidro. Tem sido observado que a durabilidade e estabilidade química, principalmente em ambientes alcalinos, são superiores quando a zircônia é incorporada ao vidro. Outra aplicação da zircônia neste setor é como abrasivo para polimento de vidros, em substituição ao óxido de cério, devido à sua alta resistência (FARWORTH, 1984; STEVENS, 1986).

O processo de fabricação de esmalte cerâmico utiliza a zircônia como opacificante. Esses esmaltes, que apresentam uma boa resistência a álcalis, são aplicados na superfície de metais para formação de camada protetora (STEVENS, 1986).

A quantidade de zircônia empregada como catalisador, embora pequena comparada à da alumina, tem crescido rapidamente, principalmente para os sistemas que operam em altas temperaturas. Uma reação em que o catalisador de zircônia tem sido usado com sucesso é a decomposição de óxido nítrico (NO₂) em oxigênio e nitrogênio (FARWORTH, 1984; STEVENS, 1986).

Uma outra aplicação da zircônia é na produção de pedras preciosas sintéticas. A zircônia cúbica, na forma de monocristal, é visualmente idêntica ao diamante, devido à grande semelhança nas propriedades ópticas desses dois materiais. O sucesso dessa aplicação também é justificado pelo menor custo das

gemas artificiais comparado ao do diamante (FARWORTH, 1984; STEVENS, 1986).

Nos últimos anos vem crescendo o uso da zircônia na área de biomateriais, para aplicações em ossos, juntas, dentes e tendões, por apresentarem propriedades biológicas como biocompatibilidade (compatíveis com os tecidos vivos hospedeiros), físicas como inércia e alta resistência à compressão e químicas como resistência à corrosão (KAWACHI et al.,2000).

2.5.4. Aplicações de Produtos Químicos de Zircônio

Uma grande variedade de compostos de zircônio é produzida comercialmente. Um número significativo destes produtos industrialmente importantes, são derivados do processamento do carbonato básico de zircônio, conforme ilustração da figura 1.

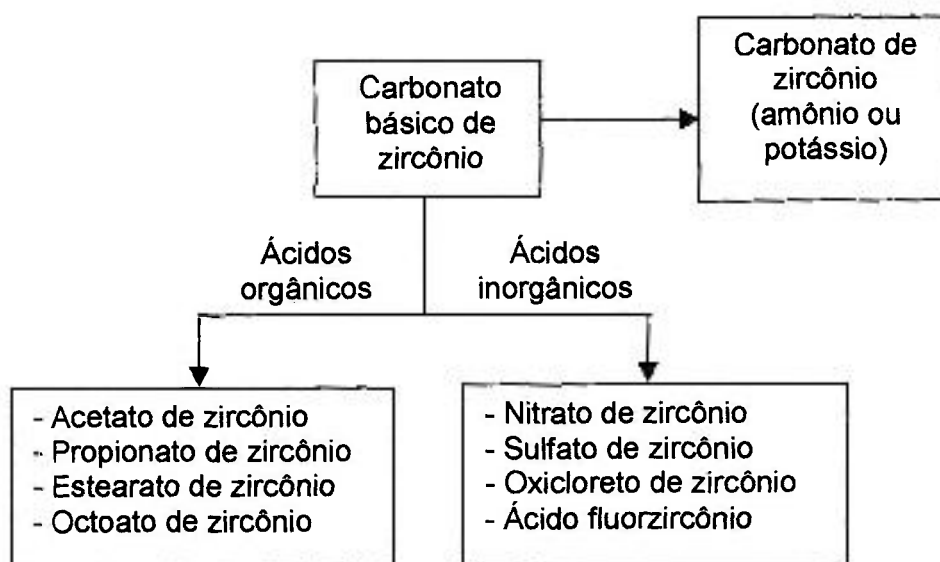


Figura 1 – Compostos de zircônio obtidos a partir do carbonato básico de zircônio

O carbonato básico de zircônio é o composto central das linhas de obtenção dos compostos orgânicos (*por tratamento com ácidos orgânicos*) e compostos inorgânicos (*por dissolução com ácidos inorgânicos*) de zircônio.

A seguir são descritas as aplicações dos compostos inorgânicos e orgânicos de zircônio (FARWORTH, 1984; MEL, 1997 on line; ZEISS 1997).

2.5.4.1 - Compostos Inorgânicos de Zircônio

a) Carbonato básico de zircônio

Além de ser o principal composto utilizado na preparação de outros produtos químicos, encontra aplicações nas indústrias de papel (aglutinantes), fibras de vidro, têxtil (tratamento fungicida), tintas – como secantes para diminuir os níveis de emissão de substâncias orgânicas voláteis para a atmosfera. Neste caso, o carbonato básico de zircônio tem sido usado para exercer um efeito benéfico sobre a secagem redutora e também produz uma melhor durabilidade do filme, melhor adesão e aparência.

b) Carbonato de zircônio (meio amônio)

O carbonato de zircônio em meio amônio apresenta grande importância industrial como sal alcalino solúvel de zircônio e é usado nas indústrias de:

- papel: como aglutinante para melhorar as propriedades de impressão, usado no revestimento de papel para melhorar a resistência à água.
- têxtil: como fungicida no tratamento dos tecidos de algodão; resistência à chama no tratamento dos tecidos de algodão; como ligantes em tecidos de fibra de vidro para aplicações em revestimentos e como bactericida.
- tintas: usado para controle da viscosidade e para acelerar a secagem; usados com pigmentos para minimizar as atividades fotoquímicas aumentando o tempo de vida da pintura; usados em tintas à base de emulsão para aplicações em

2.5.4.2 - Compostos Orgânicos de Zircônio

Esta classe de compostos de zircônio, embora ainda pouco usada industrialmente, vem crescendo significativamente nos últimos anos. O composto de maior importância industrial é o acetato de zircônio, usado na indústria fotográfica, como aglutinante de gelatina, na indústria têxtil, na produção de fibras hidrofóbicas de algodão e adesivo como agente ligante, na indústria de refratários e também usado como bactericida para linhas hospitalares.

Outros compostos orgânicos que podem ser citados são o acetilacetonato de zircônio, usado em catálise de tintas, e o propionato de zircônio, utilizado na área de tintas de impressão.

Além destes, pode-se citar o estearato de zircônio, octoato de zircônio e o 2-etil hexanoato de zircônio como compostos orgânicos de alguma relevância em termos de aplicações comerciais.

2.6. Precipitação do Carbonato Básico de Zircônio Um Precursor Para a Zircônia.

A formação dos precipitados é um processo cinético, e o controle da velocidade de formação, e de outras condições permitem em certa extensão conduzir a precipitação de maneira a separar a fase sólida desejada com as melhores características físicas possíveis (OHLWEILER, 1976).

Existem vários tipos de precipitados que se distinguem, principalmente, quanto ao tamanho das partículas. É uma característica muito importante, pois dela depende, em grande parte, a qualidade do precipitado quanto a filtrabilidade e o seu posterior processamento (OHLWEILER, 1976).

As partículas dos precipitados, quando cristalinos, são cristais individuais bem desenvolvidos. Elas são densas, sedimentam rapidamente e são facilmente separadas do licor-mãe por filtração.

Os precipitados, quando gelatinosos, resultam da floculação de colóides hidrófilos. São volumosos, têm a consistência de flocos, arrastam quantidades consideráveis de água e oferecem dificuldades à filtração e lavagem.

As aplicações do zircônio estão relacionadas com o seu grau de pureza. Essa característica é definida por um grande número de variáveis de processo, que dependem da rota utilizada para obtenção do carbonato de zircônio a partir de diferentes fontes de zircônio.

De uma maneira geral, devem ser consideradas três etapas para obtenção do carbonato de zircônio. A primeira etapa é a decomposição química do minério zirconita, a segunda é a purificação dos compostos obtidos e a terceira etapa é a obtenção do carbonato de zircônio. No caso da zirconita, é necessária uma etapa de remoção da sílica, que é um dos maiores constituintes desse minério.

2.6.1. Abertura de Minérios de Zircônio por Decomposição Química

BLUMENTHAL (1958), fazendo um estudo dos diferentes métodos de abertura do silicato de zircônio concluiu, pelos resultados das análises químicas, que o ataque químico produz um material mais puro que o ataque térmico. O ataque químico ao silicato pode ser feito usando diferentes meios de abertura como ácido, gás ou álcali.

O processo envolvendo o ataque do silicato de zircônio com ácido sulfúrico foi estudado por LARSEN e BERGSTRON, apud ZAGHETE et al. (1986), e obtiveram uma parte solúvel em água e uma grande parte insolúvel, que é o resíduo do silicato não atacado. A baixa eficiência do método tornou inviável comercialmente.

Atualmente, dois métodos são utilizados comercialmente para abrir o minério zirconita: cloração e fusão alcalina.

a) Cloração

Este método é realizado em duas etapas, onde na primeira obtém-se pelotas do minério adicionando-se um aglutinante contendo carbono em um pelletizador. A mistura com carbono pode ser clorada diretamente conforme mostra a equação 11.

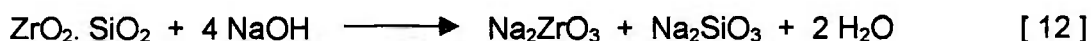


A reação de cloração é endotérmica e deve ser realizada em um forno, em temperaturas na faixa de 800 °C a 1200 °C. A diferença entre a temperatura de volatilização do tetracloreto de zircônio formado (330 °C) e o ponto de ebulição do tetracloreto de silício (58 °C) permite a condensação do cloreto de zircônio no condensador primário, o qual é mantido entre 150 a 180 °C, enquanto que o tetracloreto de silício é recolhido posteriormente em outro condensador (ZELIKMAN et al., 1966). O tetracloreto de zircônio, geralmente contaminado por ferro, titânio, silício e alumínio entre outras impurezas, pode ser convertido em

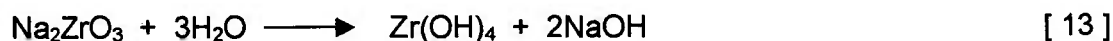
oxicloreto de zircônio por dissolução em água, para posterior purificação e obtenção de zircônia.

b) Fusão alcalina

No segundo método, a abertura da zirconita por fusão alcalina é o processo mais utilizado quando se visa a obtenção de compostos químicos de zircônio. Em temperaturas na faixa de 600 °C ocorre a reação entre hidróxido de sódio e a zirconita formando metasilicato de sódio, solúvel em água, e zirconato de sódio, insolúvel. Um controle cuidadoso dos demais parâmetros da reação pode promover uma conversão completa, de acordo com a reação 12 (GILBERT, 1954; BROWN, 1972).



As vantagens da fusão alcalina são a decomposição do minério que é praticamente 100% e o reagente usado (NaOH) é facilmente disponível e de baixo custo. Apresenta como desvantagens uma etapa a mais para eliminação da sílica, no caso do minério zirconita, que é a etapa da lixivia aquosa. Em soluções aquosas, o zirconato de sódio é insolúvel, mas hidrolisa-se formando o hidróxido de zircônio (óxido de zircônio hidratado), conforme reação 13.

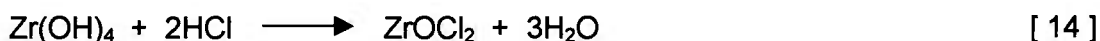


2.6.2. Purificação de Compostos de Zircônio

A remoção de impurezas presentes no zircônio pode ser realizada por dois métodos tais como cristalização fracionada ou precipitação.

a) Cristalização fracionada do oxiclreto de zircônio

Na purificação por cristalização fracionada utilizou-se o oxiclreto de zircônio obtido da dissolução clorídrica do zirconato de sódio, de acordo com a equação 14.



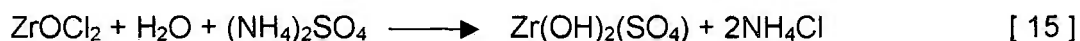
O oxiclreto de zircônio apresenta alta solubilidade em água ou em ácido clorídrico diluído na temperatura ambiente. A solubilidade do oxiclreto de zircônio a 20 °C em ácido clorídrico aumenta rapidamente com o aumento da concentração do ácido (SUSANO, 1951; MANIEH, 1973). A solubilidade em 11,7 M em HCl a 20 °C é seis vezes maior que em 8,7 M em HCl. É evidente, no entanto, que a solubilidade acima de uma determinada concentração de ácido clorídrico aumenta significativamente com o aumento da temperatura. Além disso, é possível obter o efeito da cristalização fracionada do oxiclreto de zircônio aquecendo-se esta solução até atingir uma concentração de HCl próxima a 8 M, na qual formam-se os cristais de oxiclreto de zircônio octa-hidratado resfriando-se à temperatura ambiente (SUSANO, 1951).

b) Precipitação do sulfato básico de zircônio

A literatura tem mostrado que o processo de purificação por precipitação é o mais vantajoso, pois permite a obtenção de um produto com propriedades físicas e químicas controladas (NIELSEN, 1956; PASCAL, 1963; FARWORTH, 1984).

Dentre os métodos de purificação por precipitação, industrialmente conhecidos, destaca-se o processo de precipitação do sulfato básico de zircônio a partir de soluções ácidas (usualmente uma solução de oxiclreto de zircônio), com solução alcalina de sulfato de amônio de acordo com a equação 15, a qual, além de permitir a obtenção de um produto com cristais finos, pouco hidratado e de alta pureza, é economicamente viável. De acordo com ZELIKMAN (1966), este processo pode ser utilizado tanto para soluções sulfúricas como para soluções

clorídricas, embora seja muito mais simples isolar o sulfato básico no segundo caso, pois o excesso de íons sulfato na solução pode levar à formação de ânions complexos de zircônio.



A precipitação do sulfato básico de zircônio deve ocorrer em condições controladas, pois este composto pode apresentar composição variada dependendo dos parâmetros de processo. Na literatura é ressaltada a importância do controle da temperatura de reação, do pH, concentração da solução de zircônio e da relação molar sulfato/zircônio (PUGH, 1921; NIELSEN, 1956; KIRAKOSYAN, 1961; FLARKS, 1969; NAKAMURA et al., 1987; RICCI, 1989).

O processo de preparação do sulfato básico de zircônio foi publicado por PUGH, (1921) em uma das primeiras patentes. O procedimento apresentado consiste em se adicionar ácido sulfúrico a uma solução de concentração de 33,0 g.L⁻¹ ZrO₂, numa relação sulfato/zircônio igual a 0,6, aquecendo-se em seguida esta mistura numa temperatura entre 80 e 100 °C. Nestas condições pode-se obter um precipitado isento de ferro, titânio e silício, com composição dada pela seguinte fórmula: 5ZrO₂. 3SO₃. 13H₂O. Posteriormente, outras patentes foram publicadas com esse mesmo objetivo (WAINER, 1945; ROHDEN et al., 1951).

NIELSEN e GOVRO (1956) estudaram o efeito da temperatura, pH e concentração de sulfato na precipitação do sulfato básico de zircônio, em um sistema de laboratório passando posteriormente para escala piloto. O procedimento utilizado nas duas escalas constituiu no aquecimento da mistura do agente precipitante (H₂SO₄) com a solução de oxiclreto de zircônio e posterior diluição com água aquecida para se atingir concentrações na faixa de 12,0 a 24,0 g.L⁻¹ de Zr. O pH da mistura era então ajustado com hidróxido de amônio. Determinaram, para a faixa de concentração estabelecida, as seguintes condições para se obter um alto rendimento de precipitação, boa purificação e filtração: relação molar sulfato/zircônio igual a 0,4, temperatura superior a 90 °C e pH 1,4. Para conversão do sulfato básico de zircônio em hidróxido, realizaram dois repolpamentos sucessivos com hidróxido de amônio em pH 10.

NAKAMURA et al. (1987) otimizaram a precipitação do sulfato básico de zircônio em meio clorídrico, considerando o tempo de sedimentação do precipitado, rendimento da reação e o aspecto do produto final. Obtiveram menor tempo de sedimentação e perda mínima de zircônio (1 a 5 %), nas seguintes condições de operação: relação molar sulfato/zircônio igual a 0,6, temperatura da reação superior a 85 °C, pH 1 e concentração de zircônio igual a 20 g.L⁻¹ ZrO₂.

RICCI (1989) otimizou o processo de obtenção de zircônia via precipitação do sulfato básico de zircônio nas seguintes condições: pH = 0,50, relação molar sulfato/zircônio = 0,60, temperatura = 85 °C e concentração de zircônio igual a 37,3 g.L⁻¹ ZrO₂ e conclui que foi possível a obtenção de pós de zircônia de alto grau de pureza (99,8% em peso), e que as propriedades físicas da zircônia são também estabelecidas por este processo.

2.6.3. Obtenção de Carbonato de Zircônio

Dentre os compostos de zircônio de interesse como precursor para se obter zircônia, e produtos químicos de zircônio podem-se destacar o carbonato de zircônio e o hidróxido de zircônio. O carbonato de zircônio apresenta como vantagem, em relação ao hidróxido de zircônio, alta solubilidade em meio ácido à temperatura ambiente e estabilidade química ao envelhecimento.

Portanto, basicamente existem três formas para obtenção de precipitados de carbonato de zircônio:

a) Reação de carbonatos solúveis com sulfato básico de zircônio denominado carbonato básico de zircônio

POKHODENKO e TSELIK (1972) estudaram a interação do sulfato básico de zircônio com carbonato de amônio e constataram que a formação do produto da reação (carbonato básico de zircônio) ocorre entre 5 a 10 minutos e que nenhum zircônio foi detectado no licor mãe (filtrado).

Carbonato básico de zircônio é usualmente preparado a partir do sulfato básico de zircônio, usando como meio precipitante uma solução de carbonato de sódio, potássio ou amônio, conforme equação 16 (POKHODENKO, 1972).



Os tamanhos e a formas das partículas originais do sulfato básico são conservadas, facilitando a remoção do licor mãe a partir do precipitado por lavagem com uma velocidade satisfatória. Embora o mecanismo de processo não tenha sido suficientemente estudado, POKHODENKO e TSELIK, apud KERINA et al., (1984), sugeriram que hidróxido de zircônio é formado no início do processo e então, em seguida, convertido na presença de um metal alcalino (Na,K) ou carbonato de amônio, no composto carbonato básico de zircônio. Por este mecanismo, o reagente é consumido para neutralizar o sulfato básico de zircônio, com evolução do CO_2 em uma quantidade equivalente ao número de sulfato $[\text{SO}_4^{2-} : \text{Zr}]$ e carbonatação do hidróxido para formar somente carbonato básico de zircônio em um meio alcalino. Em outra publicação POKHODENKO e FEDORYAKO, apud KERINA et al., (1984), notaram que a formação do carbonato básico de zircônio é uma reação de troca com substituição dos íons SO_4^{2-} pelos íons CO_3^{2-} . KERINA et al. (1984) confirmaram esta hipótese e observaram que, somente uma pequena porção dos íons carbonato, em torno de 2 a 4 % da quantidade introduzida no sistema, decompõe-se para $\text{pH} < 6$ com evolução de CO_2 .

Em outro trabalho KERINA et. al. (1985) estudaram o processo de troca na reação do sulfato básico de zircônio (precipitado a partir de uma solução de oxiclreto de zircônio) com carbonato de sódio, e utilizando como material de partida solução de sulfato de zircônio precipitado com carbonato de sódio e concluíram que os produtos das reações (carbonato básico de zircônio e carbonato de zircônio) têm valores similares na relação carbonato/zircônio. Em ambos os casos os íons carbonatos são completamente absorvidos pela fase sólida. A perda do carbonato de 0,02 a 0,08 mole por mol de zircônio é devida a liberação de CO_2 . A concentração do sulfato, no produto de reação do carbonato de zircônio com carbonato de sódio é maior que no carbonato básico de zircônio.

NEKHAMKIN et al. (1987) investigaram a reatividade do sulfato básico de zircônio na reação com carbonato de sódio e de amônio e concluíram que a reatividade do sulfato básico de zircônio é determinada pela possibilidade de substituição do ligante oxo e hidroxila e decresce com o aumento da temperatura de precipitação. A interação de menor reatividade do sulfato básico de zircônio com carbonato ocorre em torno de 25 °C, sem nenhuma mudança do meio básico.

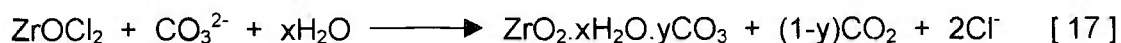
USSUI (1990) investigou o processo de obtenção do carbonato básico de zircônio a partir de soluções de zircônio e de suspensões de sulfato básico de zircônio, utilizando carbonato de sódio e de amônio, e concluiu que o processo de obtenção do carbonato básico de zircônio a partir do sulfato básico de zircônio apresentou produtos de boa qualidade com ambos os reagentes; porém o carbonato de amônio apresentou menor tempo de filtração.

O objetivo desta rota foi estabelecer o mecanismo de interação do sulfato básico de zircônio com soluções de carbonato de sódio, de potássio e de amônio, visando determinar a composição da fase sólida, e as condições ótimas para formação do carbonato básico de zircônio com baixo teor de impurezas.

- b) Precipitação do carbonato de zircônio, a partir da solução de oxicloreto de zircônio

As reações de carbonatos solúveis com soluções de sais de zircônio formam carbonato de zircônio

A equação 17 mostra a precipitação do carbonato de zircônio, a partir de soluções de oxicloreto de zircônio com soluções de carbonato de sódio, de potássio e de amônio (LIMAR e SHATSKAYA, 1963).



LIMAR e SHATSKAYA (1963) estudaram a reação entre oxicloreto de zircônio e carbonato de amônio pelo método físico-químico e concluíram que a

reação produz dois compostos, os quais são para a relação $Zr^{4+} : CO_3^{2-}$ igual a 1/1 um precipitado $[ZrOCO_3]$, e para a relação $Zr^{4+} : CO_3^{2-}$ igual a 1/2 um complexo solúvel $(NH_4)_2[ZrO(CO_3)_2]^{2-}$, mas não existem dados quantitativos sobre sua composição.

MIKHAHOK e GRIGOR'eva (1961) fizeram uma investigação no sistema $ZrOCl_2-Na_2CO_3-H_2O$ e $ZrOCl_2-K_2CO_3-H_2O$ e observaram que o precipitado obtido pela adição de álcali metálico (carbonato) na solução de oxicloreto de zircônio não era justamente carbonato básico, mas uma mistura de carbonatos básicos de sódio ou potássio (hidroxizircônio carbonato) do tipo $M[Zr(OH)_3CO_3]$. A completa solubilidade dos precipitados em soluções de carbonato de sódio ou potássio foi constatada pelos autores e a formação do complexo de zircônio é mono e bi-carbonatos. A formação do complexo de zircônio com íons carbonato em solução para $pH > 7$, é extremamente difícil porque os íons desses elementos não existem livres, no estado não complexado, abaixo desta condição de pH.

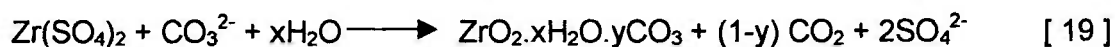
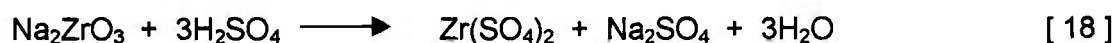
Dados publicados sobre a formação dos complexos carbonatos destes metais em soluções do tipo cloreto-carbonato são contraditórios. A existência do complexo iônico $[ZrO(CO_3)_3]^{2-}$ foi publicado por LIMAR e SHATSKAYA (1963), mas outros dados publicados por DERVIN et al., apud LIMAR e SHATSKAYA (1963), indicam que os íons $[Zr(CO_3)_4]^{4+}$ existem na solução cloreto-carbonato. A composição destes complexos é independente do estado inicial dos íons de zircônio em soluções.

MALINKO et al. (1980); CHUMAKOVA et al. (1981), apud KARLYSHEVA et al. (1982), mostraram que a composição do complexo carbonato de zircônio depende da composição da solução. Deste modo, soluções de sulfato-carbonato, com a relação $Na_2CO_3 : Zr$ variando de 4 a 10, contém complexo tetra-carbonato de zircônio. Para uma razão menor em carbonato de sódio em relação a zircônio, são formados compostos hidrolisados tri e bicarbonato de zircônio. O estado do íon zircônio em soluções aquosas destes compostos depende da acidez da solução, e da natureza do ânion. A composição do complexo carbonato formado, provavelmente será diferente.

KARLYSHEVA et al. (1982) também estudaram a reação do oxiclreto de zircônio com solução de carbonato de sódio e concluíram que o complexo carbonato é formado para relação $M : CO_3^{2-}$ igual a 1 : 2 em soluções cloreto-carbonato com $pH = 7$.

c) Precipitação do carbonato de zircônio a partir da solução de sulfato de zircônio

Inicialmente, o zirconato de sódio obtido na etapa de lixívia aquosa, é submetido a uma dissolução sulfúrica a uma temperatura de 90 °C, conforme reação 18, obtendo uma solução de sulfato de zircônio com baixo teor de sílica. Em seguida, esta solução é precipitada com carbonato de sódio, de potássio e de amônio, obtendo-se, o carbonato de zircônio de acordo com a reação 19.



POKHODENKO e TSELIK (1970) investigaram a reação da solução de sulfato de zircônio com solução de carbonato de amônio e concluíram que a formação do hidroxicarbonato de zircônio, no momento inicial da reação, possui alta concentração de íon hidrogênio, quando então, inicia-se a decomposição dos grupos carbonatos e o CO_2 é removido do sistema. Com o decréscimo na concentração do íon hidrogênio, a decomposição dos grupos carbonatos cessa e eles iniciam a reação com átomos de zircônio. Então, o hidroxicarbonato formado existe na presença de aquo-grupos para uma concentração de íon hidrogênio, suficientemente baixa.

CHUMAKOVA et al. (1984) estudaram a preparação e propriedades do carbonato de zircônio, a partir de uma solução de sulfato de zircônio, utilizando como meio precipitante uma solução de carbonato de sódio e concluíram que para relação $CO_3^{2-} : Zr$ menor que 1, o pH da solução decresce e ocorre a decomposição do carbonato pelo ácido com evolução de CO_2 ; e para $pH < 4$

somente o hidróxido é formado. As condições para que o carbonato de zircônio permaneça estável são $\text{pH} > 6$ e relação $\text{Na}_2\text{CO}_3 : \text{M}$, igual a 4.

MALINKO et al. (1980) estudaram a interação da solução de sulfato de zircônio com carbonato de sódio e concluíram que nas soluções de sulfato-carbonato formam complexos estáveis de carbonatos, na qual a variação da composição depende da relação carbonato zircônio e do pH da solução. A faixa do pH, na qual os complexos carbonatos são solúveis, dependem da concentração do carbonato nas soluções. Em outro trabalho, SHEKA et al. (1987) também estudaram o sistema de interação da solução de sulfato de zircônio com carbonato de sódio e mostraram que as concentrações das soluções de zircônio decrescem com o tempo. Neste caso, o complexo $\text{M}(\text{CO}_3)_4^{4-}$ presente na solução sulfato-carbonato, é lentamente hidrolisado, gerando um precipitado excedente de um composto solúvel. As análises químicas mostraram que estes precipitados são hidroxicarbonatos, cuja composição depende da concentração do zircônio e do carbonato. Dependendo da condição da concentração, a hidrólise do complexo $\text{M}(\text{CO}_3)_4^{4-}$ aparentemente gera os complexos iônicos hidroxicarbonato $\text{M}(\text{OH})(\text{CO}_3)_3^{3-}$, $\text{M}(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$ e $\text{M}(\text{OH})_3(\text{CO}_3)^-$. Essas formas gradualmente acumuladas nas soluções são precipitadas como hidroxicarbonato de zircônio. Com o aumento na concentração do carbonato e do metal, o grau de hidrólise decresce e menos complexos hidrolisados são precipitados.

Em comparação com os resultados obtidos para solução de cloreto-carbonato, CHUMAKOVA et al. (1984), apud SHEKA et. al. (1987) mostraram que o procedimento do zircônio é diferente na solução cloreto-carbonato em relação ao sulfato-carbonato. No primeiro caso, a solução contém o complexo estável $\text{M}(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$ e, no segundo, o complexo iônico $\text{M}(\text{CO}_3)_4^{4-}$. A dependência da concentração do metal na solução de cloreto-carbonato e na solução sulfato-carbonato mostrou que o complexo $\text{M}(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$ é hidrolisado muito mais rapidamente que o complexo $\text{M}(\text{CO}_3)_4^{4-}$. Aumentando a concentração do carbonato diminui a velocidade da hidrólise. SHEKA et. al. (1987), realizaram esses estudos e também confirmaram os resultados obtidos pelos autores CHUMAKOVA et.al.

2.6.4. Obtenção de Zircônia

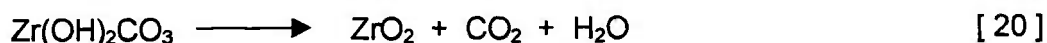
O dióxido de zircônio ou zircônia é preparado em larga escala pelas indústrias, visando sua aplicação na preparação da esponja de zircônio metálico e na preparação de zircônia estabilizada. A zircônia, devido à sua estabilidade, é o produto final da decomposição térmica da maioria dos compostos oxigenados de zircônio, a saber: oxicloretos, nitratos, oxalatos, sulfatos, hidróxidos e carbonatos.

Atualmente, o processo industrial mais usado para produção de zircônia pura utiliza como precursor o sulfato básico de zircônio, dada a sua viabilidade econômica e às possibilidades de um rígido controle das características físicas e químicas. Devido o sulfato básico de zircônio apresentar alto teor de enxofre não é recomendado calciná-lo diretamente sem passar por uma etapa de substituição.

Existem duas formas de obter o óxido de zircônio por substituição do sulfato básico de zircônio:

- a) Secagem e calcinação do hidróxido de zircônio obtido da precipitação envolvendo sulfato básico de zircônio com solução de hidróxido de amônio.
- b) Secagem e calcinação do carbonato básico de zircônio obtido da precipitação envolvendo sulfato básico de zircônio com solução de carbonato de sódio, de potássio e de amônio.

No presente trabalho estudou-se a rota do carbonato básico de zircônio para obtenção do óxido de zircônio, de acordo com a equação 20.

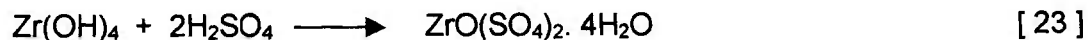
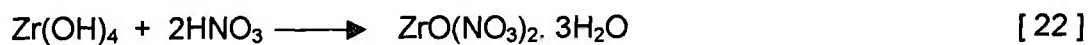
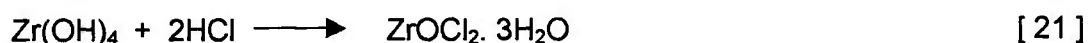


2.7. Obtenção de Produtos Químicos de Zircônio

As soluções aquosas de zircônio são de grande interesse comercial e para prepara-las é preciso passar por uma etapa de dissolução ácida do precipitado de zircônio.

A solubilização do zircônio contido nos precipitados de sulfato básico de zircônio, carbonato básico de zircônio e hidróxido de zircônio podem ser realizadas usando-se ácidos inorgânicos e orgânicos.

As equações de dissociação dos sais de zircônio hidratados com ácidos fortes (grau de ionização), como ácido clorídrico, nítrico e sulfúrico são expressas nas reações 21, 22, e 23 respectivamente, da seguinte forma:



Já a reação de dissociação dos sais de zircônio com ácido acético ($\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$) é difícil de se realizar, por ser um ácido fraco.

2.8. Metodologia Aplicada à Filtração

Uma filtração consiste basicamente em separar mecanicamente as partículas sólidas de uma suspensão líquida com o auxílio de um leito poroso. Um filtro a vácuo tem como base de funcionamento o indicado na figura 2.

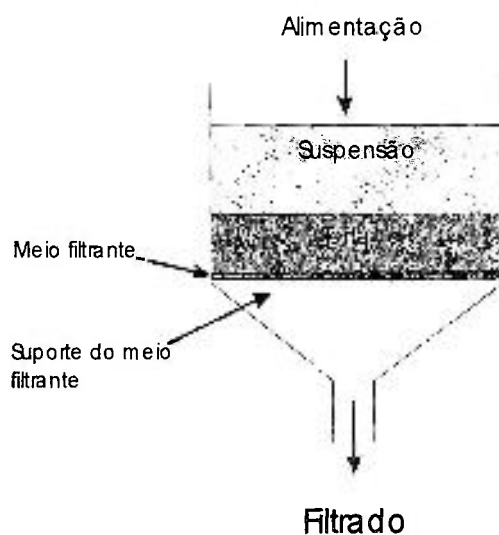


Figura 2 – Princípio de funcionamento de um filtro

No estudo do processo de filtração deve-se observar as seguintes características:

- Tipo de filtro
- Meio filtrante
- Espessura da torta
- Tempo de filtração
- Temperatura de trabalho
- Lavagem da torta

3. - MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. Matéria-Prima e Reagentes

A matéria-prima à base de zircônio utilizada neste trabalho foi a zirconita ($ZrSiO_4$) tipo E, fornecida pela RIB – Rutilo e Ilmenita do Brasil S.A., apresentando uma distribuição granulométrica de 150 mesh.

Utilizou-se carbonato de amônio, marca Nuclear, carbonato de sódio marca Ecibra e carbonato de potássio marca Quimis todos de grau analítico nos estudos de obtenção de carbonato de zircônio.

Os demais reagentes utilizados nesse trabalho também foram de grau analítico:

- Hidróxido de sódio
- Hidróxido de amônio
- Sulfato de amônio
- Ácido clorídrico
- Ácido nítrico
- Ácido sulfúrico
- Ácido acético
- Acetona

3.2. Equipamentos

Os seguintes equipamentos foram utilizados nos experimentos deste trabalho:

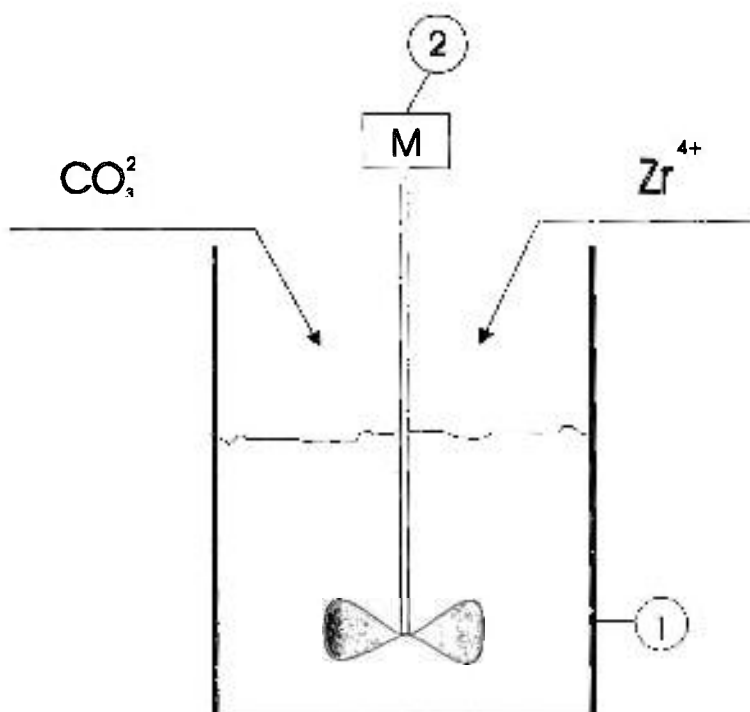
- Misturador tipo V, marca RENARD
- Forno marca FEL, com temperatura máxima de 900 °C
- Forno marca FORNITEC, com temperatura máxima de 1200 °C
- Estufa marca FANEM modelo 315 SE
- pHmetro marca DIGIGRAF-LCD com escala de 0 a 14
- Balança analítica, marca METTLER modelo H10T
- Chapa aquecedora marca QUIMIS
- Bomba de vácuo, marca FANEM modelo CA
- Bomba dosadora, marca OMEL
- Agitador mecânico, marca DIACTI modelo 510

Também foram utilizados materiais convencionais de laboratório, como:

- Funil de büchner de porcelana
- Cadinhos de cerâmica com capacidade de 50 cm³
- Vidro de relógio
- Kitassato de vidro
- Béquer de polipropileno e de vidro
- Pipeta de vidro
- Proveta de vidro
- Bureta de vidro
- Termômetro de mercúrio com escala de temperatura 0 °C – 150 °C
- Cronometro
- Papel de filtro quantitativo marca whatman
- Indicador universal pH 0 – 14
- Almofariz de ágata
- Dessecador

3.3. Procedimento Experimental

A figura 3 apresenta um esquema dos experimentos de precipitação do carbonato básico de zircônio, obtido na rota 1 e do carbonato de zircônio, obtido nas rotas 2 e 3.



1 - Reator Cilíndrico Vertical

2 - Agitador Mecânico

Figura 3 - Esquema do arranjo experimental para a precipitação do carbonato básico de zircônio e do carbonato de zircônio

A seguir, apresenta-se na figura 4 um fluxograma de preparação dos produtos de partida a serem utilizados nas rotas 1, 2 e 3

- Rota 1: Sulfato básico de zircônio
- Rota 2: Solução de oxicloreto de zircônio
- Rota 3: Solução de sulfato de zircônio

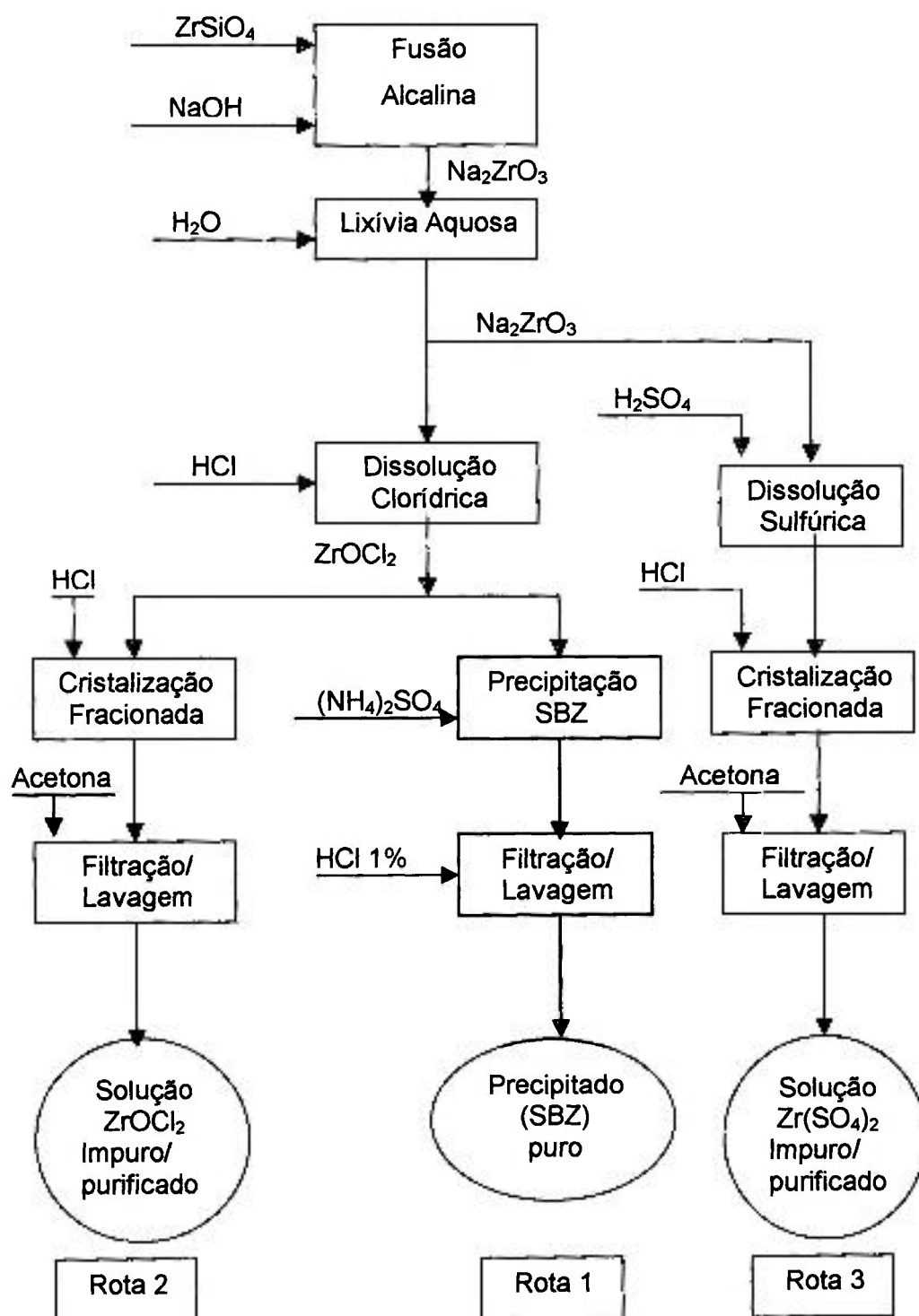


Figura 4 - Fluxograma de preparação dos produtos de partida a serem utilizadas nas rotas 1, 2, e 3

3.3.1. Abertura do Minério Zirconita por Fusão Alcalina

Esta etapa consiste em misturar, numa relação mássica de hidróxido de sódio / zirconita de 1,5, e aquecer a mistura até 600 °C, mantendo esta temperatura por um período de 1 hora. Nestas condições, a estrutura da zirconita é rompida, formando como produto principal o zirconato de sódio.

No presente estudo, associou-se ao processo de abertura de minério três etapas subseqüentes de purificação e condicionamento do meio, ou seja, etapa de lixívia aquosa, etapa de dissolução clorídrica, etapa de dissolução sulfúrica.

a) – Etapa de lixívia aquosa

A primeira operação de purificação consiste na lixiviação aquosa, a qual consiste em misturar água/produto de fusão, numa relação mássica igual a 10, onde, após agitação por 30 minutos, obtém-se uma suspensão que decanta rapidamente e é separada por filtração, para eliminação do excesso de sódio e sílica. Obtém-se assim o zirconato de sódio lixiviado, com um teor de sílica em torno de 10 %. Para dar seguimento aos estudos de obtenção do carbonato de zircônio, o produto da lixívia aquosa foi dividido em duas partes, sendo uma utilizada na dissolução sulfúrica e a outra na dissolução clorídrica.

b) – Etapa de dissolução clorídrica

A dissolução clorídrica tem por objetivo, além da remoção da sílica restante, condicionar o meio para os processos de purificação.

Esta etapa consiste na reação dos produtos insolúveis da fusão (zirconato de sódio e silicozirconato de sódio) com ácido clorídrico aquecido à temperatura em torno de 90 °C. Após a reação, uma solução de oxiclreto de zircônio foi obtida e resfriada lentamente à temperatura ambiente, formando um material gelatinoso, que apresenta uma grande dificuldade de filtração. Por esse motivo, é adicionado um floculante (Aquatec – M11) a este gel para facilitar a filtração, obtendo-se assim uma solução de oxiclreto de zircônio, contendo várias

impurezas que são extraídas nas etapas de purificação por precipitação ou por cristalização fracionada.

c) – Etapa de dissolução sulfúrica

O ácido sulfúrico concentrado foi aquecido a uma temperatura em torno de 60 °C, e em seguida adicionou-se lentamente o zirconato de sódio. Devido a reação ser fortemente exotérmica atinge-se uma temperatura final de 90 °C. Nesta reação forma-se um gel composto de sílica insolúvel, que é separada por filtração. A solução de sulfato de zircônio com baixo teor de sílica, mas contendo impureza como o ferro, foi dividida em duas partes, sendo a primeira utilizada para precipitação do carbonato de zircônio, sem passar pela etapa de cristalização fracionada, e a outra parte foi submetida a um processo de purificação por cristalização fracionada.

3.3.2. Processos de Purificação

Os processos de purificação utilizados neste trabalho foram, purificação por precipitação e purificação por cristalização fracionada.

a) - Purificação por precipitação

O procedimento adotado para precipitação do sulfato básico consiste em adicionar, lenta e simultaneamente, à uma solução aquecida de ácido clorídrico diluído, à temperatura de 85 °C, a solução de oxiclreto de zircônio e o agente precipitante (sulfato de amônio), em vazões controladas. O ajuste da solução de oxiclreto de zircônio foi realizado previamente, em pH 0,5, utilizando uma solução diluída de hidróxido de amônio, e a relação molar sulfato/zircônio foi adotada em 0,6. Após o acerto das soluções, realizou-se a precipitação do sulfato básico de zircônio em um reator químico, o qual permaneceu sob agitação após a adição dos reagentes durante 30 minutos, sendo em seguida filtrado a vácuo, lavado e repolpado com solução acidulada em HCl 1% para retirar as impurezas.

b) – Purificação por cristalização fracionada

A solução de oxiclreto de zircônio impuro foi purificada por cristalização fracionada, para ser utilizada na rota 2 como insumo na precipitação do carbonato de zircônio. Inicialmente, realizou-se o ajuste da solução de oxiclreto de zircônio para uma concentração de 8,0 M em HCl, a qual foi aquecida a uma temperatura de 90 °C. A solução foi então resfriada lentamente para temperatura ambiente, onde formam-se cristais de oxiclreto de zircônio, os quais foram separados por filtração. Suficiente quantidade de água foi então adicionada para dissolver os cristais. Este procedimento foi realizado através de três a cinco recristalizações. Os produtos de cada recristalização foram filtrados e lavados com acetona.

Da mesma forma adotada com a solução de oxiclreto de zircônio impuro, a solução de sulfato de zircônio impuro foi submetida ao processo de cristalização fracionada para ser utilizada na rota 3 como material de partida na precipitação do carbonato de zircônio. Portanto, a solução de sulfato de zircônio procedente da dissolução sulfúrica foi concentrada e ajustada para uma relação mássica H_2SO_4 / solução de sulfato de zircônio igual a 1/2. Em seguida adicionou-se HCl concentrado em proporção HCl / solução igual a 1/5 e aqueceu-se a solução a temperatura de 90 °C, resfriou-se até a temperatura ambiente, onde a cristalização foi completa. O sulfato tetra hidratado formado foi filtrado e lavado três vezes com acetona.

3.3.3. Processos de Precipitação

Após as etapas de abertura do minério e sua purificação, foram utilizadas três rotas distintas para obtenção do carbonato de zircônio, como sendo:

Rota 1 – Precipitação do carbonato básico de zircônio, a partir do sulfato básico de zircônio

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

Rota 3 – Precipitação do carbonato de zircônio, a partir da solução de sulfato de zircônio

ROTA 1:

Precipitação do Carbonato Básico de Zircônio a Partir do Sulfato Básico de Zircônio (conforme figura 5)

O precipitado de sulfato básico de zircônio foi adicionado nas soluções de carbonato de sódio, de potássio e de amônio sob agitação constante por 20 minutos. Após agitação, o produto obtido (carbonato básico de zircônio) foi filtrado a vácuo e lavado com água para retirar os íons de sulfato, de sódio e de potássio em excesso. Este produto obtido foi separado para posterior caracterização.

Para avaliar a qualidade do produto, as variáveis do estudo de precipitação foram:

- Relação molar carbonato/zircônio
- Meio precipitante
- Taxa de filtração

Nas séries de experimentos realizados variou-se a relação molar carbonato/zircônio na faixa de 0,5 a 2,0, para cada agente precipitante utilizado, medindo a taxa de filtração para cada variável estudada.

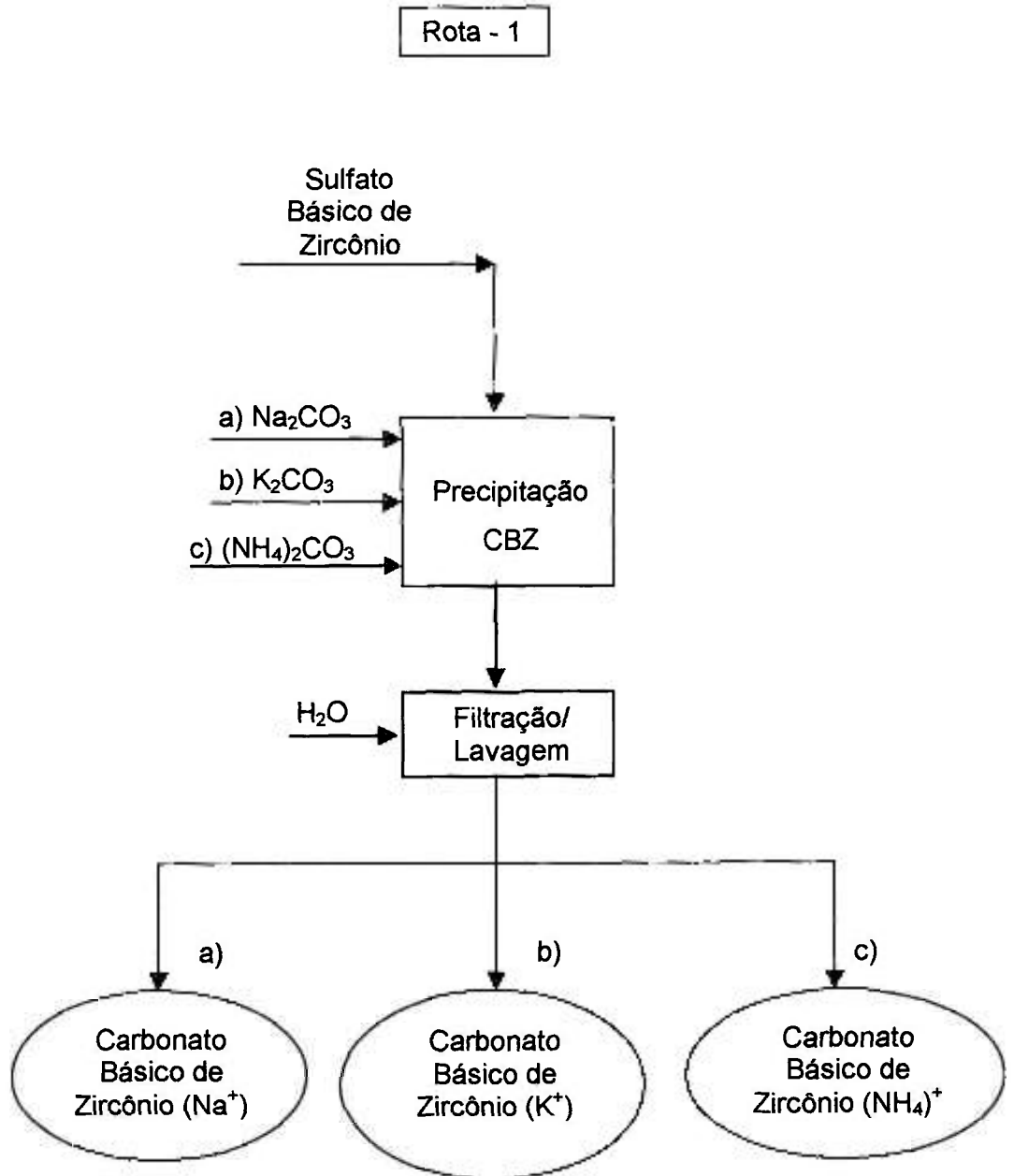


Figura 5 - Fluxograma de obtenção do carbonato básico de zircônio utilizando como meio precipitante carbonato de sódio, de potássio e de amônio

ROTA 2:

Precipitação do Carbonato de Zircônio, a Partir da Solução de Oxidoreto de Zircônio (conforme figura 6)

O material de partida utilizado nesta rota foi uma solução de oxidoreto de zircônio impura e uma solução de oxidoreto de zircônio purificado por cristalização fracionada, utilizando como meio precipitante carbonato de sódio, de potássio e de amônio.

A solução de carbonato foi adicionada lentamente na solução de oxidoreto de zircônio sob agitação constante. Com o auxílio de um pHmetro mediu-se o pH de precipitação do carbonato de zircônio, e o pH de dissolução desse precipitado (adicionando-se carbonato em excesso). O precipitado obtido de carbonato de zircônio foi filtrado e lavado com água para retirar o excesso de íons cloro e sódio. O produto obtido foi preparado para caracterização.

Os parâmetros estudados para avaliar a qualidade do produto obtido nesta rota foram:

- relação molar carbonato/zircônio
- meio precipitante
- pH de precipitação e de dissolução do carbonato de zircônio

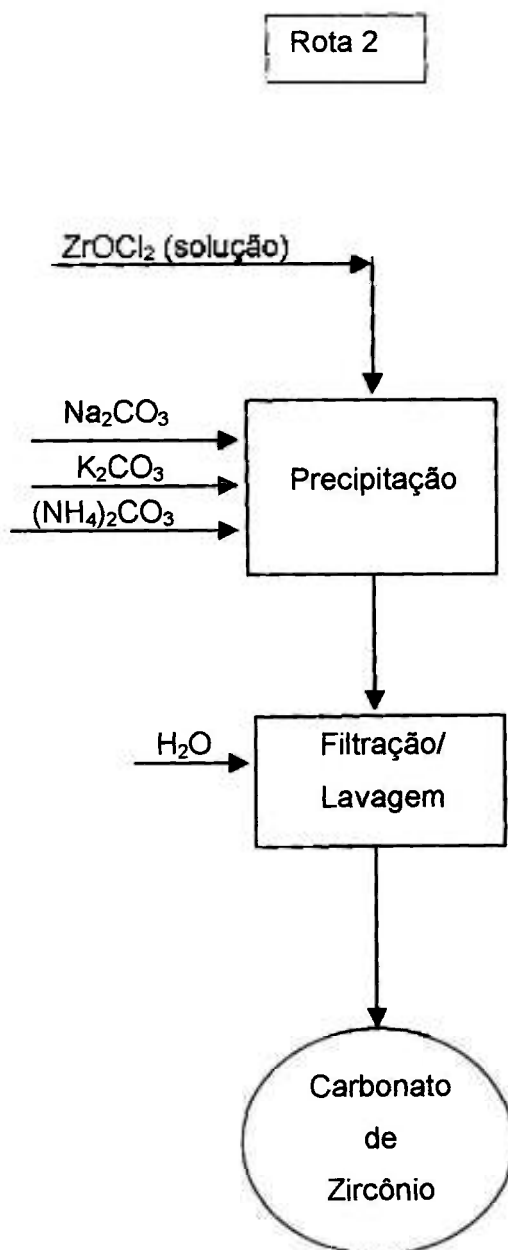


Figura 6 - Fluxograma de obtenção do carbonato de zircônio, a partir de uma solução de oxiclreto de zircônio, utilizando como meio precipitante carbonato de sódio de potássio e de amônio

ROTA 3

Precipitação do Carbonato de Zircônio a Partir de Uma Solução de Sulfato de Zircônio (conforme figura 7).

O material de partida utilizado nesta rota foi uma solução de sulfato de zircônio impuro e uma solução de sulfato de zircônio purificado por cristalização fracionada, utilizando como meio precipitante carbonato de sódio de potássio e de amônio.

Da mesma forma que na rota 2, a solução de carbonato foi adicionada lentamente à solução de sulfato de zircônio, sob agitação constante. Com o auxílio de um pHmetro mediu-se a faixa do pH de precipitação do carbonato de zircônio e a faixa de pH de dissolução do precipitado, adicionando-se carbonato em excesso. O precipitado obtido foi filtrado e lavado com água conforme fluxograma da figura 7 para retirar os íons sulfato, sódio e potássio em excesso. As amostras obtidas nas rotas 2 e 3 foram preparadas para as análises da mesma forma que as amostras obtidas na rota 1.

Os parâmetros estudados foram os mesmos citados na rota 2, ou seja:

- relação molar carbonato/zircônio
- meio precipitante
- pH de precipitação e de dissolução do carbonato de zircônio

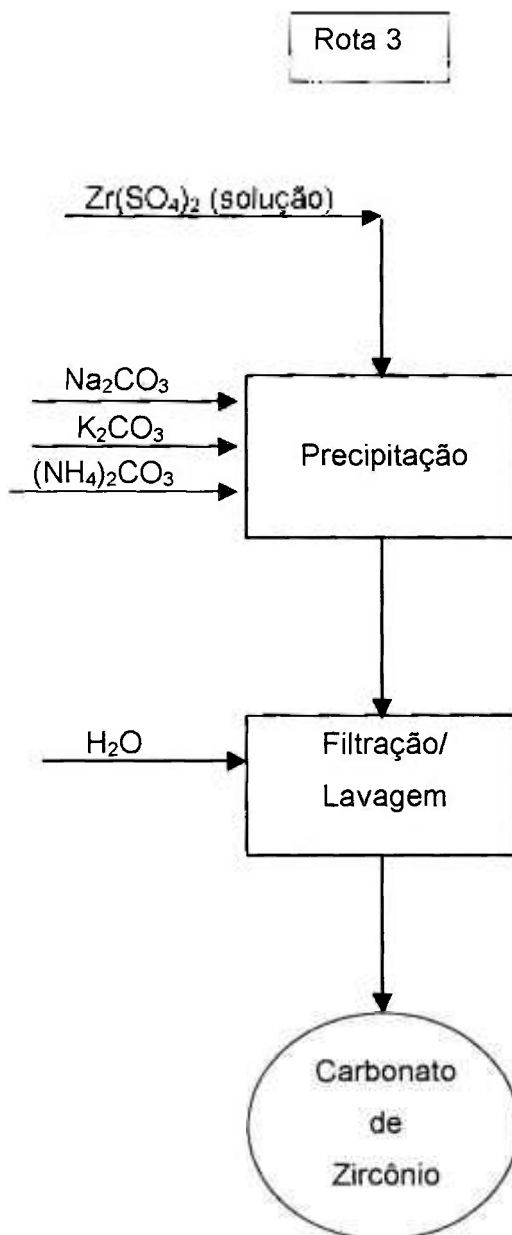


Figura 7 - Fluxograma de obtenção do carbonato de zircônio, a partir de uma solução de sulfato de zircônio, utilizando como meio precipitante carbonato de sódio de potássio e de amônio

3.3.4. Secagem e Calcinação das Amostras de Carbonato Básico de Zircônio (rota 1), e Carbonato de Zircônio (rotas 2 e 3)

O carbonato básico de zircônio e o carbonato de zircônio obtidos foram secados à temperatura de 100 °C por 2 horas e posteriormente calcinados, para caracterização das amostras de óxido de zircônio de acordo com a figura 8. Após o resfriamento, as amostras foram desagregadas em almofariz de ágata.

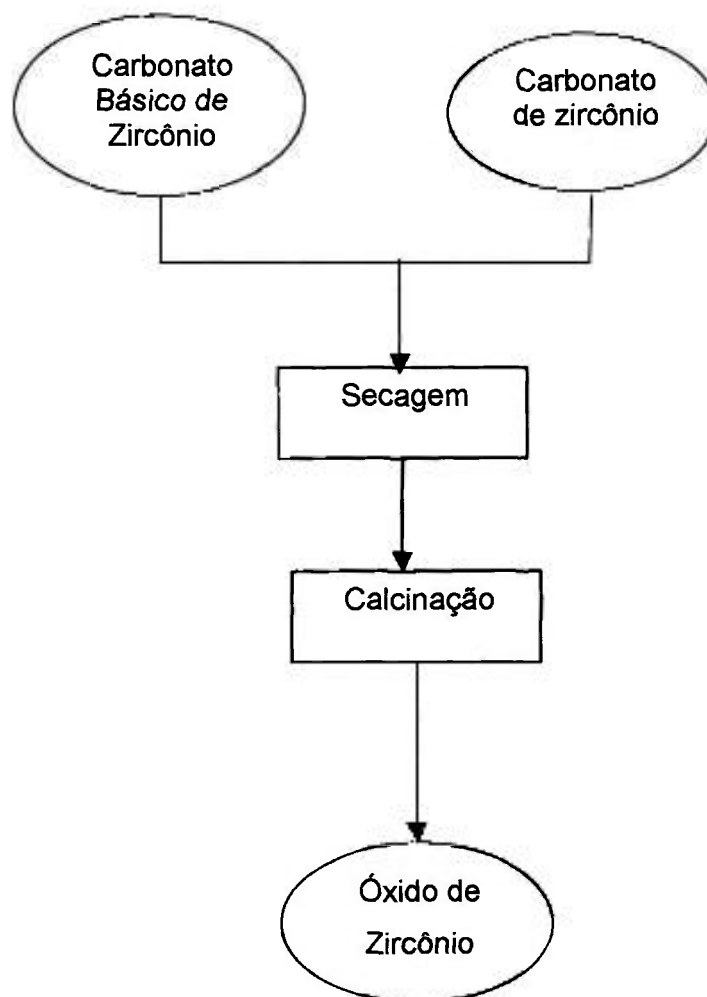


Figura 8 – Fluxograma de obtenção do óxido de zircônio via carbonato básico de zircônio (rota 1) e carbonato de zircônio (rotas 2 e 3)

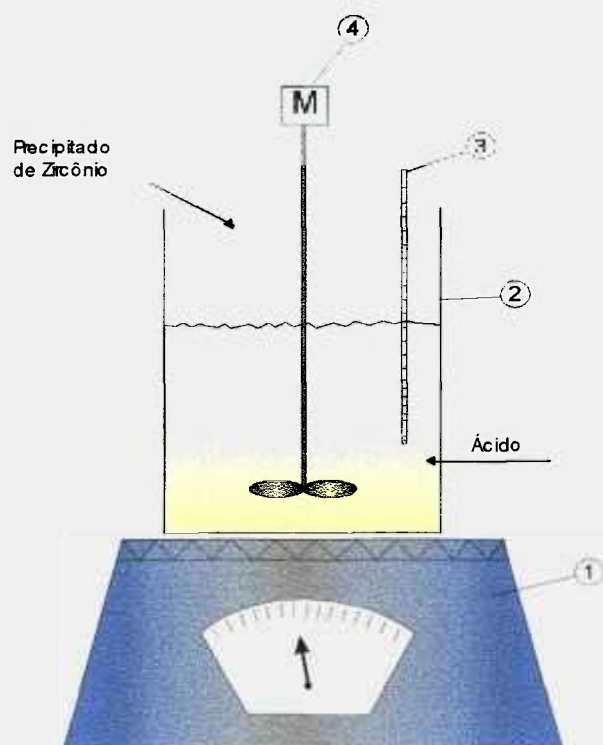
3.3.5. Dissolução Ácida dos Precipitados de Zircônio para Obtenção de Compostos Químicos de Zircônio

A figura 9 apresenta um esquema dos experimentos realizados na dissolução ácida dos precipitados de zircônio. Esses precipitados foram adicionados lentamente aos ácidos contidos no reator, sob agitação mecânica.

Os estudos de dissolução dos compostos de zircônio (sulfato básico de zircônio, carbonato básico de zircônio e hidróxido de zircônio), foram realizados utilizando-se os ácidos inorgânicos (clorídrico, sulfúrico e nítrico) e orgânico (acético). O fluxograma está apresentado na figura 10.

As massas dos precipitados de zircônio foram constantes e as variáveis de otimização investigadas foram: tempo de agitação, temperatura de dissolução e relação mássica [ácido/precipitado de zircônio].

Inicialmente os compostos de zircônio foram adicionados aos respectivos ácidos, mantendo-se constante o tempo de agitação, variando-se a temperatura de dissolução e a relação mássica [ácido/precipitado]. O próximo estudo foi manter constante a temperatura de dissolução e variar o tempo de agitação e a relação mássica [ácido/precipitado de zircônio]. Finalmente o próximo parâmetro foi avaliar a relação mássica [ácido/precipitado de zircônio] para cada precipitado de zircônio em estudo, mantendo-se constantes, o tempo de agitação e a temperatura de dissolução.



- 1 – Placa Aquecedora
- 2 – Reator Cilíndrico
- 3 - Termômetro
- 4 – Agitador Mecânico

Figura 9 – Esquema do arranjo experimental na dissolução do precipitado de zircônio para obtenção de compostos de zircônio

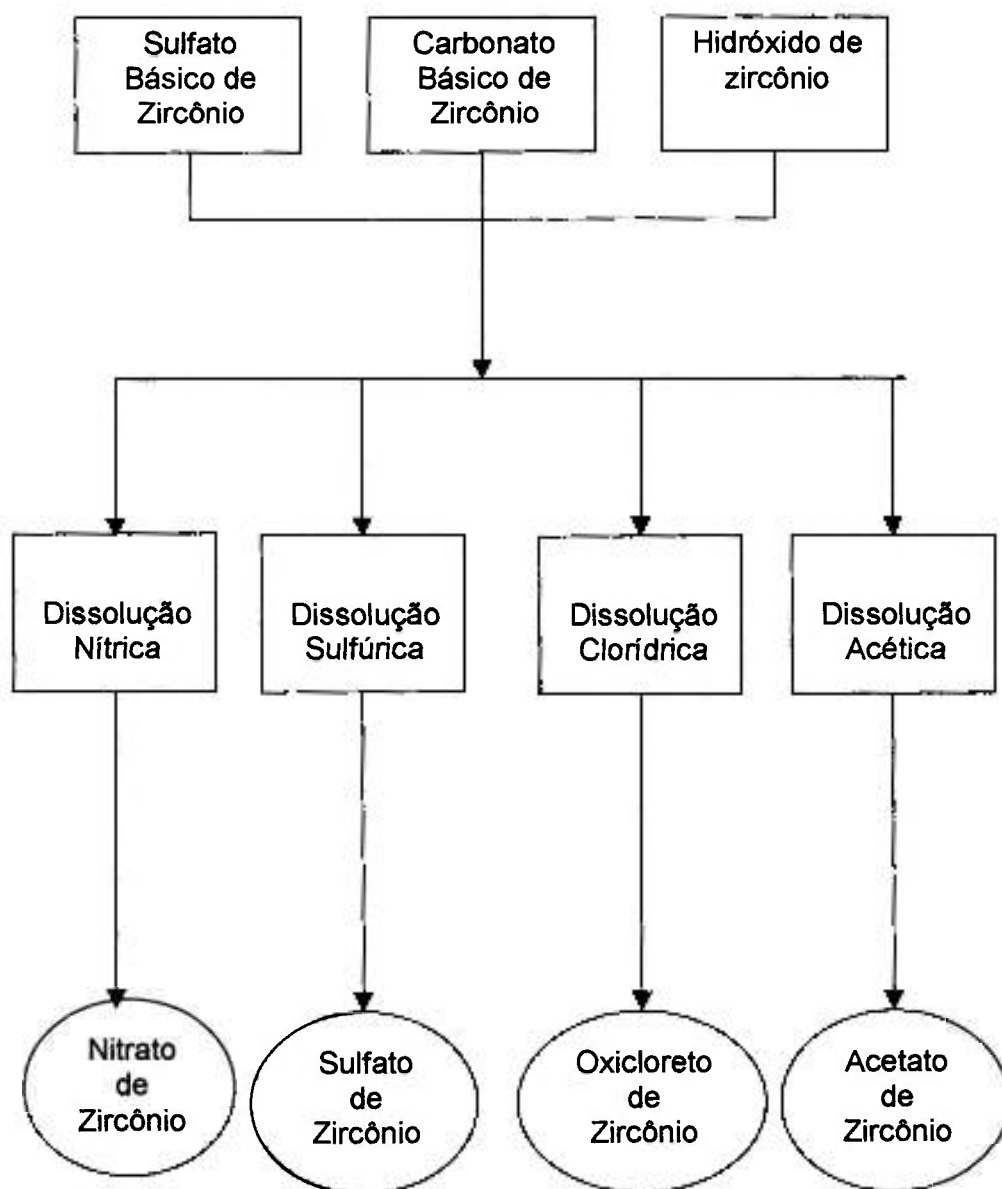


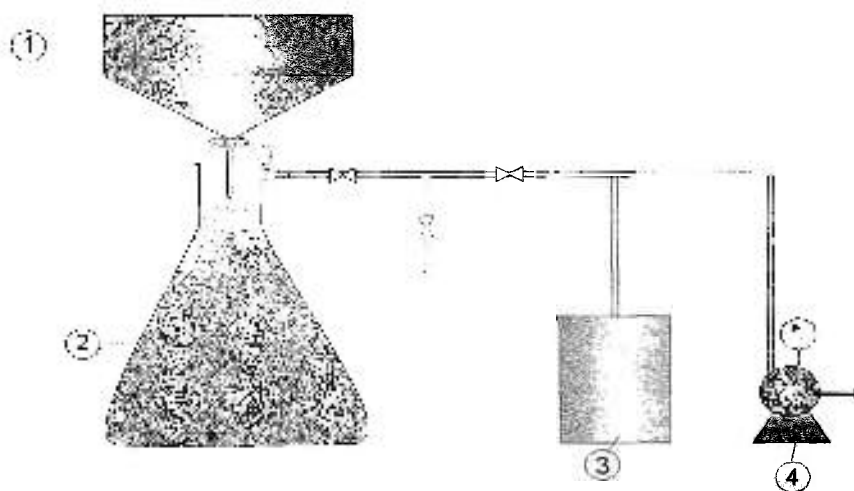
Figura 10 - Fluxograma de obtenção de compostos de zircônio a partir da dissolução dos precipitados de zircônio como: carbonato básico de zircônio, sulfato básico de zircônio e hidróxido de zircônio

3.3.6. Taxa de Filtração

Os precipitados de zircônio obtidos nas rotas 1, 2 e 3 foram filtrados utilizando-se os seguintes equipamentos de filtração: filtro de buchener, kitassato e bomba de vácuo, conforme esquema ilustrado na figura 11. O meio filtrante utilizado nos experimentos foi papel de filtro nº 41 (filtração rápida) da marca wathman.

Os ensaios para determinar a taxa de filtração foram realizados mantendo-se fixos, os seguintes parâmetros:

- Vácuo para pressão constante em torno de 400 mm Hg
- área do filtro
- Temperatura ambiente do precipitado
- Quantidade do precipitado igual para todas as filtrações



- 1 – Filtro em Porcelana
- 2 – Kitassato de Vidro
- 3 – Frasco lavador de gases

- 4 - Bomba de Vácuo
- 5 - Manovacuumetro

Figura 11 - Esquema do arranjo experimental para filtração do precipitado de carbonato básico de zircônio e do carbonato de zircônio

3.4. Técnicas de Caracterização Utilizadas

As caracterizações física e química constituem uma etapa fundamental para o estudo dos materiais. Neste ítem, são apresentados resumidamente os princípios fundamentais das técnicas e/ou procedimentos empregados neste trabalho, associados às observações referentes às amostras de zircônio.

A seguir são descritos os procedimentos de análises utilizados para cada ensaio de caracterização física e química.

3.4.1. Análise Química

A análise química foi utilizada para determinação dos teores de zircônio e impurezas nas amostras de zirconita, zircônia e compostos de zircônio. As técnicas utilizadas foram:

a) 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 (EWING, 1972).

Para a execução das análises, utilizou-se um espectrômetro de fluorescência de raios-X com dispersão de comprimento de onda Rigaku Denki, modelo RIX - 3000, com gerador Geigerflex.

b) Determinação dos elementos carbono e enxofre, por radiação de infravermelho

Os teores de enxofre e carbono foram determinados pelo analisador de gases marca Leco modelo CS - 400, o qual detecta a radiação de infravermelho desses elementos, na forma de CO_2 e SO_3 , após a queima da amostra em um forno de indução.

c) Análises Volumétrica e Gravimétrica

Os teores de carbono nas soluções obtidas da filtração das amostras de zircônio foram determinados pelo método de titulação volumétrica.

Os teores de zircônio, nas soluções obtidas a partir da dissolução do sulfato básico de zircônio, carbonato básico de zircônio e hidróxido de zircônio, utilizando diversos ácidos inorgânicos e orgânicos foram determinados pelo método gravimétrico.

d) Determinação de Acidez Livre

O comportamento químico dos íons de zircônio em soluções é influenciado, entre outros parâmetros, pela acidez resultante.

No caso de íons hidrolisáveis, como zircônio, a acidez medida em solução é designada por acidez livre, definida como a concentração de íons hidrogênio não envolvidos no processo de hidrólise presente (BOORMAN et. al., 1958).

3.4.2. Análise Térmica

Foram utilizadas as técnicas de análises termogravimétrica e termodiferencial para caracterização dos compostos obtidos no presente trabalho.

O equipamento utilizado foi o sistema modular de análise marca Netzsch STA 409 C, sendo que as curvas TG e ATD foram obtidas utilizando ar sintético a uma velocidade de aquecimento de 10 °C/min, na faixa de temperatura entre ambiente e 900 °C.

3.4.3. Espectrometria por Absorção de Infravermelho

A técnica de espectrometria por absorção de infravermelho consiste na identificação de grupos funcionais, para avaliação da formação dos diferentes compostos obtidos.

O produto a ser analisado na forma de um filme delgado é atravessado por um feixe de radiação de comprimento de onda da região do espectro correspondente ao infravermelho. A técnica baseia-se na capacidade de absorção da radiação, que varia de uma substância para outra em função da presença de diferentes grupamentos de átomos na molécula. Assim, não há duas substâncias que apresentem exatamente o mesmo espectro na região do infravermelho, o que torna a técnica muito seletiva na identificação qualitativa do produto.

As bandas de absorção na região do infravermelho de cada espécie foram obtidas da literatura específica sobre espectrometria de infravermelho (MILLER e WILKINS, 1952; KHARITONOV et. al, 1967).

Foi usado um espectrofotômetro marca BOMEN modelo MB – 102 para registrar os espectros de absorção na região do infravermelho, na faixa de 400 a 4000 cm^{-1} com resolução de 4 cm^{-1} . Os espectros foram obtidos a partir das amostras na forma de pastilhas transparentes, prensadas com KBr, contendo aproximadamente 3 % da amostra em estudo. Sabe-se que o KBr absorve na região do infravermelho abaixo de 400 cm^{-1} .

3.4.4. Difração de Raios X (DRX)

Utilizou-se a difração de raios X para identificar as fases cristalinas presentes nos pós de zircônia resultantes da calcinação do carbonato de zircônio.

Análises de difração de raios X foram feitas com radiação de $\text{Cu K}\alpha$, com velocidade de varredura de 1° / minuto, com o ângulo $2(\theta)$ variando de 10° a 90°.

A identificação das fases cristalinas a partir dos difratogramas foi realizada segundo o procedimento da Joint Committed on Powder Diffraction Standards, (KLUG e ALEXANDER, 1974).

No presente trabalho, o equipamento utilizado para esta análise foi o difratômetro da Rigaku-Denki, Modelo Geiger Flex, com tubo de cobre e filtro de níquel. O tubo de raios X foi operado sob tensão de 40 Kv e corrente de 40 mA.

3.4.5. Microscopia Eletrônica de Varredura (M.E.V)

Foi utilizada a técnica de microscopia eletrônica de varredura para avaliação do tamanho médio e da morfologia das partículas.

A dispersão dos pós foi feita em álcool, utilizando 0,05% de hexametáfosfato de sódio em ultrassom, a dispersão é pulverizada sobre o porta amostra e em seguida enviado para análise.

A técnica de microscopia eletrônica de varredura foi empregada para observação dos pós de zircônia provenientes da calcinação das amostras de sulfato básico de zircônio e carbonato de zircônio. O equipamento utilizado nesta análise foi o microscópio marca Philips modelo XL – 30.

3.4.6. Distribuição Granulométrica por Sedimentação

Determinou-se a distribuição do tamanho de aglomerados dos pós de zircônia, utilizando-se o analisador de tamanho de partículas modelo Sedigraph 5100 V203, o qual mede a concentração de partículas que estão suspensas em um líquido em função do tempo e da altura de sedimentação, por meio de um feixe colimado de raios X de baixa energia. Simultaneamente este equipamento calcula o diâmetro esférico equivalente, para cada concentração medida, pela aplicação da lei de Stokes. Obtém-se, desta forma, o registro gráfico da curva de diâmetro esférico equivalente em relação ao percentual acumulativo em peso de

todas as partículas menores que o tamanho indicado (KATS, 1976; ORR Jr., 1978).

Na preparação das suspensões utilizou-se uma mistura de defloculantes com água destilada, sendo que os valores de densidade e viscosidade deste líquido foram estabelecidos conforme a temperatura do momento do ensaio. Para efeito de cálculo a densidade da zircônia foi estabelecida em ($\sim 5,68 \text{ g/cm}^3$).

3.4.7. Área de Superfície Específica por Adsorção Gasosa (BET)

A área de superfície específica foi determinada pela técnica de adsorção gasosa (método B.E.T.) para os pós de zircônia obtidos neste trabalho. O equipamento utilizado foi da marca Quantachrome, modelo 1200. Esta técnica consiste na medida das alterações sofridas por uma mistura de nitrogênio e hélio, quando uma amostra é submetida a variações de pressão na temperatura do nitrogênio líquido. Para relacionar a adsorção física das moléculas de nitrogênio sobre o pó com a área específica do mesmo, são utilizadas as equações matemáticas elaboradas por BRUNAUER, EMMETT e TELLER (B.E.T.), (KATS, 1976; ORR Jr., 1978).

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Caracterização da Matéria Prima Zirconita

O minério zirconita utilizado neste trabalho, na forma de um silicato de zircônio ($ZrSiO_4$), foi caracterizado quimicamente e os resultados das análises químicas por fluorescência de raios X são apresentados na tabela 7.

Pode-se observar que o minério fornecido pela RIB possui um teor de ZrO_2 igual a 66,1%, HfO_2 igual a 1,63% e alto teor em SiO_2 , ou seja, igual a 30,3%. Outros elementos, como ferro, alumínio e titânio, somados apresentam um teor da ordem de 1,42%.

A obtenção de compostos químicos purificados de zircônio, seja na forma de compostos intermediários ou produtos finais, representa a etapa mais importante da tecnologia do zircônio, uma vez que, para todos as suas aplicações é fundamental o grau de pureza e outras características físicas e química desses compostos. Como consequência, é de grande importância a preparação de compostos purificados intermediários estáveis, permitindo o seu armazenamento sem degradação, e que, quando necessários, são facilmente dissolvidos formando soluções para obtenção de produtos finais. Nesse sentido, foram estudadas várias rotas para obtenção do carbonato de zircônio, a saber:

- Rota 1: Precipitação do carbonato básico de zircônio (CBZ), a partir do sulfato básico de zircônio (SBZ).
- Rota 2: Precipitação do carbonato de zircônio, a partir da solução de oxiclreto de zircônio.
- Rota 3: Precipitação do carbonato de zircônio, a partir da solução de sulfato de zircônio.

Tabela 7 - Resultado da análise química por fluorescência de raios X da zirconita

Zirconita	Teor (%)
ZrO ₂	66,1
HfO ₂	1,63
SiO ₂	30,3
Fe ₂ O ₃	0,099
Al ₂ O ₃	0,301
TiO ₂	1,02
Y ₂ O ₃	0,135
U ₃ O ₈	0,062
ThO ₂	0,104
CaO	0,079
Cr ₂ O ₃	0,009
MnO	0,009
NiO	0,009
CuO	0,009
SnO ₂	0,095
MnO	0,009

ROTA 1:

4.2. Precipitação do Carbonato Básico de Zircônio, a partir do Sulfato Básico de Zircônio.

4.2.1. Preparação do Sulfato Básico de Zircônio

A matéria prima utilizada neste trabalho foi a zirconita. O processo adotado para a abertura do minério zirconita foi à fusão alcalina, utilizando como fundente o hidróxido de sódio. A reação da zirconita com o hidróxido de sódio resulta na formação de vários compostos entre eles, o zirconato de sódio e silicato de sódio. O rendimento da reação, na etapa de fusão alcalina, foi da ordem de 98% em ZrO_2 contido na massa fundida.

Na rota 1 associou-se ao processo de abertura de minério duas etapas subseqüentes de purificação e condicionamento do meio, ou seja, a lixiviação aquosa e a dissolução clorídrica.

Entre os compostos formados na reação de fusão, o zirconato de sódio, juntamente com as impurezas como Fe, U, Th, Al, Ti, entre outras, são insolúveis em meio aquoso fortemente básico. Já o silicato de sódio é solúvel em água. Assim, a primeira operação de purificação consistiu na lixiviação aquosa do produto da reação de fusão, com eliminação de aproximadamente 20% de SiO_2 do total de 30% encontrado na zirconita, restando aproximadamente 10% do total, que é separado na próxima etapa.

Em seguida, promoveu-se a dissolução clorídrica do zirconato de sódio com o objetivo de remover a sílica restante. O produto da dissolução uma solução de oxiclreto de zircônio, apresentou uma concentração de $104,6 \text{ g.L}^{-1}$ de óxidos totais e uma acidez livre negativa de 0,6 M, para um rendimento da ordem de 90%, em termos de ZrO_2 recuperado.

Para separação das demais impurezas, partiu-se de uma solução de oxiclreto de zircônio, utilizando-se como meio precipitante uma solução de sulfato de amônio, obtendo-se assim o sulfato básico de zircônio nas mesmas condições estudadas e otimizadas por RICCI (1989), como sendo:

- pH da solução de oxiclreto de zircônio = 0,5
- relação molar sulfato/zircônio = 0,6
- temperatura de reação = 85 °C
- concentração da solução de oxiclreto de zircônio = 80 g.L⁻¹ ZrO₂

A título de comparação com o carbonato básico de zircônio, apresentado no próximo item (4.2.2), o sulfato básico de zircônio foi caracterizado usando as seguintes técnicas de análises: fluorescência de Raios X, espectrometria por absorção de infravermelho, análise térmica, radiação infravermelho para determinação dos elementos carbono e enxofre, microscopia eletrônica de varredura e distribuição de tamanho de partícula.

A tabela 8 apresenta os resultados da análise química por espectrometria de fluorescência de raios X do pó de zircônia, preparado a partir do sulfato básico de zircônio.

Verifica-se que, nestas condições, os teores de impurezas, principalmente silício, ferro, titânio e alumínio diminuíram significativamente, em relação aos resultados de análise apresentados na tabela 7, além disso, a amostra apresenta baixos teores de SO₃ e Cl, indicando um grau de pureza (ZrO₂ + HfO₂) da ordem de 99,65%, para um rendimento de precipitação de 96 % em ZrO₂.

Tabela 8 - Análise química por fluorescência de raios X do pó de zircônia a partir do sulfato básico de zircônio.

Zircônia	Teor (%)
ZrO ₂	97,5
HfO ₂	2,15
SO ₃	< 0,001
Cl	< 0,001
SiO ₂	0,055
Fe ₂ O ₃	0,03
Al ₂ O ₃	0,014
TiO ₂	0,001
Y ₂ O ₃	0,037
U ₃ O ₈	ND
ThO ₂	ND
CaO	0,029
Cr ₂ O ₃	0,014
MnO	0,073
NiO	0,023
CuO	0,005
SnO ₂	ND
MnO	0,073
K ₂ O	< 0,001
Na ₂ O	0,010

ND = não detectado

O resultado da análise térmica do sulfato básico de zircônio está mostrado na figura 12. Na faixa de temperatura de 40 °C a 400°C indica uma perda de massa devido à remoção de água absorvida e desidratação do grupo hidroxila, embora nem toda água seja liberada neste intervalo. Entre 400 e 600 °C, o restante de água é liberado gradualmente durante o aquecimento. A perda de massa observada no intervalo de temperatura entre 650 e 800 °C é devida à decomposição do sulfato, com liberação de SO_3 .

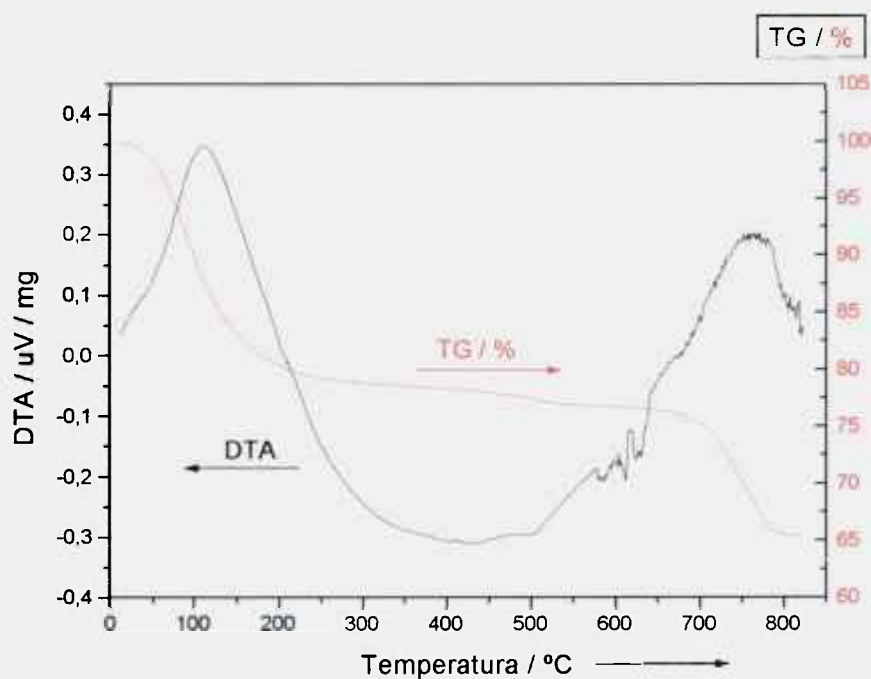


Figura 12 – Análise térmica do sulfato básico de zircônio precipitado em pH 0,5 ; relação molar sulfato/zircônio 0,6

A análise por espectrometria de absorção de infravermelho foi usada para determinar a formação do sulfato básico de zircônio. De acordo com a figura 13, os resultados dos espectros de infravermelho confirmam a ligação do grupo OH no pico de 3365 cm^{-1} , possivelmente resultante da hidrólise. O pico de 2353 cm^{-1} de baixa intensidade indica a presença do íon bissulfato. No pico de 1634 cm^{-1} indica a presença de água adsorvida na superfície do precipitado, por esta razão, formam ligações de hidrogênio e as moléculas de água estão no estado excitado. Neste espectro, o sulfato básico de zircônio hidratado existe na banda de absorção em 1118 cm^{-1} , o qual é devido as fortes vibrações do íon SO_4^{2-} . A banda de absorção no pico de 441 cm^{-1} indica a deformação do grupo sulfato.

Considerando-se os resultados apresentados, verifica-se a viabilidade da utilização do sulfato básico de zircônio, como material de partida para obtenção do carbonato básico de zircônio.

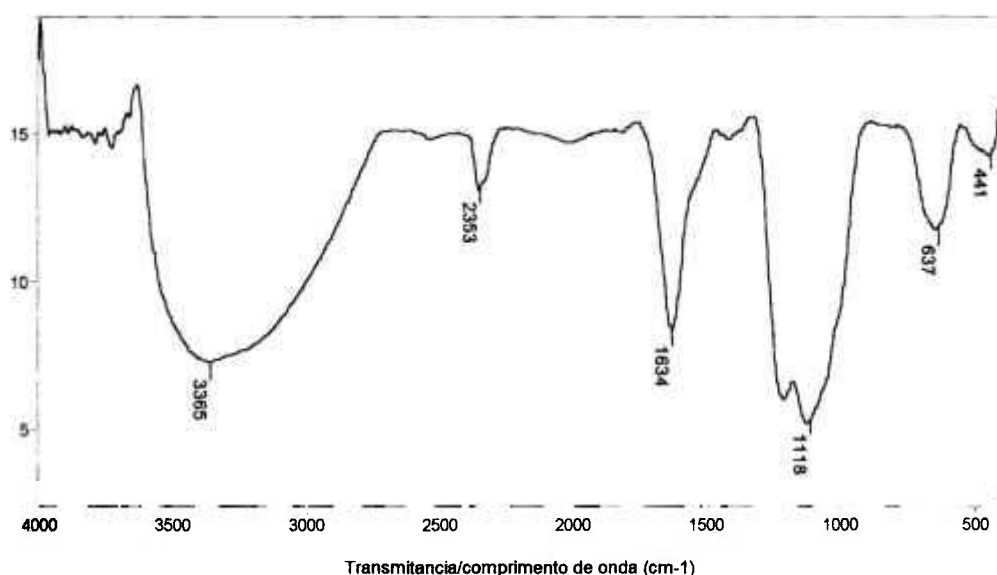


Figura 13 - Análise por espectrometria de absorção de infravermelho do sulfato básico de zircônio

4.2.2. Precipitação do Carbonato Básico de Zircônio

Os precipitados de sulfato básico de zircônio, foram adicionados as soluções de carbonato de sódio, de potássio e de amônio, respectivamente, para um tempo de agitação de 20 minutos a temperatura ambiente.

Os precipitados obtidos de carbonato básico de zircônio foram filtrados e lavados com água em funil tipo büchner, a vácuo. A etapa de filtração e lavagem é essencial e tem a finalidade de eliminar principalmente os íons Cl^- , SO_4^{2-} , Na^+ , K^+ e NH_4^+ , que são facilmente absorvidos nos precipitados.

No licor mãe nenhum zircônio foi detectado, utilizando-se o teste visual com a adição de hidróxido de amônio, e apenas uma pequena quantidade de íons carbonato na forma de bicarbonato foi detectada, sendo da ordem de $0,09 \text{ g.L}^{-1}$.

Numa primeira etapa do estudo do processo de precipitação do carbonato básico de zircônio, variou-se a relação molar carbonato/zircônio, de 0,5 a 2,0, verificando o rendimento da reação do sulfato básico de zircônio com solução de carbonato de sódio, de potássio e de amônio, e a taxa de filtração do produto obtido. A ausência dos íons sulfatos nos precipitados obtidos de carbonato básico de zircônio foi controlada na etapa de filtração e lavagem com água, realizando o teste de sulfato usando uma solução de cloreto de bário.

Os produtos obtidos foram caracterizados por análise química de fluorescência de raios X, por radiação de infravermelho para análise de carbono e enxofre, por análise térmica e por espectrometria de absorção de infravermelho.

A seguir são apresentados os resultados das diversas análises realizadas a partir do carbonato básico de zircônio.

4.3. Resultados das Análises do Carbonato Básico de Zircônio

4.3.1. Resultados das Análises, por Fluorescência de Raios X

Observa-se na tabela 9 os resultados de análise química dos pós de zircônia preparados a partir do carbonato básico de zircônio precipitado com carbonato de sódio, onde o grau de pureza ($ZrO_2 + HfO_2$) máximo atingido foi de 99,61% para a relação carbonato/zircônio igual a 0,9. Também foi observado nesta relação o menor nível de contaminação de Na_2O , em torno de 0,16%, bem abaixo do teor máximo permitido (0,8% Na_2O) para o carbonato básico de zircônio standard grade (WAH CHANG 1999 on line). Nas demais relações o teor de sódio aumenta até 10 vezes. Para o Fe_2O_3 foi encontrado um teor de 0,03%.

Quando o sulfato básico de zircônio reage com carbonato de sódio, para relações carbonato/zircônio inferior a 0,9 o grau de pureza da zircônia diminui, devido ao aumento das impurezas, principalmente sódio e ferro. Os precipitados formados para relação molar carbonato/zircônio superior a 0,9, também apresentam grau de pureza menores.

O aumento na relação do carbonato de sódio é acompanhado por um aumento no número de carbonato no precipitado, para relação molar carbonato/zircônio $> 0,9$. A taxa de filtração na lavagem do precipitado diminui com o aumento da relação carbonato/zircônio devido ao aumento na quantidade de água utilizada para lavagem das impurezas, em consequência, quanto maior a quantidade de água introduzida no precipitado, maior a formação de complexos de zircônio hidrolisados.

A obtenção do carbonato básico de zircônio, utilizando-se como meio precipitante o carbonato de potássio, apresenta características semelhantes ao carbonato de sódio, conforme resultados apresentados na tabela 10. Nota-se também que o grau de pureza ($ZrO_2 + HfO_2$) máximo atingido foi de 99,64% para a relação molar carbonato/zircônio igual a 0,9, apresentando uma contaminação de K_2O de 0,16%. Nas demais relações a contaminação de potássio aumentou

até 40 vezes para a relação carbonato/zircônio igual 2,0. Observa-se que este aumento do teor de impurezas no precipitado de carbonato básico de zircônio utilizando-se carbonato de potássio é devido, o precipitado apresentar uma taxa de filtração menor em relação ao carbonato de sódio. O aumento na quantidade de água usada na lavagem para eliminar as impurezas no precipitado causa hidrólise e há formação de complexo de zircônio, dificultando a filtração.

Quando o carbonato de amônio é usado como meio precipitante, a quantidade de CO_2 que se decompõe é maior, devido à presença de uma mistura de bicarbonato e carbonato, e a alcalinidade do íon amônio é menor em relação aos íons sódio e potássio.

Observa-se na tabela 11 que o grau de pureza da zircônia ($\text{ZrO}_2 + \text{HfO}_2$) obtida via carbonato de amônio é ligeiramente superior (99,9%) em relação aos meios precipitantes carbonato de sódio e de potássio utilizando-se a relação carbonato/zircônio igual a 0,9. Este fato ocorre porque quando o precipitado de carbonato básico de zircônio obtido, utilizando como meio precipitante carbonato de amônio, é submetido a um aquecimento, libera íons amônio. Já os íons Na^+ e K^+ permanecem no precipitado na forma de cloretos de sódio e de potássio. Neste caso, os íons presentes como sódio e potássio podem interferir no grau de pureza da zircônia se não forem removidos completamente na etapa de lavagem.

Pelos resultados apresentados nas tabelas 9, 10 e 11 observa-se que as impurezas contidas no carbonato básico de zircônio principalmente o ferro e a sílica correspondem praticamente às mesmas contidas no sulfato básico de zircônio, apresentadas na tabela 8, ou seja, o processo de obtenção de carbonato via sulfato básico de zircônio é fortemente dependente da qualidade deste último.

Tabela 9 - Resultados das análises químicas por fluorescência de raios X dos pós de zircônia preparados a partir do carbonato básico de zircônio precipitado com carbonato de sódio em diferentes relações carbonato/zircônio

Composto	Teor (%)							
	Relação molar carbonato/zircônio							
	0,5	0,6	0,8	0,9	1,0	1,2	1,5	2,0
ZrO ₂	95,9	96,3	96,3	97,6	96,3	96,7	96,7	96,8
HfO ₂	2,10	2,10	2,11	2,01	2,09	2,11	2,11	2,09
K ₂ O	0,001	0,001	0,005	0,01	0,003	0,006	0,004	0,009
Na ₂ O	1,9	1,46	1,34	0,16	1,38	1,02	1,02	0,85
SiO ₂	0,064	0,065	0,077	0,063	0,069	0,053	0,067	0,050
Fe ₂ O ₃	0,032	0,031	0,036	0,030	0,032	0,034	0,036	0,035
CaO	0,013	0,013	0,018	0,037	0,020	0,027	0,027	0,046
Cl	0,007	0,007	0,008	0,008	0,016	0,012	0,005	0,010
NiO	0,017	0,016	0,018	0,015	0,017	0,020	0,019	0,016
Al ₂ O ₃	0,011	0,012	0,010	0,012	0,013	0,002	0,001	0,007
TiO ₂	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Cr ₂ O ₃	0,024	0,023	0,018	0,013	0,015	0,014	0,011	0,023
CuO	0,006	0,007	0,005	0,006	0,004	0,006	0,003	0,003
MnO	0,013	0,013	0,001	0,007	0,001	0,001	0,012	0,020
P ₂ O ₅	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,008	0,001

ND = não detectado

Tabela 10 - Resultados das análises químicas por fluorescência de raios X dos pós de zircônia preparados a partir do carbonato básico de zircônio precipitado com carbonato de potássio em diferentes relações carbonato/zircônio

Composto	Teor (%)							
	Relação molar carbonato/zircônio							
	0,5	0,6	0,8	0,9	1,0	1,2	1,5	2,0
ZrO ₂	97,4	97,5	97,5	97,5	93,7	88,9	93,5	91,0
HfO ₂	2,13	2,13	2,13	2,14	2,08	2,02	2,08	2,06
K ₂ O	0,22	0,20	0,17	0,16	3,86	8,84	4,22	6,70
Na ₂ O	0,001	0,007	0,001	0,004	0,084	0,001	0,008	0,019
SiO ₂	0,14	0,088	0,067	0,080	0,060	0,060	0,050	0,070
Fe ₂ O ₃	0,034	0,035	0,034	0,030	0,04	0,032	0,04	0,034
CaO	0,007	0,013	0,011	0,012	0,020	0,011	0,017	0,020
Cl	0,001	0,009	0,018	0,016	0,020	0,001	0,027	0,017
NiO	0,019	0,015	0,014	0,017	0,015	0,016	0,015	0,016
Al ₂ O ₃	0,020	0,013	0,015	0,008	0,001	0,003	0,001	0,001
TiO ₂	ND	ND	ND	ND	0,001	0,086	0,001	0,001
Cr ₂ O ₃	0,019	0,016	0,014	0,019	0,001	0,001	0,001	0,022
CuO	0,003	0,004	0,004	0,006	ND	ND	ND	ND
MnO	0,009	0,001	0,001	0,018	ND	ND	ND	ND
P ₂ O ₅	0,001	0,006	0,001	0,008	ND	ND	ND	ND

ND = não detectado

Tabela 11 – Resultados das análises químicas por fluorescência de raios X dos pós de zircônia preparados a partir do carbonato básico de zircônio precipitado com carbonato de amônio em diferentes relações carbonato/zircônio

Composto	Teor (%)							
	Relação molar carbonato/zircônio							
	0,5	0,6	0,8	0,9	1,0	1,2	1,5	2,0
ZrO ₂	97,6	97,5	97,6	97,7	97,7	97,7	97,7	97,7
HfO ₂	2,15	2,24	2,20	2,20	2,19	2,18	2,19	2,18
K ₂ O	0,008	0,09	0,08	0,07	0,001	0,001	0,001	0,001
Na ₂ O	0,025	0,003	0,003	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001
SiO ₂	0,068	0,05	0,06	0,05	0,05	0,05	0,07	0,04
Fe ₂ O ₃	0,039	0,03	0,03	0,03	0,03	0,033	0,032	0,03
Cl	0,017	0,02	0,017	0,001	0,001	0,02	0,02	0,014
CaO	0,004	0,001	0,004	0,001	0,001	0,005	0,004	0,001
NiO	0,016	0,02	0,016	0,015	0,017	0,012	0,013	0,001
Al ₂ O ₃	0,005	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001
TiO ₂	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001
Cr ₂ O ₃	0,011	0,015	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001
CuO	0,003	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
MnO	0,023	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
P ₂ O ₅	0,001	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND

ND = não detectado

4.3.2. Resultados das Análises dos Elementos Carbono e Enxofre por Radiação de Infravermelho

O comportamento do rendimento da reação em função da relação molar carbonato/zircônio também foi investigado pela técnica de análise de radiação de infravermelho dos elementos carbono e enxofre, nas amostras de carbonato básico de zircônio. Os resultados da tabela 12 mostram que, um aumento na relação de carbonato/zircônio é acompanhado por um aumento no teor de carbono no precipitado até relação molar carbonato/zircônio igual a 0,9. Acima desta relação, o teor de carbono no precipitado tende a diminuir para todos os meios precipitantes utilizados. Isto indica que a reação do carbonato com o zircônio nesta relação foi maior, em comparação com as demais relações. Observa-se também que os teores de enxofre, indicando os teores residuais do sulfato no produto, diminuem com o aumento da relação carbonato/zircônio, além disso, esses teores de enxofre não detectado, confirmam que os íons sulfatos foram transferidos completamente para as soluções.

Tabela 12 - Resultados das análises químicas por radiação de infravermelho do carbono e enxofre, obtidos a partir das amostras, de carbonato básico de zircônio utilizando como meio precipitante carbonato de sódio, de potássio e de amônio.

carbonato/ zircônio	Carbonatos					
	sódio		potássio		amônio	
	C %	S %	C %	S %	C %	S %
0,5	1,106	0,0006	0,700	0,0001	1,19	0,005
0,6	1,255	0,068	0,747	ND	1,242	ND
0,8	1,508	0,0691	0,701	ND	1,250	ND
0,9	1,577	0,0624	0,754	ND	1,256	ND
1,0	1,057	0,0003	0,738	ND	0,876	ND
1,2	1,121	0,0008	0,744	ND	0,849	ND
1,5	1,267	0,0005	0,730	ND	0,880	ND
2,0	1,217	0,0003	0,731	0,0004	0,775	ND

ND = não detectado

4.3.3. Resultados das Análises Térmicas

Todas as amostras obtidas de carbonato básico de zircônio foram submetidas à análise térmica, já que este método indica as transformações sofridas pelo material em análise durante o aquecimento. Para efeito de comparação apresentaram-se apenas os resultados das análises das amostras de carbonato básico de zircônio, nas relações molares carbonato/zircônio igual a 0,5, 0,9 e 2,0, utilizando os diferentes meios precipitantes.

As medidas foram feitas numa termobalança, na faixa de temperatura de 25 °C a 900 °C e uma taxa de aquecimento de 10° / minuto, em atmosfera de ar sintético.

Os resultados dos ensaios das análises térmicas apresentados na figura 14 (a, b , c) são fundamentalmente similares. As perdas de massa, observadas nas curvas termogravimétricas durante o aquecimento na faixa temperatura entre 25 a 200 °C é devido à desidratação dos hidroxicarbonatos. Além das perdas de massa, observadas nesta faixa de temperatura, ainda existe no intervalo de 200 a 450 °C, alguma água derivada dos grupos OH⁻, sendo que na temperatura de 300 °C existe uma decomposição do carbonato com formação do dióxido de carbono. Já na faixa de temperatura entre 450 a 570 °C existe uma perda de massa resultante da decomposição do carbonato básico de zircônio para óxido de zircônio. Comparando com o resultado da análise térmica da figura 12, observa-se que o carbonato básico de zircônio é termicamente menos estável que o sulfato básico de zircônio, com o primeiro decompondo-se para óxido de zircônio a partir da temperatura de 500 °C. Existe uma transição de fase do óxido de zircônio amorfo para uma modificação cristalina, a qual pode ser confirmada pela análise de difração de raios X. Finalmente, uma pequena perda de massa é observada no intervalo de temperatura de 775 °C a 825 °C , 730 °C a 820 °C e 740 °C a 850 °C para as relações carbonato/zircônio igual a 0,5 , 0,9 e 2,0, respectivamente, devido à eliminação de carbono e enxofre. A perda total de massa, nas condições estabelecidas para se chegar ao óxido de zircônio é de 60%, 62% e 75%, respectivamente, para as relações carbonato/zircônio igual a 0,5, 0,9 e 2,0.

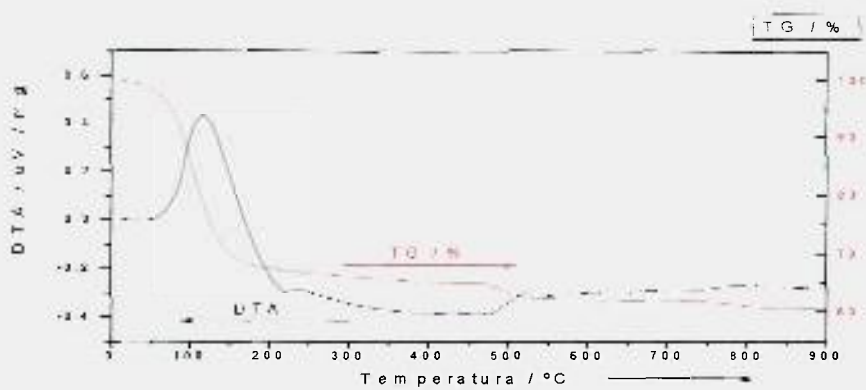
Resultados semelhantes foram observados nas análises térmicas utilizando como meio precipitante o carbonato de potássio, conforme indicado na figura 15 (a,b,c). Observa-se também que, no intervalo de temperatura de 25 °C a 200 °C os termogramas são similares aos apresentados na figura 14, correspondendo a perda de água. No intervalo de temperatura de 200 °C a 475 °C também existe perda de massa devido à liberação de água. A pequena perda de massa na faixa de temperatura entre 500 a 550 °C é devido à decomposição do carbonato básico de zircônio para óxido de zircônio. As perdas totais de massa para o carbonato básico de zircônio nas relações molares 0,5; 0,9 e 2,0 são 75%, 76% e 72%, respectivamente.

A diferença do meio precipitante carbonato de potássio em relação ao carbonato de sódio é que não se observa uma perda de massa no intervalo de temperatura de 730 °C a 850 °C, atribuída à fusão do carbonato de sódio.

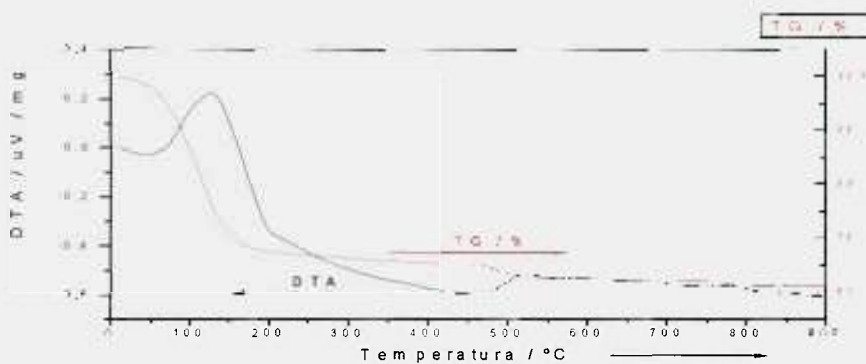
Os resultados obtidos nas análises térmicas para o carbonato básico de zircônio, utilizando como meio precipitante o carbonato de amônio são diferentes dos resultados apresentados pelos meios precipitantes carbonato de sódio e potássio.

De acordo com a figura 16 (a, b, c) as curvas termogravimétricas na região de 25 a 200 °C, são similares as apresentadas nas figuras 14 e 15, mas a partir desta temperatura os resultados são diferentes. Observa-se que, para relação molar carbonato/zircônio igual a 0,5, apresentado na figura 16 (a), existe uma perda de massa relativamente maior em relação aos outros meios precipitante na faixa de temperatura de 300 °C a 350 °C. No intervalo de temperatura de 350 °C a 570 °C é observado um pequeno declínio na curva indicando a perda final de água de constituição. Na região de 570 °C a 610 °C existe uma perda de massa resultante da decomposição do carbonato básico de zircônio para óxido de zircônio, apresentando uma perda total de massa de 80%. Para relação molar carbonato/zircônio igual a 0,9, apresentado na figura 16 (b), existe uma perda de massa relativamente pequena na temperatura de 300 °C. No intervalo de temperatura de 400 °C a 625 °C existe uma perda de massa da decomposição do

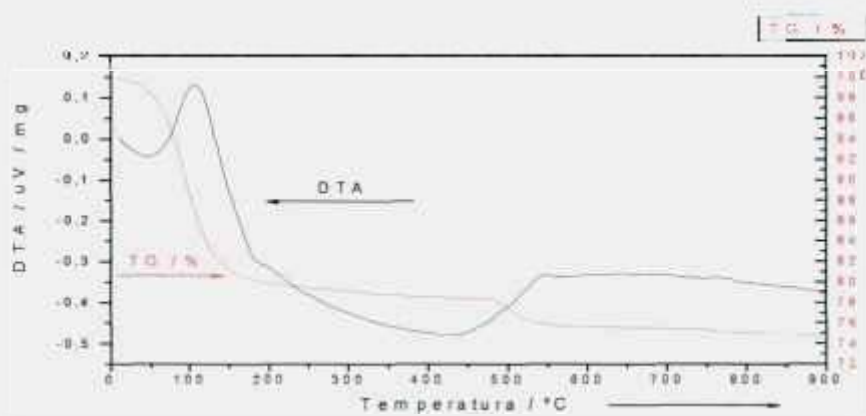
carbonato básico de zircônio para óxido de zircônio, apresentando uma perda total de massa 67%. Finalmente para relação molar carbonato/zircônio igual a 2,0, apresentado na figura 16 (c), existe uma pequena perda de massa na região de 300 °C. No intervalo de temperatura de 400 °C a 600 °C também existe uma pequena perda de massa da decomposição do carbonato de zircônio para óxido de zircônio, correspondendo a uma perda total de massa de 64%. Uma diferença significativa observada na figura 16 é que para o carbonato básico de zircônio obtido a partir de uma solução de carbonato de amônio na faixa da temperatura entre 600 °C a 900 °C a curva termogravimétrica permanece praticamente constante.



a) relação carbonato / zircônio = 0,5



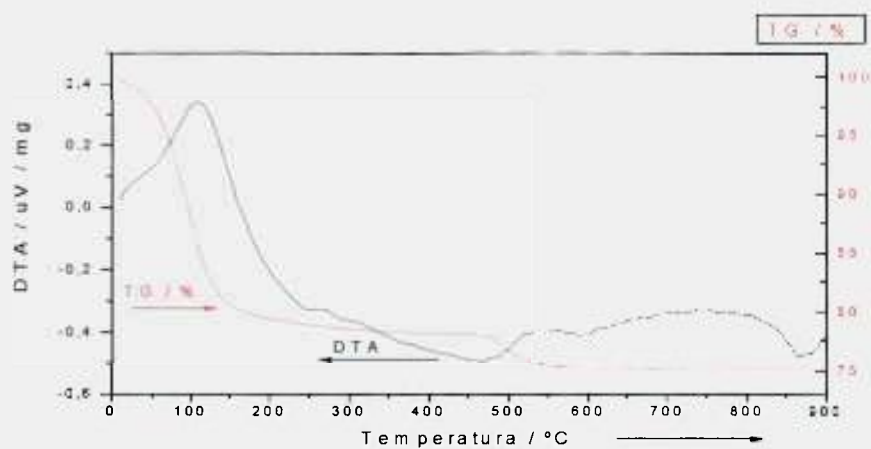
b) relação carbonato / zircônio = 0,9



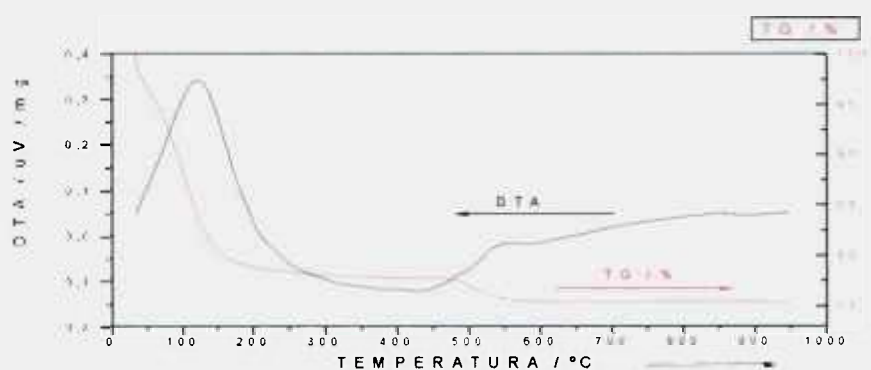
c) relação carbonato / zircônio = 2,0

Figura 14 – Análise térmica do carbonato básico de zircônio, utilizando como meio precipitante carbonato de sódio, nas relações carbonato/zircônio:

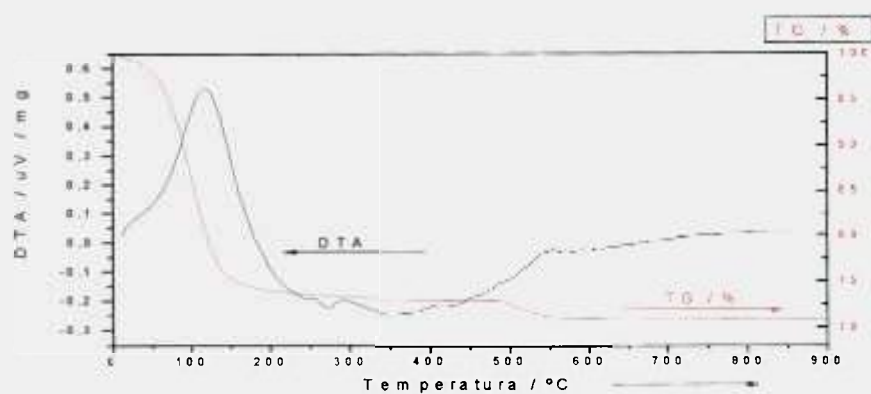
a) 0,5 ; b) 0,9 ; c) 2,0



a) relação carbonato/zircônio = 0,5



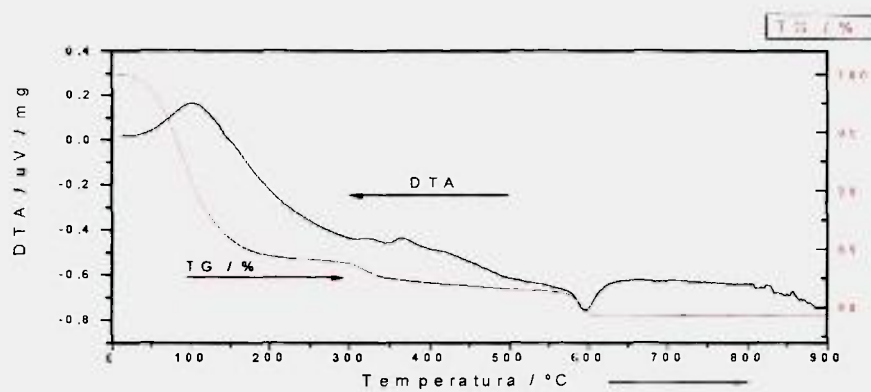
b) relação carbonato/zircônio = 0,9



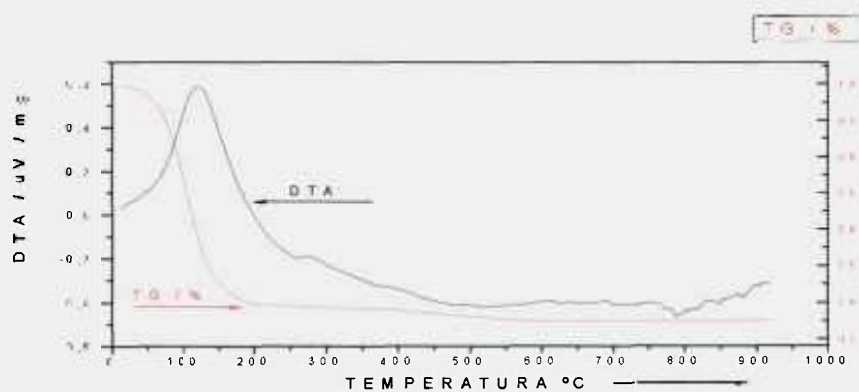
c) relação carbonato/zircônio = 2,0

Figura 15 – Análise térmica do carbonato básico de zircônio, utilizando como meio precipitante carbonato de potássio, nas relações carbonato/zircônio:

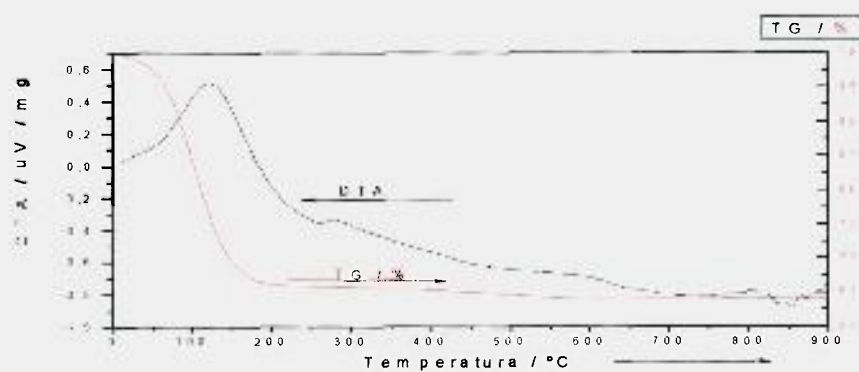
a) 0,5 ; b) 0,9 ; c) 2,0



a) relação carbonato/zircônio = 0,5



b) relação carbonato/zircônio = 0,9



c) relação carbonato/zircônio = 2,0

Figura 16 – Análise térmica do carbonato básico de zircônio, utilizando como meio precipitante carbonato de amônio, nas relações carbonato/zircônio:

a) 0,5 ; b) 0,9 ; c) 2,0

4.3.4. Resultados das Análises por Espectrometria de Absorção de Infravermelho

As amostras de carbonato básico de zircônio, obtidas em meio precipitante carbonato de sódio, de potássio e de amônio, na relação molar carbonato/zircônio igual a 0,9, foram analisadas, utilizando a técnica de análise de absorção na região do infravermelho.

A obtenção dos espectros teve como objetivo principal identificar a presença do ânion CO_3^{2-} . Os resultados obtidos, para as diferentes amostras de carbonato básico de zircônio foram semelhantes entre si e estão descritos a seguir.

Os resultados das análises do carbonato básico de zircônio obtido, em meios precipitantes carbonato de sódio de potássio e de amônio são similares quando submetidos à análise de espectrometria de absorção de infravermelho. Observa-se na figura 17 que, para o meio precipitante carbonato de sódio, o grupo dos íons carbonatos estão presentes nas bandas 1603, 1329, 1051, 849, 653 cm^{-1} , indicando a ligação do grupo carbonato com o zircônio, e no pico em 477 cm^{-1} possivelmente indica a ligação do zircônio com o oxigênio. Uma banda de absorção larga e intensa no pico de 3406 cm^{-1} indica a presença de grupo hidroxila, já o pico de 2358 cm^{-1} é provavelmente devido à presença do bicarbonato de sódio. De acordo com a figura 18, o carbonato básico de zircônio, obtido em meio precipitante carbonato de potássio, apresenta as bandas de absorção na região de 1572, 1335, 1045, 849, 648 cm^{-1} , indicando a ligação do grupo carbonato com o zircônio. O espectro no pico de 3396 cm^{-1} indica a presença do grupo hidroxila.

Os espectros do carbonato básico de zircônio, utilizando como meio precipitante carbonato de amônio está apresentado na figura 19. Os grupos dos íons carbonatos estão presentes nas bandas 1583, 1331, 1045, 844, 658 cm^{-1} , indicando a ligação do grupo carbonato com o zircônio. Observa-se que na região de 3349 cm^{-1} a banda de absorção é mais larga, e mais intensa em relação as bandas de absorção apresentadas nas figuras 17 e 18, isto confirma os

resultados de análise térmica para o carbonato básico de zircônio obtido a partir da solução de carbonato de amônio, indicando que a perda de massa foi maior em relação aos carbonatos de sódio e de potássio.

Comparando os resultados obtidos na análise de absorção de infravermelho para a amostra de sulfato básico de zircônio (figura 13) e para as amostras de carbonato básico de zircônio nas figuras (17, 18 e 19) observa-se que, para todos os meios precipitantes utilizados, houve a formação do carbonato básico de zircônio, não indicando a presença do íon sulfato no pico de 1118 cm^{-1} .

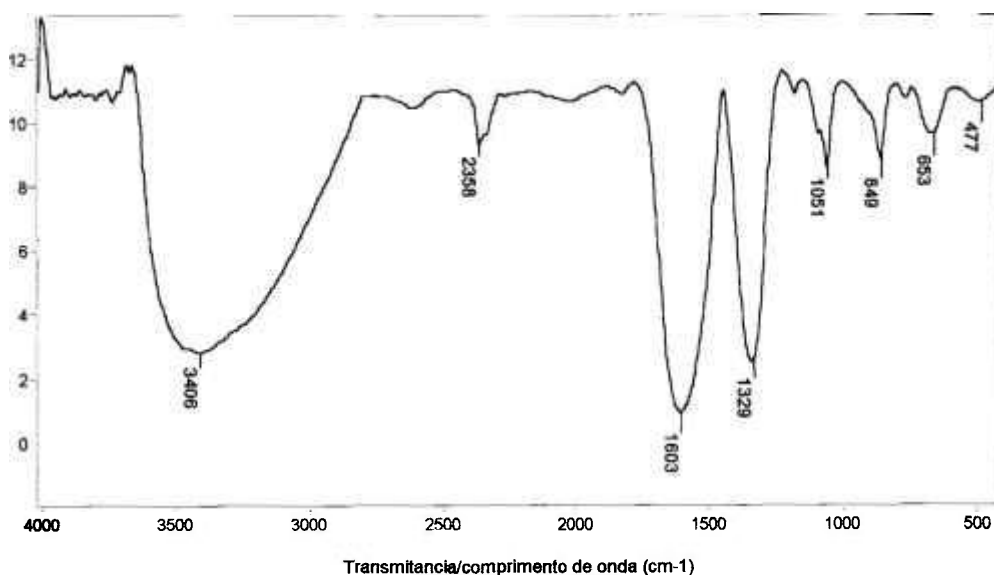


Figura 17 - Análise de espectrometria de absorção de infravermelho do carbonato básico de zircônio, na relação molar carbonato/zircônio 0,9, utilizando como meio precipitante carbonato de sódio

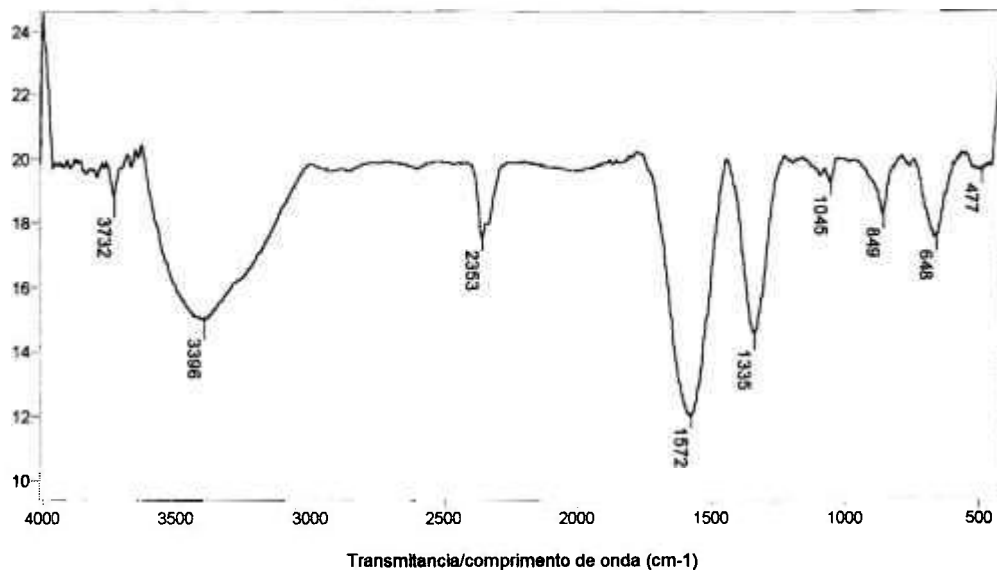


Figura 18 - Análise de espectrometria de absorção de infravermelho do carbonato básico de zircônio, na relação molar carbonato/zircônio 0,9, utilizando como meio precipitante carbonato de potássio

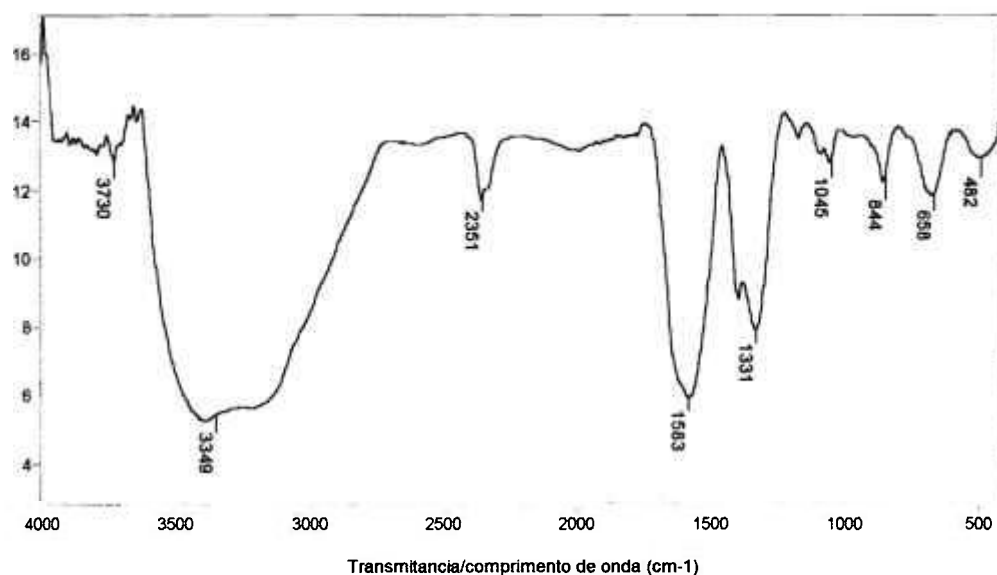


Figura 19 - Análise de espectrometria de absorção de infravermelho do carbonato básico de zircônio, na relação molar carbonato/zircônio 0,9, utilizando como meio precipitante carbonato de amônio

4.4. Resultados dos Experimentos para Determinação da Taxa de Filtração do Carbonato Básico de Zircônio

A tabela 13 apresenta os resultados das taxas de filtração do carbonato básico de zircônio precipitado nas relações molares carbonato/zircônio igual a 0,5, 0,9, 1,5 e 2,0, utilizando como meio precipitante carbonato de amônio, de sódio e de potássio. Para todos os produtos obtidos, observou-se que, para não haver uma diminuição na taxa de filtração é recomendado que a espessura do precipitado no filtro não ultrapasse 2 cm.

Verifica-se que as taxas de filtração dos precipitados de carbonato básico de zircônio decrescem com o aumento da relação carbonato/zircônio. Quando esta relação molar é menor que 0,9, os precipitados formam estruturas indefinidas e torna-se mais difícil separar as impurezas por filtração, após lavagem com água. Acima desta relação, os precipitados obtidos tornam-se difíceis de serem separados do licor mãe, devido a uma maior quantidade de água usada na etapa de lavagem e, em consequência, o complexo do tipo carbonato-zircônio-sulfato é hidrolisado. Cada precipitante utilizado apresenta sua própria característica. O precipitado obtido com carbonato de potássio apresentou uma taxa de filtração bem menor em relação ao carbonato de sódio que, por sua vez, apresentou taxa de filtração menor em relação ao carbonato de amônio.

Tabela 13 – Taxas de filtração do carbonato básico de zircônio, utilizando como meio precipitante carbonato de amônio, de sódio e de potássio, nas seguintes relações molares: carbonato/zircônio = 0,5; 0,9; 1,5 e 2,0.

carbonato/zircônio	Taxa de Filtração (mL/seg.m ²)		
	Carbonato de amônio	Carbonato de sódio	Carbonato de potássio
0,5	45,98	41,83	34,03
0,9	38,34	35,35	29,71
1,5	32,86	30,71	26,22
2,0	28,71	27,05	23,57

4.5. Avaliação dos Resultados de Análises do Carbonato Básico de Zircônio

Uma avaliação desta primeira série de resultados experimentais mostrou que a precipitação do carbonato básico de zircônio na relação molar carbonato/zircônio igual a 0,9, utilizando como meio precipitante carbonato de amônio, resulta em um produto com elevada pureza química (99,9% em peso) e apresentando boa filtrabilidade (38,34 mL/seg.m²). Contudo, tem uma grande desvantagem de elevar os custos de processamento, além disso, é mais difícil de ser encontrado no mercado interno em relação ao carbonato de sódio. Já o carbonato de potássio apresentou uma taxa de filtração muito baixa em relação aos demais meios precipitantes.

Em vista destes resultados, os meios precipitantes utilizados nos estudos de secagem e calcinação do carbonato básico de zircônio foram o carbonato de sódio e de amônio na relação molar carbonato/zircônio igual a 0,9.

4.6. Resultados de Análises dos Estudos de Secagem e Calcinação do Carbonato Básico de Zircônio

Numa segunda etapa de estudo relativo à rota 1 foram avaliadas as condições de obtenção de óxido de zircônio (zircônia) a partir do carbonato básico de zircônio na relação molar carbonato/zircônio igual a 0,9, utilizando como meio precipitante carbonato de sódio e amônio.

O carbonato básico de zircônio se decompõe, por aquecimento em óxido de zircônio. O tamanho das partículas de zircônia a ser processada tem influência determinante na microestrutura e nas propriedades do produto final.

Os resultados das análises térmicas, os quais estão apresentados no item 4.3.3, mostraram que a maior perda de água (aproximadamente 60%) ocorreu até 200 °C, embora tenha-se notado uma pequena perda de massa acima desta temperatura, provavelmente devido à liberação da água.

Para confirmar os resultados das análises térmicas, desenvolveu-se um estudo de secagem e calcinação do carbonato básico de zircônio. Para isso foram realizadas análises de radiação de infravermelho, espectrometria de absorção de infravermelho e difração de raios X nas amostras de carbonato básico de zircônio nas temperaturas de 100, 300, 450, 600, 900 °C, para um tempo de aquecimento de 2 horas.

Para analisar e determinar o tamanho e a forma das partículas da zircônia foram utilizadas as técnicas de análises de distribuição de tamanhos de partículas, análise por microscopia eletrônica de varredura e área de superfície específica.

Neste trabalho, adotou-se um tempo de aquecimento de 2 horas para as amostras de zircônio, com base nos estudos da literatura (RICCI, 1989).

4.6.1. Resultado de Análise por Radiação de Infravermelho do Enxofre

A tabela 14 apresenta os teores de enxofre obtidos a partir das amostras de sulfato básico de zircônio (SBZ) e carbonato básico de zircônio (CBZ) nas temperaturas de aquecimento de 100, 300, 450, 600 e 900 °C, para um tempo de 2 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 pode-se observar que o segundo apresenta condições mais favoráveis para obtenção da zircônia e compostos de zircônio por apresentar baixos teores de enxofre, em consequência, maior grau de pureza.

Tabela 14 - Resultados das análises químicas por radiação de infravermelho, do enxofre, obtido a partir das amostras de sulfato básico de zircônio e carbonato básico de zircônio, em função da temperatura de aquecimento.

Temperatura (°C)	SBZ (%S)	CBZ (%S)
100	4,575	0,0728
300	5,496	0,0731
450	4,639	0,0705
600	0,485	0,070
900	0,311	0,0345

SBZ – Sulfato Básico de Zircônio

CBZ – Carbonato Básico de Zircônio

4.6.2. Resultados das Análises por Espectrometria de Absorção de Infravermelho

A seguir são apresentados os resultados das análises por espectrometria de absorção de infravermelho das amostras de carbonato básico de zircônio aquecidas nas temperaturas de 100 °C, 300 °C, 450 °C, 600 °C e 900 °C, utilizando como meio precipitante carbonato de sódio.

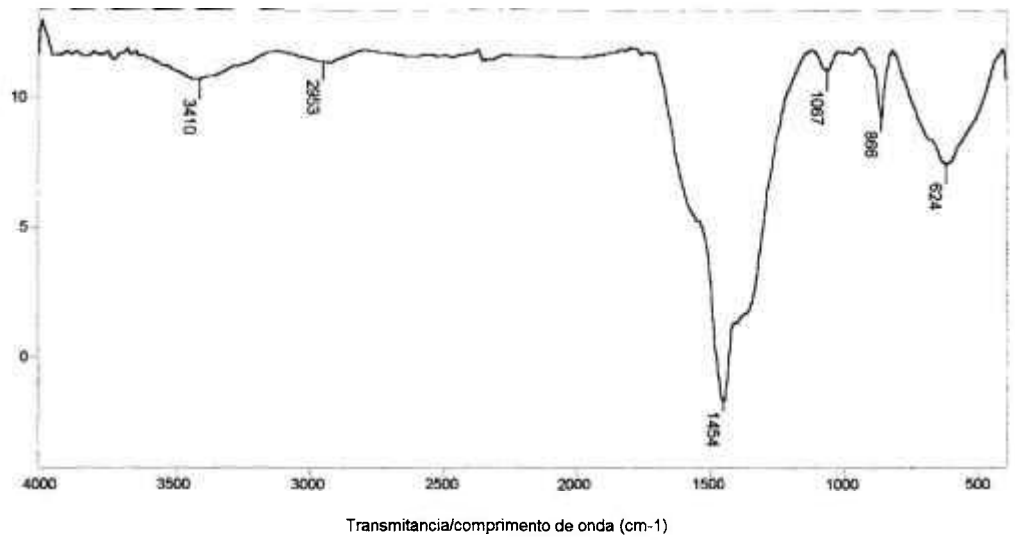
Na análise do espectro de absorção de infravermelho para o carbonato básico de zircônio, utilizando como meio precipitante carbonato de sódio aquecido a 100 °C, apresentado no item 4.3.4 (figura 17), observou-se na região de 1603, 1329, 1051, 849 cm^{-1} a formação do carbonato ligado com o zircônio. O espectro de alta intensidade na região de 3405 cm^{-1} indica a presença do grupo hidroxila, e, no pico de 2324 cm^{-1} , a presença do bicarbonato. Quando aquecido acima desta temperatura as bandas de absorção da ligação do grupo carbonato com o zircônio desaparecem, conforme resultados de análises apresentados nas figuras 20 e 21.

A linha do espectro de absorção da amostra aquecida a 300 °C, figura 20 (a), mostra uma banda na região de 3410 cm^{-1} , indicando uma desidratação incompleta do grupo hidroxila, tornando-se a intensidade muito inferior à observada na amostra aquecida a 100°C. Esta redução de intensidade era de se esperar, já que o aquecimento a 300 °C retira quase que totalmente a água contida no material, conforme resultado de análise térmica, apresentado na figura 14 b. O pico na região de 1454 e 866 cm^{-1} pertence ao carbonato de sódio.

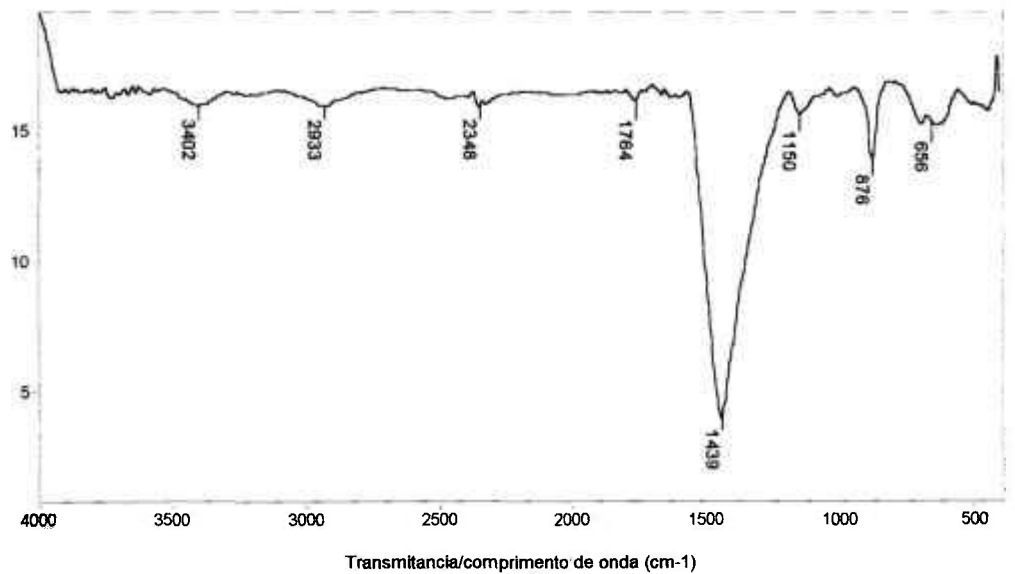
O espectro de absorção de infravermelho do carbonato aquecido a 450 °C por 2 horas figura 20 (b), mostra as bandas de 1439 e 876 cm^{-1} a qual pertence ao carbonato de sódio. A pequena intensidade na região de 700 cm^{-1} , indica o início da formação do óxido de zircônio. A pequena intensidade de absorção na região de 3402 cm^{-1} indica uma desidratação incompleta do composto para esta temperatura. Isto é confirmado pela perda de massa na curva termogravimétrica apresentada na figura 14 (b).

Para o aquecimento a 600 °C por 2 horas, figura 21 (a), a banda de absorção na região de 3464 cm^{-1} praticamente não existe, em consequência, a banda de absorção a 773 cm^{-1} indica uma maior formação de óxido de zircônio.

O espectro de absorção de infravermelho do carbonato aquecido a 900 °C (figura 21 - b) mostra a ausência de absorção na região de 3400 cm^{-1} , indicando que a desidratação foi completa. Com isso, a banda de absorção na região de 762 cm^{-1} é mais intensa em relação à temperatura de aquecimento de 600 °C, mostrando que a formação do óxido de zircônio foi completa.



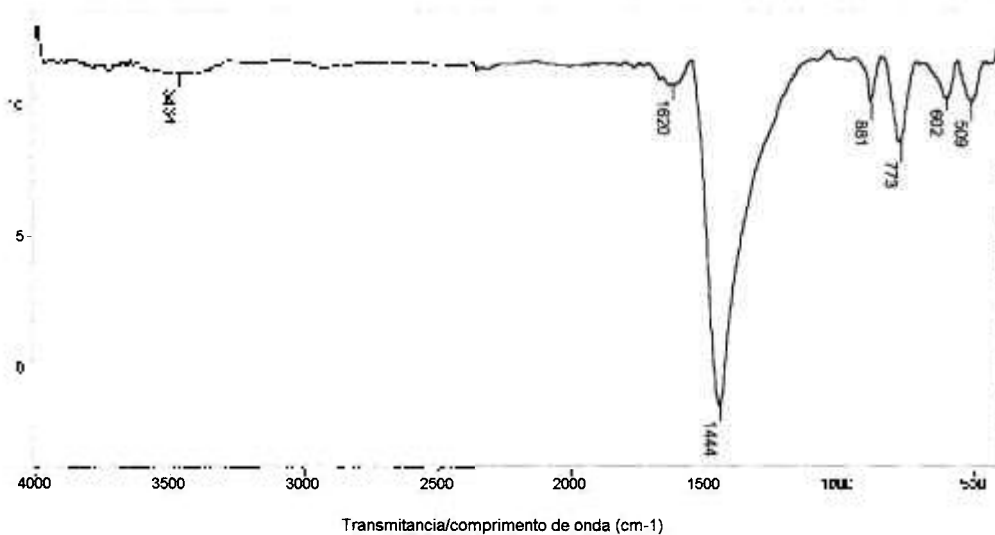
a) Aquecimento a 300°C



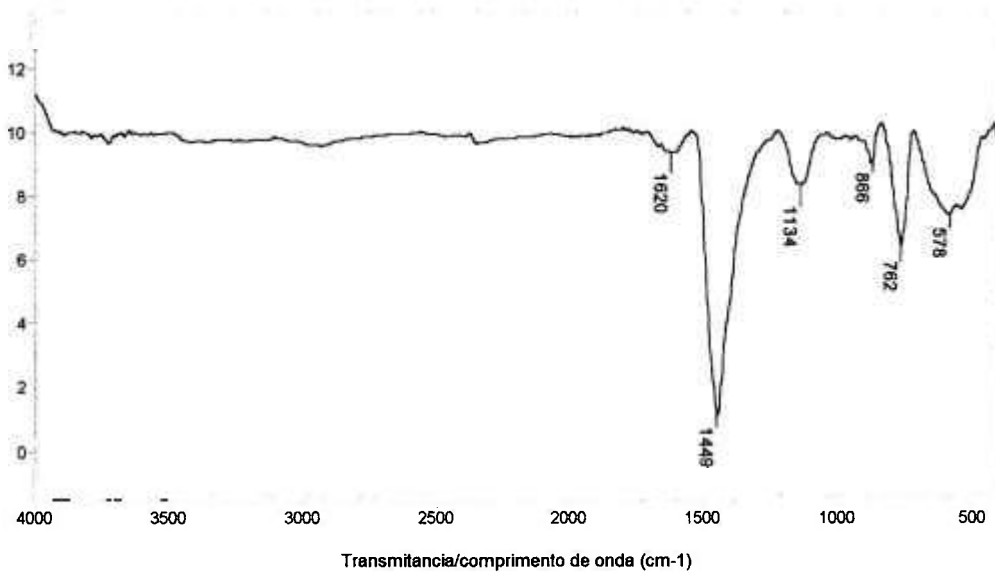
b) Aquecimento a 450°C

Figura 20 - Análise de espectrometria de absorção de infravermelho do carbonato básico de zircônio, utilizando como meio precipitante carbonato de sódio na relação carbonato/zircônio 0,9; nas temperaturas de aquecimento de:

a) 300 °C; b) 450 °C



a) Aquecimento a 600°C



b) Aquecimento a 900°C

Figura 21 - Análise de espectrometria de absorção de infravermelho do carbonato básico de zircônio, utilizando como meio precipitante carbonato de sódio na relação molar carbonato/zircônio 0,9, nas temperaturas de aquecimento de: a) 600 °C; b) 900 °C

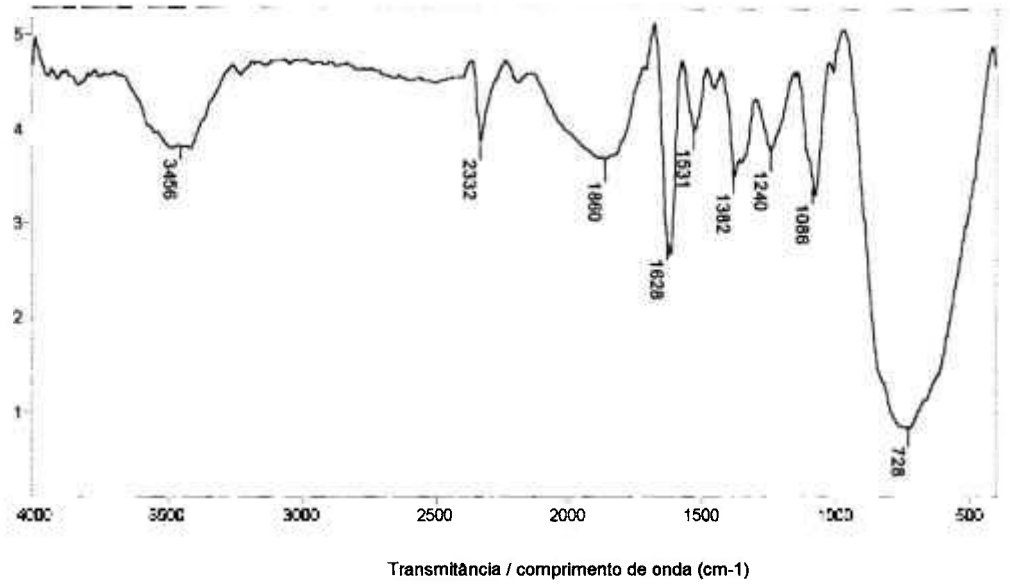
Na análise de absorção de infravermelho para o carbonato básico de zircônio, utilizando como meio precipitante carbonato de amônio apresentado na figura 19, observa-se na região de 1583, 1351, 1045, 844 cm^{-1} a formação do carbonato ligado com o zircônio. O espectro de alta intensidade na região de 3349 cm^{-1} indica a presença do grupo hidroxila. Para a amostra de carbonato básico de zircônio aquecido acima desta temperatura as bandas de absorção de ligação do grupo carbonato com o zircônio também desaparecem, conforme pode-se observar nas figuras 22 e 23.

No espectro de absorção do carbonato aquecido a 300 °C (figura 22 - a), mostra uma forte banda de absorção no pico de 728 cm^{-1} , indicando a formação do bicarbonato, já as bandas de absorção que indicavam a ligação do carbonato com o zircônio e a banda de absorção da hidroxila, diminuíram de intensidade, comparadas com as bandas de absorção do carbonato básico de zircônio aquecido a 100 °C.

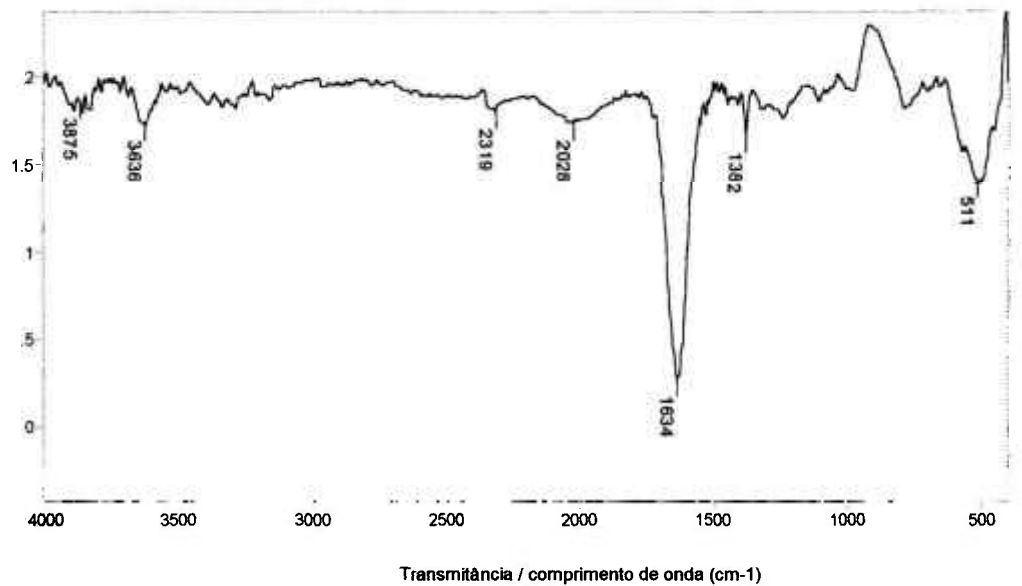
Para a amostra de carbonato aquecida a 450 °C (figura 22 - b) a pequena banda de absorção na região de 3636 cm^{-1} indica uma desidratação incompleta do composto para esta temperatura. Isto pode ser confirmado pela análise termogravimétrica apresentada na figura 16b.

Na figura 23 (a), para a amostra aquecida a 600 °C, observa-se no pico de 743 cm^{-1} , o início da formação do óxido de zircônio, e na região de 3242 a 3869 cm^{-1} indica uma baixa intensidade devido a diminuição da água de cristalização.

O espectro de absorção de infravermelho do carbonato básico de zircônio aquecido a 900 °C (figura 23 - b), na região de 3200 a 3800 cm^{-1} , indica que a desidratação foi completa, com formação de óxido de zircônio, na região de 743 cm^{-1} .

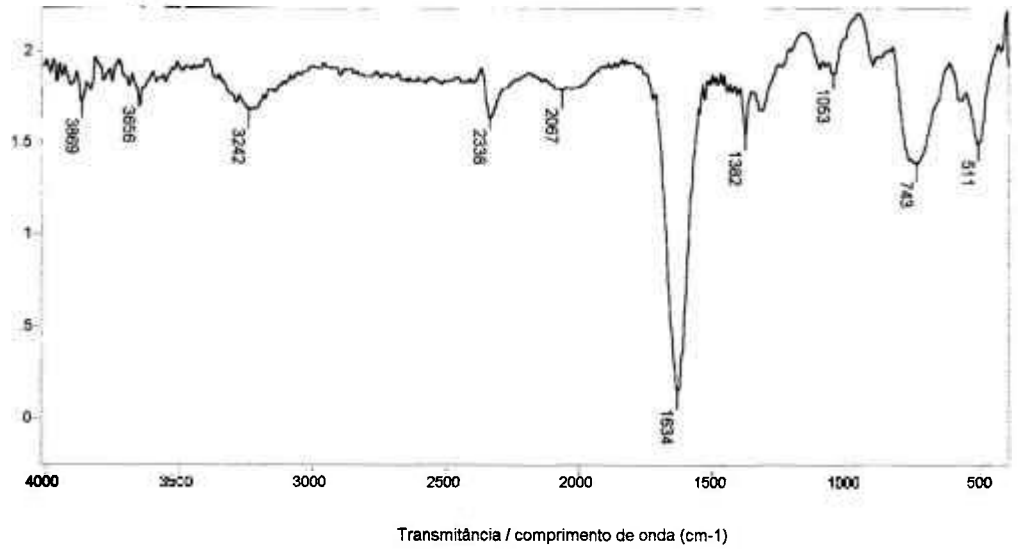


a) Aquecimento a 300 °C

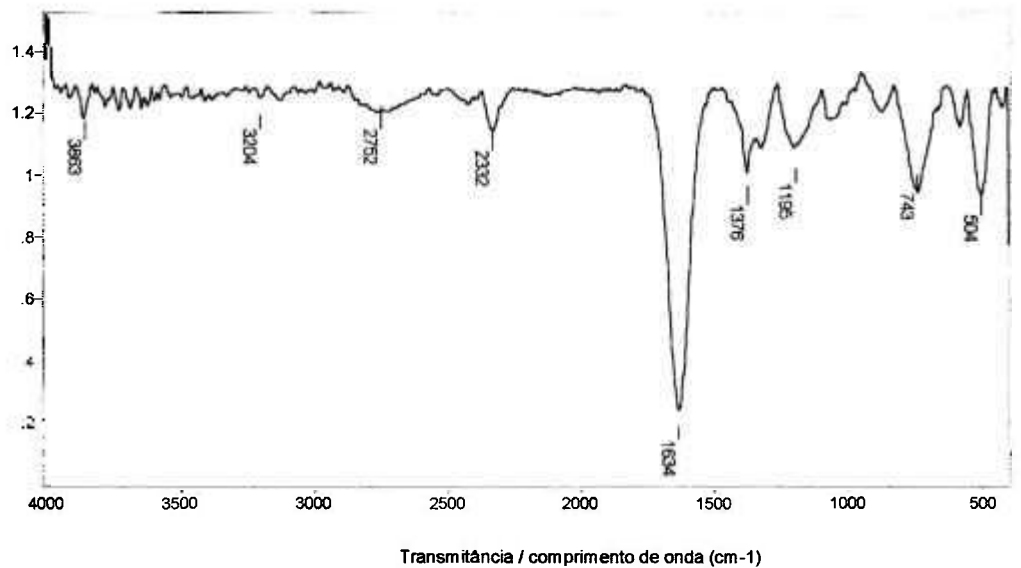


b) Aquecimento a 450 °C

Figura 22 - Análise de espectrometria de absorção de infravermelho do carbonato básico de zircônio, utilizando como meio precipitante carbonato de amônio na relação molar carbonato/zircônio 0,9; nas temperaturas de aquecimento de: a) 300 °C; b) 450 °C



a) Aquecimento a 600 °C



b) Aquecimento a 900 °C

Figura 23 – Análise de espectrometria de absorção de infravermelho do carbonato básico de zircônio, utilizando como meio precipitante carbonato de amônio na relação molar carbonato/zircônio 0,9; nas temperaturas de aquecimento de; a) 600 °C; b) 900 °C

4.6.3. Resultados das Análises por Difração de Raios X

As amostras de carbonato básico de zircônio, utilizando como meio precipitante carbonato de sódio, foram submetidas às temperaturas de aquecimento de: 100, 300, 450, 600, e 900 °C para um tempo de 2 horas, e em seguida foram analisadas por difração de raios X.

Para a temperatura de aquecimento a 100 °C por 2 horas o difratograma da amostra não apresentou nenhum pico, o que indica que nesta temperatura o carbonato básico de zircônio é amorfo.

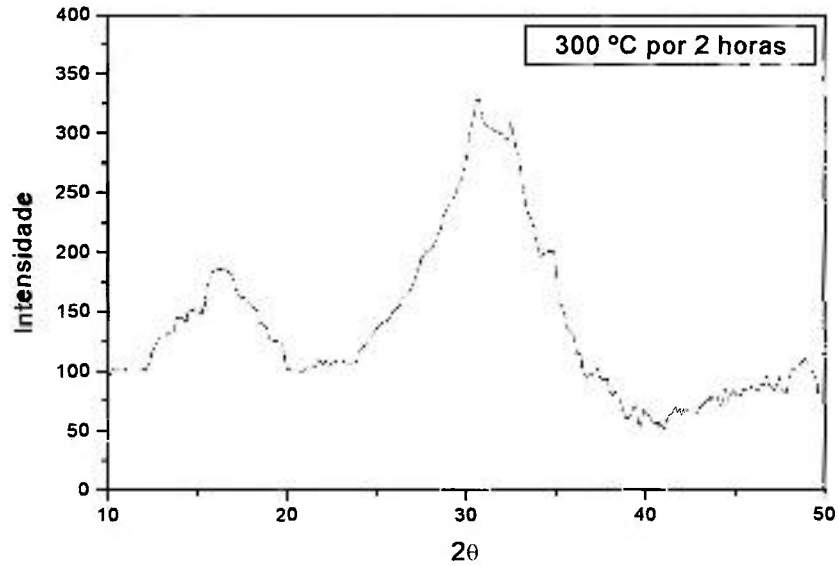
A seguir, a amostra foi submetida à análise de difração por raios X, após aquecimento a 300 °C. Observa-se na figura 24 (a) que a amostra também se apresenta amorfa, porém indicando o início do processo de cristalização.

No caso da amostra aquecida a 450 °C por 2 horas (figura 24 – b), observa-se o aparecimento de um pico de média intensidade a $2(\theta)$ igual a 30° ($d = 2,9 \text{ \AA}$), e outros picos de baixa intensidade, indicando que o material está em processo de cristalização, provavelmente formando a fase da zircônia tetragonal metaestável.

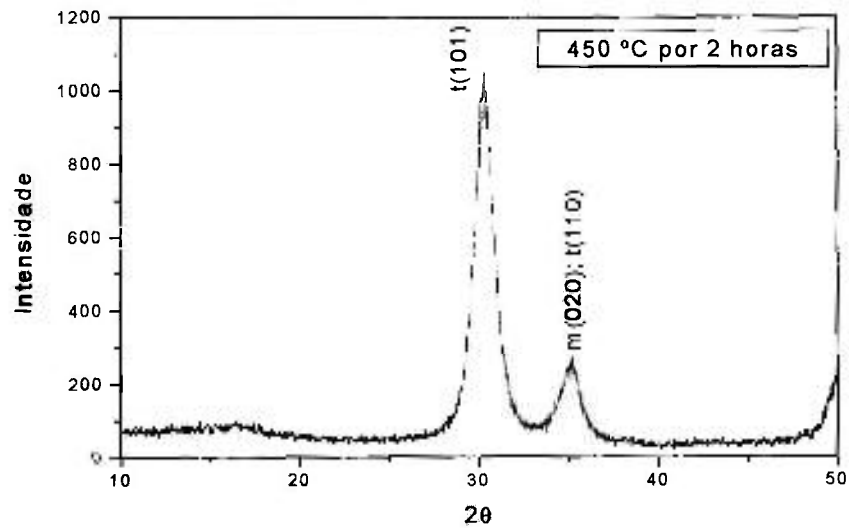
Em seguida foram obtidos os difratogramas da amostra aquecida a 600 °C durante 2 horas (figura 25 – a). Os resultados correspondem a um material cristalino identificado como sendo a forma tetragonal metaestável do óxido de zircônio.

Finalmente, foi submetida à difração de raios X a amostra calcinada à temperatura de 900 °C durante 2 horas (figura 25 - b). O difratograma obtido corresponde à estrutura monoclinica do óxido de zircônio.

Portanto, baseado nestes resultados, pode-se estabelecer que, dentre as condições estudadas, a calcinação a 900 °C por 2 horas é a mais adequada à obtenção de zircônia monoclinica.



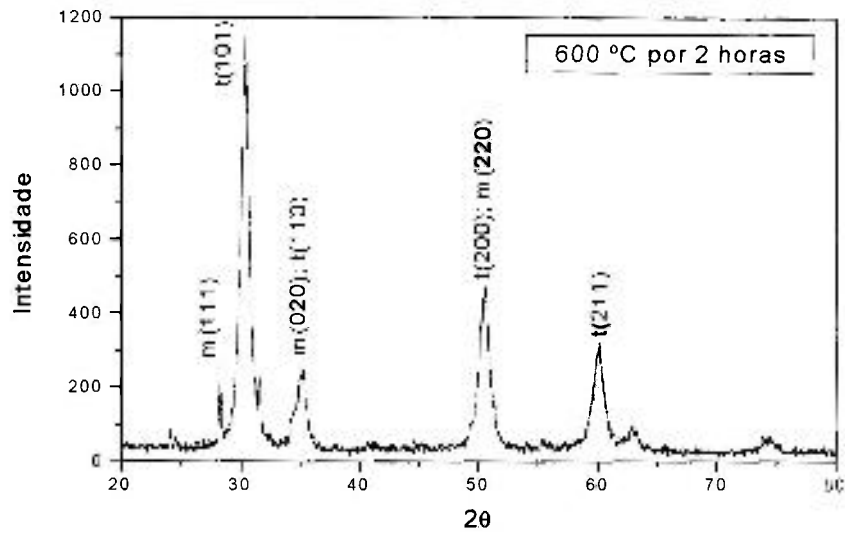
a) Temperatura de 300 °C por 2 horas



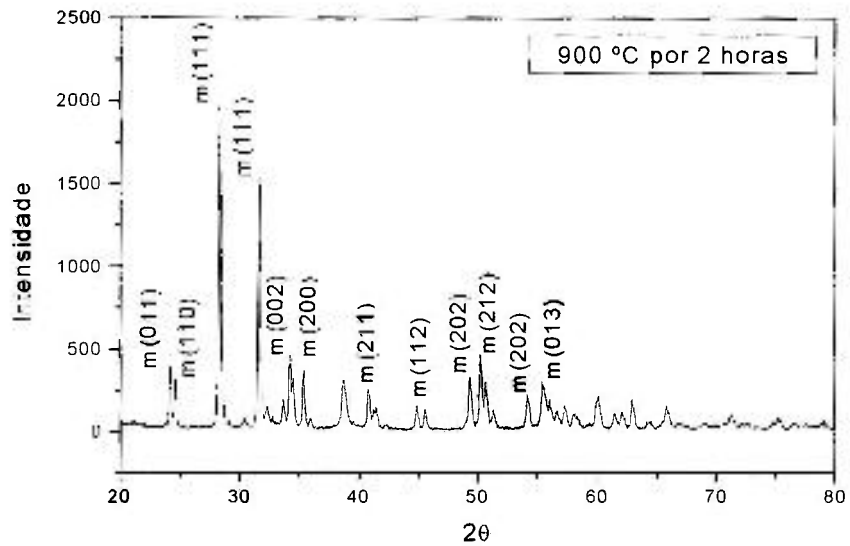
b) Temperatura de 450°C por 2 horas

Figura 24 – Difratoograma de raios X da zircônia a partir do carbonato básico de zircônio, utilizando como meio precipitante carbonato de sódio na relação molar carbonato/zircônio 0,9, nas temperaturas de aquecimento de:

a) 300 °C por 2 horas; b) 450 °C por 2 horas.



a) Temperatura de 600 °C por 2 horas



b) Temperatura de 900 °C por 2 horas

Figura 25 - Difratoogramas de raios X da zircônia a partir do carbonato básico de zircônio, utilizando como meio precipitante carbonato de sódio na relação molar carbonato/zircônio 0,9, nas temperaturas de aquecimento de:

a) 600 °C por 2 horas, b) 900 °C por 2 horas.

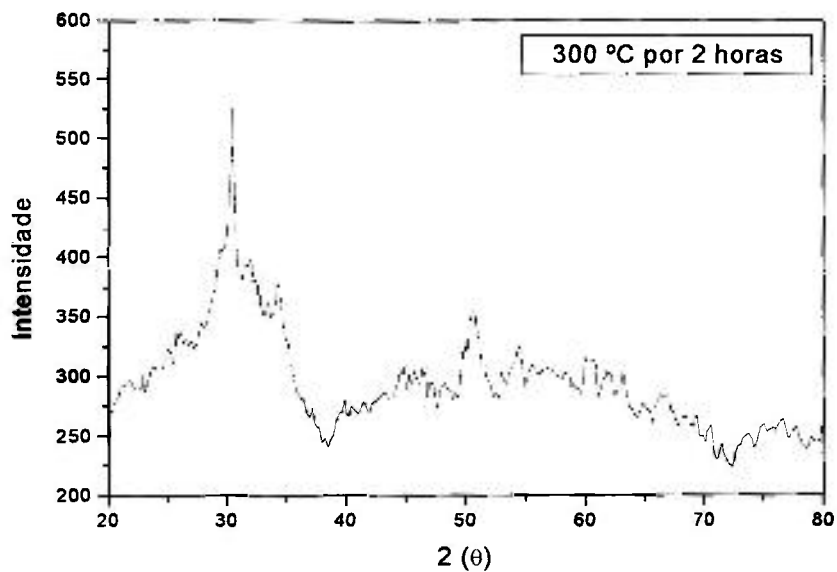
A amostra de carbonato básico de zircônio, utilizando como meio precipitante carbonato de amônio, foi submetida à análise de difração de raios X, após aquecimento a 300 °C por 2 horas. Observa-se na figura 26 (a), que nesta temperatura de aquecimento a amostra apresenta-se na forma amorfa.

Para a amostra aquecida a 450 °C (figura 26 - b), observa-se o início da formação da zircônia tetragonal metaestável, o que não acontece para a amostra de carbonato básico de zircônio utilizando como meio precipitante carbonato de sódio.

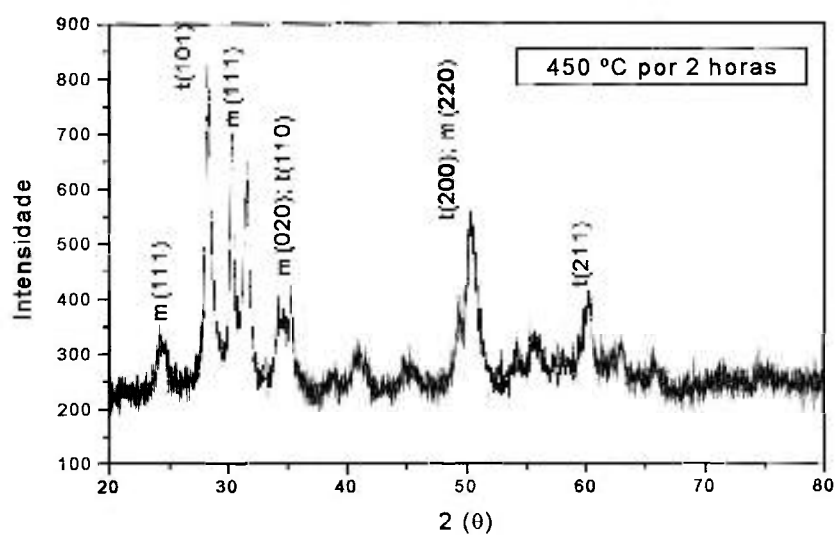
A figura 27 (a) apresenta os resultados de análise de difração de raios X para a amostra aquecida a 600 °C. Para esta condição, o difratograma obtido corresponde a estrutura monoclinica do óxido de zircônio. Para esta temperatura, utilizando como meio precipitante carbonato de sódio, a zircônia apresenta-se na forma tetragonal metaestável.

A amostra calcinada a 900 °C por 2 horas (figura 27 - b) também corresponde à estrutura monoclinica do óxido de zircônio, apenas apresentando picos com maior intensidade em relação a figura 27 (a).

Portanto, para uma temperatura de aquecimento de 600 °C por 2 horas, utilizando como meio precipitante carbonato de amônio, obtém-se a zircônia monoclinica. Esses resultados podem ser confirmados pelas análises térmicas do carbonato básico de zircônio, utilizando como meio precipitante carbonato de amônio apresentado na figura 16 b. Observa-se que a partir de 600 °C a curva termogravimétrica comporta-se praticamente constante.



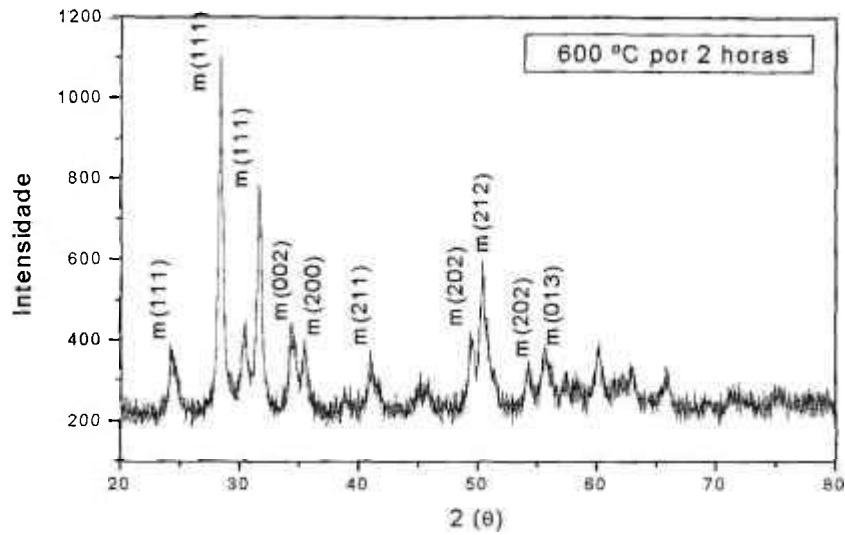
a) Temperatura de 300 °C por 2 horas



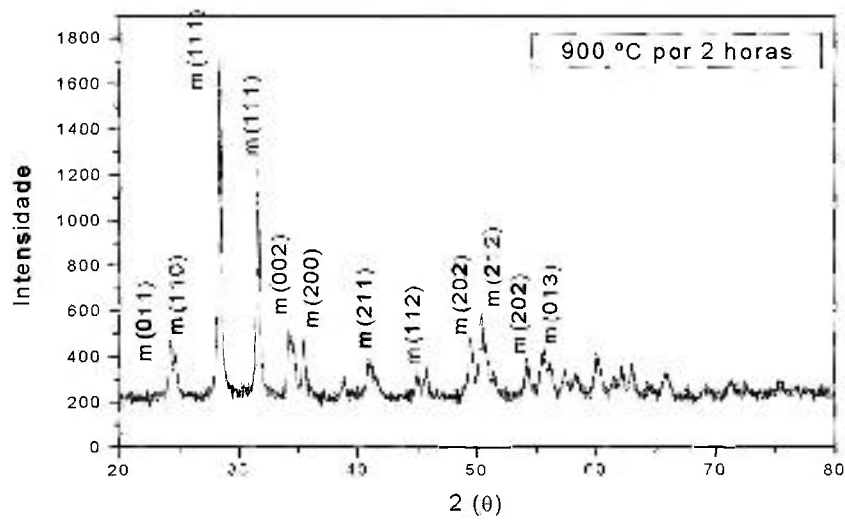
Temperatura de 450 °C por 2 horas

Figura 26 – Difratoograma de raios X da zircônia a partir do carbonato básico de zircônio, utilizando como meio precipitante carbonato de amônio na relação molar carbonato/zircônio 0,9; nas temperaturas de aquecimento de:

a) 300 °C por 2 horas; b) 450 °C por 2 horas.



a) Temperatura de 600 °C por 2 horas



b) Temperatura de 900 °C por 2 horas

Figura 27 – Difratoograma de raios X da zircônia a partir do carbonato básico de zircônio, utilizando como meio precipitante carbonato de amônio na relação molar carbonato/zircônio 0,9; nas temperaturas de aquecimento de:

a) 600 °C por 2 horas; b) 900 °C por 2 horas.

4.6.4. Resultados das Análises de Distribuição de Tamanhos de Partículas

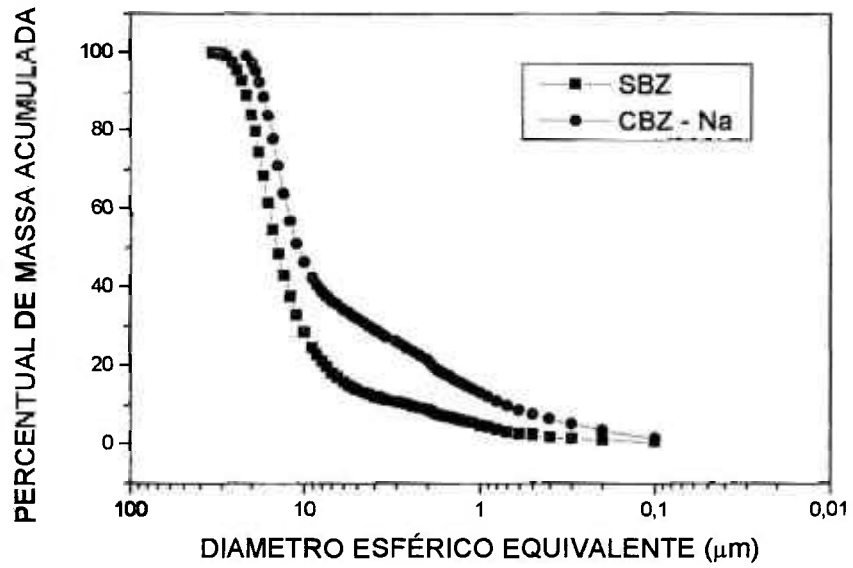
Foram realizados ensaios para avaliar a distribuição de tamanhos de partículas nas amostras de sulfato básico de zircônio e carbonato básico de zircônio.

Para verificar o comportamento do pó, as amostras foram apenas desaglomeradas manualmente por 20 minutos em almofariz de ágata.

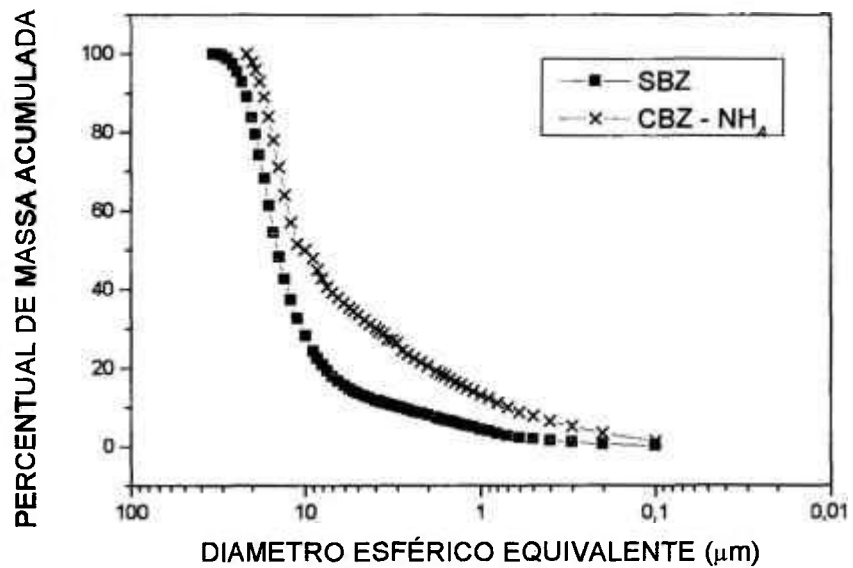
A título de comparação, apresenta-se na figura 28 (a, b) as curvas de distribuição de tamanhos de partículas para amostras de sulfato básico de zircônio (SBZ) na relação molar sulfato/zircônio igual a 0,6; e para o carbonato básico de zircônio (CBZ) na relação molar carbonato/zircônio igual a 0,9, utilizando como meio precipitante carbonato de sódio e de amônio, calcinados a temperatura de 900 °C por 2 horas.

A zircônia proveniente do sulfato básico de zircônio apresentou um tamanho médio de partícula de 14,07 μm e o tamanho de partícula da zircônia, proveniente do carbonato básico de zircônio, utilizando como meio precipitante carbonato de sódio e de amônio foram de 10,81 e 10,0 μm , respectivamente. Pode-se observar que foi notada uma pequena diferença entre os resultados, o que indica que o material de partida era constituído de aglomerados. Vale ressaltar que para diâmetros menores que 1,0 μm os resultados obtidos não são representativos devido a sensibilidade da técnica.

Essa observação foi confirmada a partir da análise por microscopia eletrônica de varredura, apresentada no item a seguir.



a) Carbonato de Sódio



b) Carbonato de Amônio

Figura 28 - Curvas de distribuição do tamanho de partículas da zircônia proveniente do sulfato básico de zircônio (SBZ) e do carbonato básico de zircônio (CBZ), utilizando como meio precipitante:

a) Carbonato de Sódio; b) Carbonato de Amônio.

4.6.5. Resultados das Análises por Microscopia Eletrônica de Varredura

As amostras de zircônia provenientes da calcinação do sulfato básico de zircônio, e carbonato básico de zircônio obtidas na relação molar carbonato/zircônio igual a 0,9, utilizando com meio precipitante carbonato de sódio e de amônio, foram examinadas por microscopia eletrônica de varredura. Esta análise teve como objetivo verificar a morfologia e as dimensões das partículas. As amostras foram preparadas utilizando-se como dispersante hexametáfosfato de sódio, sendo agitadas num ultrassom por 10 minutos. Em seguida, retirou-se uma alíquota e adicionou-se no porta-amostra, onde foram enviadas para análises.

Os resultados das análises por microscopia eletrônica de varredura confirmam a presença de aglomerados em todas as amostras após a calcinação a 900 °C por 2 horas. Pode-se observar, na figura 29, que a amostra de sulfato básico de zircônio apresenta-se na forma aglomerada com aproximadamente as mesmas dimensões em relação às amostras de carbonato básico de zircônio.

A caracterização por microscopia eletrônica de varredura dos pós de zircônia proveniente do sulfato básico de zircônio e carbonato básico de zircônio mostra que a morfologia desses compostos são semelhantes. Tal semelhança pode ser observada na figura 30 (a, b). Isto comprova o fato de que as características das partículas de zircônia são, em grande parte, definidas na etapa de precipitação do sulfato básico de zircônio. Desta forma, a substituição dos íons sulfatos, no precipitado por íons carbonatos, formando carbonato básico de zircônio, não altera a estrutura do precipitado final pelo fato de que o sulfato básico se comporta como um trocador inorgânico.

As amostras de zircônia obtidas da calcinação do carbonato básico de zircônio, utilizando como meio precipitante carbonato de sódio e de amônio, apresentaram, além das características já mencionadas anteriormente, uma área de superfície específica de 8,48 e 8,77 m²/g, respectivamente.

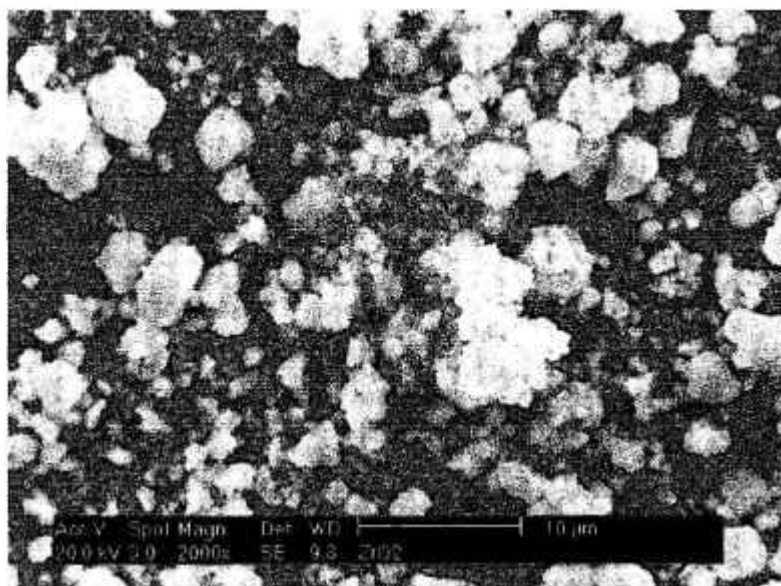
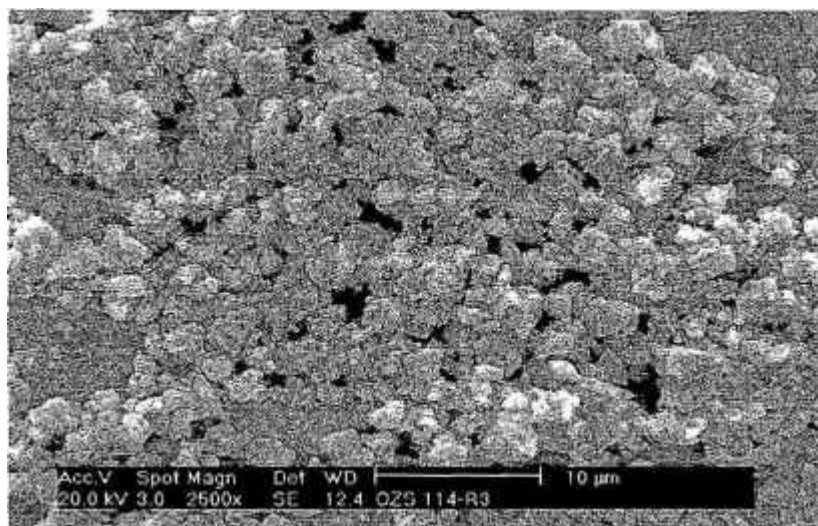
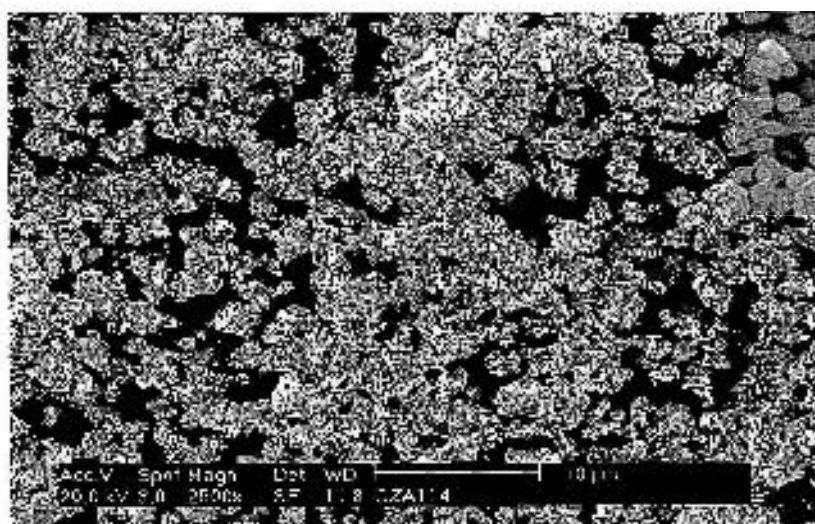


Figura 29 - Micrografia da amostra de zircônia calcinada a 900 °C proveniente do sulfato básico de zircônio precipitado em pH = 0,5, relação molar sulfato/zircônio 0,60, temperatura de 85 °C e concentração de 80,0 g.L⁻¹ ZrO₂.



a) Carbonato de Sódio



b) Carbonato de Amônio

Figura 30 - Micrografias das amostras de zircônia calcinada a 900 °C provenientes do carbonato básico de zircônio, relação molar carbonato/zircônio 0,9, utilizando como meio precipitante:

a) Carbonato de Sódio; b) Carbonato de Amônio.

4.7. Resultados das Condições de Dissolução Ácida do Carbonato Básico de Zircônio

Foram realizados estudos de dissolução ácida do carbonato básico de zircônio, sulfato básico de zircônio e do hidróxido de zircônio (obtido da reação do sulfato básico com hidróxido de amônio), utilizando-se os ácidos clorídrico, sulfúrico, nítrico e acético.

As massas dos precipitados de zircônio utilizadas nos experimentos foram mantidas constantes para todos os experimentos e os ácidos utilizados inicialmente foram na forma de concentrados, sendo que as variáveis investigadas foram, tempo de agitação, temperatura de dissolução e relação mássica [ácido/precipitado de zircônio].

Os resultados experimentais da dissolução dos precipitados de zircônio utilizando-se ácidos inorgânicos e orgânicos são apresentados a seguir.

a) Tempo de agitação

Inicialmente adotou-se uma relação mássica: ácido / precipitado de zircônio igual a 4 / 1, mantendo-se constante a temperatura de dissolução, a 25 °C (temperatura ambiente), variando apenas o tempo de agitação.

De acordo com os resultados apresentados na figura 31, observa-se que o carbonato básico de zircônio (CBZ) foi dissolvido totalmente à temperatura ambiente em apenas 5 minutos de agitação mesmo após três meses de estocagem, utilizando os ácidos inorgânicos (clorídrico, sulfúrico e nítrico) e orgânico (acético). Já o sulfato básico de zircônio (SBZ) e o hidróxido de zircônio (HZ) não foram dissolvidos utilizando-se esses ácidos à temperatura ambiente, para um tempo de agitação de 60 minutos.

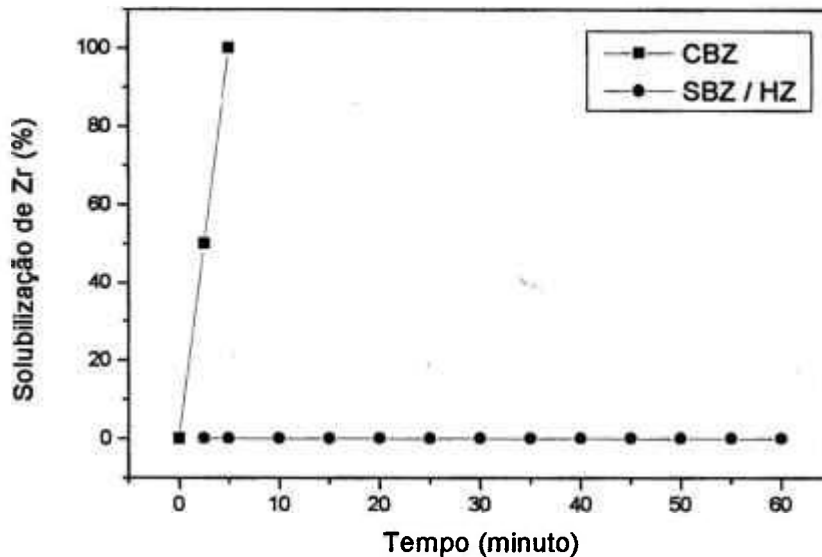


Figura 31 –Tempo de agitação do precipitado de zircônio, em função da sua solubilização, a temperatura ambiente.

b) Temperatura de dissolução

Sabendo-se que a dissolução do carbonato básico de zircônio ocorre à temperatura ambiente, e que a dissolução do hidróxido de zircônio e sulfato básico de zircônio não acontece desta mesma forma, procurou-se estudar a temperatura de dissolução desses dois últimos, mantendo-se constante o tempo de agitação em 30 minutos e a relação mássica ácido/precipitado de zircônio igual a 4 / 1.

Procurou-se elevar a temperatura de aquecimento das soluções ácidas na faixa de 30 °C a 90 °C. Na faixa de temperatura de 30 a 80 °C observou-se a solubilização parcial dos precipitados de zircônio. Já para à temperatura de 90 °C a solubilização foi completa, para um tempo de aquecimento de 30 minutos.

c) Relação mássica: [ácido / precipitado de zircônio]

Definidos o tempo de agitação e a temperatura de dissolução dos precipitados de zircônio em estudo, procurou-se definir a relação mássica [ácido / precipitado de zircônio].

Partindo de um valor inicialmente adotado para relação mássica: ácido / precipitado de zircônio = 4 / 1 procurou-se, diminuir essa relação até encontrar um valor ótimo para a dissolução do carbonato básico de zircônio, sulfato básico de zircônio e hidróxido de zircônio, utilizando-se os seguintes ácidos: nítrico, sulfúrico, clorídrico e acético. Os resultados dos experimentos estão apresentados na tabela 15. Observa-se que para a dissolução do carbonato básico de zircônio e do sulfato básico de zircônio/hidróxido de zircônio, utilizando-se ácido sulfúrico concentrado, as relações mássicas foram menores devido ao ácido sulfúrico apresentar um poder de ionização maior em relação aos demais ácidos. O ácido acético por ser um ácido fraco (poder de ionização baixo) não dissolveu os precipitados de hidróxido de zircônio e sulfato básico de zircônio.

Tabela 15 – Resultados da relação mássica: ácido/precipitado de zircônio, otimizada para dissolução de carbonato básico de zircônio (temperatura ambiente) e hidróxido de zircônio ou sulfato básico de zircônio (90 °C).

Relação Mássica – ácido / precipitado de zircônio				
Amostra	H ₂ SO ₄ (conc.)	HCl (conc.)	HNO ₃ (conc.)	AA (conc.)
1 - CBZ	0,15 / 1	0,25 / 1	1 / 1	2,5 / 1
2 – HZ/SBZ	1 / 1	1,5 / 1	2 / 1	ND

CBZ – Carbonato Básico de Zircônio

HZ – Hidróxido de Zircônio

SBZ – Sulfato Básico de Zircônio

AA – Ácido Acético

ND – Não Dissolve

Para a dissolução do hidróxido de zircônio, a quantidade de ácido utilizada foi semelhante ao sulfato básico de zircônio, portanto não foram apresentados os resultados das análises químicas para o sulfato básico de zircônio.

Os resultados das análises químicas das soluções de zircônio obtidas da dissolução ácida do carbonato básico de zircônio e hidróxido de zircônio estão apresentados na tabela 16.

Tabela 16 - Resultados das análises químicas das soluções de zircônio obtidas da dissolução do carbonato básico de zircônio e hidróxido de zircônio, na relação mássica otimizada, utilizando-se os seguintes ácidos: nítrico, sulfúrico, clorídrico e acético.

Precipitado	Solução	Óxidos totais (g.L ⁻¹)	Acidez livre (M)
CBZ	Nitrato de zircônio	78,1	Neutro
	Sulfato de zircônio	88,2	Neutro
	Oxicloreto de zircônio	82,1	- 0,25
	Acetato de zircônio	48,7	6,0
HZ	Nitrato de zircônio	135,4	3,25
	Sulfato de zircônio	278,7	4,18
	Oxicloreto de zircônio	154,6	1,62

CBZ – Carbonato Básico de Zircônio

HZ – Hidróxido de Zircônio

Observa-se que para as soluções de zircônio obtidas da dissolução do carbonato básico de zircônio, as concentrações de óxidos totais e a acidez livre foram menores em relação ao hidróxido de zircônio devido as concentrações de ácidos utilizados serem menores.

4.8. Avaliação Geral dos Resultados Apresentados na Rota 1

- Etapa de Precipitação:

Considerando os resultados apresentados na rota 1, verificou-se que, a precipitação do carbonato básico de zircônio, na relação molar carbonato/zircônio igual a 0,9, utilizando como meio precipitante carbonato de amônio resulta em um produto com elevada pureza química ($ZrO + HfO_2$) igual a 99,9% em peso e boa filtrabilidade (38,34 mL/seg.m²). Além disso, foi possível identificar a ligação do carbonato com o zircônio através dos resultados de análises por espectrometria de absorção de infravermelho.

- Etapa de Secagem e Calcinação:

Na etapa de secagem e calcinação na análise por radiação de infravermelho observou-se que os teores de enxofre obtidos para o carbonato básico de zircônio foram menores, quando comparados com os resultados apresentados para o sulfato básico de zircônio, indicando uma grande vantagem para obtenção de zircônia. Também foi observado pela análise de difração de raios X que é possível obter a zircônia monoclinica utilizando uma temperatura de calcinação de 900 °C para um tempo de 2 horas. Por outro lado o tamanho médio de partícula encontrado para a zircônia foi da ordem de 10,0 µm, indicando que este produto é constituído de aglomerados.

- Etapa de Dissolução Ácida:

Verificou-se nesta etapa que o carbonato básico de zircônio apresentou alta solubilidade em meio ácido a temperatura ambiente. Já o sulfato básico de zircônio e o hidróxido de zircônio, necessitam de temperaturas da ordem de 90 °C para que sejam dissolvidos, apresentando assim um consumo de energia.

ROTA 2

4.9. Precipitação do Carbonato de Zircônio, a Partir da Solução de Oxidoreto de Zircônio.

4.9.1. Caracterização da Solução de Oxidoreto de Zircônio

Conforme apresentação na figura 4, dois tipos de soluções de oxidoreto de zircônio, foram preparados, para obtenção do carbonato de zircônio:

a) Solução de oxidoreto de zircônio impuro

A solução de oxidoreto de zircônio impuro, utilizada nesta rota, é proveniente da dissolução clorídrica do zirconato de sódio e foi a mesma utilizada na rota 1, apresentando uma concentração de $104,6 \text{ g.L}^{-1}$ e uma acidez livre negativa de $0,6\text{M}$.

b) Solução de oxidoreto de zircônio purificado por cristalização fracionada

A título de comparação, a solução de oxidoreto de zircônio impuro foi submetida a um processo de purificação por cristalização fracionada, para eliminar as impurezas. Foram realizadas três operações de cristalização fracionada da solução de oxidoreto de zircônio, utilizando ácido clorídrico a uma concentração de $8,0 \text{ M}$. Obteve-se assim uma solução de oxidoreto de zircônio purificado, apresentando uma concentração de 192 g.L^{-1} de óxidos totais e acidez livre negativa de $1,25 \text{ M}$.

4.9.2. Determinação do pH de Precipitação do Carbonato de Zircônio

Nos itens anteriores foram apresentadas diversas características do carbonato básico de zircônio e da zircônia obtidos de uma solução de oxidoreto de zircônio impuro, a qual foi submetida ao processo de purificação por precipitação do sulfato básico de zircônio.

Neste ítem, numa primeira etapa, são apresentadas as curvas de precipitação do carbonato de zircônio, a partir de uma solução de oxiclreto de zircônio, utilizando como meio precipitante carbonato de sódio, de potássio e de amônio para uma concentração de 10 % em carbonato, na relação molar carbonato/zircônio igual a 1,0. Esta relação foi adotada com base nos resultados apresentados na rota 1 e nos resultados obtidos por LIMAR (1963).

As curvas de precipitação do carbonato de zircônio, a partir de uma solução de oxiclreto de zircônio impuro, apresentando uma concentração de $104,6 \text{ g.L}^{-1}$ de óxidos totais e uma acidez livre negativa de 0,6 N, são apresentadas na figura 32.

A precipitação no sistema $\text{ZrOCl}_2 - (\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ inicia-se em pH 3,4 para um volume de 16 mL e completa-se em pH 7,45 para um volume de 24 mL de carbonato de amônio 10%. O precipitado contém uma mistura de carbonato de zircônio com hidroxicarbonato de zircônio, do tipo $\text{NH}_4[\text{Zr}(\text{OH})_3(\text{CO}_3)]$. A dissolução do precipitado inicia-se em pH 8,5 e se completa utilizando um volume de 60 mL de carbonato de amônio 10% para pH 10. A dissolução do precipitado indica a formação do complexo solúvel de zircônio mono e di carbonato. Por outro lado, quando as soluções são acidificadas, íons carbonatos são completamente substituídos por grupos OH^- , e o hidróxido de zircônio é formado dissolvendo-se em pH 1,8. Para o sistema $\text{ZrOCl}_2 - \text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{H}_2\text{O}$, a precipitação do carbonato de zircônio inicia-se em pH 3,0 para um volume de 12 mL e se completa em pH 7,5, para um volume de 17,5 mL de carbonato de sódio 10%, e a dissolução inicia-se em pH 8,0 e se completa para um volume de 30 mL de carbonato de sódio para pH 11. Para o sistema $\text{ZrOCl}_2 - \text{K}_2\text{CO}_3 - \text{H}_2\text{O}$, o comportamento é semelhante ao sistema $\text{ZrOCl}_2 - \text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{H}_2\text{O}$.

As curvas de precipitação do carbonato de zircônio a partir de uma solução de oxiclreto de zircônio purificado, utilizando como meio precipitante carbonato de sódio, de potássio e de amônio, estão apresentadas na figura 33 e são semelhantes aos resultados apresentados na figura 32, apresentando acidez livre semelhante.

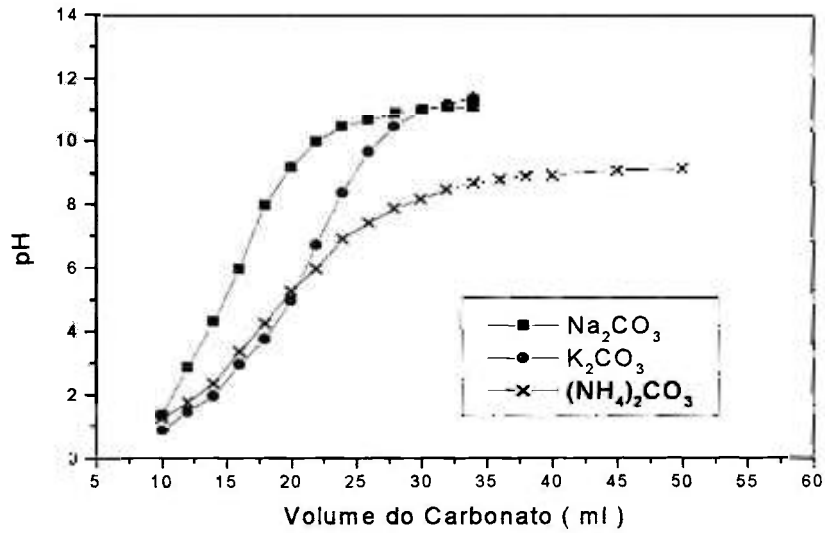


Figura 32 – pH de precipitação do carbonato de zircônio a partir da solução de oxicloreto de zircônio impuro, utilizando como meio precipitante carbonato de sódio, de potássio e de amônio.

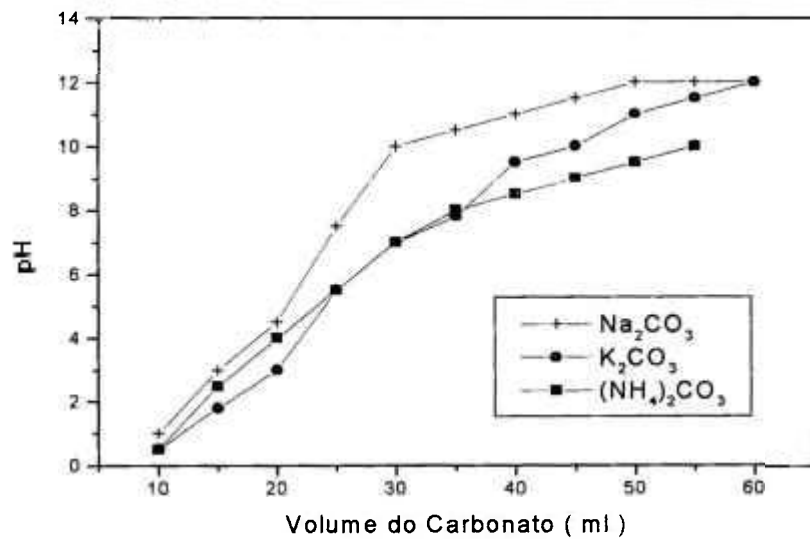


Figura 33 - pH de precipitação do carbonato de zircônio a partir da solução de oxicloreto de zircônio purificado por cristalização fracionada, utilizando como meio precipitante carbonato de sódio, de potássio e de amônio

4.10. Determinação da Taxa de Filtração do Carbonato de Zircônio

Também foram avaliadas as taxas de filtração do carbonato de zircônio, obtido a partir das soluções de oxiclreto de zircônio impuro e oxiclreto de zircônio purificado, utilizando como meio precipitante carbonato de sódio, de potássio e de amônio. A tabela 17 apresenta as taxas de filtração do carbonato de zircônio.

O precipitado obtido com carbonato de potássio apresentou uma taxa de filtração menor em relação ao carbonato de amônio e sódio. Para dar seqüência nos experimentos de precipitação do carbonato de zircônio foram utilizados como meio precipitante carbonato de sódio e de amônio (da mesma forma adotado na rota 1).

Tabela 17 – Taxas de filtração do carbonato de zircônio (rota 2), utilizando como meio precipitante carbonato de sódio, de potássio e de amônio

Meio Precipitante	Taxa de Filtração (mL/seg. m ²)	
	Amostra 1	Amostra 2
Carbonato de Amônio	18,42	17,26
Carbonato de Sódio	17,59	16,43
Carbonato de Potássio	16,76	15,60

Amostra 1 - Solução de oxiclreto de zircônio impuro

Amostra 2 - Solução de oxiclreto de zircônio purificado

4.11. Resultados das Análises dos Precipitados de Carbonato de Zircônio, Obtidos na Rota 2

4.11.1. Resultados das Análises, por Fluorescência de Raios X

Utilizou-se a técnica de espectrometria de fluorescência de raios X para caracterização química das amostras de carbonato de zircônio.

De acordo com a tabela 18, a amostra 1 obtida da calcinação do carbonato de zircônio precipitado a partir de uma solução de oxiclreto de zircônio impuro, utilizando como meio precipitante carbonato de sódio apresentou um grau de pureza ($ZrO_2 + HfO_2$) igual a 88,25% e teores de 4,13% em cloro e 6,32% em Na_2O . Na amostra 2, o óxido de zircônio obtido da calcinação do carbonato de zircônio precipitado a partir de uma solução de oxiclreto de zircônio purificado, apresentou teores de cloro e Na_2O maiores em relação a amostra 1, em conseqüência o grau de pureza em $ZrO_2 + HfO_2$ foi menor, ou seja, igual a 80,76%. O alto teor de cloro obtido na amostra 2 é proveniente do ácido clorídrico utilizado na cristalização fracionada, e também devido a baixa taxa de filtração apresentada na tabela 17. As impurezas como sílica e ferro na amostra 2 foram menores indicando que foi possível diminuir os teores dessas impurezas utilizando a técnica de purificação por cristalização fracionada.

Na tabela 19, a amostra 1 obtida da calcinação do carbonato de zircônio, precipitado a partir de uma solução de zircônio purificado utilizando como meio precipitante carbonato de amônio, apresentou um grau de pureza ($ZrO_2 + HfO_2$) igual a 91,25% e teores de 3,41% em cloro, e 1,64% em Na_2O . Verifica-se que o teor de cloro é semelhante ao da amostra 1 (tabela 18). Já o teor de Na_2O diminuiu significativamente, passando de 6,32% (tabela 18) para 1,64% (tabela 19). Na amostra 2, os baixos teores de cloro e de sódio obtidos, são devido ao meio precipitante utilizado (carbonato de amônio), em conseqüência, apresentando um rendimento relativamente alto em $ZrO_2 + HfO_2$ (igual a 99,78%), quando comparado com as demais amostras das tabelas 18 e 19.

Tabela 18 - Resultados das análises químicas por fluorescência de raios X dos pós de zircônia preparados a partir do carbonato de zircônio precipitado com carbonato de sódio, utilizando-se como material de partida:

Amostra 1 – Solução de oxiclreto de zircônio impuro

Amostra 2 - Solução de oxiclreto de zircônio purificado

Composto	Teor (%)	
	Amostra 1	Amostra 2
ZrO ₂	86,5	79,0
HfO ₂	1,75	1,76
Cl	4,13	10,2
K ₂ O	0,001	0,011
Na ₂ O	6,32	8,70
SiO ₂	0,10	0,08
Fe ₂ O ₃	3,12	0,037
Y ₂ O ₃	0,14	0,001
CaO	0,18	0,030
MnO	0,062	0,001
NiO	0,002	0,018
Al ₂ O ₃	0,33	0,012
P ₂ O ₅	0,003	0,001
ZnO	0,004	0,002
CuO	0,008	0,003
TiO ₂	0,090	0,054
Cr ₂ O ₃	0,020	0,018

Tabela 19 - Resultados das análises químicas por fluorescência de raios X dos pós de zircônia preparados a partir do carbonato de zircônio precipitado com carbonato de amônio utilizando-se como material de partida:

Amostra 1 – Solução de oxiclreto de zircônio impuro

Amostra 2 – Solução de oxiclreto de zircônio purificado

Composto	Teor (%)	
	Amostra 1	Amostra 2
ZrO ₂	89,4	97,7
HfO ₂	1,85	2,08
Cl	3,41	0,014
K ₂ O	0,003	<0,001
Na ₂ O	1,64	0,003
SiO ₂	0,098	0,0390
Fe ₂ O ₃	3,10	0,038
Y ₂ O ₃	0,155	<0,001
CaO	0,155	<0,001
MnO	0,068	<0,001
NiO	0,017	0,014
Al ₂ O ₃	0,263	0,002
P ₂ O ₅	< 0,001	<0,001
ZnO	0,004	<0,001
CuO	0,002	0,004
TiO ₂	< 0,001	0,098
Cr ₂ O ₃	0,021	0,015

4.11.2. Resultados das Análises Químicas dos Elementos Carbono e Enxofre, por Radiação de Infravermelho

O comportamento da precipitação do carbonato de zircônio também foi investigado pela técnica de análise química por radiação de infravermelho.

Observa-se que os resultados das análises químicas, apresentados na tabela 20, utilizando como meio precipitante carbonato de sódio, foi mais eficiente em relação ao meio precipitante carbonato de amônio, ou seja, os teores de carbono são maiores indicando que a reação foi mais completa, em consequência apresentando baixos teores de enxofre quando comparado com o meio precipitante carbonato de amônio.

Tabela 20 – Resultados das análises químicas do carbono e enxofre, por radiação de infravermelho das amostras de carbonato de zircônio, utilizando como meio precipitante carbonato de sódio e de amônio

Amostra 1 - Carbonato de zircônio impuro

Amostra 2 - Carbonato de zircônio purificado

Elemento (%)	Amostra 1		Amostra 2	
	Carbonato de Sódio	Carbonato de Amônio	Carbonato de Sódio	Carbonato de Amônio
C	1,118	0,625	1,626	0,795
S	0,0001	0,222	0,0004	0,072

4.11.3. Resultados das Análises, por Espectrometria de Absorção de Infravermelho

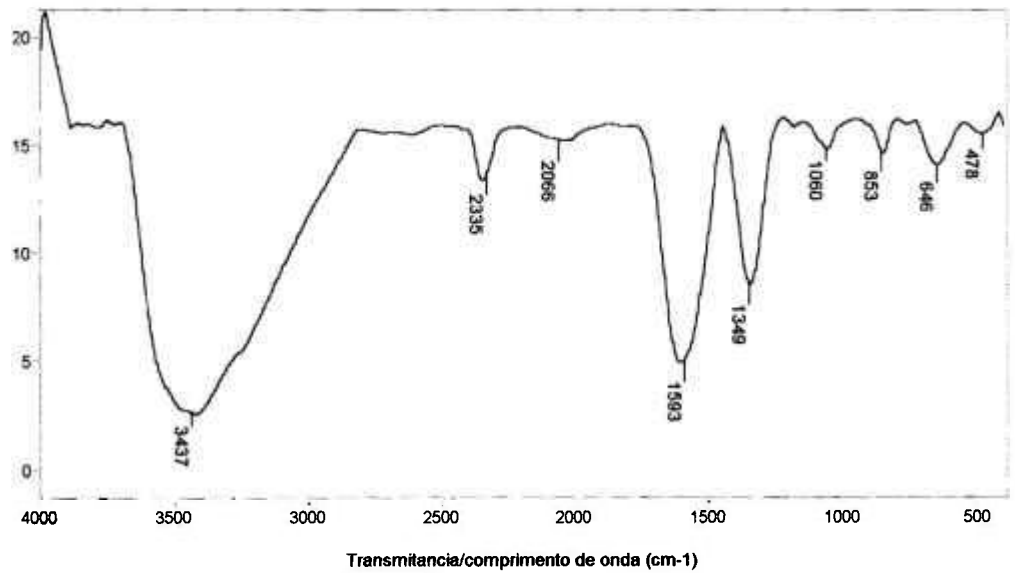
Utilizou-se a técnica de espectrometria de absorção de infravermelho, para analisar as amostras de carbonato de zircônio, utilizando como meio precipitante carbonato de sódio e de amônio.

A figura 34 (a) apresenta o espectro de absorção de infravermelho da amostra de carbonato de zircônio, obtido da precipitação da solução de oxiclreto de zircônio impuro, utilizando como meio precipitante carbonato de sódio. O espectro de absorção contém um forte pico em 3437 cm^{-1} , indicando a presença do grupo hidroxila. Os picos de absorção de 1593 , 1349 , 1060 e 853 cm^{-1} indicam a presença do carbonato ligado com o átomo de zircônio.

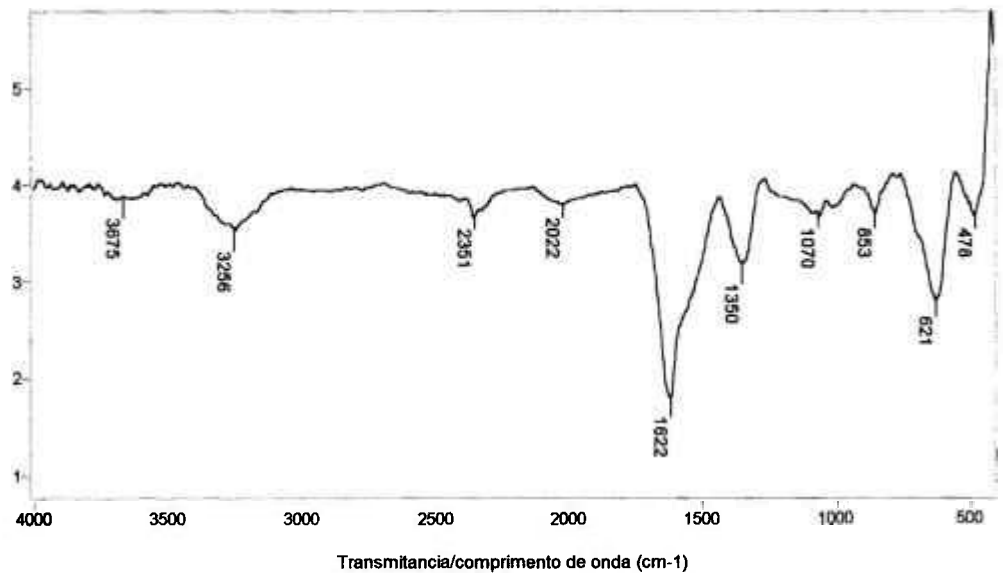
O espectro de absorção da figura 34 (b), relativo à amostra de carbonato de zircônio a partir de uma solução de oxiclreto de zircônio purificada por cristalização fracionada, indica que houve também a ligação do carbonato com o zircônio, apresentando uma diferença em relação a figura 34 (a) na região de 3256 cm^{-1} com uma banda de absorção de baixa intensidade para o grupo hidroxila.

A figura 35 (a) apresenta o espectro de absorção do carbonato de zircônio, obtido da precipitação de uma solução de oxiclreto de zircônio impuro, utilizando como meio precipitante carbonato de amônio. O espectro de absorção na região de 3500 cm^{-1} possui uma baixa intensidade do grupo hidroxila. Já o pico na região de 1622 cm^{-1} indica a presença de água adsorvida na superfície do precipitado.

A figura 35 (b) apresenta o espectro de absorção do carbonato de zircônio obtido da precipitação de uma solução de oxiclreto de zircônio purificado por cristalização fracionada, utilizando como meio precipitante carbonato de amônio. O espectro de absorção é semelhante ao apresentado na figura 35 (a), apresentando apenas uma intensidade maior na região de 1402 cm^{-1} .



a) Solução de oxiclreto de zircônio impuro

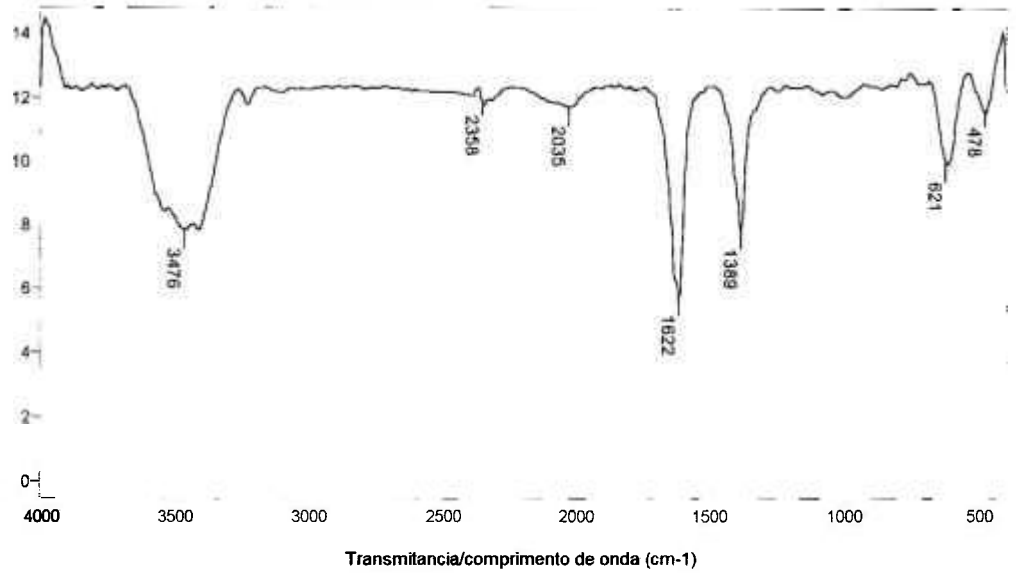


b) Solução de oxiclreto de zircônio purificado

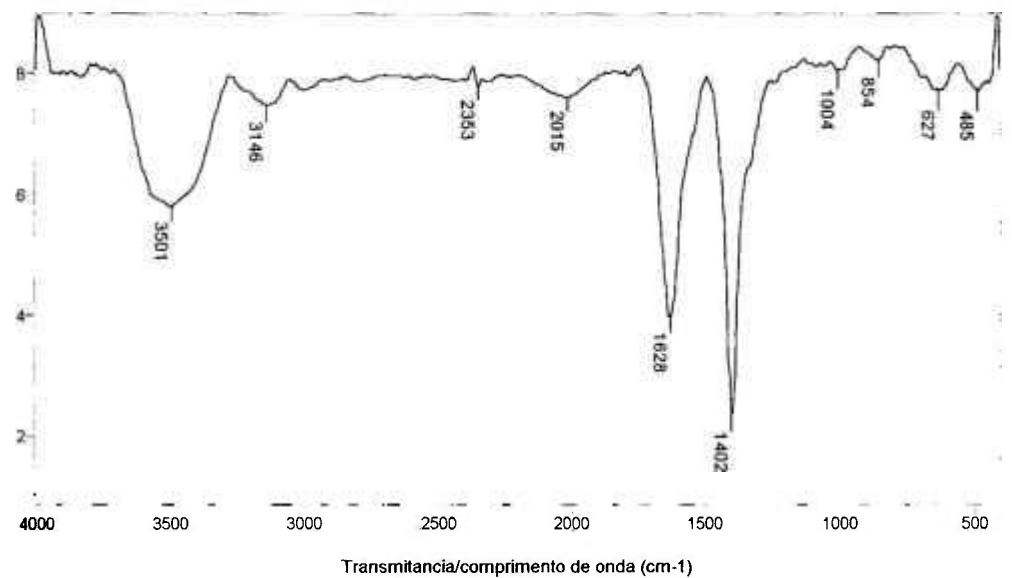
Figura 34 - Espectrometria de absorção de infravermelho do carbonato de zircônio, utilizando como meio precipitante carbonato de sódio

a) Solução de oxiclreto de zircônio impuro

b) Solução de oxiclreto de zircônio purificado



a) Solução de oxiclreto de zircônio impuro



b) Solução de oxiclreto de zircônio purificado

Figura 35 - Espectrometria de absorção de infravermelho do carbonato de zircônio, utilizando como meio precipitante carbonato de amônio

a) Solução de oxiclreto de zircônio impuro

b) Solução de oxiclreto de zircônio purificado

4.11.4. Resultados das Análises Térmicas

a) Solução de oxiclreto de zircônio impuro

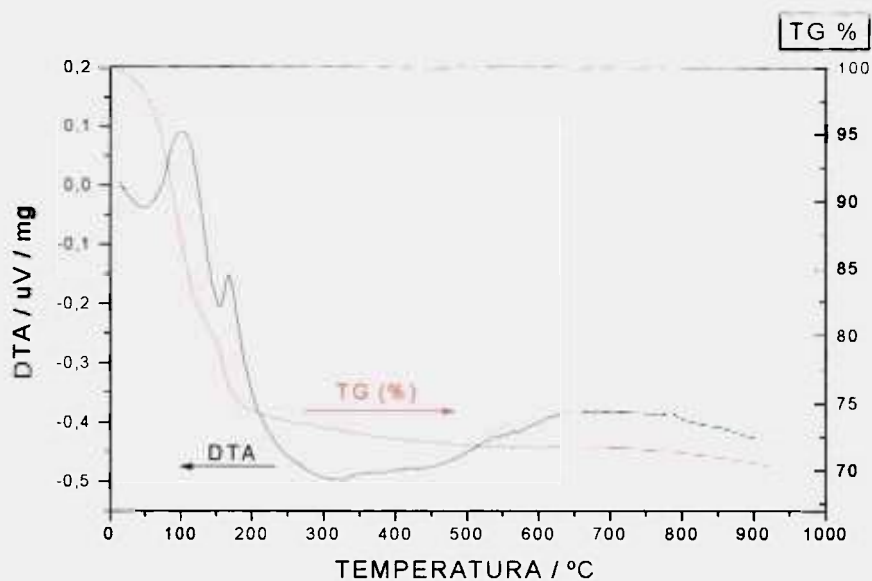
A figura 36 (a) apresenta os resultados da análise térmica do carbonato de zircônio obtido da precipitação da solução de oxiclreto de zircônio impuro, utilizando como meio precipitante carbonato de sódio.

Observa-se na curva termogravimétrica que na região de 25 a 200°C existe uma grande perda de massa indicando a desidratação parcial do composto. Na faixa de temperatura de 200 a 500 °C existe uma pequena perda de massa indicando a decomposição final da água e a liberação de CO₂. A perda de massa na região de 550 °C indica o início da formação do óxido de zircônio, já na região de 790 °C aparece um declínio na curva termogravimétrica indicando a transformação do óxido de zircônio na forma monoclinica. A perda de massa total para a amostra de carbonato de zircônio foi de aproximadamente 70%.

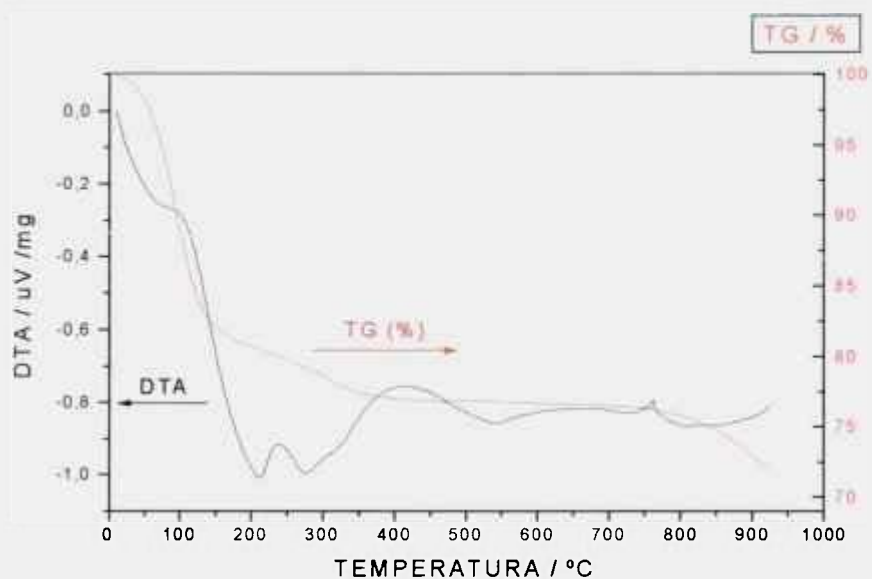
b) Solução de oxiclreto de zircônio purificado por cristalização fracionada

A figura 36 (b) apresenta os resultados da análise térmica do carbonato de zircônio obtido da precipitação da solução de oxiclreto de zircônio purificado por cristalização fracionada, utilizando como meio precipitante carbonato de sódio.

Os resultados são semelhantes aos apresentados na figura 36 (a), mostrando uma perda de massa da ordem de 72%, indicando que, a solução de zircônio utilizada, seja impura ou purificada, não influem nos resultados das análises térmicas.



a) Solução de oxiclreto de zircônio impuro



b) Solução de oxiclreto de zircônio purificado

figura 36 – Análise térmica do carbonato de zircônio, utilizando como meio precipitante carbonato de sódio, a partir da solução:

- a) Solução de oxiclreto de zircônio impuro
- b) Solução de oxiclreto de zircônio purificado

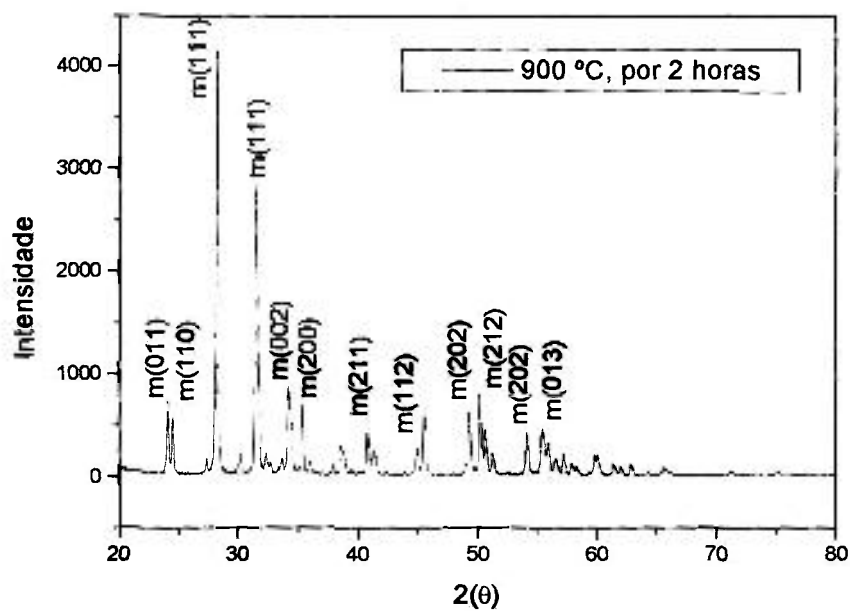
4.12. Secagem e Calcinação do Carbonato de Zircônio, Obtido na Rota 2

As amostras de zircônia obtidas da calcinação do carbonato de zircônio foram caracterizadas utilizando-se as técnicas de análises de difração de raios X, distribuição de tamanho de partícula, microscopia eletrônica de varredura e área de superfície específica.

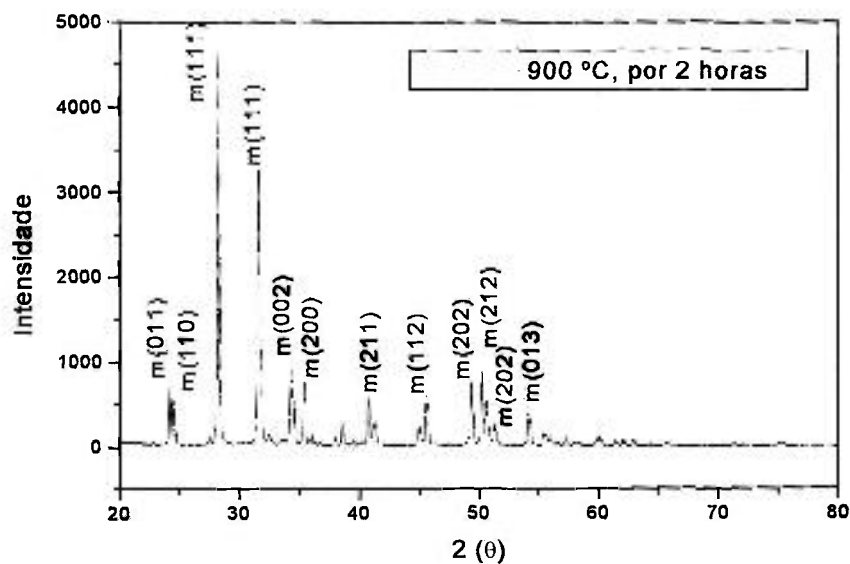
Sabe-se pelos resultados obtidos na rota 1 item 4.6.3, que a calcinação do carbonato básico de zircônio em temperaturas relativamente baixas (da ordem de 500 °C) produz zircônia com estrutura tetragonal metaestável. Portanto, as amostras de carbonato de zircônio obtidas nas rotas 2 e 3 foram calcinadas à temperatura de 900 °C por 2 horas, na qual obtém-se uma estrutura monoclinica.

4.12.1. Resultados das Análises, Por Difração de Raios X

Observa-se na análise de difração de raios X, apresentada na figura 37 (a,b) que as amostras calcinadas a 900 °C por 2 horas são semelhantes aos resultados apresentados na rota 1, ou seja, apresentam a formação do óxido de zircônio na estrutura monoclinica, para ambas as soluções de oxiclreto de zircônio, utilizadas na precipitação do carbonato de zircônio.



a) Solução de oxiclreto de zircônio impuro



b) Solução de oxiclreto de zircônio purificado

Figura 37 – Difratoogramas de raios X da zircônia obtida da calcinação a 900 °C por 2 horas do carbonato de zircônio, utilizando como material de partida:

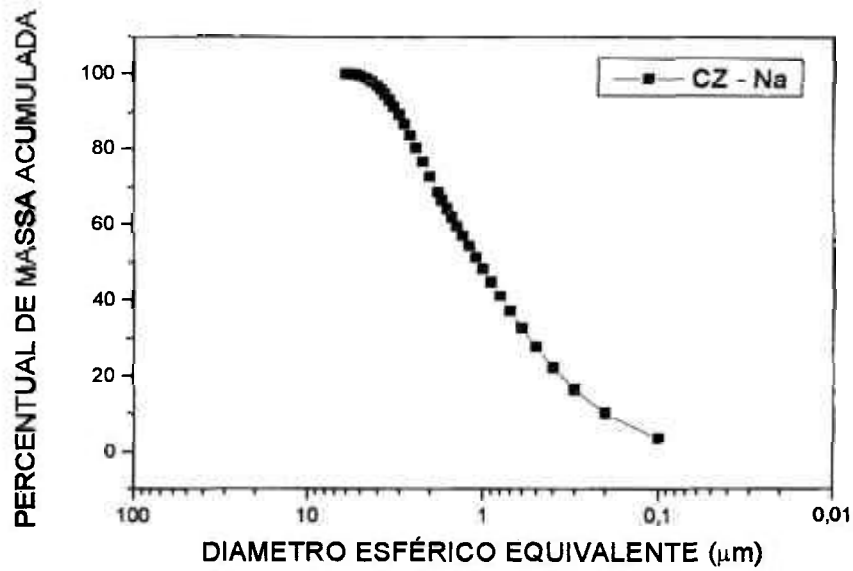
a) Solução de oxiclreto de zircônio impuro

b) Solução de oxiclreto de zircônio purificado

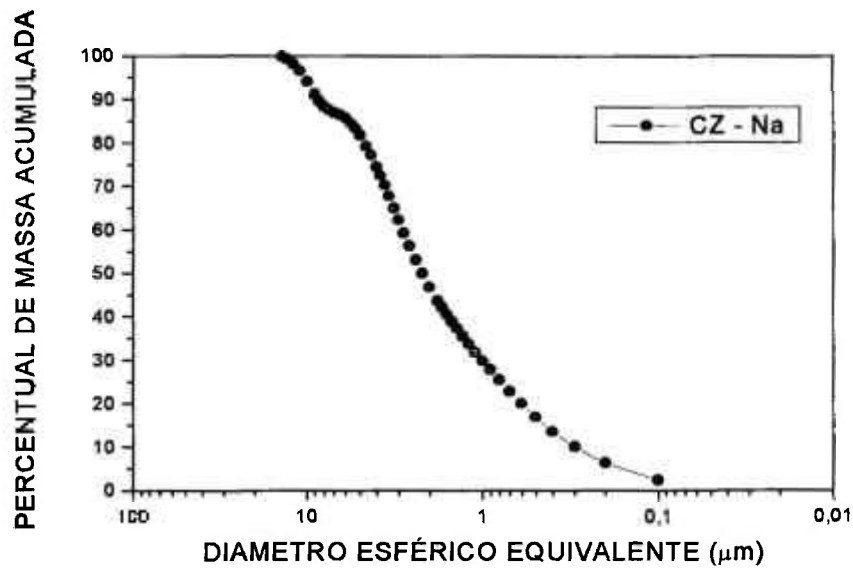
4.12.2. Resultados das Análises de Distribuição de Tamanhos de Partículas e Microscopia Eletrônica de Varredura

A figura 38 (a,b), apresenta as curvas de distribuição de tamanhos de partículas do pó de zircônia proveniente do carbonato de zircônio precipitado a partir de soluções de oxiclreto de zircônio impuro e purificado, respectivamente, utilizando como meio precipitante carbonato de sódio.

De um modo geral, as curvas de distribuição de tamanhos de partículas, determinados para essas amostras foram semelhantes, apresentando um tamanho médio de partícula de 1,06 μm para uma área de superfície específica de 19,93 m^2/g , utilizando a solução de oxiclreto de zircônio impuro. Para uma solução de oxiclreto de zircônio purificada o tamanho médio de partícula foi de 2,20 μm para uma área de superfície específica de 19,35 m^2/g . As figuras 39 (a,b) mostram os resultados de análise por microscopia eletrônica de varredura, onde observa-se a formação de aglomerados constituídos por pequenas partículas.



a) Solução de óxido de zircônio impuro

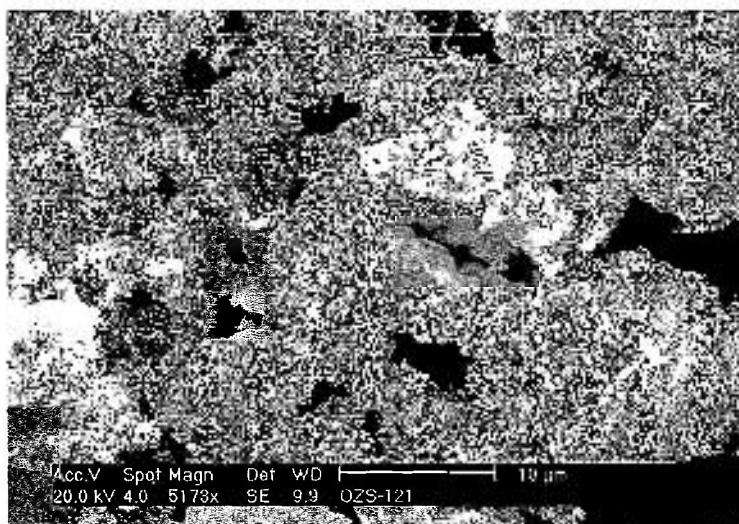


b) Solução de óxido de zircônio purificado

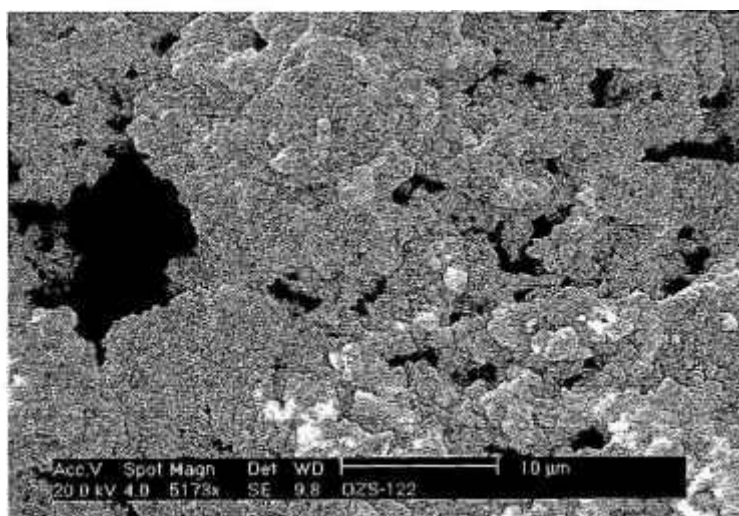
Figura 38 – Curvas de distribuição de tamanho de partículas do pó de zircônia proveniente do carbonato de zircônio, utilizando como meio precipitante carbonato de sódio

a) Solução de óxido de zircônio impuro

b) Solução de óxido de zircônio purificado



a) Solução de oxiclreto de zircônio impuro



b) Solução de oxiclreto de zircônio purificado

Figura 39 – Micrografias das amostras de zircônia calcinada a 900 °C por 2 horas proveniente do carbonato de zircônio, utilizando como meio precipitante carbonato de sódio

- a) Solução de oxiclreto de zircônio impuro
- b) Solução de oxiclreto de zircônio purificado

4.13. Avaliação Geral dos Resultados Apresentados na Rota 2

- Etapa de Precipitação:

Uma avaliação desta rota é que a obtenção do carbonato de zircônio, preparado a partir de uma solução de oxiclreto de zircônio impuro e de uma solução de oxiclreto purificado, utilizando como meio precipitante carbonato de amônio, apresentou um rendimento de precipitação e uma taxa de filtração, maiores em relação ao carbonato de sódio. Por outro lado, quando comparado aos resultados apresentados na rota 1 o precipitado de carbonato de zircônio apresentou-se na forma gelatinosa com grau de pureza e taxa de filtração, relativamente baixos.

- Etapa de Secagem e Calcinação:

Nesta etapa o comportamento do carbonato de zircônio é semelhante ao carbonato básico de zircônio obtido na rota 1, apresentando apenas como diferença significativa o tamanho médio de partícula, ou seja, nesta rota o tamanho médio de partícula foi em torno de 1,0 μm , bem menor quando comparado com o valor de 10,0 μm obtido na rota 1.

ROTA 3

4.14. Precipitação do Carbonato de Zircônio, a Partir de uma Solução de Sulfato de Zircônio

4.14.1. Caracterização da Solução de Sulfato de Zircônio

a) Solução de sulfato de zircônio impuro

A solução de sulfato de zircônio, preparada nesta rota, foi obtida da dissolução do zirconato de sódio utilizando uma solução de ácido sulfúrico a 80%, a uma temperatura de reação em torno de 90 °C. A solução de sulfato de zircônio obtida apresentou uma concentração de 143 g.L⁻¹ em óxidos totais para uma acidez livre de 5,0 M.

b) Solução de sulfato de zircônio purificada por cristalização fracionada

Da mesma forma que na rota 2, a título de comparação, a solução impura de zircônio foi submetida a uma etapa de purificação por cristalização fracionada.

A solução impura de zircônio, estando em meio sulfúrico teve que ser condicionada ao meio clorídrico para que a cristalização fracionada pudesse ser realizada. Foram realizadas duas cristalizações fracionadas com ácido clorídrico para eliminação das impurezas presentes, principalmente o ferro, que não é eliminado na etapa de dissolução sulfúrica, obtendo-se desta forma uma solução purificada de zircônio.

4.14.2. Determinação do pH de Precipitação do Carbonato de Zircônio

As curvas de precipitação do carbonato de zircônio a partir de uma solução de sulfato de zircônio impuro apresentando uma concentração de 143 g.L^{-1} em óxidos totais para uma acidez livre de 5,0 M e utilizando como meio precipitante carbonato de sódio, de potássio e de amônio, estão apresentadas na figura 40.

Devido ao fato da solução de sulfato de zircônio apresentar uma acidez muito alta, o volume de carbonato de amônio, de sódio e de potássio utilizados para precipitação do carbonato de zircônio são maiores em relação à solução de oxiclureto de zircônio utilizada na rota 2.

A precipitação no sistema $\text{Zr}(\text{SO}_4)_2 - (\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ inicia-se em pH 4 e se completa em pH 7,2, para um volume de 80 mL de solução de carbonato de amônio 10%.

A dissolução do precipitado inicia-se em pH 8,0 e se completa com excesso de carbonato de amônio em pH 8,5, para um volume de 100 mL de carbonato de amônio 10%.

Para o sistema $\text{Zr}(\text{SO}_4)_2 - \text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ a precipitação inicia-se em pH 4,0 e se completa em pH 7,0, para um volume de 65 mL de solução de carbonato de sódio 10%. A dissolução do precipitado inicia-se em pH 9,0 e se completa para um volume em excesso de 95 mL de carbonato de sódio para um pH 11,0.

Utilizando o meio precipitante carbonato de potássio, o comportamento de precipitação e dissolução é semelhante ao meio carbonato de sódio.

As curvas de precipitação do carbonato de zircônio, utilizando uma solução de zircônio purificada por cristalização fracionada, não foram determinadas, pelo fato de que o carbonato de zircônio obtido apresentou-se muito gelatinoso e de difícil filtração.

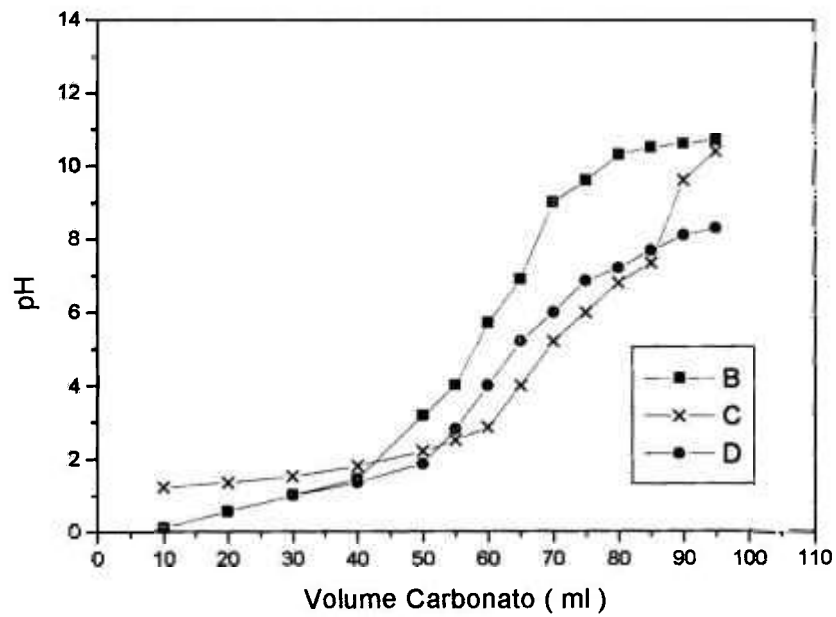


Figura 40 - pH de precipitação do carbonato de zircônio, a partir da solução de sulfato de zircônio impuro, utilizando como meio precipitante:

- B – Carbonato de Sódio
- C – Carbonato de Potássio
- D – Carbonato de Amônio

4.15. Determinação das Taxas de Filtração do Carbonato de Zircônio

Os resultados da determinação das taxas de filtração do carbonato de zircônio, a partir da solução de sulfato de zircônio impuro e utilizando como meio precipitante carbonato de sódio de potássio e de amônio; e a partir da solução de zircônio purificada por cristalização fracionada, utilizando como meio precipitante apenas carbonato de sódio, estão apresentados na tabela 21.

O precipitado obtido com carbonato de potássio apresentou uma taxa de filtração menor em relação ao carbonato de amônio e sódio, para a solução de sulfato de zircônio impuro.

Utilizando-se uma solução de zircônio purificada, a taxa de filtração do carbonato de zircônio foi muito inferior em relação ao precipitado utilizando uma solução de sulfato de zircônio impuro, tornando-se praticamente impossível dar seqüência aos estudos utilizando esta solução. O carbonato de zircônio obtido a partir da solução de zircônio purificado por cristalização fracionada (nesta rota) foi analisado apenas por fluorescência de raios X, devido a inviabilidade de se obter este produto, por apresentar-se gelatinoso e com baixa taxa de filtração.

Tabela 21 – Taxas de filtração do carbonato de zircônio (rota 3), utilizando como meio precipitante carbonato de sódio, de potássio e de amônio

Taxa de filtração (mL/seg. m ²)		
Meio Precipitante	Amostra - 1	Amostra - 2
Carbonato de Amônio	15,27	–
Carbonato de Sódio	14,77	8,5
Carbonato de Potássio	13,11	–

Amostra 1 - Solução de sulfato de zircônio impuro

Amostra 2 - Solução de zircônio purificado por cristalização fracionada

4.16. Resultados das Análises dos Precipitados de Carbonato de Zircônio, Obtidos na Rota 3

4.16.1. Resultados das Análises, por Fluorescência de Raios X

A dissolução sulfúrica possui a vantagem em relação à dissolução clorídrica de eliminar praticamente toda a sílica em apenas uma etapa do processo. Verifica-se que o teor de sílica apresentado na tabela 22 foi de 0,11% sendo que no minério este teor foi de 30,3%. Porém, esta etapa apresenta como desvantagem a dificuldade de eliminação do ferro. Por este motivo a solução de sulfato de zircônio impuro foi submetida a uma etapa de purificação por cristalização fracionada.

Observa-se na amostra 1 da tabela 22 que o grau de pureza ($ZrO_2 + HfO_2$) foi igual a 97,16% e os teores de Na_2O e cloro foram 1,61% e 0,001% respectivamente. Já a amostra 2 (tabela 22), apresentou um teor de cloro de 0,01% e um alto teor de Na_2O (4,93%), indicando baixa eficiência de filtração, tendo por consequência o rendimento em $ZrO_2 + HfO_2$ menor, ou seja, igual a 94,7%. Por outro lado os resultados indicam que também foi possível atingir o objetivo na etapa de purificação por cristalização fracionada, diminuindo o teor de SiO_2 de 0,11% (amostra 1) para 0,07 % (amostra 2), e de Fe_2O_3 de 0,45% (amostra1) para 0,029% (amostra2).

A tabela 23 (amostra 1) apresenta os resultados da análise química do pó de zircônia obtido da calcinação do carbonato de zircônio precipitado com carbonato de amônio. Observa-se que o teor em Na_2O foi de 0,0007%, bem menor quando comparado com o valor apresentado para a amostra 1 da tabela 22. Em consequência o grau de pureza em $ZrO_2 + HfO_2$ foi de 98,5%.

Pelos resultados apresentados pode-se afirmar que o carbonato de amônio utilizado na precipitação do carbonato de zircônio possui vantagem, em relação ao meio precipitante carbonato de sódio, por apresentar baixos teores de sódio.

Tabela 22 - Resultados das análises químicas por fluorescência de raios X dos pós de zircônia preparados a partir do carbonato de zircônio precipitado com carbonato de sódio utilizando como material de partida:

Amostra 1 - Solução de sulfato de zircônio impuro

Amostra 2 - Solução de zircônio purificado por cristalização fracionada

Compostos	Teor (%)	
	Amostra 1	Amostra 2
ZrO ₂	95,0	92,7
HfO ₂	2,16	2,02
Cl	0,001	0,0184
K ₂ O	0,001	0,0037
Na ₂ O	1,610	4,93
SiO ₂	0,11	0,0704
Fe ₂ O ₃	0,45	0,0291
Y ₂ O ₃	0,15	0,0394
CaO	0,032	0,0067
MnO	0,06	0,0514
NiO	0,019	0,0147
Al ₂ O ₃	0,30	0,0701
P ₂ O ₅	0,001	<0,001
ZnO	0,001	0,001
CuO	0,006	0,0055
TiO ₂	0,001	0,0263
Cr ₂ O ₃	0,042	0,0199

Tabela 23 – Resultado da análise química por fluorescência de raios-X do pó de zircônia, preparado a partir do carbonato de zircônio precipitado com carbonato de amônio, utilizando como material de partida:

Amostra 1 – Solução de sulfato de zircônio impuro

Compostos	Teor (%)
	Amostra 1
ZrO ₂	96,4
HfO ₂	2,17
Cl	0,0122
K ₂ O	0,0072
Na ₂ O	0,0007
SiO ₂	0,069
Fe ₂ O ₃	0,462
Y ₂ O ₃	0,158
CaO	0,029
MnO	0,044
NiO	0,0126
Al ₂ O ₃	0,279
P ₂ O ₅	<0,001
ZnO	0,001
CuO	0,008
TiO ₂	0,183
Cr ₂ O ₃	0,038

4.16.2. Resultados das Análises Química dos Elementos Carbono e Enxofre, Por Radiação de Infravermelho

O carbonato de zircônio obtido na rota 3, também foi analisado pela técnica de radiação de infravermelho para determinar os teores de carbono e enxofre. Os resultados apresentados na tabela 24 indicam que o carbonato de zircônio obtido utilizando como meio precipitante carbonato de amônio foi menos eficiente em relação ao meio precipitante carbonato de sódio. Observa-se que, o teor de carbono foi menor e o teor de enxofre maior, indicando baixa eficiência de reação utilizando o carbonato de amônio. O alto teor de enxofre apresentado, quando comparado com os valores obtidos nas rotas 1 e 2 são provavelmente provenientes da solução de sulfato de zircônio utilizada nesta rota.

Tabela 24 - Resultados das análises químicas do carbono e enxofre, por radiação de infravermelho da amostra de carbonato de zircônio, obtido a partir de uma solução de sulfato de zircônio impuro, utilizando como meio precipitante carbonato de sódio e de amônio

Amostra: Carbonato de Zircônio		
Elemento (%)	Carbonato de Sódio	Carbonato de Amônio
C	1,069	0,707
S	0,0418	0,903

4.16.3. Resultados das Análises, por Espectrometria de Absorção de Infravermelho

Utilizou-se a técnica de espectrometria de absorção de infravermelho para identificação do grupo carbonato nas amostras de carbonato de zircônio, obtido a partir de uma solução de sulfato de zircônio impuro, utilizando como meio precipitante carbonato de sódio e de amônio.

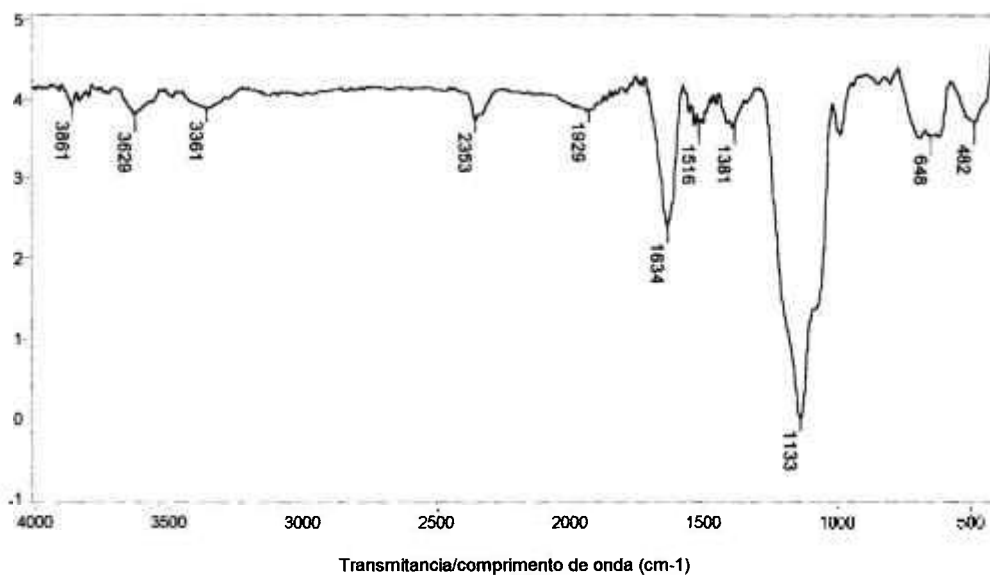
a) Carbonato de sódio

O espectro do carbonato de zircônio, utilizando como meio precipitante carbonato de sódio mostrado na figura 41 (a), contém um comprimento de onda no pico de 1133 cm^{-1} , devido à presença do íon sulfato, indicando que não foi totalmente eliminado na etapa de lavagem. Os picos de absorção de 1381 e 1516 cm^{-1} indicam a presença dos íons carbonatos. A banda de absorção de 1634 cm^{-1} de baixa intensidade indica a presença de água adsorvida na superfície do carbonato de zircônio. As baixas intensidades apresentadas na região de 3300 a 3800 cm^{-1} indicam pequenas quantidades do grupo OH presente na amostra. Este fato provavelmente está relacionado com a alta acidez livre apresentada para a solução de sulfato de zircônio.

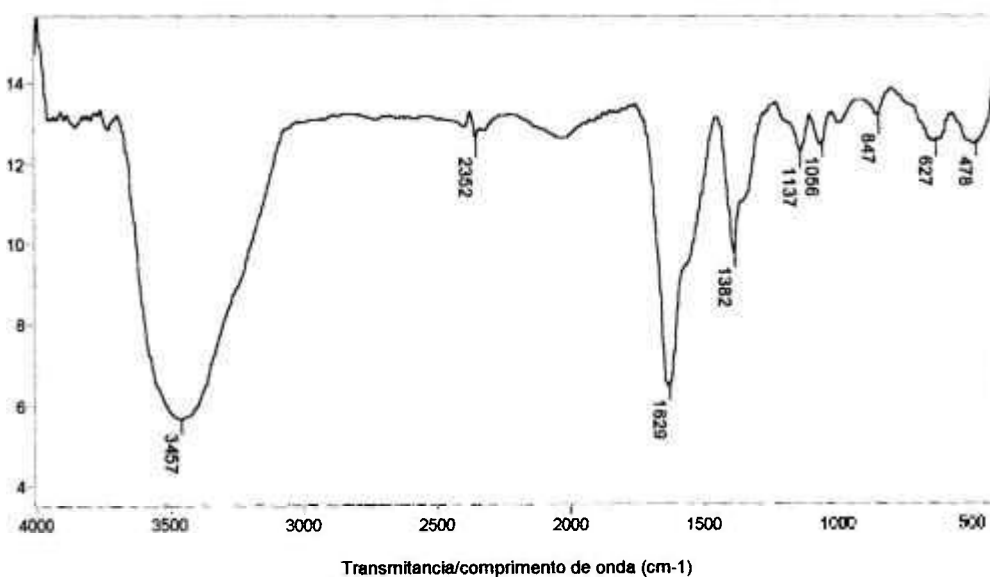
b) Carbonato de amônio

A figura 41 (b), apresenta o espectro de absorção do carbonato de zircônio, utilizando como meio precipitante carbonato de amônio.

A região de 3457 cm^{-1} apresenta uma banda larga e intensa indicando a presença do grupo hidroxila. O pico de maior intensidade em 1629 cm^{-1} indica uma maior quantidade de água adsorvida no precipitado. As bandas de absorção na região de 1382 , 1056 e 847 cm^{-1} , indicam a ligação do carbonato com o zircônio. O pico de 1137 cm^{-1} indica a presença do íon sulfato, mostrando que este íon não foi eliminado totalmente.



a) Carbonato de Sódio



b) Carbonato de Amônio

Figura 41 - Espectrometria de absorção de infravermelho do carbonato de zircônio, a partir da solução de sulfato de zircônio impuro, utilizando como meio precipitante:

a) Carbonato de Sódio; b) Carbonato de Amônio

4.16.4. Resultados das Análises Térmicas

A análise térmica apresenta apenas o processo de decomposição térmica do carbonato de zircônio obtido da precipitação de uma solução de sulfato de zircônio impuro, utilizando como meio precipitante carbonato de sódio.

A curva termogravimétrica da figura 42 apresenta uma grande perda de massa na faixa de temperatura entre 25 a 200 °C devido à desidratação parcial do composto. Na região de 200 °C a 600 °C existe uma pequena perda de massa devido à liberação de água e a decomposição do carbonato com formação de CO_2 . Na faixa de temperatura de 600 a 900 °C existe uma pequena perda de massa do composto, formando um forte efeito exotérmico na região de 620 °C, indicando o início da formação do óxido de zircônio. O carbonato de zircônio obtido apresentou uma perda elevada de massa da ordem de 85,5%, conforme pode ser observado na curva termogravimétrica.

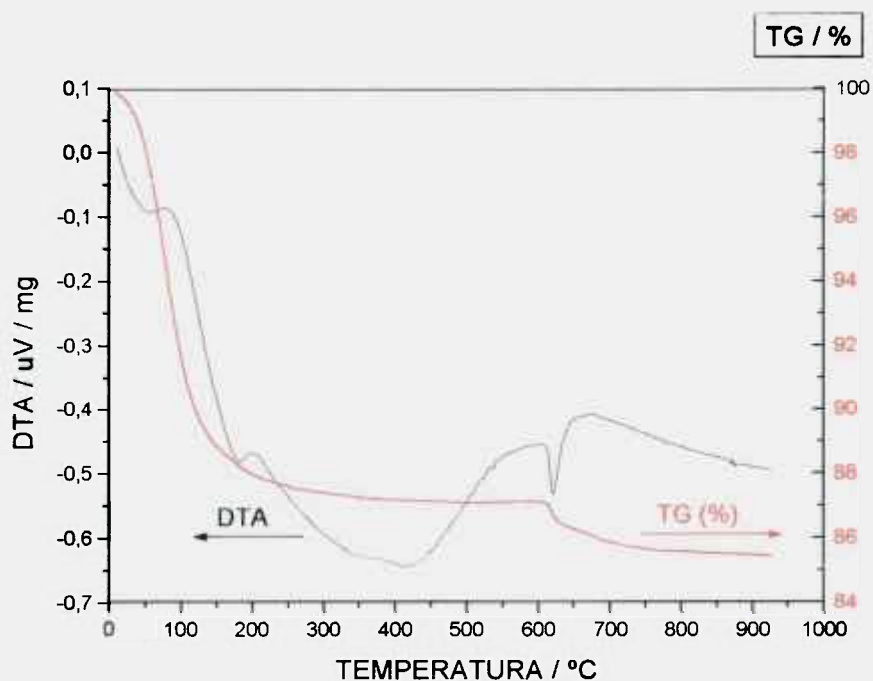


Figura 42 – Análise térmica do carbonato de zircônio, precipitado a partir de uma solução de sulfato de zircônio impuro, utilizando como meio precipitante carbonato de sódio

4.17. Secagem e Calcinação do Carbonato de Zircônio, Obtido na Rota 3

As amostras de zircônia provenientes da calcinação do carbonato de zircônio, precipitado a partir de uma solução de sulfato de zircônio impuro, também foram caracterizadas utilizando-se as técnicas de difração de raios X, distribuição do tamanho de partícula, microscopia eletrônica de varredura e área de superfície específica.

4.17.1. Resultados das Análises por Difração de Raios X

Observa-se que, o difratograma de raios X da zircônia calcinada a 900 °C apresentado na figura 43, é semelhante aos apresentados nas rotas 1 e 2, para esta mesma condição, indicando a formação da zircônia monoclinica.

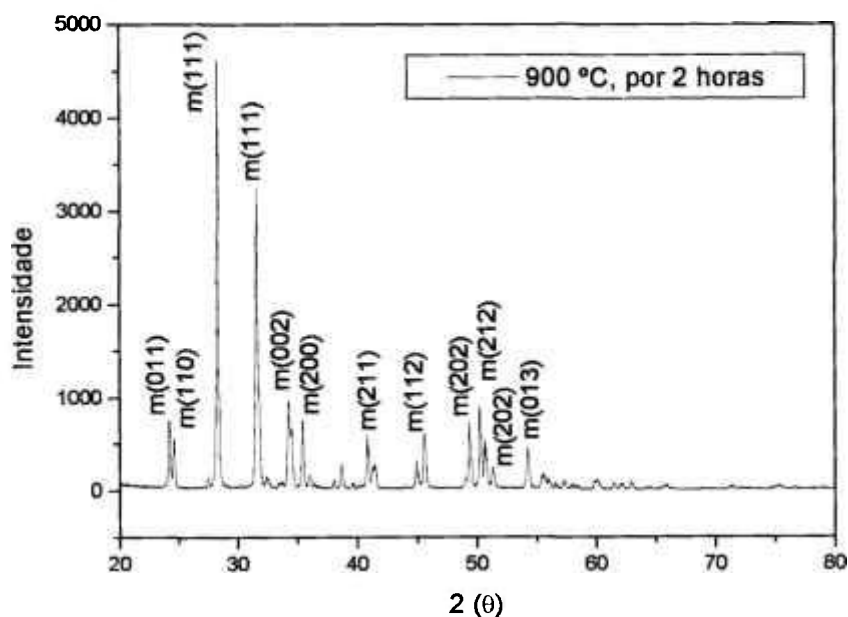


Figura 43 – Difratograma de raios X da zircônia, obtida da calcinação a 900 °C do carbonato de zircônio, precipitado a partir de uma solução de sulfato de zircônio impuro.

4.17.2. Resultados das Análises de Distribuição do Tamanho de Partícula

A figura 44 apresenta a curva de distribuição de tamanhos de partículas do pó de zircônia proveniente do carbonato de zircônio precipitado a partir de uma solução de sulfato de zircônio impuro, utilizando como meio precipitante carbonato de sódio.

A curva de distribuição de tamanhos de partículas ou aglomerados indica um tamanho médio de partículas de $1,10 \mu\text{m}$ para uma área de superfície específica de $19,79 \text{ m}^2/\text{g}$. Observa-se que não foi notada diferença significativa em relação aos resultados apresentados na figura 38 da rota 2.

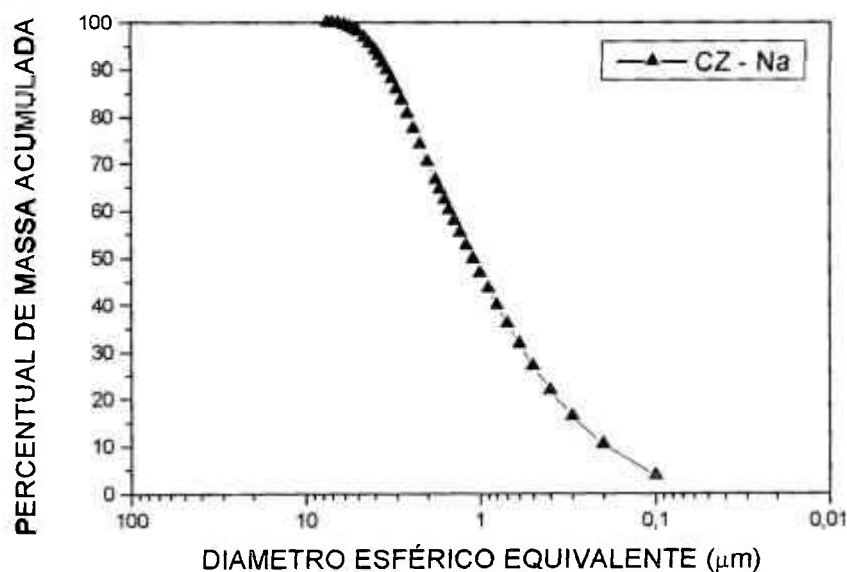


Figura 44 – Curva de distribuição de tamanho de partícula do pó de zircônia proveniente do carbonato de zircônio, precipitado a partir de uma solução de sulfato de zircônio impuro, utilizando como meio precipitante carbonato de sódio

4.17.3. Resultados das Análises por Microscopia Eletrônica de Varredura

A caracterização por microscopia eletrônica de varredura do pó de zircônia, proveniente do carbonato de zircônio, a partir de uma solução de sulfato de zircônio, utilizando como meio precipitante carbonato de sódio, apresentado na figura 45, mostra que a morfologia desse composto é semelhante à apresentada na figura 39 da rota 2, observando também a formação de aglomerados.

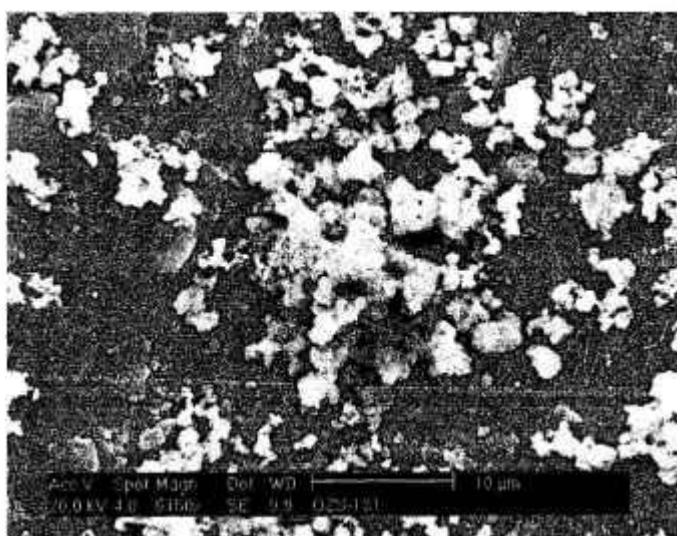


Figura 45 – Micrografia da amostra de zircônia calcinada a 900°C por 2 horas, proveniente do carbonato de zircônio precipitado a partir de uma solução de sulfato de zircônio impuro, utilizando como meio precipitante carbonato de sódio

4.18. Avaliação Geral dos Resultados Apresentados na Rota 3

- Etapa de Precipitação:

Uma avaliação dos resultados apresentados nesta rota é que a utilização da solução de sulfato de zircônio, usando como meio precipitante carbonato de sódio, de potássio e de amônio, da mesma forma que na rota 2, também produz um precipitado gelatinoso de carbonato de zircônio, apresentando baixo grau de pureza em ZrO_2 e baixa taxa de filtração, comparado com os resultados apresentados na rota 1. Já a solução de zircônio purificada por cristalização fracionada apresentou uma taxa de filtração muito baixa, tornando inviável a obtenção de carbonato de zircônio utilizando esta solução.

- Etapa de Secagem e Calcinação:

Nesta etapa o tamanho médio de partícula apresentado nesta rota é semelhante ao da rota 2, confirmando que a reação do carbonato a partir de uma solução de zircônio, produz um precipitado de carbonato de zircônio com tamanho médio de partícula/aglomerado menor em relação ao precipitação do carbonato básico de zircônio obtido a partir do precipitado de sulfato básico de zircônio.

5. CONCLUSÕES

O estudo sobre a influência de parâmetros de precipitação nas características físicas e químicas do carbonato de zircônio, utilizando como meio precipitante carbonato de sódio, de potássio e de amônio, foi dividido em três rotas distintas, a saber:

Rota 1 – Precipitação do carbonato básico de zircônio, a partir do sulfato básico de zircônio.

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

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

A partir dos resultados obtidos neste trabalho, pode-se concluir que:

1 – De uma maneira geral a utilização do carbonato de amônio como meio precipitante para obtenção de carbonato básico de zircônio (rota 1) e carbonato de zircônio (rotas 2 e 3) proporciona a formação de zircônia com maior grau de pureza, e maior taxa de filtração, quando comparado à utilização dos meios precipitantes carbonato de sódio e de potássio.

2 - A obtenção de carbonato básico de zircônio, via sulfato básico de zircônio (rota 1), tem maiores vantagens do que quando se utiliza soluções de oxiclreto de zircônio e de sulfato de zircônio (rotas 2 e 3). As principais vantagens são:

- Alto rendimento de precipitação (99,9%), e
- Menor teor de enxofre residual na zircônia = 0,03%.

Portanto, partindo-se da rota 1, as condições otimizadas para a precipitação do carbonato básico de zircônio, visando a obtenção de zircônia de alto grau de pureza e boa filtrabilidade, são:

- . Relação molar carbonato/zircônio = 0,90, e
- . Meio precipitante: - carbonato de amônio

3 – A obtenção de carbonato de zircônio, a partir da solução de sulfato de zircônio impuro (rota 3), é uma alternativa interessante a ser utilizada, dada a viabilidade econômica do produto final, com a eliminação da sílica realizada em apenas uma etapa e o grau de pureza obtido é próximo ao da rota 1.

4 – Na etapa de dissolução, a utilização de sulfato básico de zircônio e o hidróxido de zircônio quando dissolvidos em ácidos, necessita-se de um tempo de agitação, temperatura de dissolução e quantidade de ácido, maiores, quando comparado ao uso de carbonato básico de zircônio.

5 – As condições otimizadas para a dissolução do carbonato básico de zircônio, visando a obtenção de soluções de zircônio, são:

- Temperatura de dissolução = ambiente, e
- Tempo de agitação = 5 minutos

6 - Na etapa de secagem e calcinação do carbonato básico de zircônio, a temperatura mínima para eliminação da água livre foi de 200 °C, e para obtenção de zircônia foi de 900 °C, respectivamente.

6 – SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

1 – Como observado no presente trabalho, a etapa de precipitação é fundamental para a qualidade do produto final. Dessa forma, sugere-se um estudo mais aprofundado sobre a precipitação do carbonato básico de zircônio (rota 1) no sentido de se obter um pó de zircônia com menor tamanho de partícula possível, para ser utilizado como matéria prima na obtenção de zircônia estabilizada via precipitação simultânea.

2 – Tendo em vista que, a rota 3 é uma alternativa economicamente viável para obtenção do carbonato de zircônio, sugere-se um estudo adequado para determinar o pH de precipitação utilizando medidas de potencial zeta para obter um precipitado que apresenta alta taxa de filtração.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ADAMS, W. T. **Zirconium and hafnium**. In: U.S. BUREAU OF MINES. Mineral facts and problems. Washington, U.S. Government, 1985. p.941-56. (Bulletin 675).

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **Manual on zirconium and hafnium**. Philadelphia, PA, Dec. 1977. (Special technical Publication n ° 639).

BENEDICT, M.; PIGFORD, T.H.; LEVI, H. W. **Zirconium and hafnium**. In: BENEDICT, M.; PIGFORD, T. H. ; LEVI, H. W. Nuclear Chemical Eng. 2.ed. New York, N. Y. , McGraw Hill, 1981. chapt. 7.

BLUMENTHAL, W.B. **The chemical behavior of zirconium**. Princenton, D. Van Nostrand, 1958.

BLUMENTHAL, W. B. **Zirconium chemistry in industry**. J. Chem. Educ., 39 (12): 604-10, 1962.

BOORMAN, G. L.; ELLIOTT, M. C.; KIMBALL, R. B.; CARTAN, F. O.; REIN, J. E. **Determination of free acid in the presence of hydrolysable ions**. Anal. Chem. 30 (2): 284-6, 1958.

BROWN, A. E. P. **O aproveitamento do zircônio e do urânio do minério caldasito de Poços de Caldas**, M.G. Brasil. IEA/S.P. 1972.

BURKOV, K. A. KOZHEVNIKOVA, G. V.; LILICH, L. S.; MYUND, L. A. **The vibration spectra of the tetrameric hydroxo-complex of zirconium (IV)**. Russ. J. Inorg. Chem., 27 (6) : 804-7, 1982.

CHAUVENET, E. Ann. Chim. Phys., 13 (9): 82, 1920 apud ELISON, S. V. & PETROV, K. I. **Analytical chemistry of zirconium and hafnium**. London. Ann Arbor, 1969.

CHUKLANTSEV, V. G. & GALKIN, Yu. M. **Thermal decomposition of basic zirconium sulphate**. Russ. J. Inorg. Chem., 18 (6): 770-1, 1973.

CHUMAKOVA L. S.; MALINKO L.A.; KARLYSHEVA K. F.; SHEKA I. A. NOVITSKAYA G. N. & SEMENOVA G. S. **Zirconium and Hafnium hydroxocarbonates**. Russ. J. Inorg. Chem., 29 (8): 1136-41, 1984.

CLARK, G. L. & REYNOLDS, D. H. **Chemistry of zirconium dioxide: x-ray diffraction studies**. Ind. Eng. Chem., 29 (6):711-5, 1937.

CLARK, R. J. H.; BRADLEY, D. C. ; THORNTON, P. **The chemistry of titanium, zirconium and hafnium**. Oxford, Pergamon, 1973.

CLEARFIELD, A. & VAUGH, P. A. **The crystal structure of zirconyl chloride octahydrate and zirconyl bromide octahydrate**. Acta Cryst., 9 : 555-8, 1956.

CLEARFIELD, A. **Structural aspects of zirconium chemistry** Rev. Purê Appl. Chem., 14:91-108, 1964.

CLOUGH, D. J. **ZrO₂ powders for advanced and engineering ceramics**. In: SMOTHERS, W. J. **Ceramics engineering and science: proceedings of a conference on...**, held in Alabama, 11-12 February, 1985, v. 6 : raw materials for advanced and engineered ceramics. The American Ceramic Society, Columbus, 1985. p.1244-60.

D'ANS, T. & EICK, H. Z. Electrchem., 55:19, 1951 apud ELISON, S. V. & PETROV, K. I. **Analytical chemistry of zirconium and hafnium**. London, Ann Arbor, 1969.

DEPARTAMENTO NACIONAL DE PRODUÇÃO MINERAL (DNPM). Anuário mineral brasileiro. Brasília, 1998.

ELISON, S. V. & PETROV, K. I. **The analytical chemistry of zirconium and hafnium**. Moscow, Izd. Nauka, 1965.

ELISON, S. V. & PETROV, K. I. **Analytical chemistry of zirconium and hafnium**. London, Ann Arbor, 1969.

ESTADOS UNIDOS. U. S. Patent 2.387.046. **Preparation of zirconium dioxide**. WAINER, E. Oct. 16, 1945.

ESTADOS UNIDOS. U. S. Patent 2.564.522. **Process for preparing zirconium compounds**. ROHDEN, C.; KASTNER, M.; PAQUET, M. Aug. 14, 1951.

ESTADOS UNIDOS. U. S. Patent 1.376.161. **Process of making basic zirconium sulphate**. PUGH, E. J. Apr. 26, 1921.

EWING, G. W. **Métodos instrumentais de análise química**. São Paulo, Edgard Blucher, 1972, v.1.

FARWORTH, F.; JONES, S. L. ; McALPINE, I. **The production, properties and uses of zirconium chemicals**. U. K. , Magnesium Elektron. 1984. (Special publication nº 40).

FERRÃO, L. P. C. **Contribuição à química do zircônio – Estruturas polimórficas da zircônia formada a partir da decomposição térmica do hidróxido de zircônio**. São Paulo, 1969. (Mestrado, Escola Politécnica, USP).

FLAKS, S. M. & SHEKA, I. A. **Interaction of zirconium oxychloride with sulfuric acid in aqueous solution**. Zhur. Prikl. Kim. , 42(8) : 1747-54, 1969.

FULLER, R. H. **Zirconium and hafnium**. Mining Annual Review: 105-7, June 1980.

GADSDEN, P. **Zirconium and hafnium**. Mining Annual Review: 112-3, June 1985.

GILBERT, H. L.; MORRISON, C. Q.; JONES, A. and HENDERSON, A. W. **Caustic soda fusion of zirconium ores.** Bureau of Mines. December, 1954.

HAHN, R.B. **Zirconium and hafnium.** In: KULTHOFF, I. M. & ELVING, P. Treatise on analytical chemistry, v. 5 : Analytical chemistry of the elements. New York, Interscience, 1961. -61-138.

KARLYSHEVA, K. F.; CHUMAKOVA, L. S.; MALINKO L. A. & SHEKA, I. A. **Reaction of zirconium and hafnium oxide chlorides with sodium carbonate in solution.** Russ. J. Inorg. Chem. 27 (11), 1582-85, 1982.

KATS, R. M. Characterization of ceramic powders. In: WANG, F. F. Y. **Treatise on materials science and technology** v. 9: Ceramic fabrication process. New York, Academic, 1976. p. 35-49.

KAWACHI, E. Y.; BERTAN, C. A.; REIS, R. & ALVES, O.L.; **Biocerâmicas: Tendências e perspectivas de uma área interdisciplinar.** Instituto de Química/ UNICAMP, Campinas. Química Nova, v.23, n. 4, p.518-522, 2000.

KERINA, V. R.; BARYSHNIKOV, N. V. & NEKHAMKIN, L. G. **Formation of basic zirconium carbonate from the basic sulfate.** Journal of Applied Chemistry of the USSR v. 57, nº6, june 1984.

KERINA, V. R.; KOLPACHOVA, N.M.; KONDRASHOVA, I. A.; MURAVLEV, Yu. B.; NEKHAMKIN, L.G. & SOKOLO, E. L. **Íon-exchange processes in the reactive of the basic zirconium sulphate with sodium carbonate solution.** Russ. J. Inorg. Chem.'30 (4): 574-77, 1985.

KHARITONOV, Y. Y.; POSPELOVA, L. A. and ZAITSEV, L. M. **Infrared spectroscopic study of carbonato-compounds** of zirconium. Russian J. of Inorganic Chemistry. v. 12, nº 10, october 1967.

KIRAKOSYAN, A. K. & TANANAIEV, I. V. **Reaction of zirconium oxide chloride with sulphuric acid and with ammonium, sodium, iron and aluminium sulphates.** Russ. J. Inorg. Chem., 6 (8): 923-6, 1961.

KLUG, H. P. & ALEXANDER, L. E.; **X-Ray diffraction procedures**, John Wiley, Inc, EUA, 1974.

LIMAR, T. F. & SHATSKAYA, K. P. **Reaction between zirconium oxide chloride and ammonium carbonate.** Russ. J. Inorg. Chem. v. 8 n°11 p. 1301-04, November 1963.

LUSTMAN, B. & KERZE, Jr.,F. **The metallurgy of zirconium.** New York, N.Y., McGraw Hill, 1955 (National Nuclear Energy Series, VII-4).

MALINKO, L. A.; CHUMAKOVA, L. S.; ARSENIN, K. I.; KARLYSHEVA, K. F. and SHILKA, I. A. **The interaction of Zirconium Sulphate with Sodium Carbonate in Solution.** Russian J. of Inorganic Chemistry, 25 (8), 1980.

MANIEH, A. A. and SPINK, D. R. **Chlorination of Zircon Sand.** Canadian Metallurgical Quarterly, v.12, n° 3, 1973.

MEL CAT. ZIRCONIUM PRODUCTS, Consulta on line (www.zrchem.com), Junho 1997.

MELOR, J. W. **A comprehensive treatise on inorganic and theoretical chemistry.** London, Longmans, 1947.

MIKHAILOV, V. N. & GRIGOR'eva E. F.; **Basic carbonates of zirconium.** Russ. J. Inorg. Chem. v.6 n° 6 p. 760-62, June 1961.

MILLER, F. A. ; WILKINS, C. H., **Infrared spectra and characteristics frequencies of inorganic ions.** Anal. Chem. V.24, n.8, 1952.

NAKAMURA, A. T. O.; BERGAMASCHI, V.S.; SOOD, S. P. **Otimização das condições de precipitação de sulfato básico de zircônio**. São Paulo, (IPEN-CNEN/S.P.), Junho 1987.

NEKHAMKIN, L. G.; KONDRASHOVA, I. A.; KERINA, V. R.; & KOLPACHKOVA, N. M. **Reactivity of zirconium basic sulfate in the reactions with carbonata, oxalare, and phosphate reagentes**. Journal Appl. Chem. USSR. v. 60, p.450-54, 1987.

NIELSEN, R. H. & GOVRO, R. L. **Zirconium purification using a basic sulphate precipitation**. Albany, Oreg., U.S. BUREAU OF MINES, March 1956. (BM-RI-5214).

OHLWEILER, O. A. **Química Analítica Quantitativa** 2.ed v. 2. Livros Técnicos e Científicos. Rio de Janeiro, 1976.

ORR Jr., C. **Physical characterization techniques for particles**. In: ONODÁ Jr, G. Y. & HENCH, L. L. Ceramic processing before firing. New York, Lohn Wiley & Sons, 1978. p. 39-60.

PASCHAL, P. **Nouveau traité de chimie mineále**. Paris, Masson, 1963. v.9.

PASCHOAL, J. O. A. **A posição brasileira no mercado internacional de minérios e produtos de zircônio**. In: REVISTA MINÉRIOS E REMETÁLICA. Minerais e metais estratégicos: proceedings of the 1st international symposium on held in Rio de Janeiro, 18-19 march, 1987. Rio de Janeiro, 1987.

POKHODENKO V. N. & TSELIK I. N. **Reaction of zirconium sulphate with ammonium carbonate**. Russ. J. Inorg. Chem. 15 (10): 1383-84, 1970.

POKHODENKO V. N.; FEDORYAKO L. I.; TSELIK I. N. & SHEKA I. A. **The properties of basic zirconium carbonates**. Russ. J. Inorg. Chem., 17 (10):1359-62, 1972.

POKHODENKO V. N.; FEDORYAKO L. I.; TSELIK I. N. & SHEKA I. A. **The properties of basic zirconium carbonates**. Russ. J. Inorg. Chem., 17 (10):1359-62, 1972.

POKHODENKO V. N. & TSELIK I. N. **Technology of producing basic zirconium carbonate**. The Soviet Journal of Non-Ferrous Metals. 1972.

POSPELOVA, L. A. and ZAITSEV, L. M. **Carbonato – Compounds of Zirconium** Russian J. of Inorganic Chemistry. v. 11, nº 8, August 1966.

REY, H. F. **High performance ceramics – II The materials**. Interceram, (6) : 56-61, 1986.

RICCI, D. R. **Otimização do processo de obtenção de zircônia via precipitação do sulfato básico de zircônio**. Dissertação de mestrado – IPEN/CNEN-S.P. São Paulo, 1989.

RITJEN, H. **Formation preparation and properties of hydrous zircônia**. In: LINSEN, B.G. Physical and chemical aspects of absorbents and catalysts. London, Academic, 1970. p. 315-72.

SAKHAROV, V. V.; ZAITSEV, L. M.; ZABELIN, V. N.; APRAKSIN, I. A. **Properties of hafnium and zirconium hydroxides**. Russ. J. Inorg. Chem., 17 (9) : 1248-52, 1972.

SATO, T.; OZAWA, F.; NAKAMURA, T.; WATANABE, H.; IKOMA, S. **Thermal decomposition of zirconium hydroxide**. Thermochim. Acta, 34 (2) : 211-20, 1979.

SHEKA, I. A.; CHUMAKOVA L. S.; MALINKO, L. A.; KOSHEL A. V. & ANTISHKO A. N. **The hydrolysis of carbonate complexes of zirconium and hafnium in sulphate-carbonate solutions**. Russ. J. Inorg. Chem., 32 (7): 943-46, 1987.

SILVA, L. G. ° Zircônio. In: Departamento Nacional de Produção Mineral (DNPM).

Balanco mineral brasileiro, v. I. : materiais metálicos. Brasília, 1980, p.372-85.

SKIDMORE, C. **Zirconium and hafnium**. Metals & Minerals Annual Review: 81-3, 1993.

SOLOVKIN, A. S. & TSVETKOVA, Z. N. Uspekhi khimii, 31: 1394, 1962 apud ELISON, S. V. & PETROV, K. I. **Analytical chemistry of zirconium and hafnium**. London, Ann Arbor, 1969.

STEVENS, R. **Zirconia and zirconia ceramics**. U.K., Magnesium Elektron, 1986. (Publication nº113).

SUSANO C. D. & HOUSE H. P., **Preparation of highly purified zirconium oxide**. Oak Ridge, tennessee, 1951.

THOMAS, D. E. & HAYES, E. T. **The metallurgy of hafnium**. Washington, DC USAEC, 1955.

TRICOT, R. **The metallurgy and functional proprieties of hafnium**. J. Nucl. Mat., 189: 277-88, 1992.

USSUI, V. **Obtenção de carbonato de zircônio** – 34º Congresso brasileiro de cerâmica, 1990.

VOGEL I. A. **Química Analítica Cualitativa**. Argentina, 1974.

WAH CHANG. **Zirconium basic carbonate standar grade**. Consulta on line (<http://twca.com>), Janeiro 1999.

WANG, J.; LI, H.P.; STEVENS, R. **Hafnia and hafnia-toughned ceramics**. J. Mater. Sci., 27: 5397-5430, 1992.

ZAGETE, M. A.; CASTRO, J. H.; VARELA, J.A. **Obtenção do óxido de zircônio, por fusão alcalina, a partir do silicato de zircônio e sua caracterização**. Cerâmica, 32 (199), 165-170, Agosto 1986.

ZAITSEV, L. M. **Zirconium hydroxides**. Russ. J. Inorg. Chem., 11 (11) : 900-4, 1966.

ZAITSEV, L. M. & BOCHKAREV, G. S. ZhNkh, 7:795, 1962 apud ELISON, S. V. & PETROV, K. I. **Analytical chemistry of zirconium and hafnium**. London, Ann Arbor, 1969.

ZAITSEV, L. M.; ZABELIN, V. N.; SAKHHAROV, V. V.; POLISHCHUK, N. D.; KLYUCHNIKOV, V. M.; APRAKSIN, I. A. **Production of lowly hydrated zirconium hydroxide**. Russ. J. Inorg. Chem., 17 (1): 31-4, 1972.

ZEISS, L. A. and GIESEKKE, E. W. **Potential for industrial applications of locally produced zirconium chemicals**. South African J. of Chemistry 50: (3) 136-143 September 1997.

ZELIKMAN, A. N.; KREIN, O. E.; SAMSONOV, G. V. **Metallurgy of rare metals**. Jerusalem, IPST, 1966.

ZIRCONIUM and hafnium. Metals & Minerals Annual review: 80-1, 1990.